

Hidroesterificación de Aceite Usado de Cocina con Agua Subcrítica y Etanol Supercrítico para la Producción de Biodiésel

Walter Quiroga-Pérez^(a); Liliana Guzmán-Beckman^(a); Andrés Chico-Proaño^(a) y Emerson Reyes-Narváez^(a)

^(a)Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, Quito, Ecuador, 170525

Corresponding author: emerson.reyes@epn.edu.ec

Vol. 02, Issue 02 (2023): December

DOI: 10.53591/easi.v2i2.2536

ISSN 2953-6634

Submitted: October 30, 2023

Revised: December 15, 2023

Accepted: December 23, 2023

Engineering and Applied

Sciences in Industry

University of Guayaquil. Ecuador

Frequency/Year: 2

Web:

revistas.ug.edu.ec/index.php/easi

Email:

easi-publication.industrial@ug.edu.ec

How to cite this article:

Quiroga-Pérez, W. et al. (2023).

Hidroesterificación de Aceite Usado de

Cocina con Agua Subcrítica y Etanol

Supercrítico para la Producción de

Biodiésel. *EASI: Engineering and Applied*

Sciences in Industry, 2(2), 29-40.

<https://doi.org/10.53591/easi.v2i2.2536>

Articles in journal repositories are freely open in digital form. Authors can reproduce and distribute the work on any non-commercial site and grant the journal the right of first publication with the work simultaneously licensed under a CC BY-NC-ND 4.0.

Resumen. El objetivo de este estudio fue determinar la mejor combinación de factores experimentales de temperatura y tiempo de reacción para la reacción de hidroesterificación en dos pasos (hidrólisis y esterificación), del aceite usado de cocina con agua subcrítica y etanol supercrítico, que permita maximizar la obtención de ésteres etílicos de ácido graso (biodiésel). El aceite usado (materia prima del proceso) se caracterizó mediante ensayos fisicoquímicos aplicables para aceites y grasas de origen animal y vegetal. La reacción de hidrólisis se llevó a cabo con un diseño experimental factorial 3x3 en temperatura y tiempo (250, 275 y 300 °C durante 20, 40 y 60 minutos), con relación volumétrica constante agua – aceite 1:1. Se separó los ácidos grasos libres de la glicerina, se esterificaron con etanol supercrítico con base en un diseño experimental factorial 3x3 en temperatura y tiempo (250, 300 y 350 °C durante 10, 20 y 30 minutos) manteniéndose constante la presión del medio de reacción en 10 MPa y la relación molar de etanol - ácidos grasos libres 10:1. El porcentaje de conversión de ácidos grasos libres de la reacción de hidrólisis y el porcentaje de conversión de la reacción de esterificación se determinaron mediante titulación potenciométrica. Se obtuvo 98 % de conversión de hidrólisis después de 40 minutos de reacción a 300 °C y 95 % de conversión de esterificación tras 20 minutos de reacción a 300 °C.

Palabras Clave: Hidroesterificación, Hidrólisis, Esterificación, Etanol supercrítico, Biodiésel.

Abstract. The objective of this study was to determine the best combination of experimental factors of temperature and reaction time for the two-step hydroesterification reaction (hydrolysis and esterification) of used cooking oil with subcritical water and supercritical ethanol, which allows maximizing the obtaining of ethyl fatty acid esters (biodiesel). The used oil (raw material of the process) was characterized by physicochemical tests applicable to oils and fats of animal and vegetable origin. The hydrolysis reaction was carried out with a 3x3 factorial experimental design in temperature and time (250, 275 and 300 °C for 20, 40 and 60 minutes), with a constant 1:1 water-oil volumetric ratio. The free fatty acids were separated from glycerin, they were esterified with supercritical ethanol based on a 3x3 factorial experimental design in temperature and time (250, 300 and 350 °C for 10, 20 and 30 minutes) keeping the pressure of the medium constant. reaction at 10 MPa and the molar ratio of ethanol - free fatty acids 10:1. The percentage conversion of free fatty acids from the hydrolysis reaction and the percentage conversion from the esterification reaction were determined by potentiometric titration. 98% hydrolysis conversion was obtained after 40 minutes of reaction at 300 °C and 95% esterification conversion after 20 minutes of reaction at 300 °C.

keywords: Hydroesterification, Hydrolysis, Esterification, Supercritical ethanol, Biodiesel

1. INTRODUCCIÓN

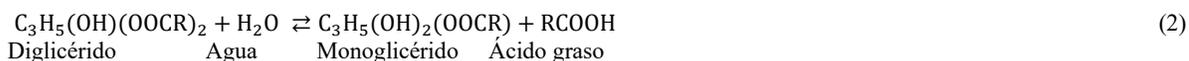
El aceite usado de cocina es un residuo inevitable del consumo de aceites vegetales empleados en la fritura de alimentos. De acuerdo con el Ministerio del Ambiente (2012) debido a su alto volumen de generación, difícil degradación y requiere un sistema de recuperación, reúso y/o reciclaje para evitar un mal manejo o una incorrecta disposición final. En el país el 99,37 % de este residuo no recibe una correcta disposición final. En el proceso de producción de biodiésel, el aceite usado de cocina constituye una materia prima de bajo costo frente a los aceites vegetales vírgenes (Hajjari et al., 2017).

La transesterificación de aceites vegetales con catalizadores básicos es el proceso más empleado a nivel industrial para la producción de biodiésel, sin embargo, cuando existe un alto contenido de ácidos grasos libres y agua en el aceite el rendimiento de la reacción transesterificación disminuye por la presencia de reacciones de hidrólisis y saponificación (Leung et al., 2010). Los investigadores Freedman et al. (1984) sugieren que para el uso de catalizadores básicos el contenido de ácidos grasos libres en la materia prima no sea superior a 0,5 % (p/p) y el contenido de agua sea menor a 0,3 % (p/p).

