

ALCOHÓLISIS DEL ACEITE DE PALMA PARA  
LA OBTENCIÓN DE ESTERES

CAROLINA MARTINEZ CERÓN

UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
POPAYÁN  
2003

# **ALCOHÓLISIS DEL ACEITE DE PALMA PARA LA OBTENCIÓN DE ESTERES**

**CAROLINA MARTINEZ CERÓN**

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de  
Químico

Director  
Ph.D. JULIAN DIEZ URRESTA ARAGÓN

UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
POPAYÁN  
2003

Nota de aceptación

---

---

---

---

DIRECTOR 

---

 Ph.D. JULIAN URRESTA ARAGON

JURADO 

---

 Ph.D. ALBERTO BOLAÑOS RIVERA

JURADO 

---

 Ph.D. JAIME MARTIN FRANCO

Gracias a DIOS por que me ha permitido culminar satisfactoriamente el camino que un día decidí emprender, que me hace escalar un peldaño más en el transcurso de la vida.

Especialmente a mis padres, hermanos, y mi familia por que gracias a su apoyo incondicional he logrado cumplir con éxito uno de los propósitos más anhelados

## AGRADECIMIENTOS

Especialmente al Doctor Julián Diel Urresta por los conocimientos transmitidos, su asesoría y apoyo incondicional para la culminación de este trabajo.

Al Mg. Alfonso Ramírez por la asesoría y la colaboración brindada.

Al Mg. Luis Alfonso Vargas por su asesoría y colaboración.

Al Doctor Alberto Bolaños Rivera de la Universidad del Valle por la evaluación de este trabajo y su aporte para el mejoramiento del mismo.

Al Doctor Jaime Martín por ser evaluador de este trabajo

Al grupo de catálisis por su compañerismo.

Al personal del laboratorio de análisis industriales por su ayuda y colaboración

A mis compañeros de estudio por su voz de aliento para seguir adelante.

A mi novio Javier Eduardo López por su amor y colaboración.

A todas las personas que de una u otra forma me ayudaron para lograr alcanzar esta meta.

## CONTENIDO

		Pág
	INTRODUCCIÓN	1
1	MARCO REFERENCIAL	3
1.1	JUSTIFICACIÓN	3
1.2	OBJETIVOS	5
1.2.1	Objetivo General	5
1.2.2	Objetivos Específicos	5
1.3	FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	6
1.4	MARCO TEÓRICO	8
1.4.1	Aceite Vegetal	8
1.4.1.1	Aceite de Palma y Palmiste	11
1.4.2	Oleoquímica	14
1.4.2.1	Reacción de transesterificación	17
1.4.3	Sistema Catalítico	18
1.4.3.1	Transesterificación por catálisis homogénea	23
1.4.3.2	Transesterificación por catálisis sólida	24
1.4.4	Aplicaciones de los ésteres metílicos	26
1.4.4.1	Ésteres alquílicos de los ácidos grasos	26

1.4.4.1.1	Alcanolamidas	27
1.4.4.1.2	Alcoholes grasos	27
1.4.4.1.3	Ésteres de sucrosa	28
1.4.4.1.4	Biodiesel	29
2	SECCIÓN EXPERIMENTAL	32
2.1	Preparación de catalizadores	32
2.2	Reacción de transesterificación	33
2.3	Análisis de muestras	34
2.3.1	Análisis cromatográfico	34
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
3.1	Transesterificación del aceite de palma sin catalizador	45
3.2	Reacciones con el sistema Ni(2%)/ZnO	49
3.3	Reacciones con el sistema Sn(2%)/ZnO	54
3.4	Reacciones con el sistema Sn(2%) -Ni(2%)/ZnO	61
3.5	Reacciones con el sistema Ni(2%)/TiO <sub>2</sub>	66
3.6	Reacciones con el sistema Sn(2%)/TiO <sub>2</sub>	70
3.7	Reacciones con el sistema Sn(2%) - Ni(2%)/TiO <sub>2</sub>	74
4	CONCLUSIONES	80
5	BIBLIOGRAFIA	83

## LISTA DE TABLAS

	Pág
<b>Tabla 1.</b> Punto de fusión de algunos ácidos grasos en función del número de carbonos	10
<b>Tabla 2.</b> Composición porcentual de los ácidos grasos de los principales aceites vegetales	11
<b>Tabla 3.</b> Catalizadores utilizados para diferentes reacciones	22
<b>Tabla 4.</b> Parámetros termodinámicos de la transesterificación del aceite de palma	48
<b>Tabla 5.</b> Resultados de los ésteres obtenidos analizadas por HPLC a 160°C (resultados no cuantitativos)	59

## LISTA DE FIGURAS

	Pág
<b>Figura 1.</b> Consumo mundial del aceite de palma campaña 2000/2001	13
<b>Figura 2.</b> Aplicaciones industriales del aceite de palma	14
<b>Figura 3.</b> Lipoquímica: esquema general	16
<b>Figura 4.</b> Curva de la energía potencial para un proceso catalítico heterogéneo	19
<b>Figura 5.</b> Esquema de las aplicaciones de los ésteres metílicos.	26
<b>Figura 6.</b> Equipo utilizado en las reacciones de transesterificación del aceite de Palma	33
<b>Figura 7.</b> Aceite de palma HPLC	36
<b>Figura 8.</b> Reacción etanol a 160°C Sn(2%)/Zn por HPLC.	37
<b>Figura 9.</b> Reacción etanol 110°C Sn(2%)/ZnO derivatizada por sililización	38
<b>Figura 10.</b> Reacción de butanol a 160°C Sn(2%)/ZnO derivatizada con KOH metanólico	40
<b>Figura 11.</b> Reacción etanol 110°C Sn(2%)/ZnO detector masas	41

## LISTA DE ECUACIONES

	Pág
<b>Ec. 1.</b> Hidrólisis del aceite	9
<b>Ec. 2.</b> Reacción general de la transesterificación	17
<b>Ec. 3.</b> Esquema de la reacción de transesterificación	18
<b>Ec. 4.</b> Esquema de la reacción de transesterificación y sus intermediarios	44

## LISTA DE GRÁFICAS

	pág
<b>Gráfica 1.</b> Transformación del aceite de palma a temperaturas de 110°C y 160°C sin catalizador	46
<b>Gráfica 2.</b> Transesterificación del aceite de palma a 220°C Sin catalizador	47
<b>Gráfica 3.</b> Transformación del aceite de palma en ésteres a temperatura 110°C y el sistema catalítico Ni(2%)/ZnO	49
<b>Gráfica 4.</b> Evolución del aceite de palma en ésteres alquílicos a 160°C y el catalizador Ni(2%)/ZnO.	51
<b>Gráfica 5.</b> Conversión en ésteres alquílicos a 220°C empleando el Catalizador Ni(2%)/ZnO.	53
<b>Gráfica 6.</b> Transformación del aceite de palma a 110°C utilizando Sn(2%)/ZnO	55
<b>Gráfica 7.</b> Transformación del aceite de palma a 160°C empleando el catalizador Sn(2%)/ZnO.	57
<b>Gráfica 8.</b> Transformación del aceite de palma a temperatura de 220°C empleando el catalizador Sn(2%)/ZnO.	60
<b>Gráfica 9.</b> Transformación del aceite a 110°C empleando el catalizador Sn(2%) -Ni(2%)/ZnO	62

<b>Gráfica 10.</b> Evolución de la reacción de transesterificación a 160°C y el catalizador Sn(2%) -Ni(2%)/ZnO	64
<b>Gráfica 11.</b> Transformación del aceite a 220°C con el sistema Catalítico Sn(2%) -Ni(2%)/ZnO	65
<b>Gráfica 12.</b> Evolución de la reacción de transesterificación del aceite de palma a temperatura de 110°C y el catalizador Ni(2%)/TiO <sub>2</sub>	66
<b>Gráfica 13.</b> Transformación del aceite en ésteres a 160°C y Ni(2%)/TiO <sub>2</sub>	67
<b>Gráfica 14.</b> Obtención de ésteres alquílicos a 220°C y el sólido Ni(2%)/TiO <sub>2</sub>	69
<b>Gráfica 15.</b> Evolución de la reacción de transesterificación con el catalizador Sn(2%)/TiO <sub>2</sub> y temperatura de 110°C	70
<b>Gráfica 16.</b> Obtención de ésteres alquílicos a 160°C y catalizador Sn(2%)/TiO <sub>2</sub>	72
<b>Gráfica 17.</b> Transesterificación del aceite en ésteres a 220°C y el catalizador Sn(2%)/TiO <sub>2</sub>	73
<b>Gráfica 18.</b> Transesterificación del aceite de palma en ésteres empleando el catalizador Sn(2%) -Ni(2%)/TiO <sub>2</sub> y 110°C	75
<b>Gráfica 19.</b> Transformación del aceite de palma en ésteres a 160°C y el catalizador Sn(2%) -Ni(2%)/TiO <sub>2</sub>	76
<b>Gráfica 20.</b> Transformación del aceite de palma a 220°C y el catalizador Sn(2%) -Ni(2%)/TiO <sub>2</sub>	78

## RESUMEN

La transesterificación de los aceites vegetales para formar ésteres ha recibido una considerable atención, principalmente por el uso de los ésteres metílicos y etílicos como sustitutos de la gasolina. Además, los ésteres metílicos derivados del aceite de palma y palmiste pueden sustituir los ácidos grasos, como materiales intermedios para la producción de una serie de derivados de los ácidos grasos. Al utilizar ésteres metílicos como materia prima, se obtienen diversos beneficios, como una mayor pureza del producto terminado, condiciones de procesamiento más moderadas y materiales de construcción más económicos. <sup>(1)</sup>

La reacción de transesterificación es un proceso químico conocido desde hace mucho tiempo. Su utilidad radica en la obtención de diferentes tipos de ésteres por reacción de un alcohol con un éster. En el caso de los aceites vegetales, se efectúa con un exceso de alcohol y conduce a ésteres alquílicos y glicerol, implicando la transformación progresiva del triglicérido, mediante la formación progresiva del mono y diglicérido (glicéridos parciales), antes de obtener el éster.

Desde el punto de vista cinético esta reacción es lenta y necesita de un catalizador. Los catalizadores comúnmente utilizados en la industria son de tipo

homogéneo, es decir, solubles en el medio de reacción como el metilato de sodio. En este trabajo se analizan y discuten los resultados alcanzados en la obtención de ésteres etílicos, butílicos y octílicos mediante la utilización de catalizadores heterogéneos a base de níquel y estaño y soportados en los óxidos de cinc y de titanio, a diferentes temperaturas de reacción 110° C, 160° C y 220° C.

## INTRODUCCIÓN

La evidencia fósil e histórica demuestra que la palma africana, *Elaeis guinnensis* tiene su origen en Africa occidental, donde se utilizaba como fuente de aceite y vitamina A para la población local. El aceite de palma se ha destacado como el más importante de los aceites en el mercado mundial desde 1984.<sup>(2)</sup> Es el segundo aceite vegetal en el mundo (21% de la demanda mundial) y seguido por el aceite de colza (14%) y el de girasol (12%).<sup>(3)</sup>

Entre los países considerados grandes productores de aceite de palma a nivel mundial están: Malasia, Indonesia, Tailandia y Colombia. La producción mundial de aceite en estos momentos es del orden de 21 millones de toneladas de las cuales Colombia produce 500 mil. Las políticas gubernamentales actualmente están centradas en un aumento de la producción de aceite de palma incrementándose el cultivo de nuevas tierras y el interés en desarrollar el área de la oleoquímica de gran acogida a nivel mundial por tratarse de un material renovable.

En estos momentos la tendencia mundial está orientada hacia los ésteres metílicos y etílicos obtenidos generalmente por transesterificación de los

aceites vegetales. Este proceso conduce igualmente a la producción de glicerina, polioles y cuando la reacción es incompleta de mono y diglicéridos.

Los ésteres metílicos y etílicos se emplean como materia prima en cosmética y como combustible en automotores. Entre las aplicaciones se encuentran la producción de alcohol graso etoxilado empleado en tensoactivos, en la producción de aminas grasas, que son utilizadas para la preparación de las sales de amonio cuaternaria (Agente de superficie catiónica); esta clase de productos posee uno o más grupos funcionales que se pueden ionizar en solución acuosa para dar iones orgánicos cargados positivamente, los cuales son responsables de la tensoactividad. Los ésteres grasos por su lado, son empleados en la industria cosmética para la fabricación de cremas y ungüentos; en la industria textil como lubricantes y en el campo de la industria de plásticos se utilizan como aditivos para la fabricación de polímeros en especial el PVC.<sup>(4)</sup>

Por ello este trabajo radica en la aplicación del proceso de transesterificación del aceite de palma, utilizando catálisis heterogénea, la técnica una vez desarrollada permitirá la obtención de esteres alquílicos y glicerol de gran utilidad industrial.

## 1. MARCO REFERENCIAL

### 1.1 JUSTIFICACIÓN

El aceite de palma es un producto obtenido a partir de una materia prima renovable, el cual se introdujo en Colombia a principios de los años cuarenta con una nueva variedad híbrida. Esta nueva variedad ha dado resultados del 80%, lo cual son bastante positivos, por cuanto produce más aceite de palma por hectárea que las palmas no híbridas. <sup>(5)</sup>

La utilización de dicho aceite muestra un gran interés en el campo de la oleoquímica, la cual consiste en obtener productos de mayor valor a partir de aceites vegetales.

Actualmente la reacción de transesterificación se realiza por medio de la catálisis homogénea. Una vía alterna es la utilización de catalizadores heterogéneos con el fin de lograr la transformación de los triglicéridos del aceite de palma en ésteres metílicos de ácidos grasos, en donde la mayoría de ellos son utilizados directamente como intermediarios para producir un gran número de oleoquímicos,

tales como los alcoholes grasos que son utilizados como tensoactivos. Por otro lado los ésteres metílicos y etílicos presentan un auge en la actualidad debido a que pueden ser utilizados como aditivos en motores de combustión y los ésteres oleicos tienen una aplicación en la industria cosmética y del cuero. <sup>(6)</sup> Considerando que la transesterificación de aceite de palma puede llevarse a cabo bajo catálisis heterogénea, se emplearon sólidos con sistemas catalíticos a base de níquel y estaño soportados en óxido de cinc y de titanio, utilizando alcohol etílico, butílico y octílico.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 OBJETIVO GENERAL**

- ❖ Transformar el aceite de palma en ésteres etílicos, butílicos y octílicos utilizando catalizadores a base de níquel y estaño.

### **1.2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- ❖ Lograr una alta transformación en ésteres de los triglicéridos presentes en la composición del aceite de palma utilizando los sólidos tales como Sn/ZnO, Sn/TiO<sub>2</sub>, Ni/ZnO, Ni/TiO<sub>2</sub>, Sn-Ni/ZnO, Sn-Ni/TiO<sub>2</sub>.
- ❖ Optimizar el proceso de transesterificación utilizando catálisis heterogénea.
- ❖ Estandarizar un método por cromatografía de gases para el análisis de los productos obtenidos de la reacción.
- ❖ Determinar el mejor sistema catalítico para obtener la mayor conversión de triglicéridos en ésteres alquílicos.

### 1.3 FORMULACION DEL PROBLEMA

La reacción de transesterificación se produce por la acción de un alcohol sobre un éster, esta reacción es normalmente reversible y necesita de un catalizador sea básico ó ácido y condiciones de trabajo como temperatura, presión, catalizador, relación aceite/alcohol/catalizador, para lograr la completa transformación del triéster. <sup>(7)</sup>

Al utilizar la catálisis homogénea en este tipo de reacciones se presentan algunos inconvenientes inherentes a los catalizadores homogéneos como la neutralización del producto final, manipulación, contaminación del ambiente entre otras; por tal motivo se pretende trabajar con catalizadores heterogéneos con el fin de reducir los inconvenientes mencionados y obtener productos de gran utilidad a nivel industrial partiendo del aceite de palma.

De esta manera el objetivo es reemplazar el uso de materia prima derivada del petróleo la cual es utilizada en el área de la cosmética entre diversas aplicaciones industriales, por esteres obtenidos mediante la oleoquímica, trasformando el aceite de palma en esteres alquílicos, los cuales son la base para la industria textil,

cosmética, farmacéutica y de lubricantes, además la oleoquímica presenta un auge a nivel industrial por tratarse de la utilización de material renovable como son los aceites vegetales y en especial el aceite de palma ya que Colombia es el cuarto productor a nivel mundial y mediante la oleoquímica darle un uso no solo alimenticio.

## 1.4 MARCO TEORICO

### 1.4.1 ACEITE VEGETAL

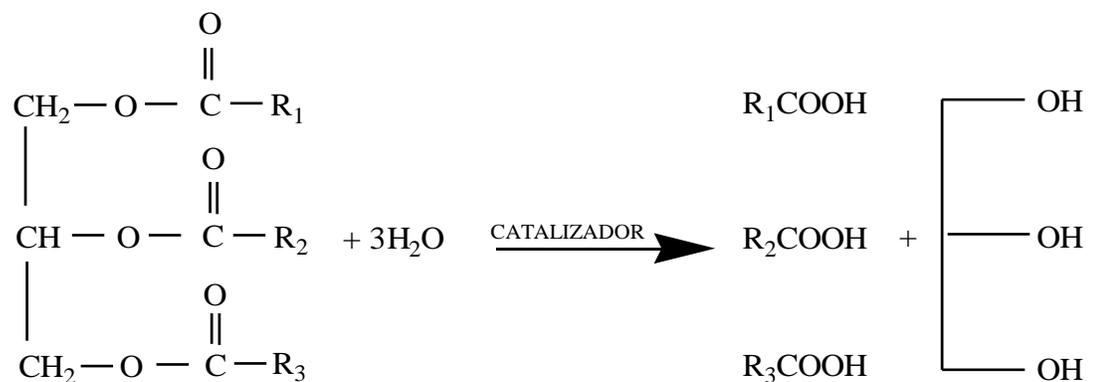
Los aceites vegetales están constituidos en un 90% de triésteres de glicerol, más comúnmente llamados triglicéridos. Los otros compuestos presentes en pequeña cantidad, son generalmente:

- Ácidos grasos libres no ligados al triglicérido
- Fosfolípidos
- Agua
- Antioxidantes naturales como los tocoferoles (esteroles)

Entre los compuestos secundarios presentes en el triglicérido, algunos de ellos se deben eliminar, puesto que a veces son tóxicos o pueden afectar la presentación y conservación del producto final.

