

Contenido	Página
RESUMEN	11
1 INTRODUCCIÓN	14
1.1 Antecedentes.	15
1.2 El Biodiesel como alternativa renovable.	18
1.3 Marco nacional y regional.	19
1.4 Etanol como materia prima para la elaboración de biodiesel.	24
1.5 Diferentes métodos para la transesterificación de aceites.	25
1.5.1 Generalidades sobre la reacción de transesterificación.	25
1.5.2 Factores que afectan la reacción de transesterificación.	28
1.5.3 Catálisis química.	29
1.5.4 Catálisis enzimática.	31
1.5.5 Métodos alternativos sin catálisis.	32
1.6 Elaboración de Biodiesel en condiciones supercríticas.	33
1.6.1 Fundamento de la metodología.	33
1.6.2 Antecedentes específicos.	36
1.7 Objetivos de la Tesis	43
1.7.1 Objetivo general.	43
1.7.2 Objetivos específicos.	43
1.8 Bibliografía	44
2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	52
2.1 Materiales empleados.	53
2.2 Métodos analíticos normalizados	53
2.3 Otros métodos analíticos	53
2.3.1 Contenido de éster y composición en ácidos grasos.	53
2.3.2 Grado de descomposición.	54
2.3.3 Análisis por GC de ésteres alquílicos.	54
2.3.4 Análisis por GC de mono-, di- y triglicéridos.	55
2.3.5 Análisis por GC-MS.	55
2.4 Reacciones de transesterificación.	55
2.4.1 Transesterificación mediante catálisis química.	55
2.4.2 Descripción del equipamiento utilizado para la transesterificación en alcoholes supercríticos.	56

2.4.3	Procedimiento para la transesterificación en alcoholes supercríticos.	59
2.4.4	Acondicionamiento de los productos para su posterior análisis.	59
2.5	Construcción del reactor continuo para transesterificación supercrítica en el Laboratorios de Grasas y Aceites.	59
2.6	Bibliografía	62
3	CATALISIS QUÍMICA CONVENCIONAL	63
3.1	Introducción.	64
3.2	Procedimiento experimental.	65
3.2.1	Materiales.	65
3.2.2	Catálisis Química.	66
3.3	Resultados y Discusión.	66
3.4	Conclusiones.	71
3.5	Bibliografía.	72
4	METANÓLISIS SUPERCRÍTICA EN CONTINUO DEL ACEITE DE SOJA	75
4.1	Introducción.	76
4.2	Procedimiento experimental.	78
4.3	Resultados y Discusión.	79
4.3.1	Eficiencia del proceso.	79
4.3.2	Descomposición del aceite.	83
4.3.3	Contenido de glicéridos.	86
4.3.4	Experiencias realizadas con aceite degomado en metanol supercrítico.	93
4.3.4.1	Eficiencia del proceso.	93
4.4	Conclusiones.	96
4.5	Bibliografía.	97
5	ETANÓLISIS SUPERCRÍTICA EN CONTINUO DEL ACEITE DE SOJA	100
5.1	Introducción.	101
5.1.1	Antecedentes.	101
5.1.2	Etanolisis supercrítica.	102
5.2	Procedimiento experimental.	104
5.3	Resultados y Discusión.	105
5.3.1	Efecto de las condiciones de reacción sobre el rendimiento del proceso.	105
5.3.2	Composición del producto.	110
5.3.3	Descomposición del aceite.	119

5.3.4	Contenido de glicéridos.	123
5.3.5	Comparación de la etanólisis con la metanólisis.	131
5.3.6	Eficiencia del proceso realizado con aceite degomado en etanol supercrítico.	134
5.4	Conclusiones.	135
5.5	Bibliografía.	136
6	EFFECTO DE LA COMPOSICIÓN DEL MATERIAL GRASO SOBRE LA EFICIENCIA DE LA ETANÓLISIS SUPERCRÍTICA	139
6.1	Introducción.	141
6.1.1	Efecto de la materia prima lipídica utilizada sobre las propiedades del biodiesel.	141
6.1.2	Importancia de la estabilidad oxidativa del material graso.	141
6.1.3	Generalidades sobre la oxidación lipídica y la estabilidad.	142
6.1.4	Eficiencia de la reacción con diferentes aceites.	145
6.1.5	Aceites poco comunes pero de particular interés local y en la región.	146
6.2	Procedimiento experimental.	148
6.3	Resultados y Discusión.	150
6.3.1	Composición, calidad y estabilidad oxidativa de las diferentes materias primas.	150
6.3.2	Contenido de éster en los productos obtenidos por etanólisis supercrítica a partir de los diferentes aceites.	154
6.3.2.1	Aceite de soja (SBO).	154
6.3.2.2	Aceite de girasol tradicional (SFO).	155
6.3.2.3	Aceite de girasol de alto oleico (HO-SFO).	157
6.3.2.4	Aceite de ricino (CO).	159
6.3.2.5	Análisis comparativo de las eficiencias obtenidas con cada aceite.	164
6.3.3	Composición del producto.	167
6.3.4	Descomposición de los ácidos grasos.	169
6.3.4.1	Aceite de soja (SBO).	169
6.3.4.2	Aceite de girasol (SFO).	170
6.3.4.3	Aceite de girasol de alto oleico (HO-SFO).	171
6.3.4.4	Aceite de ricino (CO).	172
6.3.4.5	Análisis comparativo de la descomposición.	176
6.4	Conclusiones.	179