El aceite usado de cocina tiene un contenido de ácidos grasos libres que puede variar desde 0,34 hasta 1,87 % dependiendo de su origen y ciclos de fritura (Phan & Phan, 2008), lo que supone un inconveniente para la producción de biodiésel con catalizadores básicos. Los ácidos grasos libres pueden ser reducidos mediante procesos físicos y químicos, no obstante estos pretratamientos encarecen el proceso productivo (Machrafí, 2012).

La hidroesterificación, hidrólisis y esterificación en dos pasos, es una alternativa a la transesterificación. Los triglicéridos del aceite se hidrolizan con agua subcrítica en ácidos grasos libres para su posterior esterificación con alcohol en condiciones supercríticas (Kusdiana & Saka, 2004). El producto hidrolizado consta de dos fases, una oleosa de ácidos grasos libres y aceite no reaccionado, y una fase acuosa que contiene agua y glicerina. Las fases son separadas fácilmente debido a que son inmiscibles entre sí y se obtiene una fase oleosa sin glicerina, por lo tanto, la hidroesterificación en dos pasos es un proceso que permite obtener biodiésel libre de glicerina (Satyarthi et al., 2011; Kansedo & Lee, 2014; Machado et al., 2013).

Las Ecuaciones (1), (2) y (3) detallan el mecanismo de reacción de hidrólisis. El mecanismo consta de tres reacciones reversibles en serie, es decir, un triglicérido se hidroliza en tres ácidos grasos y glicerina (Oliveira et al., 2017).



Los investigadores Holliday et al. (1997) llevaron a cabo la hidrólisis de aceite de soja, linaza y coco sin catalizadores, con agua subcrítica y supercrítica en un reactor batch. Sobre el punto crítico del agua (374 °C y 218 atm) la hidrólisis provocó la degradación, pirólisis y polimerización de triglicéridos y ácidos grasos, bajo del punto crítico se alcanzó una conversión de ácidos grasos libres superior al 97 % en 69 minutos a 260 °C y en 20 minutos a 280 °C con aceite de linaza. Pinto & Lanças (2006) hidrolizaron aceite de maíz con agua subcrítica entre 150 y 280 °C, obteniendo como resultados que bajo los 200 °C el rendimiento es casi nulo y sobre 250 °C empiezan a formarse ácidos grasos libres. Minami & Saka (2006) lograron una conversión de 90 % después de 30 minutos a 300 °C al hidrolizar aceite de colza a 20 MPa con una relación en volumen agua – aceite 1:1, además establecieron que la reacción es autocatalítica por efecto de los ácidos grasos libres (Milliren et al., 2013; Kansedo & Lee, 2014).

Alenezi et al. (2006) lograron una conversión del 90 % al hidrolizar de forma continua aceite de girasol con agua subcrítica durante 25 minutos a 300 °C y una presión de 20 MPa. En su investigación determinaron que al aumentar la presión de 10 a 15 MPa existe un ligero incremento en el rendimiento sobre los ácidos grasos libres y sobre los 15 MPa la presión no tiene un efecto significativo. La esterificación supercrítica fue estudiada por Kusdiana & Saka (2001), su trabajo conllevó la esterificación de varios ácidos grasos puros, sus mezclas y con ácidos grasos libres producidos en la hidrólisis de aceites vegetales; con metanol supercrítico en un reactor de 5 mL a temperaturas entre 350 y 500 °C.

La Ecuación (4) presenta la reacción de esterificación de ácidos grasos libres para la producción de ésteres de ácido graso (Micic et al., 2016). Kusdiana & Saka (2001) alcanzaron una conversión de ésteres superior al 90 % en 20 minutos a 270 °C y en 10 minutos a 300 °C con metanol supercrítico a 17 MPa. Yujaroen et al. (2009) requirieron 30 minutos a 300 °C para llegar a una conversión del 95 % al esterificar ácidos grasos destilados de aceite de palma con metanol supercrítico entre 10 y 15 MPa.



Alenezi et al. (2010) esterificaron durante 30 minutos ácidos grasos con metanol supercrítico a 10 MPa alcanzando una conversión superior al 97 % con relación molar metanol – ácido graso 1,6:1. Yujaroen et al. (2009) determinaron que la relación molar 6:1 mostraba el rendimiento de ésteres más alto en su región de estudio (95 %); mientras que Pinnarat & Savage (2010) establecieron que a 250 °C la mayor conversión se obtuvo con relación molar etanol – ácido oléico 10:1. Oliveira et al. (2017) emplearon aceite usado de cocina con agua y metanol subcrítico para lograr una conversión del 95 % en la hidrólisis después de 2 horas de reacción a 250 °C y una conversión de 98,5 % en la esterificación después de 1 hora a 65 °C.

Estudios previos han realizado la esterificación con metanol supercrítico de ácidos grasos puros (Yujaroen, Goto, Sasaki y Shotipruk, 2009; Alenezi, Leeke, Winterbottom, Santos y Khan, 2010 y Akgün, Yaprakçi, y Candemir, 2010) y ácidos grasos obtenidos de la hidrólisis de aceites vegetales vírgenes (Kusdiana y Saka, 2004; Minami y Saka, 2006 y Micic et al., 2016); mientras que la esterificación de ácidos grasos con etanol supercrítico ha sido menos estudiada (Pinnarat y Savage, 2010; dos Santos et al., 2017 y Ferrara de Mello et al., 2017). Si bien los solventes utilizados para la producción de biodiésel son los alcoholes de cadena corta (etanol, metanol); el etanol posee una presión crítica de 6,15 MPa frente a los 8,10 MPa de la del metanol, adicionalmente, puede ser sintetizado a partir de fuentes renovables (Faúndez & Valderrama, 2003; Gui et al., 2009). En este sentido, el objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de la temperatura y tiempo de reacción en la hidroesterificación en dos pasos del aceite usado de cocina con agua subcrítica y etanol supercrítico para la producción de ésteres etílicos de ácido graso (biodiésel).