Generalmente, antes de la utilización industrial de los aceites vegetales se necesita un refinamiento previo, con el fin de eliminar algunos constituyentes presentes en pequeñas cantidades. Esta operación de la materia grasa debe garantizar al consumidor un producto de aspecto llamativo, de gusto neutro, resistente a la oxidación, adaptado al empleo deseado y sin sustancias nocivas o tóxicas.

Los constituyentes menores y los contaminantes que se eliminan al cabo de la refinación, son los ácidos grasos libres, responsables de la oxidación y de la acidez, el agua, con el fin de retardar las reacciones de hidrólisis enzimática, al igual que los glicéridos parciales y los fosfolípidos debido a sus propiedades emulsificantes. El triglicérido es el sustrato base en lipoquímica; su hidrólisis genera ácidos grasos y glicerol, como se ilustra en la ecuación 1.



**Ec. 1.** Hidrólisis del aceite, donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> son grupos alquilo.

Los glicéridos más comunes son los triglicéridos o los triacilgliceroles, en los cuales los tres grupos OH del glicerol se han esterificado con ácidos grasos.

La tabla 1 muestra los puntos de fusión de algunos ácidos grasos y se observa que aumentan gradualmente con sus pesos moleculares. Sin embargo la presencia de un doble enlace cis en el ácido graso baja el punto de fusión. <sup>(8)</sup>

**Tabla 1** Punto de fusión de algunos ácidos grasos en función del número de carbonos

Nombre	No de carbono	Estructura	Pto. fusión °C
Acido Láurico	C12:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	44
Acido Mirístico	C14:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH	59
Acido Palmítico	C16:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	64
Acido Esteárico	C18:0	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	70
Acido oleico	C18:1	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	4
Acido linoléico	C18:2	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	-5

Los ácidos grasos están constituidos de cadenas alifáticas de 8 a 22 carbonos presentando hasta 3 insaturaciones. La longitud de la cadena de hidrocarburos, así como el grado de insaturación dependen fuertemente de la naturaleza de la planta (ver Tabla 2).

**Tabla 2.** Composición de los ácidos grasos de los principales aceites vegetales.

ACIDOS	No de carbonos	COLZA	GIRASOL	SOYA	PALMA	PALMISTE
Laúrico	C12:0	-	-	-	Trazas	44-51
Mirístico	C14:0	-	-	Trazas	Trazas	15-17
Palmítico	C16:0	4-5	5-7	8-13	43-46	7-10
Esteárico	C18:0	1-2	4-6	2-5	4-5	2-3
Oléico	C18:1	58-62	15-25	37-41	12-18	-
Linoléico	C18:2	20-22	62-70	50-60	9-12	1-4
Linolénico	C18:3	7-9	Trazas	6-9	Trazas	Trazas

#### 1.4.1.1 ACEITE DE PALMA Y PALMISTE

El aceite de palma es extraído del fruto de la palma *Elaeis guineensis*, originaria de la costa de Guinea en el oeste de Africa, el cual ha sido utilizado con fines comestibles desde hace aproximadamente 5.000 años. <sup>(9)</sup>

El 90% de las exportaciones son realizadas por dos países Malasia e Indonesia, el primero con 60%, e Indonesia con 30%, a partir de 1997 se produce un incremento en las exportaciones del aceite de palma con un promedio de crecimiento del 13% anual, en donde a nivel mundial los cinco países que presentan mayor producción del aceite son Malasia, Indonesia, Nigeria, Colombia y Tailandia .<sup>(10)</sup>

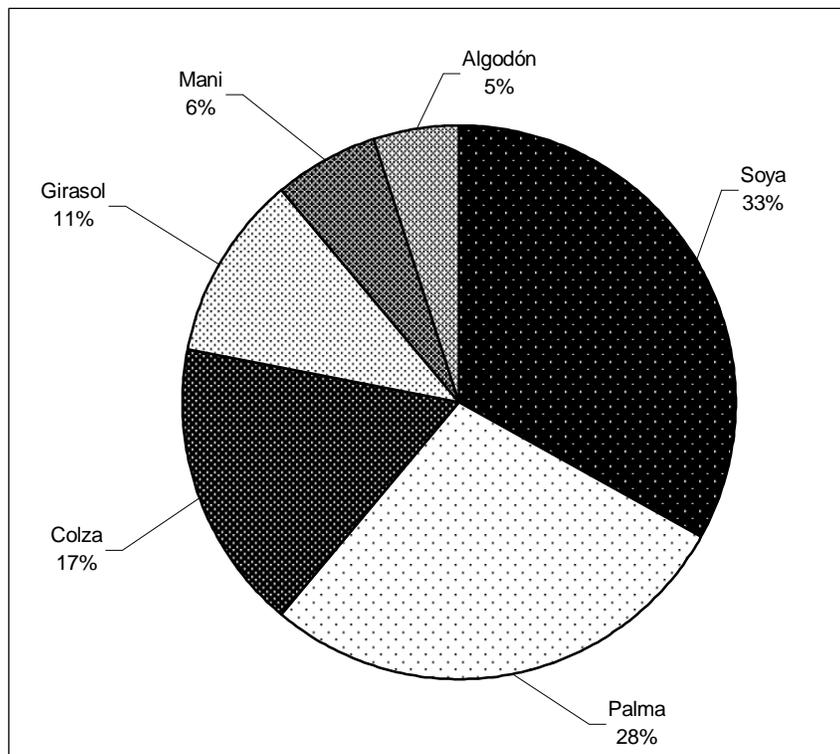
En Colombia la producción de aceites vegetales proviene mayoritariamente de la palma africana representando el 81% de la producción total, seguido por el aceite de algodón 4% y el aceite de soja 2%.

### **Consumo mundial**

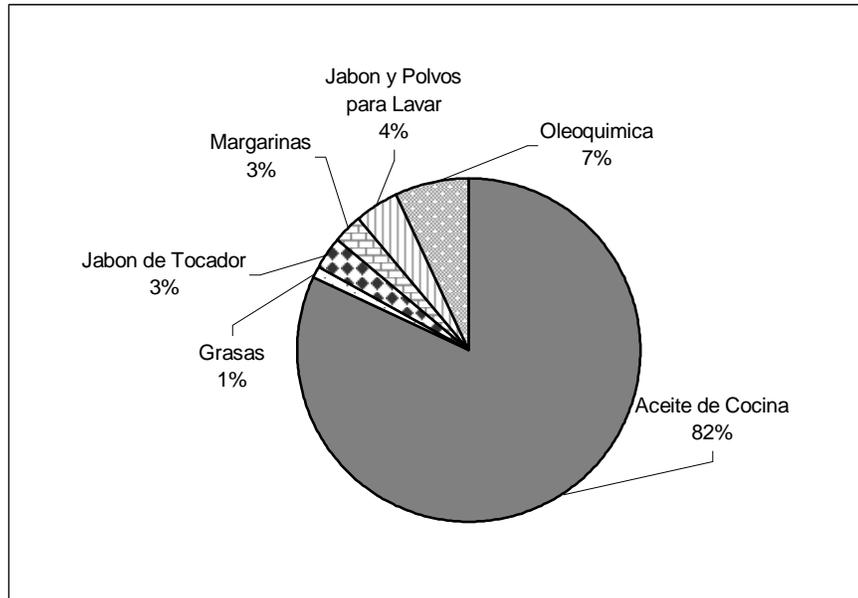
El consumo mundial de aceite de palma entre 1970 y 1999 pasó de 1.9 a 21 millones de toneladas, en donde el consumo per cápita de aceites ha mostrado una tendencia creciente en las últimas tres décadas; a comienzos de la década de los setenta y la actualidad, el consumo por persona aumentó de 7.3 a 14.8 Kilogramo año.

Se estima que dentro de diez años el consumo mundial de aceites y grasas será aproximadamente de 175 millones de toneladas, y el de aceite de palma aumentara a más de 40 millones de toneladas. <sup>(11)</sup>

En la figura 1 se observa el consumo mundial de aceites vegetales, en donde el aceite de palma ocupa el segundo lugar después del de soja que fue el más consumido durante el periodo del año 2000-2001., y en la figura 2 los usos que presenta el aceite de palma debido a sus características y propiedades



**Figura 1.** Consumo mundial del aceite de palma campaña 2000/2001



Como se observa en la figura 2 el aceite de palma presenta un gran porcentaje de aplicación alimenticia debido a que reúne un conjunto de características, entre ellas, tiene un alto contenido de glicéridos sólidos, los que le confieren una gran consistencia sin necesidad de hidrogenación. Por otro lado, es muy resistente a procesos oxidativos, lo que le otorga una vida muy útil, más amplia pudiendo ser almacenado durante mucho tiempo.

Dentro de las aplicaciones no alimenticias las más destacadas son en la industria de los cosméticos, jabones y productos de limpieza. Además participa en al fabricación de poliuretanos, gomas y velas entre otros.

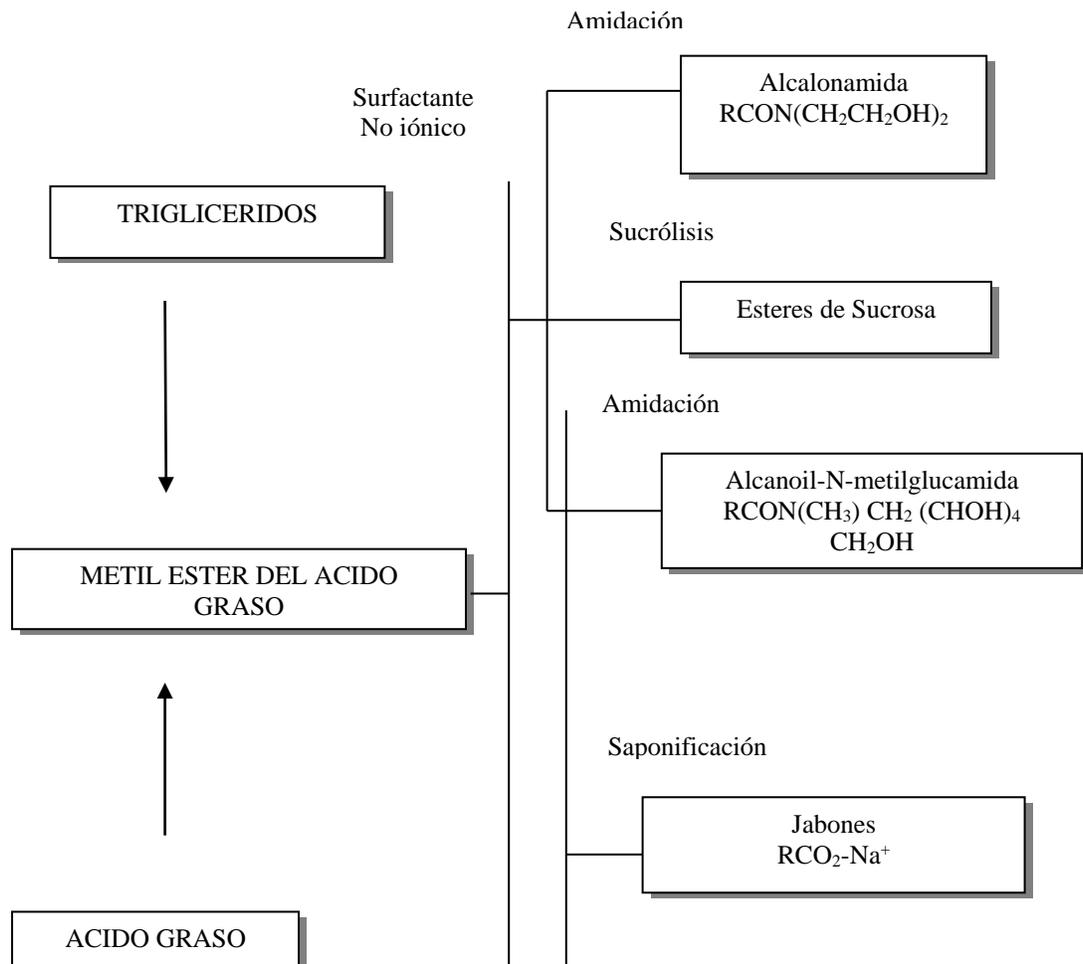
### 1.4.2. OLEOQUÍMICA

Es una rama de la química en donde se transforman los aceites vegetales y grasas animales obteniendo diversos productos como son los ácidos grasos, ésteres metílicos, alcoholes grasos, aminas grasas y glicerol <sup>(12)</sup> ofreciendo una variedad de posibilidades para la obtención de productos de material renovable mediante reacciones como la hidrólisis, hidrogenación, oxidación, alquilación, etc.

Uno de los objetivos de la oleoquímica es obtener productos biodegradables y en el caso de la industria de detergentes reemplazar los alquilatos derivados del petróleo por los obtenidos de los aceites vegetales, como también el diesel que se obtiene de la petroquímica entre otros. <sup>(13)</sup>

Algunos de los productos oleoquímicos y la vía de fabricación aparece en la figura 3. Dentro de los productos obtenidos por medio de la oleoquímica están los metil y étil ésteres los cuales pueden ser empleados como intermediarios para producir entre otros, los alcoholes grasos utilizados en la preparación de detergentes aniónicos, emulsificantes, plastificantes y como retardantes en la evaporación del agua, también son aplicados en la industria alimenticia en proceso de alimentos integrados para el consumo humano o animal; además son utilizados como

producto de partida para la fabricación de aminas utilizadas en cosmética, otra aplicación directa de los ésteres metílicos y etílicos es como lubricantes y sustitutos de la gasolina (biodiesel), este combustible presenta grandes ventajas frente al gas-oil obtenido por petroquímica, en donde una de las características más importantes del biocombustible es que no es peligroso para el medio ambiente y es biodegradable. <sup>(14)</sup>



**Figura 3.** Lipoquímica: esquema general de la producción

#### 1.4.2.1 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN

La reacción de transesterificación también llamada alcoholisis, es un proceso conocido desde hace mucho tiempo en el ambiente químico. Consiste en la obtención de ésteres por acción de un alcohol sobre un éster.

Esta reacción de intercambio es un proceso reversible lo que sugiere trabajar con exceso de alcohol (ROH) o extraer en continuo uno de los productos de la reacción Ec. 2 para realizar el desplazamiento hacia la derecha en la reacción.

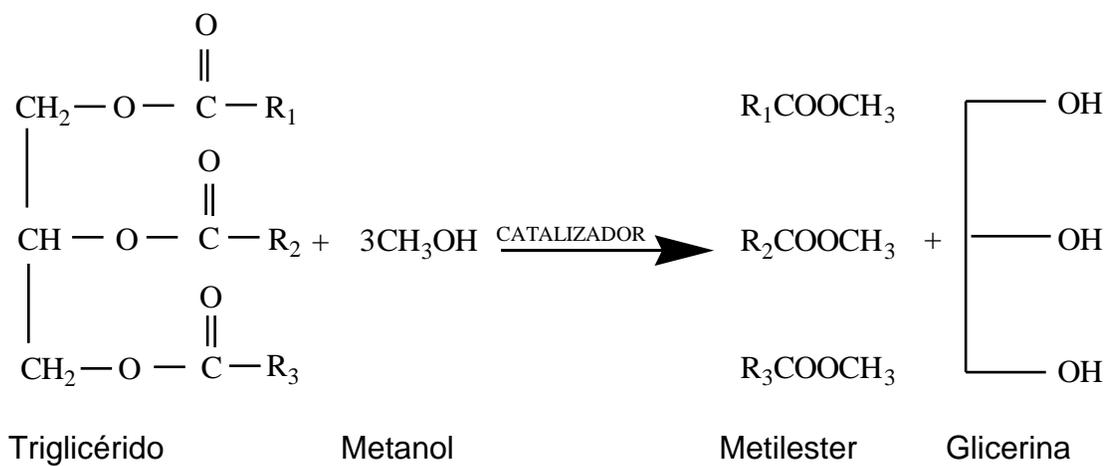


**Ec. 2.** Reacción general de transesterificación, donde R' y R'' son cadenas hidrocarbonadas.

---

En el caso de los aceites vegetales, un triglicérido reacciona con un alcohol y la presencia de un catalizador (ácido fuerte ó base fuerte), produciendo una mezcla

de ésteres alquílicos y glicerol. La transformación progresiva del triglicérido pasa por la formación de di y monoglicéridos (glicéridos parciales) como se ilustra en la Ec 3.



**Ec. 3** Reacción de la transesterificación, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, y R<sub>3</sub> grupos alquilo del aceite.

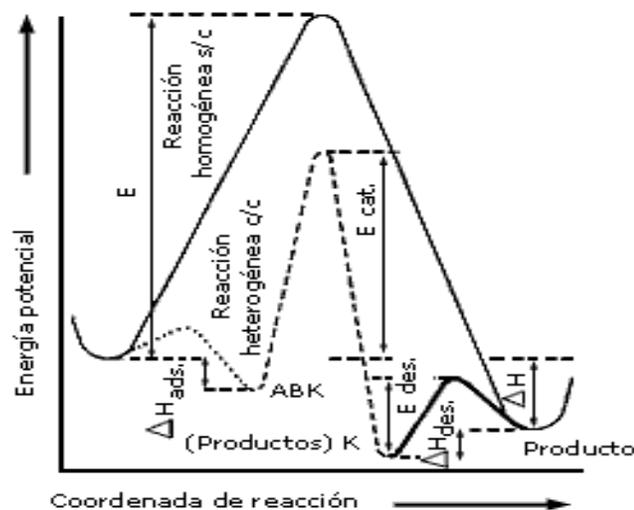
La transesterificación depende del tipo de catalizador (alcalino ó ácido), la relación molar alcohol/aceite vegetal, temperatura, pureza de los reactivos, y contenido de ácidos grasos. <sup>(15)</sup>

Por otro lado los catalizadores comúnmente utilizados en la industria son de tipo homogéneo. Generalmente bases minerales (sodio, potasio) u orgánicos (metilato de sodio).

### 1.4.3 SISTEMA CATALITICO

El término catalizador se define como una sustancia que sin modificarse, incrementa la velocidad con la que una transformación química se aproxima al equilibrio, o de otra manera se define como una sustancia que químicamente altera un mecanismo de reacción así como la velocidad total de la misma, regenerándose en el último paso de la reacción.