6.5	Bibliografía.	180
7	EFFECTO DE LA EXPOSICIÓN DE LOS ÉSTERES ETÍLICOS DE SOJA A LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN EN ETANOL SUPERCRÍTICO	183
7.1	Introducción.	185
7.1.1	Oxidación lipídica: Complejidad en el caso de la transesterificación.	185
7.1.2	La Descomposición lipídica en medio supercrítico.	185
7.1.3	Estabilidad oxidativa del biodiesel comparada con la del aceite de partida.	189
7.2	Procedimiento experimental.	192
7.2.1	Preparación de los ésteres etílicos del aceite de soja	192
7.2.2	Exposición de los esteres etílicos de soja a etanol supercrítico.	192
7.2.3	Análisis realizados para identificar los productos de descomposición	193
7.2.3.1	Determinación de la presencia de polímeros.	193
7.2.3.2	Análisis por GC-MS.	193
7.3	Resultado y Discusión.	193
7.3.1	Contenido de éster del producto.	193
7.3.2	Porcentaje de descomposición.	201
7.3.3	Comparación de la descomposición de lo ésteres etílicos sometidos a condiciones supercríticas con la descomposición producida en la transesterificación supercrítica.	203
7.3.4	Identificación de los productos de descomposición.	205
7.4	Conclusiones.	207
7.5	Bibliografía.	209
8	ENFOQUE CINÉTICO DE LA TRANSESTERIFICACIÓN EN ALCOHOLES SUPERCRÍTICOS	211
8.1	Introducción.	212
8.1.1	Planteo del problema.	212
8.1.2	Antecedentes.	213
8.2	Procedimiento experimental.	215
8.2.1	Cálculo de los tiempos de residencia.	216
8.3	Resultados y Discusión.	221
8.3.1	Estimación de parámetros cinéticos.	221
8.3.1.1	Constantes de velocidad.	221
8.3.1.2	Energía de activación de la etanólisis.	226

8.3.2	Parámetros cinética de la descomposición de los ésteres etílicos.	229
8.4	Conclusiones.	235
8.5	Bibliografía.	236
9	CONCLUSIONES FINALES	238
9.1	Conclusiones Finales.	239
10	DIFUSIÓN DE RESULTADOS	241
10.1	Trabajos publicados en Revistas.	242
10.2	Trabajos presentados en Congresos.	243
10.3	Planeamiento y sugerencias para la continuación del trabajo.	244
11	ANEXOS	247
11.1	Anexos del capítulo 1	249
11.1.1	Normativa vigente.	249
11.2	Anexos del Capítulo 2.	252
11.2.1	Técnicas analíticas.	252
11.3	Anexos del Capítulo 3.	256
11.3.1	Determinación del contenido de éster.	256
11.4	Anexos del Capítulo 4.	257
11.4.1	Datos teóricos y experimentales en las experiencias efectuadas en metanol supercrítico.	257
11.4.2	Contenido de éster, porcentaje de descomposición y contenido de MAG, DAG Y TAG en las experiencias efectuadas en metanol supercrítico.	258
11.5	Anexos del Capítulo 5.	261
11.5.1	Condiciones teóricas y experimentales de trabajo en las experiencias efectuadas en etanol supercrítico.	261
11.5.2	Contenidos de Ester, porcentaje de descomposición y contenido de MAG, DAG y TAG en las experiencias realizadas con etanol supercrítico.	263
11.6	Anexos del Capítulo 6.	267
11.6.1	Experiencias realizadas con Etanol en condiciones supercríticas con diferentes aceites.	267
11.6.2	Determinación del Contenido de éster y porcentaje de descomposición.	268
11.6.3	Determinación de la OIT (Oxidation Induction Time) a 130°C para los aceites utilizados como materia prima.	271
11.7	Anexos del Capítulo 7.	274

11.7.1	Condiciones teóricas y experimentales de trabajo.	274
11.7.2	Determinación del Contenido de éster y porcentaje de descomposición.	274
11.7.3	Cromatogramas obtenidos para la determinación de polímeros por HPLC y en el análisis por GC-MS.	276
11.8	Anexos del Capítulo 8.	279
11.8.1	Efecto del tiempo de residencia sobre la composición del producto.	279