2. METODOLOGÍA

2.1. Materias primas

Las materias primas empleadas en esta investigación fueron etanol (99,9 %) J.T. Baker, agua ultrapura (tipo I) y aceite usado de cocina.

2.2. Análisis del aceite

El aceite usado de cocina fue filtrado con una malla de 37 µm para remover impurezas, restos alimenticios y sólidos; y se almacenó en refrigeración para conservar sus propiedades fisicoquímicas. La caracterización del aceite usado de cocina fue realizada con referencia a los parámetros establecidos en la norma DIN 51605:2010-10 “*Combustibles para motores de combustión compatibles con aceites vegetales - Combustible de aceite de colza - Requisitos y métodos de ensayo*” (DIN, 2012).

2.3. Hidrólisis de aceite usado de cocina

La reacción de hidrólisis se llevó a cabo en un reactor por lotes de 1 L de capacidad marca Parr Instruments, aplicando un diseño experimental factorial 3x3 en temperatura y tiempo (250, 275 y 300 °C durante 20, 40 y 60 minutos) con intervalo de confianza de 95 %. Se colocó en el reactor 500 mL de una mezcla de aceite usado de cocina y agua destilada con relación en volumen 1:1 y se fijaron las condiciones de temperatura y tiempo correspondiente a cada tratamiento. Transcurrido el tiempo de reacción, el reactor se enfrió a una temperatura de 60 °C y se retiró la mezcla a través de la válvula de muestreo de líquidos en un embudo de separación. Una vez separadas las fases, se retiró la fase acuosa (agua y glicerina). La fase oleosa fue almacenada en refrigeración para su posterior esterificación. Se midió el índice de acidez para determinar el contenido de ácidos grasos libres.

2.4. Esterificación de ácidos grasos libres

Los ácidos grasos libres fueron precalentados y colocados en el reactor junto con el etanol en una relación molar etanol – ácido graso libre 10:1. Se aplicó un diseño experimental factorial 3x3 en temperatura y tiempo (250, 300 y 350 °C durante 10, 20 y 30 minutos) manteniéndose constante la presión del medio de reacción en 10 MPa. Esta presión se alcanzó por efecto del calentamiento en los tratamientos efectuados a 350 °C, mientras que para los tratamientos a 250 °C y 300 °C se presurizó en caliente con nitrógeno grado 5.0 al llegar a cada temperatura. Después

de la reacción, el etanol fue separado mediante destilación atmosférica y la mezcla de ésteres etílicos fue filtrada. Se midió el índice de acidez para determinar el contenido de ácidos grasos libres.

2.5. Porcentaje de conversión de la reacción de hidrólisis y la reacción de esterificación

El porcentaje de conversión de ácidos grasos libres de la reacción de hidrólisis y el porcentaje de conversión de la reacción de esterificación se determinaron mediante titulación potenciométrica para el índice de acidez. El ensayo efectuó la norma ASTM D 664-18 “Método de prueba estándar para determinación del índice de acidez de productos derivados del petróleo mediante titulación potenciométrica”.

El porcentaje de ácidos grasos libres se calculó a partir del índice de acidez de acuerdo con la Ecuación (5).

$$\text{Ácidos grasos (\%)} = \frac{I_A}{2} \times 100 \quad (5)$$

Donde:

I_A : Índice de acidez (mg KOH/g)

La conversión en la reacción de hidrólisis se determinó como se muestra en la Ecuación (6).

$$\text{Conversión hidrólisis (\%)} = \frac{FFAf - FFAi}{(1 - FFAi)} \times 100 \quad (6)$$

Donde:

FFAi: Porcentaje inicial de ácidos grasos libres en el aceite

FFAf: Porcentaje final de ácidos grasos libres en el producto hidrolizado

La conversión para la esterificación fue calculada de la misma forma que Ferreira de Mello et al. (2017) como se detalla en la Ecuación (7).

$$\text{Conversión esterificación (\%)} = \frac{FFAi - FFAf}{FFAi} \times 100 \quad (7)$$

Donde:

FFAi: Porcentaje inicial de ácidos grasos libres en el aceite hidrolizado

FFAf: Porcentaje final de ácidos grasos libres en biodiésel.

2.6. Caracterización de biodiésel

El biodiésel obtenido bajo las mejores condiciones experimentales de hidroesterificación fue caracterizado con referencia en algunos parámetros de la normativa ASTM D6751-20 “Especificación estándar para el componente de mezcla de combustible biodiésel (B100) para combustibles de destilación intermedia”. Los análisis realizados se detallan en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de caracterización de biodiésel B100

Parámetro	Rango	Unidad
Punto de Inflamación	Min. 93	°C
Agua y sedimentos	< 0,05	%
Viscosidad cinemática a 40°	1,9-6,0	mm ² /s
Contenido de Azufre	Max. 15	mg/kg
Corrosión a lámina de cobre	1A	Clasificación
Temperatura de destilación	Max. 360	°C
Índice de acidez	Max. 0,5	mg KOH/g

Fuente: ASTM D6751-20

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización del aceite

En la Tabla 2 se muestran los resultados de la caracterización de aceite usado de cocina. El porcentaje de ácidos grasos libres calculado a partir del índice de acidez fue de 0,65 %, valor que sobrepasa al límite de 0,5 % recomendado por los autores Freedman et al. (1984) para llevar a cabo la reacción de esterificación bajo catálisis básica. Los análisis de viscosidad cinemática e índice de yodo muestran resultados fuera del rango que contempla la norma DIN 51605:2010. Se evidencia que la materia prima utilizar en el proceso no cumple con los requisitos fisicoquímicos mínimos para ser considerada en los procesos de producción de biodiésel convencional (catálisis ácida o básica; no obstante, en las reacciones de fluido supercrítico la calidad de la materia prima no es un criterio que afecte de forma significativa la conversión de los ácidos grasos a ésteres de ácido graso debido a la acción autocatalítica en medio de reacción como lo establece Milliren et al. (2013) y Kansedo & Lee (2014) en su investigación.