Una reacción puede llevarse a cabo en una o varias etapas. En general existirá una etapa más lenta que las otras y será ésta la que determine la velocidad global de la transformación. Catalizar una reacción implica reemplazar un paso por varias etapas más rápidas que se llevan a cabo solo en presencia del catalizador. Esto significa que la intervención del catalizador abre un camino nuevo a la reacción, compuesto de reacciones elementales con energía de activación menor. Para explicar mejor lo anterior se muestra en la figura 2 la descripción de la reacción sin catalizador entre una molécula gaseosa de A y B.



**Figura 4.** Curva de la energía potencial para un proceso catalítico heterogéneo.

En la figura 4 se tiene la reacción sin catalizador entre una molécula gaseosa de A y una de B, la cual se lleva a cabo consumiendo una alta energía; al introducir el catalizador (**K**), **A** y **B** interaccionan con él. Si el catalizador es heterogéneo (sólido), se dice que **A** y **B** se adsorben en la superficie, formando un complejo superficial **ABK** inestable. Este complejo superficial reaccionará al suministrarle energía de manera que formará los productos que aún quedan fijos sobre la superficie. Para sacar los productos absorbidos, es necesario otra pequeña energía que nos conduce al estado final productos +**K**. El aumento de velocidad en presencia del catalizador es aprovechado para obtener la misma velocidad, o ligeramente superior, pero a temperaturas mucho más bajas que las utilizadas en el caso de la reacción sin catalizador. Adicionalmente, lo que resulta en ocasiones mucho más valioso, es que por acción del catalizador se obtienen productos que no pueden obtenerse de otra forma.

En Catálisis heterogénea y en particular empleando catalizadores soportados la reacción se realiza en la superficie de contacto logrando la transformación de los reactivos. Como la reacción química se lleva a cabo en dos dimensiones, al menos uno de los reactivos debe ser adsorbido químicamente.

Es de anotar que la catálisis heterogénea está limitada al estudio de reacciones provocadas en las moléculas por el campo de fuerza del sólido y se limita a algunos angstroms. Por otro lado la mayor parte de los catalizadores sólidos son metales, óxidos, sulfuros metálicos o sales (sulfatos silicatos, fosfatos) con alta energía reticular <sup>(6)</sup> en donde los metales más utilizados son los de transición. El soporte catalítico es una sustancia inerte que puede contribuir a la actividad catalítica, participando como agente estabilizador del metal, y también el óxido participa directamente, ya que en el son adsorbidas las especies químicas y reaccionan. Se puede mencionar la participación del óxido de cinc en la reacción de transesterificación, en donde presenta funciones de agente catalítico. <sup>(16)</sup>

Para que el fenómeno catalítico ocurra, se necesita una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos - productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie.

Como la reacción química se lleva a cabo en dos dimensiones, al menos uno de los reactivos deber ser adsorbido químicamente. Esto significa que la interacción entre el catalizador y el sistema reaccionante se observa en la superficie del catalizador y no involucra el interior del sólido, llevándose a cabo en la superficie cinco pasos catalíticos como son:

- 1) Difusión de reactivos a la superficie del catalizador
- 2) Adsorción de los reactivos

- 3) Reacción en superficie
- 4) Desorción de los productos
- 5) Difusión de productos hacia la fase fluida

Una recopilación muy simple de catalizadores sólidos y de las reacciones que éstos llevan a cabo condujo a *Roginskii* a proponer una relación entre propiedades electrónicas y catalíticas. <sup>(17)</sup>

**TABLA 3.** Catalizadores utilizados para diferentes reacciones

TIPOS DE SÓLIDOS	REACCIONES	CATALIZADORES
Conductores	Hidrogenación, deshidrogenación, hidrólisis(oxidación)	Fe, Ni, Pd, Ag, Rh, Ru
Semiconductores (óxidos y sulfuros)	Oxidación, deshidrogenación, desulfonación (hidrogenación)	NiO, ZnO, MnO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MoO <sub>3</sub> WS <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub>
Aislantes (óxidos)	Deshidratación	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , MgO
Ácidos	Isomerización, polimerización, craqueo, alquilación	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , zeolitas

La tabla 3 muestra que los metales de transición **Fe, Ni, Pt, Pd**, etc. son buenos catalizadores en reacciones que incluyen hidrógeno e hidrocarburos (hidrogenación, deshidrogenación, hidrogenólisis). Esto se debe a que esas

moléculas interaccionan fácilmente con la superficie de esos metales. Por otro lado, Los óxidos (**NiO**, **ZnO**) son muy buenos catalizadores de oxidación de hidrocarburos debido a que fácilmente interaccionan con el oxígeno del medio y los hidrocarburos en su superficie.

Existe una clase especial de óxidos como la alúmina (**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**), la sílice (**SiO<sub>2</sub>**) y la magnesia (**MgO**), los cuales no interaccionan mucho con el oxígeno y son, por lo tanto, malos catalizadores de oxidación. Sin embargo, estos óxidos interaccionan fácilmente con el agua y son muy buenos catalizadores de deshidratación.

#### 1.4.3.1 Transesterificación por catálisis homogénea

Los ácidos más utilizados para este tipo de reacción son ácidos tales como el ácido para - toluensulfónico (APTS) y los ácidos minerales (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) <sup>(18,19)</sup>

Entre los catalizadores básicos más utilizados para las reacciones de transesterificación están el NaOH, KOH y NaOCH<sub>3</sub> y los rendimientos son del orden de 95% a 99% después de una hora de reacción <sup>(18,20)</sup>

*J.C. Reis* ha estudiado la metanólisis alcalina del aceite de palma y obtuvo los mejores resultados utilizando KOH entre 1.2 a 1.4% en relación al aceite y con el CH<sub>3</sub>COOH de 1.82%. <sup>(21)</sup>

*Avciata* ha realizado un estudio cinético de la reacción de transesterificación del aceite de girasol con el etanol en presencia de etanoato de potasio. Este catalizador permitió obtener una conversión casi total del aceite en éster etílico, el rendimiento en ésteres es de 96% del 75% de la transformación total de ésteres, a 75°C después de 50 minutos de reacción. <sup>(22)</sup>

#### 1.4.3.2 Transesterificación por catálisis Sólida

El principal inconveniente de los catalizadores homogéneos es que ellos deben ser inmediatamente neutralizados y retirados de los productos de reacción, siendo estas etapas muy costosas. Con el fin de limitar estos inconvenientes, estudios recientes han propuesto una vía catalítica alternativa de tipo heterogéneo.

*G.R. Peterson* y colaboradores han estudiado la actividad de varios catalizadores heterogéneos entre ellos  $K_2CO_3.MgO$ ,  $K_2CO_3.Al_2O_3$ ,  $ZnO.MgO$ ,  $CH_3ONa.SiO_2$  y encontraron que solo el catalizador  $CaO$  soportado sobre  $MgO$  dió resultados significativos <sup>(23)</sup>, para la metanólisis del aceite vegetal.

Estos sólidos son activos a baja temperatura (40 – 80°C) y dan excelentes rendimientos en ésteres metílicos (> 95%). Sin embargo, en el curso de la

transformación, la actividad del carbonato está basada en una solubilización progresiva en el medio de reacción. En consecuencia, la eliminación final del catalizador impone una neutralización utilizando ácido orto-fosfórico. En la etanólisis del aceite vegetal, la solubilización del carbonato se hace sobre la glicerina y esta combinación conduce a una mezcla difícil de recuperar. <sup>(8)</sup>

La sociedad Engelhard reivindica el empleo de mezclas alcalinas óxido de calcio, bario y de magnesio. <sup>(24)</sup> La transformación se hace generalmente bajo la presión autógena de alcohol y a temperaturas superiores a 200°C. Por otro lado, las empresas Oleofina y Engelhard desarrollaron catalizadores preparados por intercambio catiónico constituidos por silicatos de titanio <sup>(25)</sup>, que trabajan a temperaturas del orden de 240°C en la obtención de ésteres metílicos de ácidos grasos de palma y de colza.

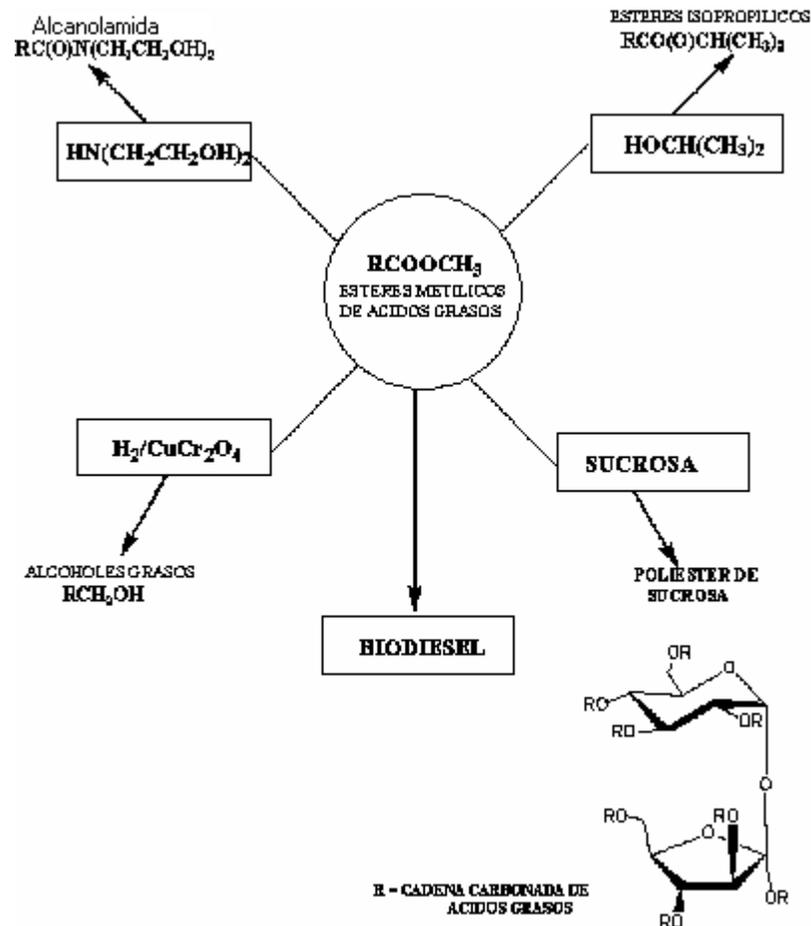
En la literatura se encuentra igualmente un sistema catalítico compuesto por una resina sulfónica a base de estaño desarrollado por la sociedad *Rohm & Hass*. <sup>(26)</sup> Este sólido es utilizado en la transesterificación de los ésteres de cadena corta (isobutirato de metilo). La temperatura límite de reacción es de 150°C. Esto ocasiona que este sólido sea poco adecuado para la transesterificación de aceites vegetales, los cuales necesitan temperaturas de trabajo más elevadas.

Finalmente, *G.R. Peterson et al.* han estudiado la actividad de diferentes sólidos (resinas, carbonatos, óxidos, metales, etc.) en la transesterificación del aceite de

colza.<sup>(27)</sup> Ellos encuentran, que el sólido que ofrece el mejor compromiso entre la actividad, la selectividad y la estabilidad, resulta de la combinación del MgO y del CaO.

#### 1.4.4. APLICACIONES DE LOS ÉSTERES METÁLICOS

##### 1.4.4.1 Ésteres alquílicos de ácidos grasos



**Figura 5.** Esquema de las aplicaciones de los ésteres metílicos

En la figura 5 se muestra que los metil ésteres de ácidos grasos pueden ser transformados en diferentes productos con diversa aplicación entre los que se pueden mencionar:

#### 1.4.4.1.1 Alcanolamidas

Son obtenidas a nivel industrial a partir de ésteres metílicos, y presentan una aplicación directa como surfactantes no iónicos, emulsificantes y agentes plastificantes. <sup>(16)</sup>

#### 1.4.4.1.2 Alcoholes grasos

La diferencia entre los alcoholes grasos obtenidos de la petroquímica y los de origen vegetal son las insaturaciones, mientras los alcoholes obtenidos de la petroquímica son saturados, los segundos pueden presentar insaturaciones, dependiendo del aceite del cual provengan.

Generalmente los alcoholes primarios alifáticos son de cadena hidrocarbonada entre 6 y 22 carbonos, de los cuales se encuentran tres tipos de alcoholes utilizados como materia prima de los surfactantes. El primero es el alcohol derivado del éster metílico del ácido graso; el segundo es el alcohol ZIEGLER, derivado del etileno, y el tercero es el oxo-alcohol derivado de la  $\alpha$ -olefina. <sup>(28)</sup>

Cerca del 70 % de los alcoholes grasos son empleados como materia prima de los tensoactivos. De ellos la composición C<sub>12</sub> – C<sub>14</sub> en la cadena alcohólica es la más deseable, así el aceite de coco y el de palmiste son las mejores fuentes en

oleoalcoholes. Otras aplicaciones son en el campo de aditivos farmacéuticos, en la industria cosmética, y también como lubricantes y agentes plastificantes.

#### 1.4.4.1.3 Esteres de sucrosa

Los ácidos grasos de carbohidratos pueden ser obtenidos por esterificación de ácidos grasos, o por transesterificación de sus correspondientes alquil ésteres con carbohidratos (u otros polioles). Sus propiedades fisico-químicas dependen del número y tipo de ácido graso esterificado, lo cual permite su aplicación como surfactante biodegradable no iónico, o como sustituto de aceites vegetales. La mezcla de hexa, hepta y octa ésteres de sucrosa conocidos como "oleastra" se ha estudiado desde hace 20 años. Sus propiedades físicas son similares a los triglicéridos de ácidos grasos esterificados y presenta resistencia a la lipasa pancreática permitiendo su aplicación como aceite comestible en dietas no caloríficas.

Típicamente el azúcar poliéster (SPE) u oleastra es preparado por medio de catálisis básica de la transesterificación de carbohidratos con metil ésteres de ácidos grasos, usando metóxido de sodio como catalizador. Sin embargo, algunos de estos métodos requieren altas temperaturas (superiores a 100°C) y se dificulta la purificación del producto final.

#### 1.4.4.1.4 Biodiesel

La utilización de combustibles vegetales, en motores Diesel, es casi tan antigua como el mismo motor. El inventor del motor Diesel, *Rudolf Diesel*, utilizó en 1900 aceite de maní como combustible, en una demostración de la adaptabilidad del motor. Entre los años 1930 -1940 se hicieron numerosos trabajos experimentales sobre la utilización de combustibles vegetales. La crisis del petróleo al final de la década de los setenta y comienzos de los ochenta, acompañada de la incertidumbre sobre la utilización de los recursos no renovables, especialmente los derivados del petróleo, motivó la idea del uso de los biocombustibles.

Varios aceites han sido probados para Biodiesel. Generalmente los aceites empleados, han sido aquellos que abundan en el país donde se origina la investigación. En Estados Unidos, el aceite de soja es el que ocupa un primer lugar, en Europa es el de colza, mientras que en países de clima tropical, se está investigando el aceite de coco, y/o el de palma.<sup>(29)</sup>

Entre las ventajas que presenta el Biodiesel frente al Gas-oil se encuentran:

- ◆ Monóxido de carbono (CO): la emisión durante la combustión del Biodiesel en motores Diesel es del orden del 50% inferior (comparada con aquella que produce el mismo motor con combustible Diesel). Es conocida la toxicidad del monóxido de carbono sobre todo en las ciudades.
  
- ◆ Dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>): no se produce emisión de dióxido de azufre por cuanto el Biodiesel no contiene azufre. El dióxido de azufre, es nocivo para la salud humana así como para la vegetación.
  
- ◆ Productos orgánicos aromáticos: el biodiesel no contiene productos aromáticos (Benceno y derivados) siendo conocida la elevada toxicidad de los mismos para la salud.
  
- ◆ Balance de dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>): el dióxido de Carbono emitido durante la combustión del Biodiesel es totalmente reabsorbido por los vegetales, por lo tanto el Biodiesel puede ser considerado un combustible renovable.
  
- ◆ Es seguro de manipular y transportar. Es biodegradable, tiene punto de inflamación de aproximación 150°C, mientras que el petrodiesel alcanzar los 50°C .<sup>(30)</sup>

El sector del transporte depende en un 98% de los derivados del petróleo, un recurso que se agotará con el tiempo. Además, se calcula que en el año 2005, el parque móvil habrá crecido un 25%, por lo que Estados Unidos pretende en el citado año el consumo de biocarburantes suponga el 5% del consumo total de combustible. De hecho, esto ya es una realidad en algunos países. Francia es un productor de Biocombustible (allí, se conoce como diéster) basado en el aceite de colza, mezclado con petrodiesel. En relación a esto, la firma Peugeot, ha presentado un automóvil que funcionará con diéster de colza puro, se trata del modelo 206 HDI COLZA.

Por otra parte, en Alemania, las severas leyes de protección ambiental, exigen que las máquinas agrícolas usen sólo combustibles y lubricantes biodegradables. Además en varias ciudades Alemanas el transporte público emplea biomezclas.

## 2. SECCION EXPERIMENTAL

### 2.1 PREPARACION DE CATALIZADORES

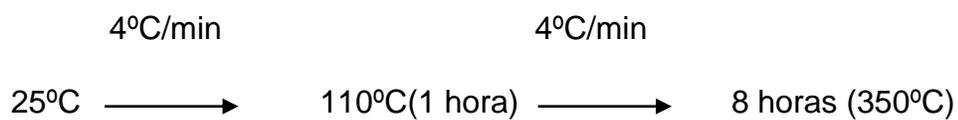
En la obtención de los sistemas catalíticos se utilizaron los siguientes reactivos:

$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (CARLO ERBA) con 99% de pureza.  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (CARLO ERBA) con 99% de pureza.

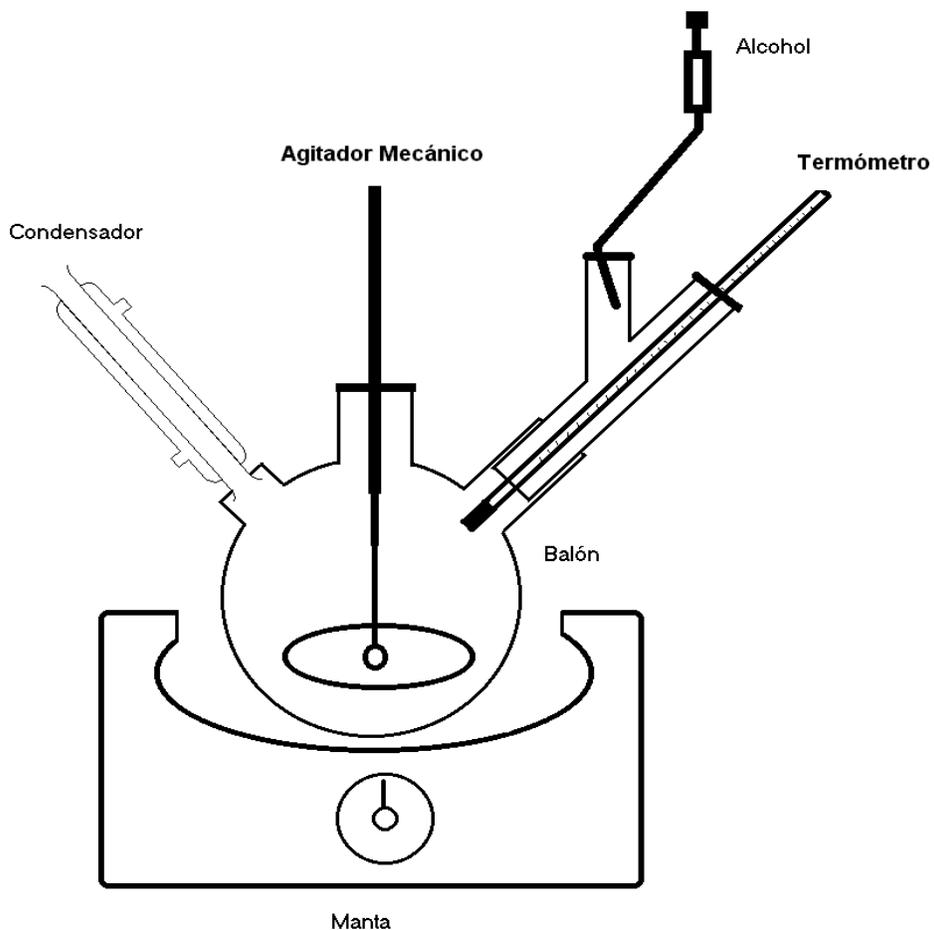
Los óxidos de ZnO y de  $\text{TiO}_2$  fueron utilizados como soportes para la síntesis de catalizadores a base de estaño y níquel, por medio del método de impregnación.

Para la obtención de 10 g de catalizador se preparó 23 ml de la solución del metal deseado con una concentración 0.1M, la cual se adicionó lentamente y se colocó en contacto con 9.8 g del soporte a una temperatura de 60°C, con agitación magnética constante. La temperatura se mantuvo hasta que se obtuvo una pasta. El producto así obtenido se secó en una estufa por espacio de 12 horas a

temperatura de 110°C y luego se calcinó en un RACK SICOTEMP MOD a 350°C por 8 horas, manteniendo un flujo de aire de 10L/h, con la siguiente rampa de temperatura.



## 2.2 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN



**Figura 6.** Equipo utilizado en las reacciones de transesterificación del aceite de palma.

En la reacción de transesterificación se emplean los siguientes reactivos: aceite de palma el cual presenta la siguiente composición en ácidos grasos:

Mirístico (C14:0) 1%, Palmítico (C16:0) 43-46%, Estearico (C18:0) 4-5%, Oléico (C18:1) 37-41%, Linoléico (C18:2) 9-12% y Linolenico (C18:3) trazas.

Los alcoholes utilizados son el etanol, butanol y octanol.

La reacción se llevó a cabo en un balón de tres bocas (figura 6) se adicionó 50 g de aceite y 1.5g de catalizador, y se calentó hasta conseguir la temperatura deseada (110°, 160° y 220°C). Enseguida se hizo una adición lenta del alcohol (relación aceite:alcohol 1:6 para el etanol y butanol, y 1:3 para el octanol). Al finalizar la adición el sistema fue calentado por 12 horas, durante la cual se tomaron muestras cada 2 horas y se analizó por cromatografía de gases y algunas muestras por HPLC, para corroborar los resultados obtenidos por cromatografía de gases Después de la reacción el catalizador fue recuperado y lavado con acetona.

## **2.3 ANÁLISIS DE MUESTRAS**

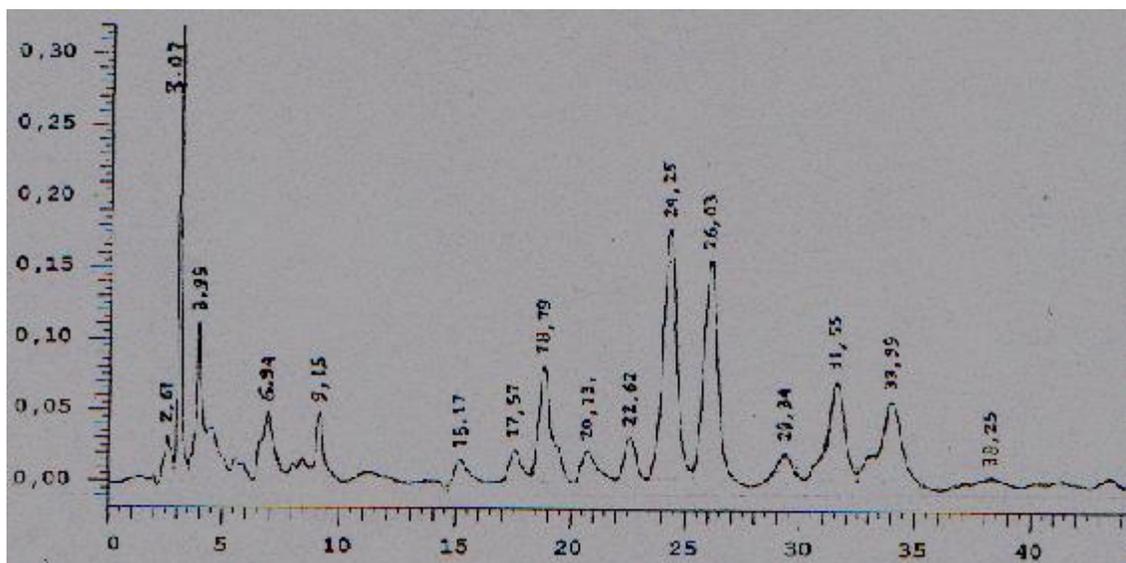
### **2.3.1 ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO**

Para el análisis de los triglicéridos el método más utilizado es mediante la utilización de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Algunas muestras fueron analizadas en el laboratorio de CENIPALMA (centro de investigación en palma africana) con sede en la ciudad de Bogotá D.C. Las condiciones de trabajo fueron las siguientes:

#### **CONDICIONES DEL HPLC**

- ❖ Columna: Chromolith RP 18c
- ❖ Fase móvil: 55% acetonitrilo  
40% isopropanol  
5% Hexano
- ❖ Flujo: 0.8 mL/min.
- ❖ Detector: UV-Visible  $\lambda = 205$  nm
- ❖ Volumen inyección: 20  $\mu$ L.

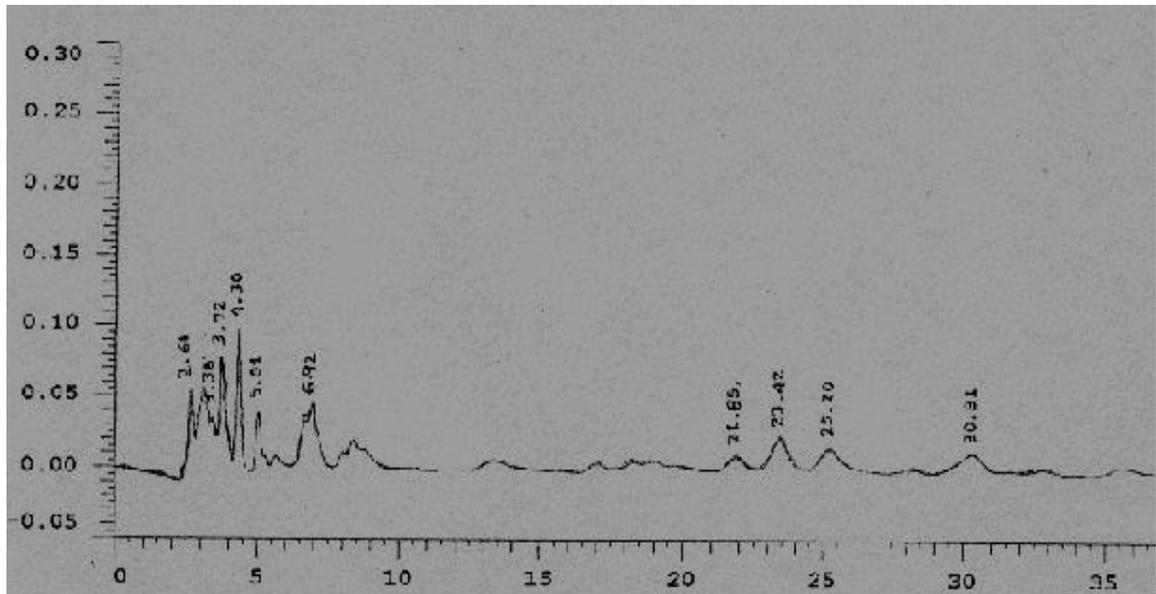
Como primera medida se analizó el aceite de palma con el objetivo de conocer las bandas correspondientes a los triglicéridos del aceite, y de esta manera tener una referencia de la composición. En la figura 7 se logra apreciar las bandas características.



**Figura 7.** Aceite de palma HPLC.

Los resultados obtenidos mediante esta técnica permitieron identificar además de los triglicéridos, sus glicéridos parciales (monoglicéridos y diglicéridos), por los cuales pasa la reacción antes de llegar a la completa transformación en ésteres como se observa en la figura 8.

En donde se observa la presencia de aceite, es decir los triglicéridos presentes en la muestra de etanol a 160°C después de cuatro horas de reacción utilizando el catalizador Sn(2%)/ZnO. Las bandas que se encuentran entre el rango de 20 -30 min. Corresponden a los triglicéridos del aceite, y las del rango de 0 -10 min. Son los glicéridos parciales y ésteres etílicos.



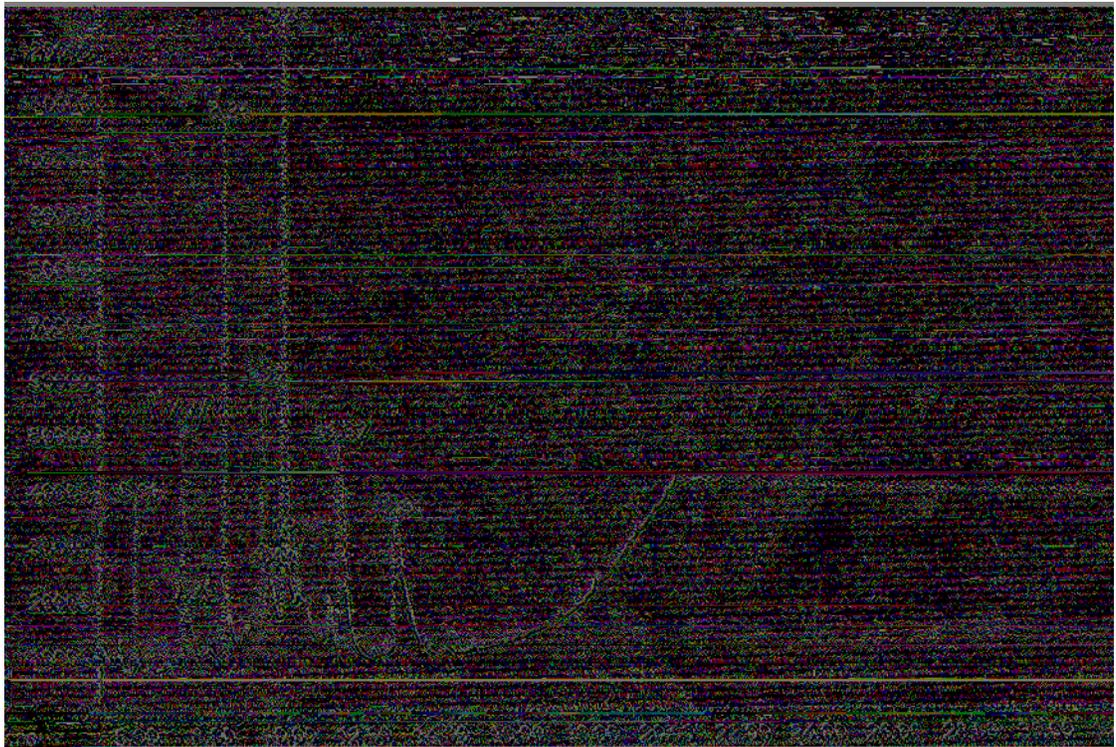
**Figura 8.** Reacción etanol 160°C catalizador Sn(2%)/ZnO por HPLC.

Debido a los costos que presenta la utilización de HPLC para el análisis de este tipo de muestras, se resolvió emplear la técnica de cromatografía de gases empleando un equipo HP101 con un detector de llama FID perteneciente a la unidad de análisis industriales de la Universidad del Cauca. Las condiciones del equipo fueron las siguientes:

- ❖ Columna: HP 5 5% phenyl methyl siloxane, capillary  
30.0µm x 250µm x 0.25µm
- ❖ Inyector : Split 300°C

- ❖ Detector: FID 300°C
- ❖ Rampa de Temperatura 50°C ( 1 min) 230°C (2 min) 300°C ( 20 min)
- ⊕ Gas portador: Helio
- ❖ Presión del gas: 12.1 Psi
- ❖ Flujo: 1.0 mL/min.

Las muestras se derivatizaron mediante el método de sililización, para el análisis de cromatografía de gases, que consiste en mezclar una gota de muestra pesada con 250 µl de piridina, 250 µl de TMCS (trimetilclorosilano) y 250 µl de HDMS (hexametildisilazano), agitar la mezcla resultante durante 20 segundos, se dejar reposar hasta observar dos fases; finalmente inyectar 0.2 µl de la capa superior al cromatógrafo de gases.



**Figura 9.** Reacción etanol a 110°C con el catalizador Sn(2%)/ZnO, derivatizada mediante el método de sililización.

En la figura anterior se observa la banda de 8.26 min correspondiente a la glicerina, 9.27 min al éster etílico C14, 9.83 y 10.14 al éster etílico C16 y 11.32,12.81 al éster etílico C18.

Al utilizar este método se observa que la línea base no logra estabilizarse y

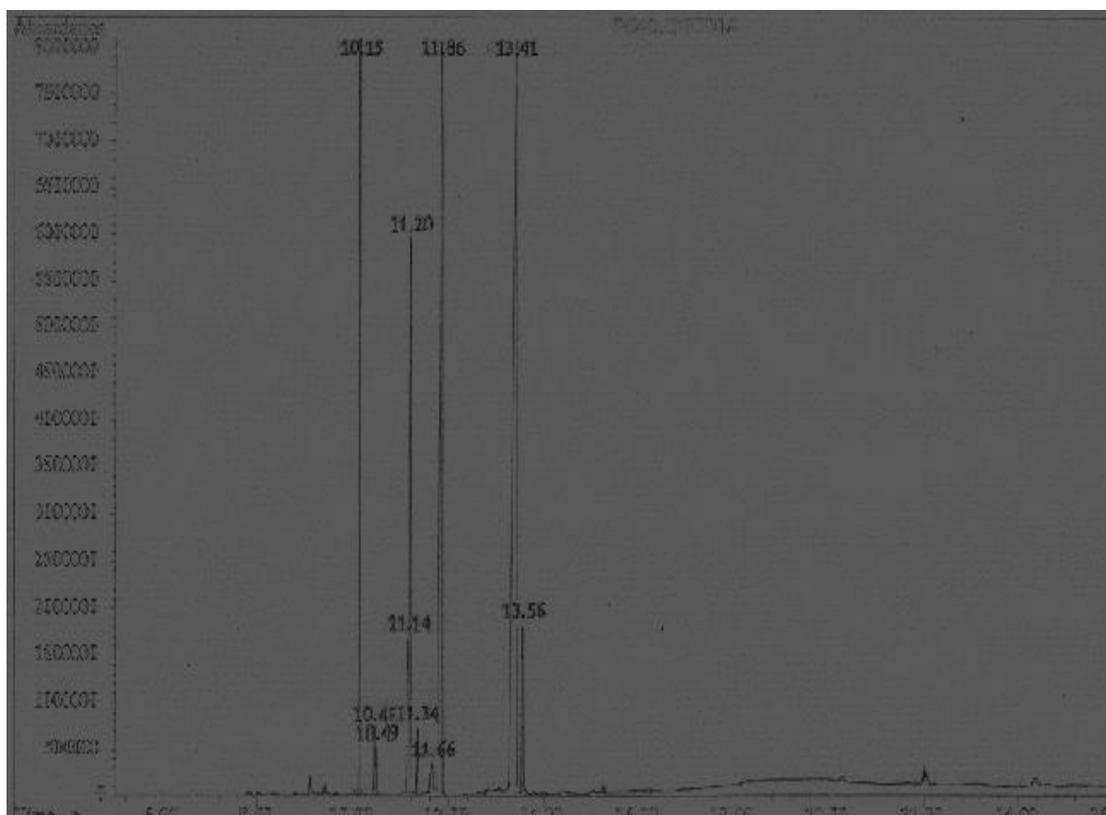
Además se presentaban algunos inconvenientes como son:

- ⊗ Dificultad en la identificación de los triglicéridos, monoglicéridos, diglicéridos y los ésteres.
  
- ⊗ En el liner se depositaba material orgánico que posteriormente se carbonizaba, indicando la presencia de producto, es decir que no toda la muestra inyectada se gasifica para luego ser analizada.

Teniendo en cuenta los inconvenientes antes mencionados con el método de sililización, se decidió utilizar la derivatización con KOH metanólico. Este método es descrito ampliamente en el libro análisis de alimentos de Pearson,<sup>(31)</sup> consiste en transformar los triglicéridos del aceite sin reaccionar en ésteres metílicos. El inconveniente en este método es no lograr conocer la evolución de la reacción,

pues los glicéridos parciales, también son transformados en ésteres metílicos, para la derivatización se pesó una gota de muestra aproximadamente 50 mg y se adicionaron 500µl de KOH metanólico 2M y 500µl de hexano, se agita la solución durante un minuto y se deja reposar hasta observar dos fases, en donde se toman 0.2 µl de la fase superior y es inyectada al cromatógrafo de gases.