Tabla 2. Resultados de la caracterización de aceite usado de cocina

Requisitos	Rango	Valor	Unidad
Densidad a 15° C	900 - 930	916,00	Kg/m ³
Punto de Inflamación	Mín. 220	311,00	°C
Viscosidad cinemática a 40°C	Máx. 36	46,96	mm ² /s
Índice de acidez	Máx. 2,0	1,30	mg KOH/g
Ácidos grasos libres	-	0,65	%
Índice de yodo	95 - 120	75,00	g yodo/100 g
Índice de peróxido	-	14,30	meq O ₂ /Kg
Índice saponificación	-	207,00	mg KOH/g
Peso molecular medio	-	812	g/mol

Fuente: Los Autores

3.2. Efecto de la temperatura y tiempo de reacción en la hidrólisis de aceite usado de cocina

La Tabla 3 se muestra el resumen de resultados obtenidos conforme con el diseño experimental detallado en la sección 2.3 en cada uno de los puntos de estudio. La Fig. 1 representa la conversión de triglicéridos en ácidos grasos libres en función del tiempo de reacción a diferentes temperaturas. A un tiempo de 20 minutos de reacción se evidencia un incremento en la conversión del 28 al 82 % al aumentar la temperatura de 250 a 275 °C y al llegar a 300 °C se logró una conversión mayor al 96 %. Después de 40 minutos de reacción la conversión fue superior al 94 % entre 275 y 300 °C, mientras a 250 °C fue del 60%.

Al mantener constante la temperatura en 250 °C se observó una relación lineal entre tiempo de reacción y conversión (R^2 99,80 %) de igual forma que Milliren et al. (2013) en el mismo intervalo de tiempo aunque con conversiones menores. A esta temperatura la conversión obtenida fue baja respecto a los otros dos niveles de temperatura, mientras que en 40 minutos la conversión fue del 60 %, menos al presentado por Pinto y Lanças (2006) a las mismas condiciones, la máxima conversión fue del 85 % en 60 minutos de reacción.

A 300 °C, a partir de 20 minutos, el tiempo de reacción no genera una mejora sobre la conversión, entre 40 y 60 minutos existe una disminución del 2 % en la conversión debido a las reacciones inversas (Minami y Saka, 2006) y a la descomposición térmica de los ácidos grasos libres (Shin et al., 2012), ya que a esta temperatura dichos efectos son significativos (Satyarthi et al., 2011). Shin et al. (2012) recomiendan que la hidrólisis debe llevarse a cabo máximo a 300 °C y en menos de 30 minutos para evitar la descomposición térmica de los ácidos grasos; en este estudio a 300 °C y 20 minutos la conversión de hidrólisis fue de 96 %. A 250 °C no se logró el equilibrio debido a que el intervalo de tiempo fue muy corto, Milliren et al. (2013) lo consiguieron después de 100 minutos a la misma temperatura.

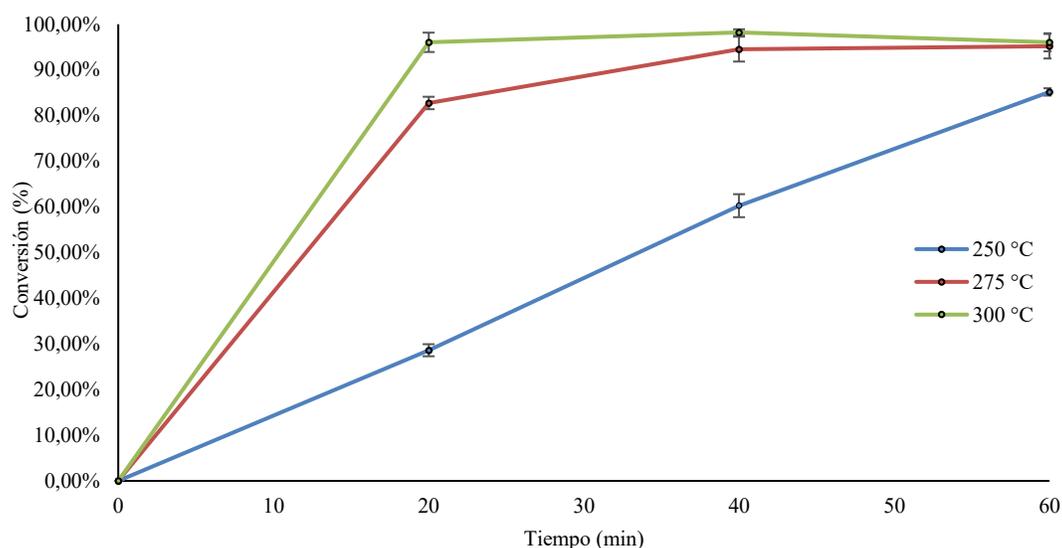
A 275 °C y 5,94 MPa, correspondiente a la presión de vapor del agua, se logra el equilibrio en 40 minutos alrededor del 94 % de conversión. A 300 °C y 8,58 MPa, correspondiente a la presión de vapor del agua, con base a los datos obtenidos el equilibrio se alcanzó sobre el 96 % de conversión. Las conversiones son mayores a la obtenida por Minami y Saka (2006) de 90 % a 20 MPa, lo cual corrobora lo establecido por Kusdiana y Saka (2004) y Alenezi et al., (2010) en cuanto a que la presión no es significativa sobre la conversión.