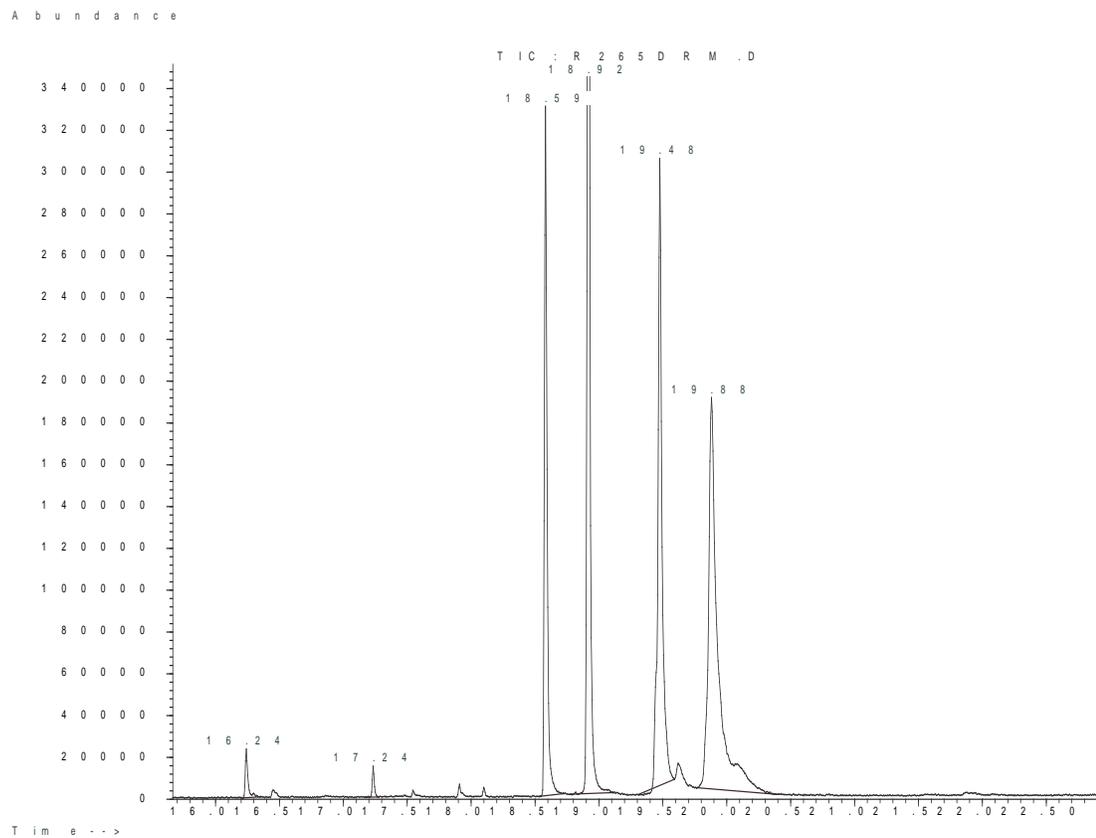
Mediante la utilización de este método se logró la estabilización de la línea base e identificar los ésteres obtenidos mediante la transformación del aceite de palma con los diferentes alcoholes utilizados (etanol, butanol y octanol). Como se observa en la figura 10.



**Figura 10.** Reacción butanol a 110°C y el catalizador Sn(2%)/ZnO derivatizada con KOH metanólico.

Las bandas de 10.15,11.14,11.20,11.34 corresponden al aceite sin reaccionar que fue transformado en éster metílico mediante la técnica de derivatización, la banda de 10.45 corresponde al éster butílico C14, la de 11.86 al éster butílico C16 y las de 13.41,13.56 al éster butílico C18.

Algunas muestras fueron inyectadas al cromatógrafo de gases acoplado al detector de masas, con el fin de verificar la transesterificación del aceite en ésteres y de esta manera corroborar los resultados obtenidos.



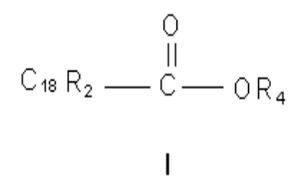
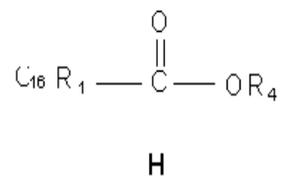
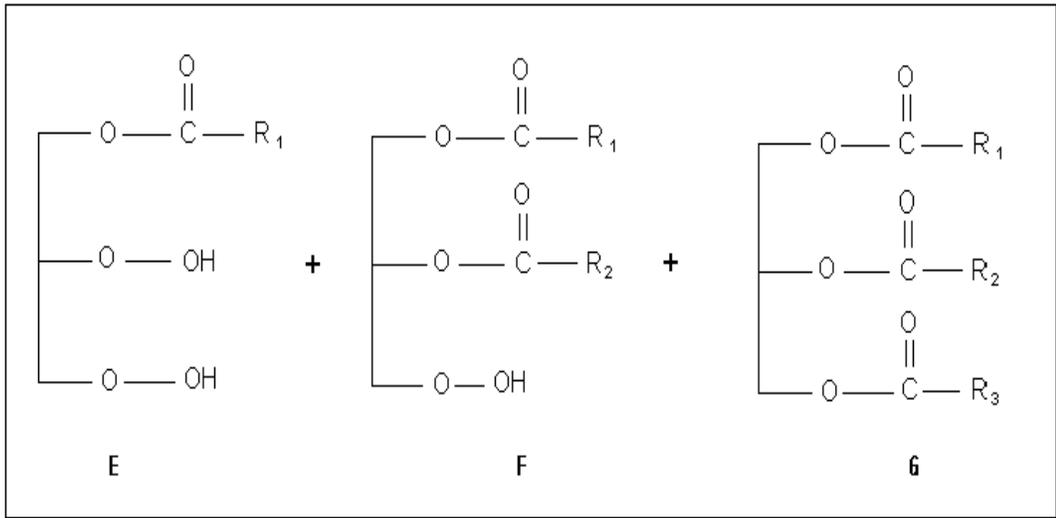
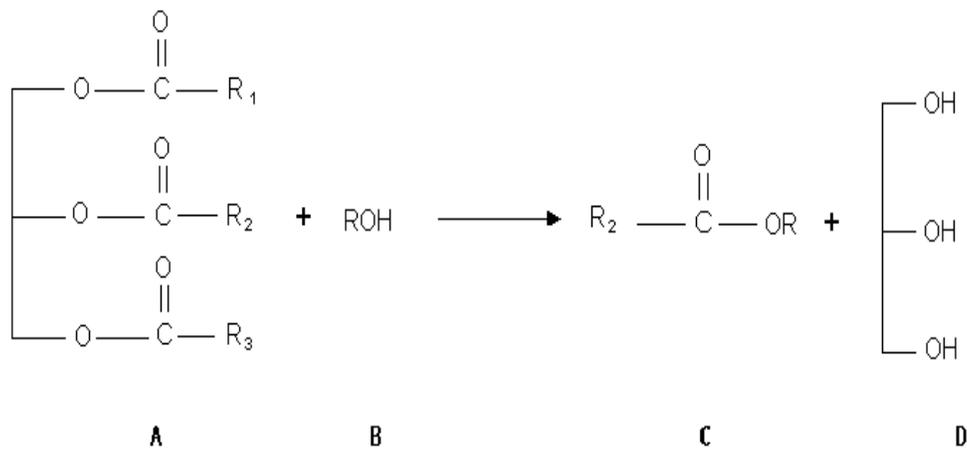
**Figura 11** Reacción con etanol a 110°C con el catalizador Sn(2%)/ZnO, detector masas

La figura 11 es el cromatograma que corresponde a una muestra de etanol a 110°C utilizando el catalizador Sn/ZnO. Se observa el rompimiento de las moléculas y se tiene los pesos moleculares que corresponde el éster etílico C18:1

a un tiempo de 19.88, el éster metílico C18:1 a 19.48 min, éster etílico C16:0 a 18.92, y las bandas de 16.24 y 17.24 a monoglicéridos y diglicéridos respectivamente.

La reacción de transesterificación se lleva a cabo a partir de los triglicéridos del aceite de palma (A) por la acción de un alcohol (B) para obtener ésteres (C) y glicerol (D). Durante el transcurso de la reacción se tienen algunos intermediarios como son los monoglicéridos (E), diglicéridos (F) y aceite (G).

Mediante la técnica de derivatización de las muestras para ser analizadas por cromatografía de gases, se transforman los glicéridos parciales (mono y diglicéridos) y el aceite en ésteres metílicos (H, I), como se observa en la ecuación 4 sin tener presente la glicerina, ya que esta última no se logra identificar.



Partiendo de este hecho se logra calcular el porcentaje de conversión en esteres para el análisis de resultados, teniendo en cuenta la siguiente expresión:

$$\% C = \frac{[ ]_i - [ ]_f}{[ ]_i}$$

En donde se tiene:

$$\% C = \frac{[A] - ([C] + [D])}{[A]}$$

Lo cual equivale a

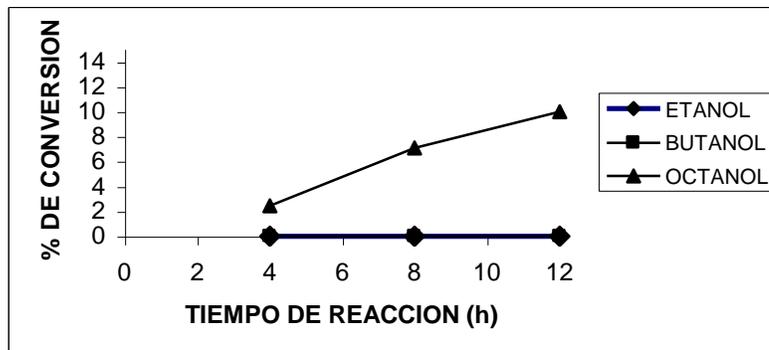
$$\% C = \frac{([H] + [I] + \cancel{[D]} + [C]) - [C]}{([H] + [I] + \cancel{[D]} + [C])} \times 100$$

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

A continuación se reportan los resultados obtenidos en la transformación del aceite de palma en ésteres alquílicos. La transesterificación se realizó con los catalizadores a base de estaño y níquel, con los soportes óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), y óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ). Previamente se efectuó la alcoholisis del aceite de palma sin catalizador para determinar su influencia en la reacción.

#### 3.1. TRANSESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE PALMA SIN CATALIZADOR.

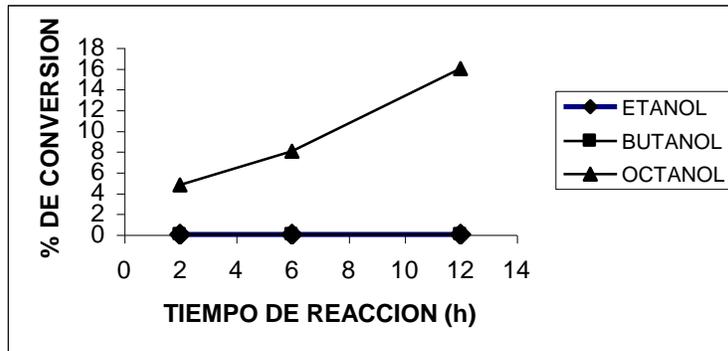
Inicialmente se examinó la influencia de la temperatura en la transformación del aceite, utilizando tres alcoholes como son etanol, butanol y octanol.. Primeramente se evaluó la conversión en ésteres a una temperatura de  $110^\circ\text{C}$  durante las cuatro primeras horas de reacción, posteriormente se aumentó hasta  $160^\circ\text{C}$  dejando la reacción por espacio de ocho horas, obteniéndose los resultados que se muestran a continuación.



**GRAFICA 1.** Transformación del aceite de palma a temperaturas de 110°C y 160°C sin catalizador. Peso aceite 50g. relación aceite:alcohol. 1:6 butanol y etanol, 1:3 octanol

Según la gráfica se puede determinar que la reacción térmica no contribuye de una manera efectiva a la transformación del triéster. Es así como con etanol y butanol se obtienen porcentajes nulos de conversión en ésteres, indicando que no se presentó el ataque eficaz por parte del alcohol hacia el grupo carboxilo de los triglicéridos del aceite; en el caso del octanol se presenta una conversión de 10% al cabo de doce horas de reacción, indicando que en éste caso, la temperatura juega un papel muy pequeño en la transformación del aceite.

Teniendo en cuenta la poca conversión en ésteres a 110°C y 160°C, se realizó el estudio de la transesterificación a una temperatura de 220°C sin la presencia de catalizador, obteniendo los resultados de la gráfica 2.



**GRAFICA 2.** Transesterificación del aceite de palma a 220°C, sin catalizador.

Peso aceite 50g, Relación aceite: alcohol 1:6 etanol y butanol, 1:3 octanol.

De acuerdo a la gráfica, se observa que para el etanol y butanol, la temperatura de 220°C no favorece la reacción, ya que no se logra transformar el aceite en ésteres; en cuanto al octanol se obtiene una conversión del 5% al cabo de dos horas de reacción y aumenta hasta un 16% después de doce horas, es decir, que el aumentar la temperatura 60°C con respecto a la anterior la conversión no es muy significativa.

Lo anterior indica que la cinética de la reacción de transesterificación es lenta y por lo tanto se necesita de un catalizador, el cual proporciona una trayectoria alternativa con menor energía de activación, la cual es la causa principal del aumento de la velocidad de reacción. <sup>(28)</sup>

Por otro lado se muestran los parámetros termodinámicos que caracterizan los compuestos implicados dentro de la reacción de transesterificación, los cuales están calculados por el método de *ANDERSON, BAYER y WATSON* <sup>(32)</sup>. reportados en la tabla 4.

**TABLA 4.** Parámetros termodinámicos de la transesterificación del aceite de palma.

Temperatura	$\Delta H_r$ K.J.mol <sup>-1</sup>	$\Delta G$ K.J mol <sup>-1</sup>	$\Delta S_r$ J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
25°C	9.4	28.9	-65.2
200°C	10.5	39.8	-61.9
220°C	10.9	41.4	-61.9
240°C	10.9	42.4	-61.4

De acuerdo a los datos reportados en la tabla anterior, se observa que la reacción de transesterificación es endotérmica ya que la entalpía es positiva y además es directamente proporcional a la temperatura y por otro lado la entropía es negativa, teniendo además la energía libre positiva corroborando de esta manera que la reacción sea endotérmica.

Es decir que:

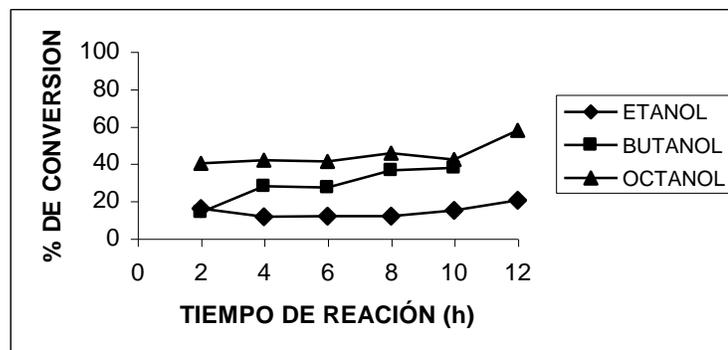
$\Delta G = \Delta H - T \Delta S > 0$  Para una reacción es endotérmica.

### 3.2. REACCIONES CON EL SISTEMA Ni(2%)/ZnO

El níquel es un metal que se usa como catalizador en reacciones de hidrogenación. Mediante la reacción de transesterificación se pretende probar la afinidad de dicho metal frente al grupo carboxilo al incrementar la temperatura empleando tres clases de alcoholes de diferentes pesos moleculares.

Estudio de la transformación del aceite de palma en ésteres alquílicos sobre el sistema Ni (2%)/ZnO a 110°C

La reacción de transesterificación se llevó a 110°C de temperatura, y los resultados obtenidos se muestran en el gráfico 3.



**GRAFICA 3.** Transformación del aceite de palma en ésteres a temperatura de 110°C y el sistema catalítico Ni(2%)/ZnO. Peso aceite 50 g. Relación aceite:alcohol, 1:6 para butanol y etanol y 1:3 para octanol, Peso cataliza 1,5 g

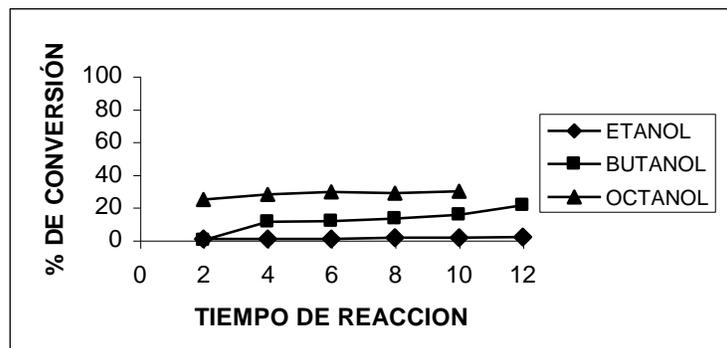
En la gráfica anterior se observa que después de dos horas de reacción los porcentajes de conversión en ésteres etílicos y butílicos son bajos 15% y 14% respectivamente, con respecto al octanol la transformación es un poco más significativa (40%). La evolución en el tiempo para la reacción con el etanol no muestra un incremento en la transesterificación del aceite. En cuanto a la reacción con butanol, se observa que hay un aumento progresivo en la transformación, puesto que se pasa de un 20% a un 40% al cabo de 10 horas de reacción.

Finalmente con el octanol no hay un cambio significativo durante el transcurso de la reacción, se podría pensar que a 2 horas el catalizador alcanza su máxima actividad al transformar el 40% del aceite ya que no hay una modificación en el tiempo, en la conversión aumenta solo al cabo de 12 horas de reacción, llegando hasta el 60%.

Los resultados anteriores indican que el sólido Ni(2%)/ZnO no es lo suficientemente activo a la temperatura de 110°C, como para transformar de una manera efectiva el aceite en ésteres.

Estudio de la transformación del aceite de palma en ésteres alquílicos sobre le sistema de Ni(2%)/ZnO a 160°C

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos a la temperatura de 110°C en donde no se logró la completa transformación de los triglicéridos del aceite en ésteres y basándose en los datos de la tabla 4 en donde se determinó que la reacción es endotérmica, se realizó la reacción a 160°C con el fin de tratar de activar el catalizador a una temperatura más elevada para incrementar los porcentajes de conversión. Los resultados encontrados se reportan en la gráfica 4.



**GRAFICA 4.** Evolución del aceite de palma en ésteres alquílicos a 160°C y el catalizador Ni(2%)/ZnO. Peso aceite 50g, relación aceite alcohol 1:6 etanol butanol y 1:3 octanol, peso catalizador 1.5 g.

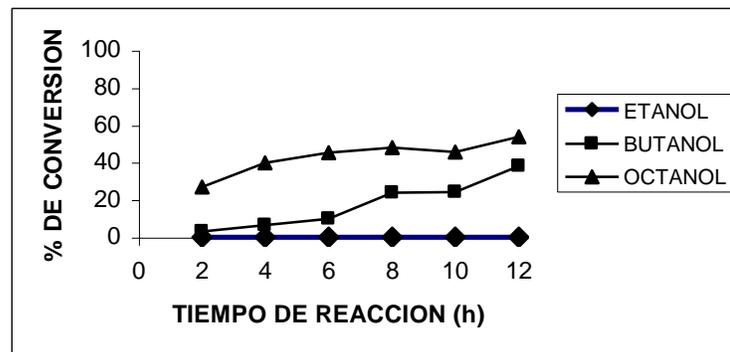
Se observa que hay una disminución de conversión en ésteres, al compararlos con los obtenidos a 110°C (gráfica 3). Con el etanol por ejemplo se tiene una

conversión nula; para el caso del butanol la conversión aumenta progresivamente, pero al final se obtiene tan solo 20% y representa la mitad de lo que se encontró a 110°C. En cuanto a la reacción con octanol, ésta se comporta de forma similar, teniéndose una transformación de 24% al cabo de 2 horas, manteniéndose constante durante el transcurso de la reacción hasta llegar al final a un valor de 28%, lo cual, indica la poca transformación de los triglicéridos del aceite.

Los resultados obtenidos a 160°C por lo tanto no son satisfactorios, ya que al ser la transesterificación una reacción endotérmica se esperaba que al aumentar la temperatura se incrementaría la conversión en ésteres. Una de las posibles causas por la cual no se obtuvieron porcentajes significativos, es por el estado de oxidación que presenta el níquel en el catalizador, ya que en el momento de calcinar el sólido es oxidado y no se encuentra como Ni/ZnO sino como óxido de níquel, lo cual podría afectar la interacción con el grupo carboxilo debido a la carga electrónica que presenta en este estado dicho metal, otra causa podría ser la estructura cristalina que presenta el óxido de níquel en el catalizador; es decir que se encontraría por una pseudo etapa de la estructura dificultando la interacción entre aceite y alcohol.

Estudio de la transformación del aceite de palma en ésteres alquílicos sobre el sistema Ni(2%)/ZnO a 220°C

Debido a la poca conversión en ésteres a las temperaturas de 110°C y 160°C se trabajó a una temperatura de 220°C con el fin de evaluar el comportamiento de la reacción a una temperatura aun más elevada y lograr activar los sitios activos del catalizador, los resultados se encuentran en la gráfica 5



**GRAFICA 5.** Conversión en ésteres alquílicos a 220 ° C empleando el catalizador Ni(2%)/ZnO. Peso aceite 50 g, relación aceite: alcohol 1:6 etanol y butanol y 1:3 octanol, peso catalizador 1.5g.

Se observa que al aumentar la temperatura de reacción, no se incrementa la conversión en ésteres, siendo como en los casos anteriores para el etanol del 0% lo cual indica que no se presentó ninguna transformación del aceite, para el butanol y octanol se obtuvieron conversiones de 40% y 60% al transcurrir doce horas de reacción, estos valores de ésteres butílicos y octílicos son similares a los obtenidos a 110°C ( gráfica 2), lo cual, indica que la temperatura no activa el sólido catalítico empleado.

Al comparar los porcentajes en ésteres etílicos a 110°C, 160°C y 220°C, se observa que al aumentar la temperatura de reacción, disminuye la conversión del aceite. Una de las causas de este hecho puede ser a las temperaturas de trabajo, el etanol presenta un punto de ebullición de 78°C lo cual indica que el alcohol se encuentra en estado gaseoso, presentándose un problema de fase lo que dificulta la interacción con el aceite y el catalizador para lograr la transesterificación. Para el caso del butanol y octanol los cuales presentan puntos de ebullición de 117°C y 195°C respectivamente, los porcentajes de conversión obtenidos son un poco mayor .

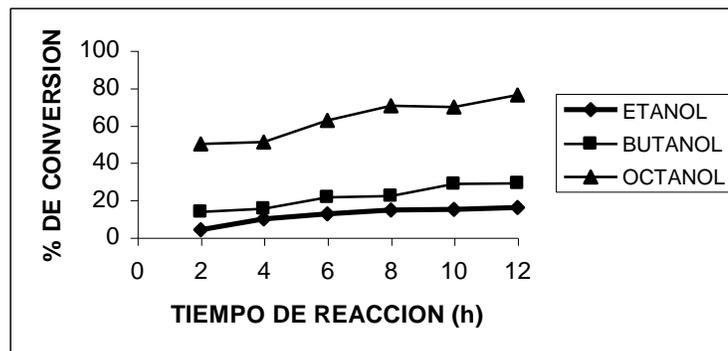
De acuerdo a los resultados obtenidos las temperaturas de reacción se corrobora que el níquel es un metal que se usa como catalizador en reacciones de hidrogenación y no es apropiado para la obtención de ésteres alquílicos mediante la transesterificación.

### 3.3 REACCIONES CON EL SISTEMA Sn(2%)/ZnO

Teniendo en cuenta los objetivos propuestos se realizó la transesterificación del aceite de palma utilizando el sistema catalítico Sn(2%)/ZnO a temperaturas de 110°C , 160°C y 220°C.

Evaluación del alcohol en la transformación del aceite de palma en ésteres a 110°C con el catalizador Sn(2%)/ZnO

Se evaluó la obtención en ésteres alquílicos (Etanol, Butanol y Octanol) empleando el sólido Sn(2%)/ZnO, los resultados son representados en la gráfica 6.



**GRAFICA 6.** Transformación del aceite de palma a 110°C utilizando Sn(2%)/ZnO como catalizador. Peso aceite 50g relación aceite:alcohol 1:6 etanol y butanol, y 1:3 octanol, peso catalizador 1,5g.

Se observa que en el caso de la reacción con etanol, la conversión aumenta paulatinamente en el transcurso del tiempo llegando a un 20% de conversión en ésteres etílicos al cabo de doce horas, indicando la presencia mayoritaria de aceite sin reaccionar, y por ende la no activación efectiva del catalizador en esta reacción específica. Para el caso del butanol no hay cambio significativo,

efectivamente se observa en la gráfica que durante el transcurso de la reacción solo se aumenta la conversión en un 10% pasando de 20 a 30% de transformación. Por último la octanólisis muestra que a dos horas de reacción en función del tiempo, ya se ha logrado un 50% de conversión y un 80% al cabo de doce horas.

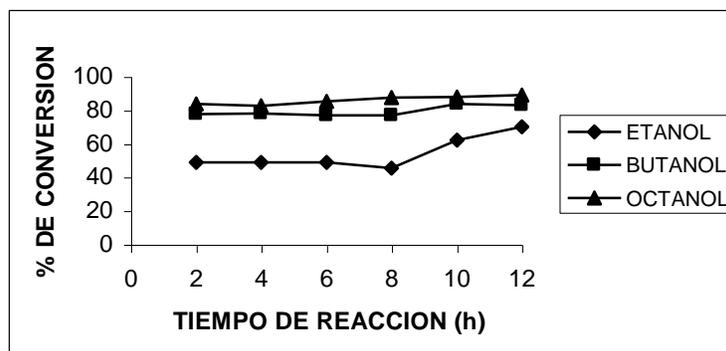
Es importante tener en cuenta el comportamiento que presenta la reacción en función del tiempo, donde se observa un aumento progresivo en todos los casos. Para el etanol y butanol este incremento es poco significativo, pero para el octanol al cabo de doce horas ya hay un 80% del aceite transformado. Una explicación a este comportamiento se puede encontrar desde el punto de vista de la miscibilidad. Efectivamente el octanol es considerado un alcohol graso y por ende se solubiliza mucho mejor con el aceite y como consecuencia conllevar a un aumento en la conversión.

#### Evaluación del alcohol en la transformación del aceite de palma en ésteres a 160°C con el catalizador Sn(2%)/ZnO

Según los cálculos termodinámicos, se comprobó que la reacción se favorece con el aumento de la temperatura, por lo tanto, se evalúa el comportamiento de la reacción a 160°C. Se espera que haya una mayor transformación y como

consecuencia que el sólido incrementa su actividad a esta temperatura. Los resultados se encuentran en la gráfica 7.

En donde se observa que para el etanol se obtiene una conversión del 50% durante las dos primeras horas de reacción, a partir de este momento se mantiene constante durante seis horas, al cabo de este tiempo se incrementa la transformación llegando a un valor de 63% a doce horas, este incremento en la transformación del aceite puede ser debido a un tiempo prudencial que necesita el catalizador para ponerse a régimen, debido a que este mismo comportamiento se observa para el butanol en donde hay un cambio en la pendiente de la curva a partir de ocho horas de reacción.



**GRAFICA 7.** Transformación del aceite de palma a una temperatura de 160°C

empleando el catalizador Sn(2%)/ZnO. Peso aceite 50g, relación aceite:alcohol 1:6 etanol y butanol, y 1:3 octanol, peso catalizador 1,5g.

Con respecto a la transesterificación del butanol y octanol, se observa que la transformación del aceite es cercana al 80% después de dos horas de reacción, manteniéndose constante con el tiempo.

De acuerdo con estos resultados se observa que el sólido Sn(2%)/ZnO es más eficiente a 160°C, y al incrementar la temperatura se tiene una buena eficiencia en la obtención de ésteres, por otro lado, parece existir una relación entre el peso molecular del alcohol y la conversión: entre más se aumenta el peso molecular del alcohol más fácilmente alcanzará una alta conversión.

Adicional a estos análisis por cromatografía de gases, se estudiaron algunas muestras por HPLC, las cuales se encuentran reportadas en la tabla 5. Los resultados de estos análisis son cualitativos y determina la presencia o no de tri o diglicéridos, que son los glicéridos parciales en la transesterificación del aceite de palma. Este seguimiento no puede realizarse por cromatografía de gases debido al método de derivatización empleado, en el cual, se transforman todos los intermediarios en ésteres metílicos. Debido a esto, no se logra hacer un seguimiento real de la reacción. Hay que decir también que cuando la transformación del aceite, se rompe una molécula de ácido graso y se obtiene el éster alquílico y una molécula de diglicérido, si la reacción continua se obtendrá otra molécula de éster y monoglicérido hasta finalmente obtener glicerina. En

nuestro caso se evalúa la obtención de ésteres y no se toma en cuenta las transformaciones parciales.

En primer lugar en la muestra de etanol a 160°C y dos horas de reacción se observa que no hay una transformación completa y esto corrobora lo obtenido por cromatografía de gases. Efectivamente en éste análisis se puede ver que hay una cantidad de diglicéridos y triglicéridos sin reaccionar que representan aceite sin transformarse. Lo mismo ocurre luego de cuatro horas de reacción.

De igual forma fue analizada la muestra de butanol a 160°C después de cuatro horas de reacción obteniéndose porcentajes de 83% para diglicéridos y 16% para triglicéridos, es decir que estos valores representan el 20% del aceite sin reaccionar que en cromatografía de gases se muestra como no transformado en ésteres metílicos.

También se analizaron las muestras de octanol a 160°C a dos y doce horas de reacción obteniéndose un porcentaje de 100 para diglicéridos y 0 para triglicéridos, lo cual indica un gran avance de la reacción y que todo el triglicérido reacciona, aunque no se logra la transformación del diglicérido y monoglicérido en éster, esto debido probablemente a falta de tiempo de reacción.

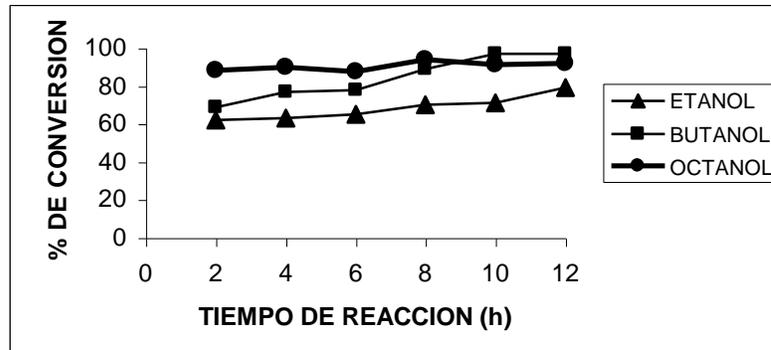
**TABLA 5.** Resultado de los ésteres obtenidos analizados por HPLC a 160°C

(resultados no cuantitativos)

REACCIÓN	MUESTRA	TIEMPO REACCIÓN	DIGLICÉRIDOS	TRIGLICÉRIDOS
Etanol	1	2h	79.5	20.5
Etanol	2	4h	79.1	20.9
Butanol	2	4h	83.1	16.2
Octanol	1	2h	100	0
Octanol	6	12h	100	0

Evaluación del alcohol en la transformación del aceite de palma en ésteres a 220°C con el catalizador Sn(2%)/ZnO

Se valoró la transformación de triglicéridos presentes en el aceite de palma utilizando una temperatura más elevada que el caso anterior, los resultados obtenidos se encuentran representados en la gráfica 8.



**GRAFICA 8.** Transformación del aceite de palma a la temperatura de 220°C empleando el catalizador Sn(2%)/ZnO. Peso aceite 50.0g , relación aceite:alcohol 1:6 etanol y butanol y 1:3 octanol, peso catalizador 1,5g.

Se observa la evolución de la conversión del aceite en función del tiempo de la reacción. Se puede decir que el etanol al cabo de dos horas de reacción alcanza una transformación del 75% de transformación manteniéndose constante hasta un valor de 79% después de doce horas de reacción. En el caso del butanol se obtiene una transformación del 70% al cabo de dos horas aumentando progresivamente hasta llegar a 86% después de doce horas, además se observa nuevamente la activación del catalizador luego de seis horas de reacción para el etanol y butanol como se observa en la gráfica 7, es decir que a partir de ese transcurso del tiempo (6 horas) el catalizador mejora sus propiedades catalíticas y por ende se logra una mayor conversión en ésteres. En lo que compete al octanol se observa que luego de dos horas de reacción hay una transformación del 88%

manteniéndose constante al igual que el butanol y llegar a 91% de conversión después de doce horas de reacción.

Estos resultados muestran que la octanólisis se completa al cabo de dos horas y un tiempo adicional no conlleva a un aumento significativo en la transformación del aceite. El butanol requiere de al menos cuatro horas de reacción para alcanzar la máxima transformación, y el etanol requiere de un tiempo aproximado de diez horas.

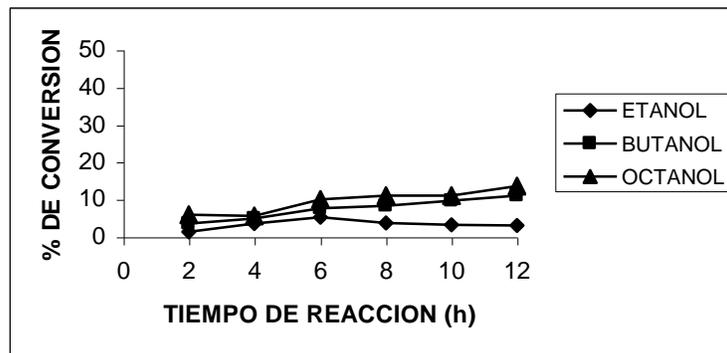
De acuerdo con los resultados obtenidos a las temperaturas de trabajo (110°C, 160°C y 220°C) se observa que al aumentar la temperatura de 110°C a 160°C se logra activar el catalizador obteniéndose mejores porcentajes de conversión, lo cual, no varía notoriamente al realizar la reacción a 220°C.

### 3.4 REACCIONES CON EL SISTEMA Sn(2%) - Ni(2%)/ZnO

Posteriormente se realizó la reacción de transesterificación del aceite de palma utilizando un catalizador bimetálico tipo Sn-Ni soportado. Esto significa que se utiliza el estaño debido a la tendencia de este metal a unirse a la función carbonilo y al níquel, el cual puede ayudar a formar con el estaño una especie superficial activa que adsorba de manera significativa la función carboxilo del aceite.

Transesterificación del aceite de palma con el sistema bimetálico Sn(2%)-Ni(2%)/ZnO a la temperatura de 110°C

Se realizó la transformación del aceite bajo las mismas condiciones que las anteriores, utilizando un catalizador bimetálico, obteniendo los resultados representados en la gráfica 9.



**GRAFICA 9.** Transformación del aceite a 110°C empleando el catalizador Sn(2%)-Ni(2%)/ZnO Peso aceite 50g , relación 1:6 etanol y butanol, 1:3 octanol, peso catalizador 1,5 g.

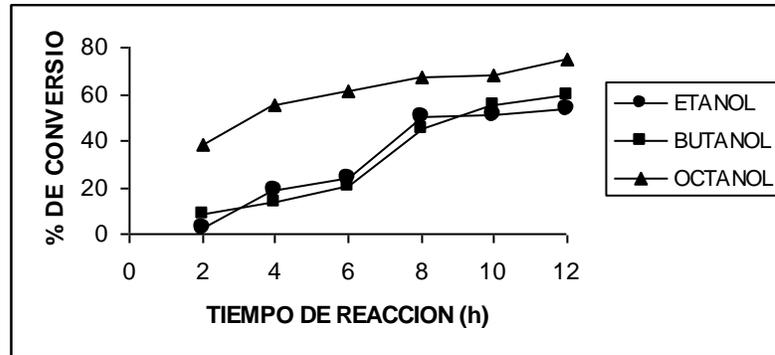
Se observa muy poca conversión en ésteres alquílicos, para el etanol solo se logra transformar el aceite en éster el 1 % después de dos horas, llegando a un valor de 3% al cabo de doce horas de reacción. Para el caso del butanol se obtiene un valor de conversión de 11% al transcurrir doce horas de reacción, y de igual forma ocurre con el octanol en donde solo se logra un 14%. Esto indica que

el sólido empleado no es activo para esta reacción a la temperatura de 110°C, ya que como se observa en la gráfica no se logra la transformación significativa del aceite de palma en ésteres.