Tabla 3. Resultados obtenidos en la reacción de hidrólisis para cada tratamiento experimental

Prueba	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Índice de acidez	Ácidos grasos libres (%)	Rendimiento (%)
1	250	0	1,30	0,65%	0,00%
		20	56,28	28,14%	27,67%
		40	117,50	58,75%	58,48%
		60	169,41	84,71%	84,60%
	275	0	1,30	0,65%	0,00%
		20	167,64	83,82%	83,71%
		40	192,99	96,50%	96,48%
		60	194,19	97,10%	97,08%
	300	0	1,30	0,65%	0,00%
		20	195,10	97,55%	97,54%
		40	197,41	98,71%	98,70%
		60	194,91	97,46%	97,44%
2	250	0	1,30	0,65%	0,00%
		20	60,00	30,00%	29,54%
		40	124,59	62,29%	62,05%
		60	171,67	85,84%	85,74%
	275	0	1,30	0,65%	0,00%
		20	163,81	81,91%	81,79%
		40	185,34	92,67%	92,62%
		60	186,65	93,33%	93,28%
	300	0	1,30	0,65%	0,00%
		20	189,14	94,57%	94,54%
		40	195,45	97,72%	97,71%
		60	189,36	94,68%	94,65%

Fuente: Los Autores

La máxima conversión fue de 98% a 300 °C y 40 minutos de reacción, superior a la exhibida por Milliren et al. (2013, p. 278) de alrededor del 90 % bajo las mismas condiciones y menor a la alcanzada por Holliday et al. (1997) en 20 minutos a 270 °C con aceite de soya, sin embargo, los últimos emplearon una relación en volumen 6,25:1 agua – aceite por lo que esta variable si tiene incidencia sobre la conversión a ácidos grasos libres.

**Figura 1.** Conversión en la hidrólisis de aceite usado de cocina a diferentes temperatura y tiempos de reacción.

La Figura 2 corresponde al gráfico de contornos obtenido de la proyección de la superficie de respuesta estimada que resultó de graficar la ecuación del modelo ajustado. Es posible observar el comportamiento de la conversión y mapear las zonas de menor y mayor conversión con el fin de establecer las condiciones más adecuadas de operación, con respecto a si se prefieren temperaturas bajas y tiempos de reacción o temperaturas altos con tiempos de reacción bajos. A diferencia de la superficie de respuesta, en este gráfico es posible establecer las coordenadas precisas para alcanzar un valor específico de conversión o un rango determinado, además facilita identificar en qué niveles la conversión es la misma, ya que se puede obtener una conversión cercana al 100 % a 280 y 294 °C en 50 minutos de reacción, por lo que a una temperatura más alta no necesariamente se produce una conversión mayor. Con base a la Fig. 2 las condiciones teóricas que permitirían la mayor conversión en el menor tiempo de reacción son a 297 °C y 36 minutos de reacción.

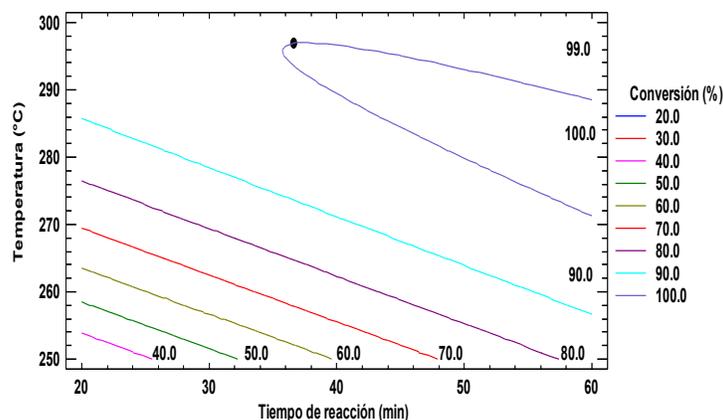


Figura 2. Gráfico de contornos de la superficie de respuesta estimada para la reacción de hidrólisis en función de la temperatura y el tiempo de reacción.

El efecto de la temperatura fue el más importante sobre la conversión. El incremento en la conversión se debe también a que al aumentar la temperatura mejora la miscibilidad entre agua y aceite, incrementado así la velocidad de reacción. Los autores Pinto y Lanças (2006), Ferreira de Mello et al. (2017), Oliveira et al. (2017) y Satyarthi et al. (2011) llegaron a la misma conclusión.

Se prepararon 2 Kg de ácidos grasos a 300 °C y 40 minutos de reacción y se determinó mediante titulación potenciométrica el índice de acidez y a su vez el porcentaje de ácidos grasos libres con un valor de 97,40 %. La mezcla de ácidos grasos fue empleada para la esterificación con etanol supercrítico.

3.3. Efecto de la temperatura y tiempo de reacción en la esterificación de ácidos grasos libres

El resumen de resultados obtenidos conforme con el diseño experimental detallado en la sección 2.4 en cada uno de los puntos de estudio se muestran en la Tabla 4. A diferencia de la transterificación supercrítica, la esterificación no incrementa significativamente la conversión con la variación en la relación molar y la presión (Micic et al., 2016). Sobre los 22 MPa se evidencia un leve aumento en la conversión (Akgün et al., 2010). En cuanto a la relación molar se pueden lograr conversiones de más del 90 % con relaciones molares 1,6:1 metanol – ácidos grasos libres a 320 °C (Alenezi et al., 2006) y 10:1 etanol – ácidos grasos a 250 °C (Pinnarat & Savage, 2010). Estos resultados son comprobables a los obtenidos a partir de esta investigación ya que se logró una conversión de más del 95 % con una relación 10:1 en moles.

Los trabajos de Kusdiana & Saka (2004) y Minami & Saka (2006) fueron realizados con presiones de 17 MPa y 20 MPa respectivamente para alcanzar conversiones superiores al 90 %. En contraste, conversiones similares fueron logradas a presiones menores entre 8 y 15 MPa (Yujaroen et al., 2009; Alenezi et al., 2010; dos Santos et al., 2017), mientras que en este estudio a 10 MPa se lograron conversiones del 95 %.