### Transesterificación del aceite de palma con el sistema Sn(2%)-Ni(2%) a la temperatura de 160°C

La temperatura de la reacción se eleva a 160°C con el fin de incrementar la activación del catalizador y de esta manera obtener mejores resultados. En la gráfica 10 se encuentran los porcentajes obtenidos en función del tiempo.

Se observa que hay un aumento progresivo de la transformación en función del tiempo, ya que para el etanol se logra una conversión de 18% al cabo de cuatro horas, y va aumentando a medida que transcurre el tiempo, llegando a un valor de 53% después de doce horas, este resultado resulta más favorable si se compara con los resultados anteriores, pero aún la transformación no es en su totalidad. Para el caso del butanol se obtienen valores cercanos al 60% lo cual indica que también es favorable el aumento de la temperatura y de forma similar ocurre con el octanol llegando a una conversión del 75%, esto indica que al aumentar la temperatura de trabajo se mejoran los porcentajes de conversión.



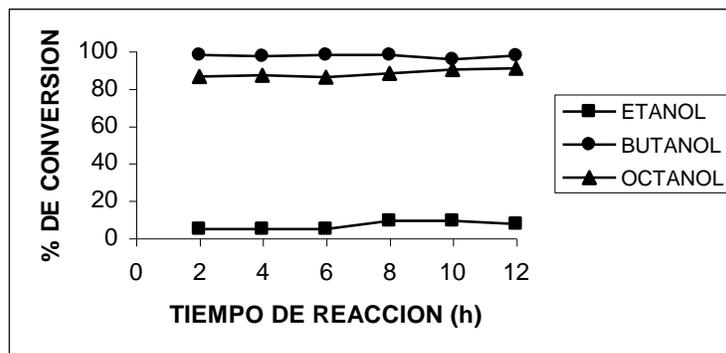
**GRAFICA 10.** Evolución de la reacción de transesterificación a 160°C empleando el catalizador Sn(2%)-Ni(2%)/ZnO. Peso aceite 50,0g, relación aceite:alcohol 1:6 etanol y butanol, 1:3 octanol, peso catalizador 1.5g.

Transesterificación del aceite de palma con el sistema bimetálico Sn(2%)-Ni(2%)/ZnO a la temperatura de 220°C.

Teniendo en cuenta que al aumentar la temperatura de 110°C a 160°C mejoran los resultados, se trabajó a una temperatura de 220°C con el fin de incrementar aún más la transformación del aceite, estos resultados se representan en la gráfica 11.

Donde se observa que no fue favorable para el etanol ya que se obtienen valores muy bajos, posiblemente haya un problema de fases, al etanol encontrarse en estado gaseoso a esta temperatura, impidiendo la interacción con el medio

reaccionante. Mientras que para el butanol y octanol la temperatura no es tan crítica y ayudó a obtener una buena conversión en ésteres donde al cabo de dos horas se obtuvo la mayor transformación del aceite.



**GRAFICA 11.** Transformación del aceite a 220°C con el sistema catalítico Sn(2%)-Ni(2%)/ZnO. Peso aceite 50.0g , relación aceite:alcohol 1:6 etanol y butanol, 1:3 octanol, peso catalizador 1,5g.

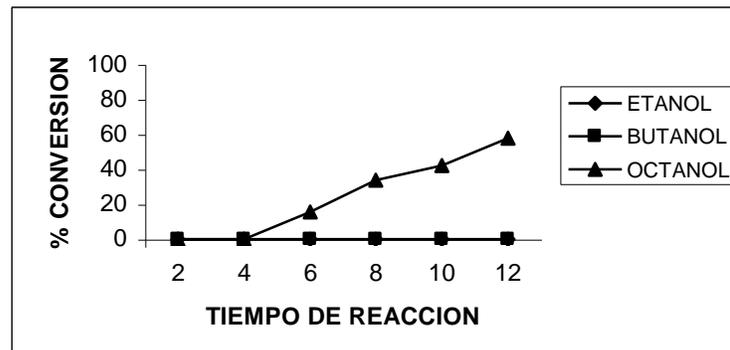
Al comparar los resultados obtenidos a las diferentes temperaturas, se observa que el sólido empleado no es apropiado para la obtención de ésteres etílicos, ya que la conversión es muy poca, pero si es favorable para el butanol y octanol ya que a medida que se aumenta la temperatura se obtiene mayor transformación, llegando a obtener casi la totalidad del aceite transformado a dos horas de reacción a la temperatura de 220°C.

### 3.5 REACCIONES CON EL SISTEMA Ni(2%)/TiO<sub>2</sub>

El estudio continuó con la evaluación de la transesterificación del aceite de palma utilizando un catalizador con soporte catalítico de TiO<sub>2</sub> y de esta manera evaluar el comportamiento de la reacción con las mismas condiciones de trabajo.

#### Transesterificación del aceite de palma utilizando el sistema catalítico Ni(2%)/TiO<sub>2</sub> y temperatura de 110°C

Se realizó la transformación del aceite de palma en ésteres alquílicos a una temperatura de 110°C, los resultados se encuentran en la gráfica 12.

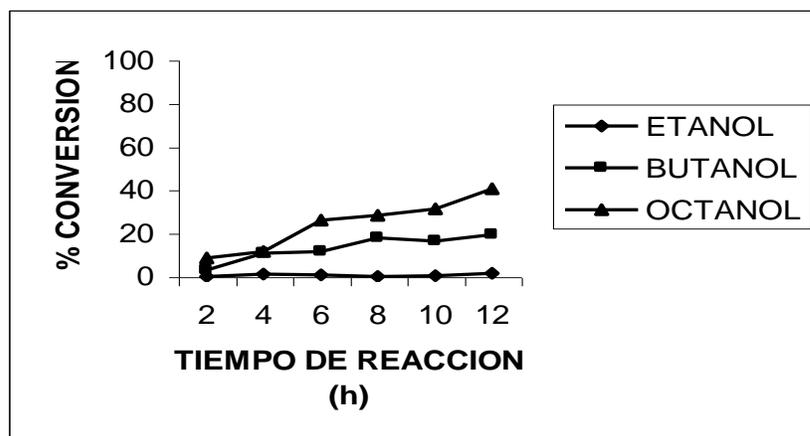


**GRAFICA 12.** Evolución de la reacción de transesterificación del aceite de palma a temperatura de 110°C y el catalizador Ni(2%)/TiO<sub>2</sub>. ese aceite 50,0 g relación aceite:alcohol 1:6 etanol y butanol, 1:3 octanol, peso catalizador 1,5 g.

Se observa que para el etanol y butanol no hay transformación del aceite durante el transcurso de la reacción, ya que la conversión es nula. Con respecto al octanol se parte de cero y al cabo de seis horas de reacción se tiene una conversión del 15% la cual se incrementa paulatinamente con el tiempo hasta llegar a una transformación del 60% aproximadamente, posiblemente por la tendencia de la curva se puede pensar que si se continua en el tiempo se pudiera incrementar aún más la obtención en ésteres octílicos.

Transesterificación del aceite de palma utilizando el sistema Ni(2%)/TiO<sub>2</sub> y temperatura de 160°C

Seguidamente se realizó la reacción, utilizando una temperatura de reacción de 160°C, y los resultados se presentan a continuación en la gráfica 13.



**GRAFICA 13.** Transformación del aceite en ésteres a 160°C y Ni(2%)/TiO<sub>2</sub>

Peso aceite 50,0 g, relación aceite:alcohol 1:6 etanol y butanol, 1:3 octanol peso catalizador 1,5g.

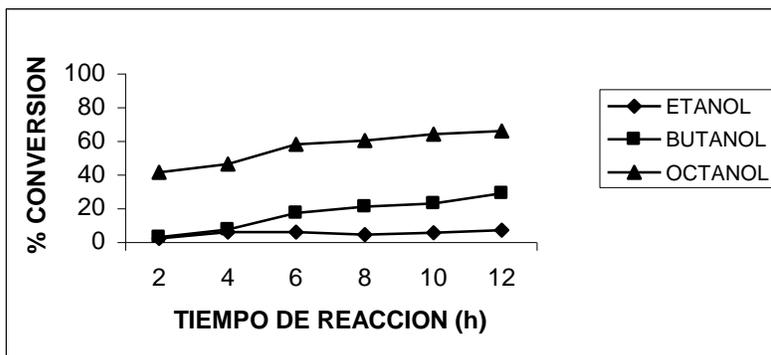
La gráfica muestra que no hay transformación para el etanol durante la reacción, es decir que no fue favorable el aumento de la temperatura para la obtención de ésteres etílicos, de igual manera ocurre con el butanol en donde al cabo de dos horas solo se logró un 3% de conversión el cual fue aumentando con el transcurso del tiempo hasta llegar a un 20%, que si se compara con los resultados anteriores se observa un aumento en la conversión pero este no es un resultado satisfactorio. Finalmente para el octanol se observa que la conversión en ésteres octílicos obtenidos a 110°C es similar a la de 160°C.

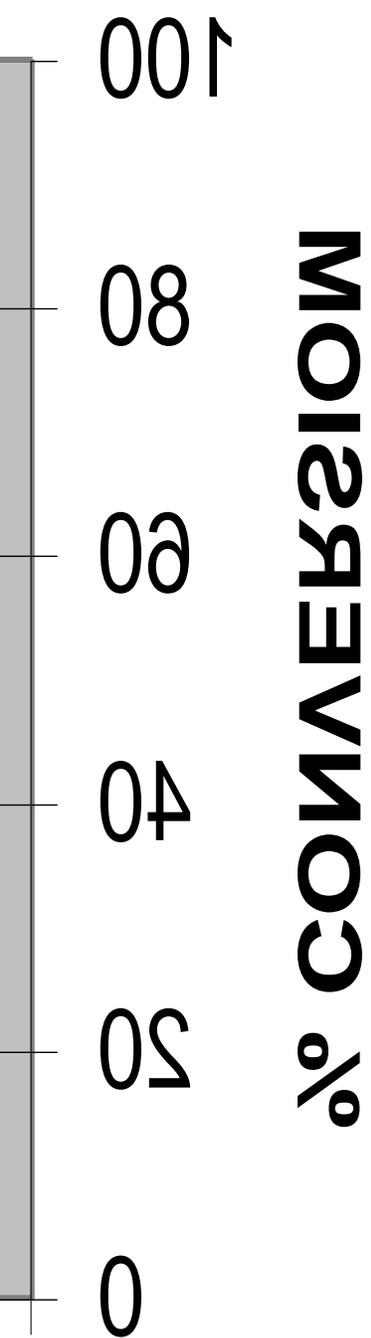
transesterificación del aceite de palma utilizando el sistema catalítico Ni(2%)/TiO<sub>2</sub> y temperatura de 220°C

Se evaluó la reacción a 220°C con el fin de incrementar la transesterificación del aceite obteniéndose los resultados de la gráfica 14.

Basándose en esta, se observa que para el etanol la conversión va aumentando paulatinamente de 2% durante las dos primeras horas de reacción, hasta un 7% al cabo de doce horas; esto indica que la obtención de ésteres etílicos no es favorable con el catalizador empleado. Por otro lado para el butanol se obtuvo un 3% de conversión al transcurrir dos horas de reacción, y se tiene una conversión del 30% después de doce horas, si se compara con la gráfica 12, se observa que

después de doce horas de reacción aumenta la conversión en 10%, mientras que para el octanol no se afecta la reacción al aumentar la temperatura, ya que se obtuvo una conversión del 65% después de doce horas de reacción, valor similar al obtenido a las temperaturas de 110°C y 160°C.





Obtención de esteres alquílicos a 220°C. y el sólido Ni(2%)/TiO<sub>2</sub>

Peso aceite 50.0g , relación aceite:alcohol 1:6 etanol y butanol, 1:3 octanol, peso catalizador 1,5 g

Estos resultados indican que al incrementar la temperatura no se favorece notoriamente la reacción, debido a que la conversión al cabo de doce horas de reacción se aumenta muy poco, esto posiblemente al sólido empleado, es decir, que no se logró activarlo para lograr la transformación del aceite de palma en ésteres. Una de las causas puede ser el soporte empleado y el estado de oxidación del níquel como ocurre en el catalizador Ni(2%)/ZnO.

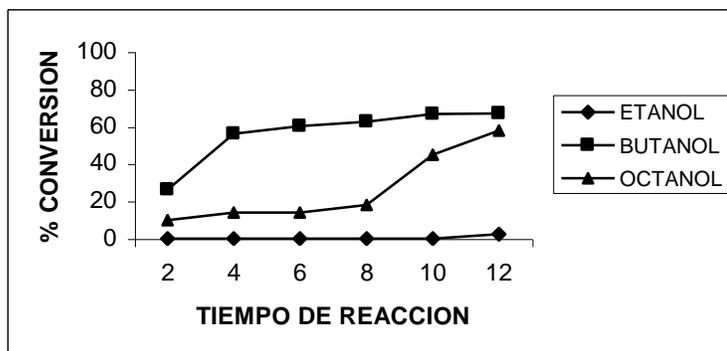
### 3.6 REACCIONES CON EL SISTEMA Sn(2%)/TiO<sub>2</sub>

Continuando con el estudio de la reacción de transesterificación del aceite de palma se evaluó el comportamiento del sólido Sn(2%)/TiO<sub>2</sub> empleando temperaturas de 110°C, 160°C y 220°C.

#### Transformación del aceite de palma utilizando el catalizador Sn(2%)/TiO<sub>2</sub> y 110°C

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos con el catalizador Ni(2%)/TiO<sub>2</sub>, se evaluó la reacción cambiando el níquel por el estaño, ya que este metal, presenta

mayor afinidad por el grupo carboxilo y así estudiar el efecto del soporte. Los resultados obtenidos a 110°C se encuentran en la gráfica 15.



**GRAFICA 15.** Evolución de la reacción de transesterificación con el catalizador

Sn(2%)/TiO<sub>2</sub> y temperatura de 110°C. Peso aceite 50.0g, relación aceite:alcohol 1:6 etanol y butanol, 1:3 octanol, peso catalizador 1,5g.

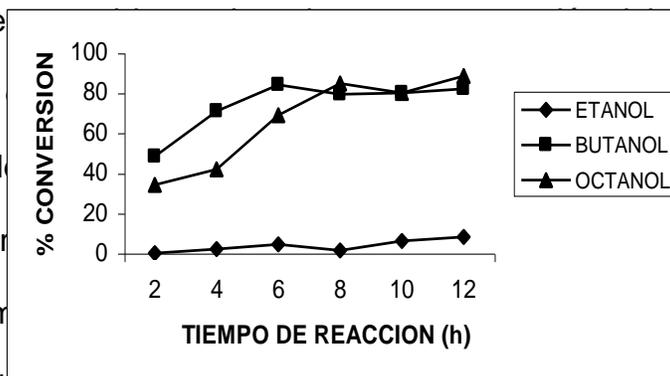
Se observa que no hay obtención de ésteres etílicos bajo las condiciones establecidas pues es prácticamente nula después de doce horas de reacción.

Para el butanol la reacción es más favorable debido a que luego de dos horas se tiene una conversión del 26% y ésta aumenta con el tiempo, hasta llegar a un valor de 67% al final de la reacción, lo cual indica que a ésta temperatura el catalizador no es lo suficientemente activo para lograr transformar el aceite completamente. En el caso del octanol se observa un comportamiento bastante diferente al del butanol con un incremento significativo luego de cuatro horas de reacción y posteriormente se estabiliza.

### Transformación del aceite de palma utilizando el catalizador Sn(2%)/TiO<sub>2</sub> 160°C.

Respecto a los resultados obtenidos a 110°C, se aumentó la temperatura a 160°C con el fin de activar el catalizador y de esta manera mejorar los resultados. En la gráfica 16 se tienen los valores de ésteres alquílicos obtenidos a 160°C. y se observa una conversión en ésteres etílicos muy baja, ya que solo se obtiene un 8% después de doce horas de reacción, esto posiblemente a la poca interacción del alcohol con el catalizador y el aceite. Por otra parte, para el butanol y octanol la temperatura de 160°C es más favorable, si se compara con la gráfica 14 se

observa que después de 15 al cabo de forma similar 20% aproxim de 8 horas de reacción; en cambio a 160°C se tiene una conversión del 40% a dos horas de reacción y se llega a una conversión del 80% aproximadamente



0% aproximadamente el 40% y en la gráfica a diez horas 80%.. De esta una conversión del 80% a las 12 horas de reacción; en cambio a 160°C se tiene una conversión del 40% a dos horas de reacción y se llega a una conversión del 80% aproximadamente después de doce horas.

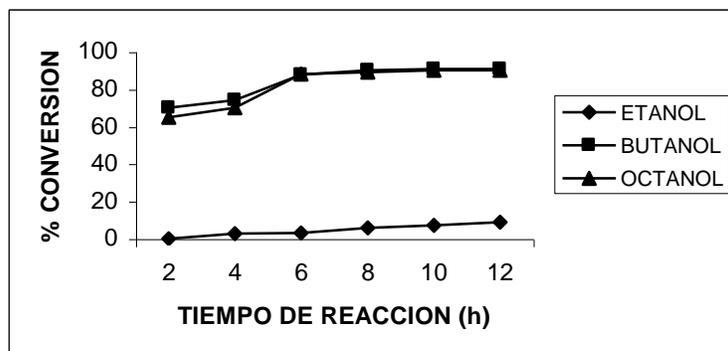
**GRAFICA 16.** Obtención de ésteres alquílicos a 160°C y catalizador Sn(2%)/TiO<sub>2</sub>.

Peso aceite 50.0g, relación aceite:alcohol 1:6 etanol y butanol, 1:3 octanol, peso catalizador 1,5g.

Con esto se puede decir que al aumentar la temperatura se logran buenos resultados para alcoholes como el butanol y octanol.

Transformación del aceite de palma utilizando el catalizador Sn(2%)/TiO<sub>2</sub> y 220°C.

Con el objetivo de lograr transesterificar todo el aceite presente en la reacción y con base a los resultados obtenidos anteriormente se decidió aumentar la temperatura en 60°C. en la gráfica 17 se reportan los datos obtenidos.



**GRAFICA 17.** Transesterificación del aceite en ésteres a 220°C y el catalizador Sn(2%)/TiO<sub>2</sub>. Peso aceite 50.0g , relación aceite:alcohol 1:6 etanol y butanol, 1:3 octanol, peso catalizador 1,5g.

Se observa que para el etanol, el aumento de la temperatura no favorece la obtención de ésteres etílicos, ya que el porcentaje obtenido es similar al de la temperatura de 110°C y 160°C, es decir que durante las doce horas de reacción no se logró transesterificación del aceite de palma. Por otro lado, para el butanol y octanol la conversión en ésteres es del 60% al cabo de dos horas de reacción incrementándose con el tiempo y llegando a un valor de 90% después de doce horas , lo cual indica que se logró una buena transformación del aceite de palma en ésteres butílicos y octílicos.

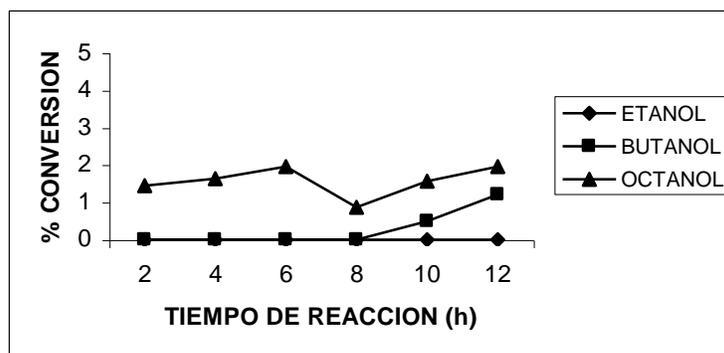
Con estos resultados se verifica que el estaño es un metal que favorece la reacción de transesterificación, ya que se logra obtener una buena conversión en ésteres butílicos y octílicos, pero no es favorable para el etanol. Si se comparan los resultados obtenidos con el sistema catalítico Sn(2%)/ZnO (gráfica 6,7,8) se observa una buena conversión en ésteres y es favorable para el etanol, por lo tanto se puede decir que el óxido de titanio no es un soporte catalítico tan bueno como el óxido de zinc para la obtención de ésteres etílicos.

### 3.6 REACCIONES CON EL SISTEMA Sn(2%) - Ni(2%)/TiO<sub>2</sub>

Con base a los resultados obtenidos con el estaño y el níquel soportados en TiO<sub>2</sub>, se utilizó el sistema bimetalico Sn(2%) - Ni(2%)/ TiO<sub>2</sub> para evaluar la reacción bajo las mismas condiciones y las temperaturas de 110°C, 160°C y 220°C.

#### Obtención de ésteres alquílicos 110°C y el sistema catalítico Sn(2%) - Ni(2%)/TiO<sub>2</sub>.

Se efectuó la reacción con un catalizador bimetalico con el fin de evaluar y comparar los resultados con un soporte catalítico diferente. En la gráfica 18 se encuentran graficados los valores obtenidos a 110°C.

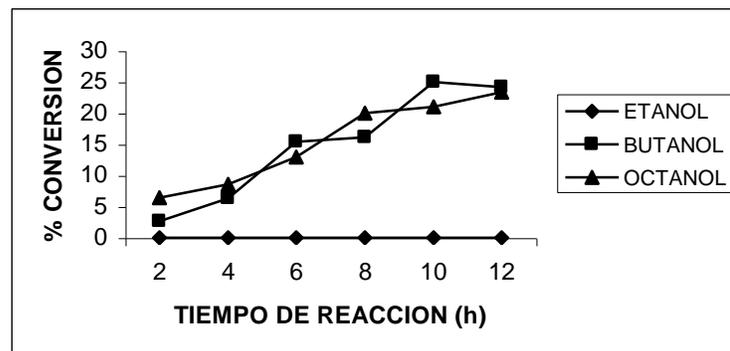


**GRAFICA 18.** Transesterificación del aceite de palma en ésteres empleando el catalizador Sn(2%)-Ni(2%)/TiO<sub>2</sub> y 110°C. Peso aceite 50.0g, relación aceite:alcohol 1:6 etanol y butanol, 1:3 octanol, peso catalizador 1,5g.

Se observa que la reacción no es favorable, ya que la obtención de ésteres es muy baja. Para el etanol no ocurre ningún cambio quedando todo el aceite presente en la reacción sin transformarse, es decir, que no hubo interacción entre el etanol y el aceite. De forma similar ocurre con el butanol en donde al cabo de ocho horas, la reacción permanece inalterada, a partir de ese momento se incrementa un poco la conversión pero solo se llega a un valor de 1 % de conversión que es casi nulo; con el octanol ocurre lo mismo solo se llega a un conversión del 2% después de doce horas de reacción, estos resultados indican que no se realizó la transesterificación del aceite, estando éste durante doce horas sin ser alterado, es decir que el catalizador no cumplió con la función de lograr transformarlo.

Obtención de ésteres alquílicos a 160°C y el sistema catalítico Sn(2%) - Ni (2%)/TiO<sub>2</sub>

Debido a la poca transformación del aceite a la temperatura de 110°C se realizó la reacción a 160°C obteniéndose los resultados de la gráfica 19.



**GRAFICA 19.** Transformación del aceite de palma en esteres a 160°C y el catalizador Sn(2%) -Ni(2%)/TiO<sub>2</sub>. Peso aceite 50.0g, relación aceite:alcohol 1:6 etanol y butanol, 1:3 octanol, peso catalizador 1,5g.

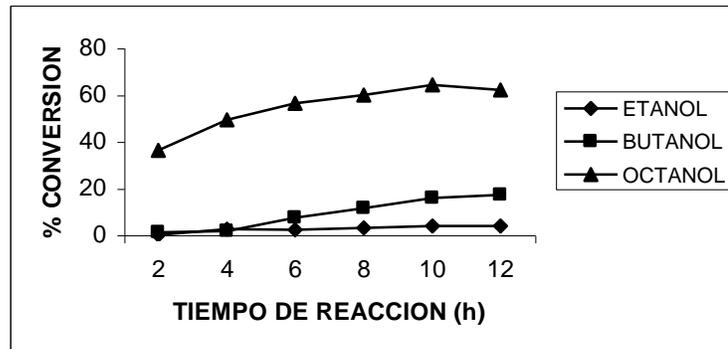
Se observa que para el etanol no ocurre ningún cambio al aumentar la temperatura de reacción, ya que la conversión es nula, mientras que para el butanol se tiene una transformación del 3% después de dos horas y aumenta hasta 24% al transcurrir doce horas de reacción, si se compara con la gráfica 17 se observa un aumento apreciable, de igual manera ocurre con el octanol el cual presenta una transformación del 7% después de dos horas de reacción y se tiene un 23% después de doce horas, esto indica que la temperatura favorece la reacción para el butanol y octanol, aunque hay que aclarar que los porcentajes no

son los esperados ya que con los tres alcoholes se observa que predomina aceite sin reaccionar.

Obtención de ésteres alquílicos a 220°C y el sistema catalítico Sn(2%) - Ni(2%)/TiO<sub>2</sub>

Debido a la presencia de aceite sin reaccionar como se observa en las gráficas anteriores, se aumentó la temperatura a 220°C, con el fin de mejorar la transesterificación del aceite de palma, obteniéndose los resultados de la gráfica 20

Se observa que el etanol presenta un porcentaje de conversión del 4% después de doce horas, que al compararlo con la gráfica anterior hay un pequeño aumento pero no es un resultado satisfactorio ya que no se logró una buena transformación del aceite. Para el caso del butanol no afectó notablemente la temperatura de trabajo, ya que como se puede ver la conversión es similar a la obtenida a 160°C, mientras que para el octanol es un poco más favorable ya que después de dos horas de reacción se tiene una conversión del 37% la cual aumenta hasta llegar a 62% durante doce horas de reacción, es decir que se tiene menos del 50% de aceite sin reaccionar lo cual indica que no se presentó una buena actividad catalítica para lograr obtener ésteres octílicos en un porcentaje apreciable.



**GRAFICA 20.** Transformación del aceite de palma a 220°C y catalizador Sn(2%) - Ni(2%)/TiO<sub>2</sub>. Peso aceite 50.0g , relación aceite:alcohol 1:6 etanol y butanol, 1:3 etanol, peso catalizador 1,5g.

De acuerdo con los resultados obtenidos con el sólido catalítico Sn(2%) - Ni(2%)/TiO<sub>2</sub> se observa que no es un buen catalizador debido a que los porcentajes de conversión obtenidos a las temperaturas de 110°C, 160°C y 220°C no son significativos, esto puede ser debido al soporte, ya que los resultados obtenidos con ZnO son más favorables que los del TiO<sub>2</sub>, lo cual indica que este óxido no es un buen soporte catalítico para este tipo de reacción.

Por otro lado si se comparan los resultados de los seis sistemas catalíticos (Ni/ZnO, Sn/ZnO, Sn - Ni/ZnO, Ni/TiO<sub>2</sub>, Sn/TiO<sub>2</sub> y Sn - Ni/TiO<sub>2</sub>) empleados para la transesterificación del Aceite de palma se logra establecer que el mejor catalizador

para esta reacción es el Sn/ZnO, ya que fue con el que se obtuvo mayor transformación del aceite en ésteres alquílicos a una temperatura de 160°C.

#### **4. CONCLUSIONES**

- A nivel industrial los ésteres alquílicos se obtienen a partir de la transesterificación del aceite en presencia de un catalizador homogéneo. Con el fin de simplificar el método de obtención y de disminuir la contaminación producida luego de estos procesos, se hace necesario tratar de remplazar los catalizadores empleados por otros de menor contaminación. Desde este punto de vista se trabajó en la transformación del aceite de palma en ésteres alquílicos por medio de un sólido heterogéneo. De esta manera se podrían evitar procesos de lavado que aumentan los costos de producción.
- En primer lugar se efectuó el estudio de la reacción térmica para determinar cuanto es el aporte de la temperatura en la transformación del aceite. Se comprueba que ésta no contribuye de una manera efectiva en la conversión del triéster. Es así como con etanol y butanol se obtienen porcentajes de conversión en ésteres nulos, indicando que no hay un ataque eficaz por parte del alcohol hacia el grupo carboxilo de los triglicéridos del aceite; en el caso del octanol se presenta una conversión de 10% al cabo de doce horas de reacción a 220°C, indicando que en este caso, que aún a alta temperatura, no hay una gran influencia en la conversión del aceite.
- Se analizó el sistema catalítico Ni/ZnO al 2%, empleando como temperatura de trabajo 110°C, 160°C y 220°C. Se observó que este sistema no es lo suficientemente activo bajo ninguna de las temperaturas del estudio para transformar el aceite de palma en ésteres alquílicos. Efectivamente, sólo la reacción de octanólisis muestra una transformación intermedia con aproximadamente 60%. Resultados similares se presentan al remplazar el soporte (óxido de zinc por óxido de titanio). Estos resultados nos hacen pensar

que el níquel no es un metal apropiado para la transesterificación de aceites vegetales.

- En lo que concierne la reacción de transesterificación empleando el catalizador Sn/ZnO al 2% bajo las temperaturas de trabajo (110°C, 160°C y 220°C) se observó en primer lugar que a 110°C, hay ya una transformación del aceite en ésteres, principalmente en la reacción de octanólisis, que al aumentar la temperatura se activa el sólido de una manera significativa, es así como con la reacción más desfavorecida, etanólisis se logra obtener porcentajes de conversión superiores al 60%, mientras que para la butanólisis y octanólisis los porcentajes son superiores al 80%. Esto indica que el sólido Sn/ZnO juega un papel importante en la transformación del triéster, posiblemente por sus propiedades electrónicas, las cuales son las responsables de la adsorción y posterior transformación del triéster. Con respecto a los sólidos Sn/TiO<sub>2</sub>, este se comporta de forma similar que el sistema soportado en óxido de zinc, en donde se favorece la reacción de octanólisis y de butanólisis, con rendimientos superiores al 90%, pero en etanólisis la reacción no se lleva a cabo a ninguna temperatura, debido en gran parte a un problema de fases entre el etanol (gaseoso) y el aceite (líquido).
- El sistema catalítico Sn-Ni/ZnO al 2%, permite obtener una buena obtención de ésteres butílicos y octílicos, a temperaturas superiores de 110°C, teniéndose una conversión favorable en ésteres a 160°C, la cual no se ve afectada al trabajar a 220°C. Mientras que al emplear el sistema bimetálico soportado en TiO<sub>2</sub> no se favorece la reacción, es decir, que el sólido no es apropiado ya que no presenta estabilidad química para realizar la transformación de los triglicéridos del aceite en ésteres.

- Al emplear catalizadores bimetálicos al 2% para cada metal, la conversión no se modifica de una manera significativa, por lo que la adición de níquel con el propósito de mejorar las características del sólido Sn/soporte no corresponde a lo esperado, debido posiblemente a que el estaño o el níquel inhiban las propiedades catalíticas que presenta el metal en el sólido.
  
- Con respecto a los resultados obtenidos se dice que el mejor soporte catalítico es el ZnO, y el mejor sólido el Sn/ZnO para este tipo de reacciones, ya que el estaño ayuda a atacar la función carbonilo de los triglicéridos logrando la obtención de ésteres alquílicos.
  
- La reacción de transesterificación del aceite de palma en ésteres alquílicos es más favorable cuando se realiza con alcoholes de peso molecular alto, esto debido a la homogeneidad que presenta con el medio de reacción, y de esta manera facilita la interacción entre el aceite y el alcohol.

## 5. BIBLIOGRAFIA

1. A.S.H, Ong, Cheah, Kien-You, y Yen-May Choo. Oleoquímicos derivados de los aceites de palma y palmiste. Revista palmas Vol 11 N° 2. 1990. 323p.
2. A.ONG, H. KIFLI, H. HASSAN y C.S.CHOUU. Proceedings of the world conference on oleochemicals into the 21<sup>st</sup> century. Applewhite Editors, Americal Oil soc.champaing, Illinois 82p.
3. MUTERT.E. La palma aceitera, el cultivo dorado de los trópicos. Parte I. 2001. [www..ppi-Far.org/pdf](http://www..ppi-Far.org/pdf).
4. A. MEFFERT. Tecnicals uses of the fatty acid esterres. J.A.O.C.S , Vol 61, N° 2 February 1984.
5. OLEOQUIMICOS TENDENCIAS MUNDIALES. Revista palmas. Vol 12. N° 3 1991.
6. J. URRESTA, A. RAMIREZ, C. MARTINEZ Y L.A.VARGAS. Transesterificación del aceite de palma utilizando catalizadores soportados a base de estaño y níquel. XIII conferencia internacional sobre el aciete de palma, septiembre 6-9 de 2000, Cartagena de Indias, Colombia.
7. B. FREEDMAN, R. O. BUTTERFIEL, E. H. PRYDE, Transesterification Kinetics of soybean oil, J.Am.Oil Chem. Soc, Vol 63 N°10 1986. 1375 -1380 p.
8. S. GARNIER. Trabajo presentado para la sustentación de titulo de DEPSUP, Université de Poitiers. 1996.
9. PALMAS, Informe especial de palma. Agosto 2001.
10. [www.sagpya.mecon.gov.ar/agnico/publicaciones/aceitepalma/hoja5.html](http://www.sagpya.mecon.gov.ar/agnico/publicaciones/aceitepalma/hoja5.html)

11. FEDEPALMA. Visión y estrategia de palmicultura Colombiana 2000-2020. 103p.
12. PALMAS. Vol 21, N° especial, tomo 2 , 2000 85p
13. NOWECK, HALDOS, DENMARK. The symbiosis of oleochemistry, catalysis and tecnology. Abstracts. 102 p.
14. K.C.Jones, W:N: Mariner, T.A Foglia. Synthesis of biodiesel fuels using immobilized lipases. Alternative fuels and additives from vegetables oils. Annual meting abstracts. 104p.
15. J.BRAZ. Transesterification of vegetables oils. Chem.Soc. Vol 9 N° 1. 1998, 199 - 210p.
16. SATERFIELD.CH. Heterogeneous catalysinn pratique. McGrawhill.bool company. 1994.
- 17 [www. Lectura.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm](http://www.Lectura.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm).
- 18 B.FREEDMAN, E.H PRYDE, T.L.MOUNTS. Variables oils,chem.soc, vol 61,N°10 . 1638 - 1643p.
- 19 H.A.AKKSOY, I.KARAOSMONOGLY,H. Evaluation of turkish sulphur olive oil as on alternative diesel fuel.chem, soc, vol 65,N°6.936 -938p.
20. D.GONÇALVES. methyl esters from soybean oil. Vol 27,N° 3. 353 - 359p.
21. J.C.RESIS. contribution á l'estude de la methanolyse de l'huile de palme, oleagineux, 14° année. N° 4. 249 -250p.
22. U.AVCIATA, T. MURAT, chim.Act.Turc.,20p.

23. J.GRAILLE, P.LOZANO, D.PROCH, P.GENESTE. essais d'alcoolyse d'huiles vegetales avec des catalyseurs naturels pour la production des carburants diesels, oleagineux, Vol 40, N° 5, 271 - 276p.

24. Patente WO 95/1666666014

25. Patente EP 0623581

26. Patente EP 0686638

27. G.R.PETERSON, W..P.S CARRAH, J. J.A.O.C.S, Vol 61, N° 10, 1593-97p.

28. F.AUTIN. Tesis doctoral univerité de Poitiers, Francia. 1998, 13 , 32p.

29. [www..biodiesel.com.ar/home.htm](http://www..biodiesel.com.ar/home.htm).

30. ROGER.A, KORUS, DWIIGHT.S, transesterifications process to manufacture ethyl ester or rape oil. Universite of Idaho , Moscow. ID 83483, 2p.

31. R.SKIRK, R.SAWYER, H...EGAN. Composición y análisis de alimentos de pearson. Ed.continental,México, 697p.

32.D.R.STUULL, E.F.WESTRUM, GC.SINKE. the chemicals thermodynamics of organic compounds.