Tabla 4. Resultados obtenidos en la reacción de esterificación para cada tratamiento experimental

Prueba	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Índice de acidez	Ácidos grasos libres (%)	Conversión (%)
1	250	0	194,79	97,40%	0,00%
		10	61,33	30,66%	68,52%
		20	42,83	21,41%	78,01%
		30	35,28	17,64%	81,89%
	300	0	194,79	97,40%	0,00%
		10	12,59	6,30%	93,54%
		20	8,97	4,49%	95,39%
		30	8,39	4,20%	95,69%
	350	0	194,79	97,40%	0,00%
		10	11,36	5,68%	94,17%
		20	12,30	6,15%	93,69%
		30	12,44	6,22%	93,62%
2	250	0	194,79	97,40%	0,00%
		10	60,40	30,20%	68,99%
		20	44,53	22,26%	77,14%
		30	33,91	16,96%	82,59%
	300	0	194,79	97,40%	0,00%
		10	14,60	7,30%	92,50%
		20	8,72	4,36%	95,52%
		30	8,19	4,10%	95,79%
	350	0	194,79	97,40%	0,00%
		10	11,46	5,73%	94,12%
		20	12,80	6,40%	93,43%
		30	14,46	7,23%	92,58%

Fuente: Los Autores

En la Figura 3, se presenta la conversión en la esterificación de ácidos grasos libres a una presión de 10 MPa, relación molar 10:1 etanol – ácidos grasos. La Fig. 3 se obtuvo a partir de los datos mostrados en la Tabla 4 correspondientes a los índices de acidez, porcentajes de ácidos grasos y conversiones en cada punto de estudio.

En 10 minutos de reacción se observa un incremento en la conversión de alrededor del 68 al 93 % al variar la temperatura desde 250 °C hasta 300 °C, y al elevarla a 350 °C, la conversión llega al equilibrio con los resultados a 300 °C. A 250 °C al incrementar el tiempo de reacción, la conversión aumenta levemente desde el 68 % hasta un 77 % en 20 minutos y con un máximo del 82 % en 30 minutos de reacción. La máxima conversión obtenida fue de 95,74 % a 300 °C y 30 minutos de reacción, sin embargo, este valor es muy similar al obtenido en 20 minutos a la misma temperatura (95,46 %). Con base en el tiempo de reacción la mejor combinación de factores experimentales corresponde a 300 °C y 20 minutos de reacción.

A 300 °C y 350 °C no existió una diferencia notable en la conversión en ninguno de los tres niveles de tiempo de reacción estudiados, no obstante, a 350 °C existió una pequeña disminución de la conversión probablemente debido a la degradación térmica de los ácidos grasos y ésteres (Ortiz-Martínez et al., 2016).

La Figura 4 corresponde al gráfico de contornos de la superficie de respuesta estimada, obtenida del modelo ajustado. Las curvas de nivel permiten identificar las regiones de mayor conversión y observar las interacciones entre las variables de diseño, además de obtener las coordenadas exactas para una conversión específica. A medida que incrementa la temperatura el tiempo deja de ser un factor determinante sobre la conversión como se muestra en la Fig. 5. Las condiciones teóricas que permitirían la mayor conversión en el menor tiempo de reacción son a 316 °C y 27 minutos de reacción.

La mejor combinación de factores experimentales para la reacción de hidroesterificación fueron de 300 °C y 40 minutos de reacción en la hidrólisis con una conversión de 96 % y en la esterificación de 300 °C y 10 minutos de reacción para lograr un 95 % de conversión. Los resultados obtenidos en la hidrólisis son superiores al 88 % de conversión a 320 °C en 14 minutos obtenida por Ferreira de Mello et al. (2017), aunque en la esterificación son muy similares con una conversión superior al 95 % en 10 minutos a 300 °C para la hidroesterificación con agua subcrítica y etanol supercrítico.

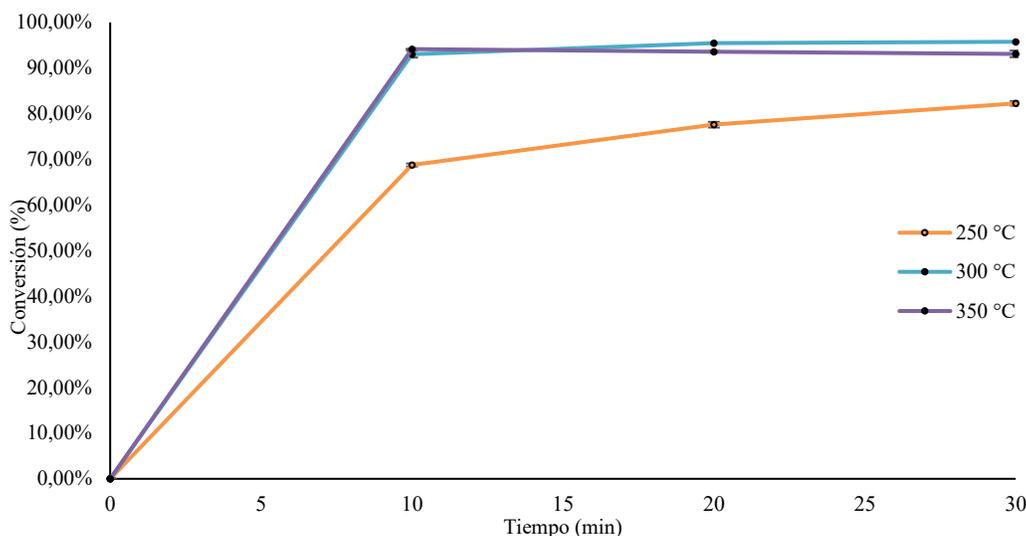


Figura 3. Conversión en la esterificación de ácidos grasos a diferentes temperatura y tiempos de reacción a 10 MPa y una relación molar 10:1

Estos valores también pueden ser comparables con los resultados obtenidos por Minami & Saka (2006) a 300 °C y 25 minutos en la hidrólisis y 320 °C y 10 minutos en la esterificación con conversiones del 90 % y los de Micic et al. (2016) con una conversión del 98 % en la hidrólisis a 250 °C en 45 minutos y 95 % en la esterificación a 270 °C en 20 minutos. Los dos estudios realizaron la esterificación con metanol supercrítico por lo que los resultados más equiparables son los de Ferreira de Mello et al. (2017).

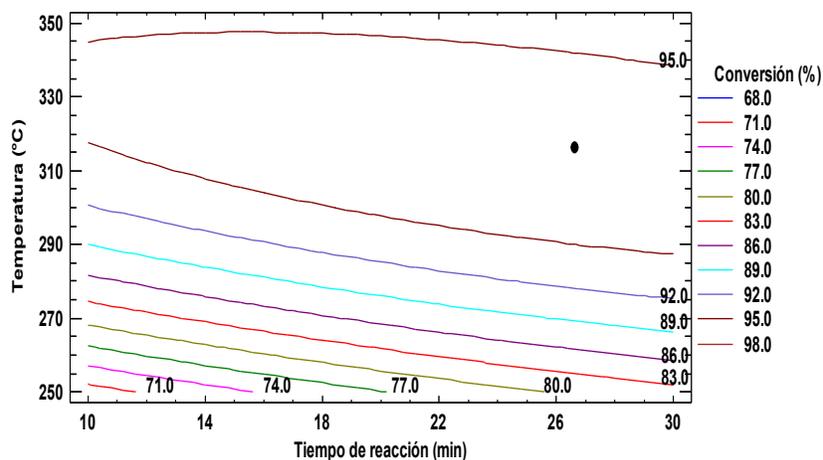


Figura 4. Gráfico de contornos de la superficie de respuesta estimada para la reacción de esterificación en función de la temperatura y el tiempo de reacción.

3.4. Efecto de la temperatura y tiempo de reacción en la esterificación de ácidos grasos libres

En la Tabla 5 se muestra los resultados de caracterización del biodiésel con valor de conversión más alto en la región de estudio. El índice de acidez fue de 9,10 mg KOH/g, lo que corresponde a un 4,55 % de ácidos grasos libres y se debe a que la conversión fue del 95 %, es decir un 5 % de ácidos grasos libres no fueron esterificados.

La viscosidad se redujo aproximadamente 10 veces respecto a la inicial del aceite usado de cocina ya que disminuyó de 46,96 mm²/s a 5,16 mm²/s; y el punto de inflamación se redujo desde 311 °C hasta a una temperatura

de 150 °C. El porcentaje de agua y sedimentos fue reportado como menor a 0,05 % ya que es el límite inferior de detección de los tubos de centrifugación empleados.

La temperatura de destilación corresponde al 90 % destilado a un flujo constante y la temperatura reportada es la corregida a presión atmosférica ya que el análisis se llevó a cabo a una presión de 10 mm Hg, este parámetro se encuentra en el rango de la norma de referencia. Los valores reportados de, viscosidad cinemática y punto de inflamación son comparables a los presentados por Phan y Phan (2008).

Tabla 5. Resultados de la caracterización de biodiésel

Requisitos	Rango	Valor	Unidad
Punto de Inflamación	Mín. 93	150	°C
Agua y sedimentos	Máx. 0,05	< 0,05	%
Viscosidad cinemática a 40°C	1,9 - 6	5,16	mm ² /s
Contenido de Azufre	Máx. 15	7,52	mg/Kg
Corrosión a lámina de cobre	Máx. 1A	1A	Clasificación
Temperatura de destilación	Máx. 360	356	°C
Índice de acidez	Máx. 0,5	9,10	mg KOH/g

Fuente: Los Autores

CONCLUSIONES

Los parámetros de punto de inflamación, densidad e índice de acidez del aceite usado de cocina cumplieron los límites establecidos en la norma DIN 51605:2010-10, sin embargo, la viscosidad y el índice de yodo presentaron valores fuera de rango.

El aceite usado de cocina fue hidrolizado con agua subcrítica y la máxima conversión fue del 98,20 % a 300 °C y 8,58 MPa después de 40 minutos de reacción. El efecto de la temperatura fue el más significativo en la hidrólisis. A 250 °C el tiempo de reacción tiene un efecto positivo mientras que a 300 °C puede tener un efecto negativo en la conversión.

Los ácidos grasos libres producidos en la hidrólisis fueron esterificados con etanol supercrítico a 10 MPa y las mejores condiciones fueron a 300 °C durante 20 minutos de reacción para alcanzar una conversión superior al 95 %. El efecto de la temperatura fue el más importante, no obstante, sobre los 300 °C no existió un incremento en la conversión y se observó un decrecimiento en la conversión a 350 °C.

El biodiésel obtenido a partir del aceite usado de cocina bajo las mejores condiciones de hidroesterificación cumple con los límites establecidos en la normativa ASTM D6751-20 en los parámetros analizados, a excepción del índice de acidez.

Agradecimientos

Al Laboratorio de Combustibles Biocombustibles y Aceites Lubricantes (LACBAL) de la Escuela Politécnica Nacional, por el apoyo técnico en el desarrollo de la investigación.

Declaración de Conflictos de Interés

Los autores declaran que no existen posibles conflictos de intereses dentro de esta investigación, autoría y/o publicación de este artículo.

REFERENCIAS

- Akgün, N., Yaprakçi, A., & Candemir, C. (2010). Esterification of olive acid oil in supercritical methanol. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112(5), 593–599. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200900213>
- Alenezi, R., Baig, M. N., Santos, R. C. D., & Leeke, G. A. (n.d.). *Continuous Flow Hydrolysis of Sunflower Oil Using Sub-critical Water*.
- Alenezi, R., Leeke, G. A., Winterbottom, J. M., Santos, R. C. D., & Khan, A. R. (2010). Esterification kinetics of free fatty acids with supercritical methanol for biodiesel production. *Energy Conversion and Management*,

- 51(5), 1055–1059. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.12.009>
- DIN. (2012). *Rapeseed oil as fuel DIN 51605 : 2010-10*. 51605.
- dos Santos, P. R. S., Voll, F. A. P., Ramos, L. P., & Corazza, M. L. (2017). Esterification of fatty acids with supercritical ethanol in a continuous tubular reactor. *Journal of Supercritical Fluids*, 126, 25–36. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.03.002>
- Faúndez, J., & Valderrama, C. (2003). Modelado del Equilibrio Líquido-Vapor en Mezclas Binarias y Ternarias de Interés en Destilación Vínica. *Información Tecnológica*, 14(1), 83–92.
- Ferreira de Mello, B. T., Gonçalves, J. E., de Menezes Rodrigues, G., Cardozo-Filho, L., & da Silva, C. (2017). Hydroesterification of crambe oil (*Crambe abyssinica* H.) under pressurized conditions. *Industrial Crops and Products*, 97, 110–119. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.12.014>
- Freedman, B., Pryde, E. H., & Mounts, T. L. (1984). Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 61(10), 1638–1643. <https://doi.org/10.1007/BF02541649>
- Gui, M. M., Lee, K. T., & Bhatia, S. (2009). Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: Process optimization studies. *Journal of Supercritical Fluids*, 49(2), 286–292. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.12.014>
- Holliday, R. L., King, J. W., & List, G. R. (1997). Hydrolysis of Vegetable Oils in Sub- and Supercritical Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(3), 932–935. <https://doi.org/10.1021/ie960668f>
- Kansedo, J., & Lee, K. T. (2014). Non-catalytic hydrolysis of sea mango (*Cerbera odollam*) oil and various non-edible oils to improve their solubility in alcohol for biodiesel production. *Chemical Engineering Journal*, 237, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.104>
- Kusdiana, D., & Saka, S. (2001). Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel*, 80(5), 693–698. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00140-X](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00140-X)
- Kusdiana, D., & Saka, S. (2004). Two-step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production: hydrolysis and methyl esterification. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 113–116, 781–791. <https://doi.org/10.1385/ABAB:115:1-3:0781>
- Leung, D. Y. C., Wu, X., & Leung, M. K. H. (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, 87(4), 1083–1095. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.006>
- M. Hajjari, M. Tabatabaei, M. Aghbashlo, H. G. (2017). 1 . A review on the prospects of sustainable biodiesel production : A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization 2 . Biochar as a Catalyst 3 . The political economy of biodiesel in an era of low oil prices toxicological and policy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72(January 2017), 445–464.
- Machado, G. D., Pessoa, F. L. P., Castier, M., Aranda, D. A. G., Cabral, V. F., Cardozo-Filho, L., Luiz, F., Pessoa, P., Castier, M., Aranda, D. A. G., & Cabral, V. F. (2013). Biodiesel Production by Esterification of Hydrolyzed Soybean Oil with Ethanol in Reactive Distillation Columns: Simulation Studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(27), 9461–9469. <https://doi.org/10.1021/ie400806q>
- Machrafi, H. (2012). Green Energy and Technology. In *Green Energy and Technology*. <https://doi.org/10.2174/97816080528511120101>
- Micic, R. D., Tomić, M. D., Kiss, F. E., Martinovic, F. L., Simikić, M., & Molnar, T. T. (2016). Comparative analysis of single-step and two-step biodiesel production using supercritical methanol on laboratory-scale. *Energy Conversion and Management*, 124, 377–388. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.043>
- Milliren, A. L., Wissinger, J. C., Gottumukala, V., & Schall, C. A. (2013). Kinetics of soybean oil hydrolysis in subcritical water. *Fuel*, 108, 277–281. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.068>
- Minami, E., & Saka, S. (2006). Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. *Fuel*, 85(17–18), 2479–2483. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.04.017>
- Ministerio del Ambiente. (2012). *Suplemento-Registro Oficial N° 856*.
- Oliveira, E. De, Karen, L., Rodrigues, R., & Luiz, D. (2017). *Experimental factorial design on hydroesterification of waste cooking oil by subcritical conditions for biodiesel production*. 114, 574–580. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.07.066>
- Ortiz-Martínez, V. M., Salar-García, M. J., Palacios-Nereo, F. J., Olivares-Carrillo, P., Quesada-Medina, J., Ríos, A. P. D. L., & Hernández-Fernández, F. J. (2016). In-depth study of the transesterification reaction of *Pongamia pinnata* oil for biodiesel production using catalyst-free supercritical methanol process. *Journal of Supercritical Fluids*, 113, 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.03.009>
- Phan, A. N., & Phan, T. M. (2008). Biodiesel production from waste cooking oils. *Fuel*, 87(17–18), 3490–3496. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.07.008>
- Pinnarat, T., & Savage, P. E. (2010). Noncatalytic esterification of oleic acid in ethanol. *Journal of Supercritical*

- Fluids*, 53(1–3), 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.02.008>
- Pinto, J. S. S., & Lanças, F. M. (2006). Hydrolysis of corn oil using subcritical water. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17(1), 85–89. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532006000100013>
- Satyarthi, J. K., Srinivas, D., & Ratnasamy, P. (2011). Hydrolysis of vegetable oils and fats to fatty acids over solid acid catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 391(1–2), 427–435. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.047>
- Shin, H. Y., Ryu, J. H., Park, S. Y., & Bae, S. Y. (2012). Thermal stability of fatty acids in subcritical water. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 98, 250–253. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.08.003>
- Yujaroen, D., Goto, M., Sasaki, M., & Shotipruk, A. (2009). Esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) in supercritical methanol: Effect of hydrolysis on reaction reactivity. *Fuel*, 88(10), 2011–2016. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.040>