

**OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DE ACEITE DE PALMA  
UTILIZANDO ULTRASONIDO Y CATALIZADORES ÁCIDOS  
HETEROGÉNEOS**

**YUDI CAROLINA IMBACHÍ CLAROS**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
POPAYÁN  
2018**

**OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DE ACEITE DE PALMA  
UTILIZANDO ULTRASONIDO Y CATALIZADORES ÁCIDOS  
HETEROGÉNEOS**

**YUDI CAROLINA IMBACHÍ CLAROS**

Director:

**ALFONSO RAMÍREZ SANABRIA, Ph.D.**

Grupo de investigación CATÁLISIS

Codirector:

**CRISTIAN DAVID MIRANDA, M.Sc.**

Grupo de Investigación CATÁLISIS

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

**2018**

## TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN .....	1
1. JUSTIFICACIÓN .....	2
2. OBJETIVOS .....	3
2.1. GENERAL .....	3
2.2. ESPECÍFICOS.....	3
3. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES .....	4
3.1. Biodiésel .....	4
3.2. Aceites .....	5
3.2.1. Aceite de palma.....	7
3.3. Reacción de transesterificación .....	9
3.4. Tipos de catalizadores .....	10
3.4.1. Catalizadores ácidos heterogéneos .....	11
3.4.1.1. Circonia sulfatada .....	13
3.4.1.2. Óxido de grafeno sulfonado.....	13
3.5. Efecto del ultrasonido .....	14
3.6. Obtención de biodiesel a partir de aceite de palma empleando ultrasonido .....	15
4. METODOLOGÍA.....	16
4.1. Reactivos y equipos.....	16
4.2. Análisis fisicoquímico del AP .....	16
4.2.1. Densidad .....	16
4.2.2. Índice de saponificación (IS) .....	17
4.2.3. Índice de refracción .....	17
4.2.4. Índice de ácidos grasos libres (AGL).....	18
4.2.5. Índice de peróxidos (IP).....	18
4.3. Síntesis de los catalizadores .....	19
4.3.1. Síntesis de circonia sulfatada (ZS).....	19
4.3.2. Síntesis de óxido de grafeno sulfonado (OGS) .....	20
4.4. Determinación de la acidez y área superficial .....	21
4.4.1. Difracción de Rayos X (DRX) .....	22

4.4.2. Área superficial.....	22
4.4.3. Acidez.....	22
4.4.3.2. Acidez para OGS .....	23
4.5.1. Determinación de las condiciones óptimas de reacción .....	24
4.6. Análisis de los productos de reacción.....	24
4.6.1. Condiciones del método Cromatográfico.....	25
4.6.2. Preparación de la solución patrón y muestra .....	25
4.7. Determinación de la actividad de los catalizadores .....	26
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	27
5.1. Caracterización Físicoquímica del Aceite de Palma .....	27
5.1.1. Densidad e índice de refracción .....	28
5.1.2. Índice de saponificación .....	28
5.1.3. Índice de ácidos grasos libres .....	28
5.1.4. Índice de peróxido .....	29
5.1.5. Ésteres .....	29
5.2. Caracterización de los catalizadores .....	30
5.2.1. Caracterización estructural por DRX para los catalizadores .....	30
5.2.1.1. Zeolita beta .....	30
5.2.1.2. Circonia sulfatada .....	32
5.2.1.3. Óxido de grafeno sulfonado.....	33
5.2.2. Efecto del área superficial para los catalizadores .....	34
5.2.2.1. Amberlyst 15.....	34
5.2.2.2. Zeolita beta.....	35
5.2.2.3. Circonia sulfatada.....	35
5.2.2.4. Óxido de grafeno sulfonado.....	35
5.2.3. Efecto de la acidez en los catalizadores .....	36
5.2.3.1. Amberlyst 15.....	36
5.2.3.2. Zeolita beta .....	36
5.2.3.3. Circonia sulfatada .....	37
5.2.3.4. Óxido de grafeno sulfonado.....	38
5.3. Reacción de transesterificación del AP.....	38
5.3.1. Identificación de los productos .....	38
5.3.2. Determinación de las condiciones óptimas de reacción.....	38
5.4. Amberlyst 15 VS ácido sulfúrico .....	43

5.5. Actividad catalítica.....	44
5.6. Efecto de la acidez de Brønsted .....	45
5.7. Efecto de la acidez de Lewis .....	45
5.8. Propuesta del mecanismo de reacción .....	46
5.9. Estabilidad de los catalizadores.....	47
5.10. Agitación magnética Vs agitación ultrasónica.....	48
6. CONCLUSIONES.....	50
7. BIBLIOGRAFIA .....	51
8. ANEXOS .....	58

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estructura de los ácidos grasos .....	6
<b>Figura 2.</b> Fruto del aceite de palma a) racimos b) semilla.Tomada de (www.infoAgro.com).....	8
<b>Figura 3.</b> Esquema general de la reacción de transesterificación; R: C18, C18:2, C18:1, C316:1 .....	9
<b>Figura 4.</b> Esquema de la determinación de la densidad del AP .....	17
<b>Figura 5.</b> Esquema de la determinación del índice de saponificación del AP ..	17
<b>Figura 6.</b> Esquema para la determinación de refracción del AP .....	18
<b>Figura 7.</b> Esquema de la determinación del índice de acidez para el AP .....	18
<b>Figura 8.</b> Esquema de la determinación del índice de peróxidos del AP .....	19
<b>Figura 9.</b> Esquema de la síntesis de la circonia sulfatada .....	20
<b>Figura 10.</b> Síntesis de OGS. Método Hummers modificado a), sulfonación de OG b) .....	21
<b>Figura 11.</b> Montaje de la reacción de transesterificación .....	23
<b>Figura 12.</b> Difractogramas. Muestra empleada en reacción (a), Referencia (P. Kunkeler et al). (b) .....	31
<b>Figura 13.</b> Difractogramas. (a) Referencia (J. Campos et al). (b) Muestra sintetizada.....	33
<b>Figura 14.</b> Difractograma del grafito y óxido de grafeno .....	34
<b>Figura 15.</b> Estructura del Amberlyst 15 .....	36
<b>Figura 16.</b> Estructura de la zeolita $\beta$ ta. sitio de Lewis a), sitio de Bronsted b) <sup>67</sup> . .....	37
<b>Figura 17.</b> Estructura molecular de la circonia sulfatada. Adsorción de piridina a sitio de Lewis a), adsorción de piridina a sitio de Bronsted b) .....	37
<b>Figura 18.</b> Determinación de las condiciones óptimas. a), efecto de la temperatura. b), efecto del tiempo. c), efecto de la carga de catalizador. d) efecto de la relación metanol: aceite.....	39
<b>Figura 19.</b> Representación gráfica de reacciones con los catalizadores cuatro catalizadores empleado .....	42
<b>Figura 20.</b> Representación gráfica de A15 Vs H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	43
<b>Figura 21.</b> Actividad de los catalizadores trabajados .....	44
<b>Figura 22.</b> Efecto de la acidez de Brønsted respecto al porcentaje de rendimiento. ....	45
<b>Figura 23.</b> Efecto de la acidez de Lewis respecto al porcentaje de rendimiento .....	46
<b>Figura 24.</b> Propuesta de mecanismo de reacción de transesterificación. ....	47
<b>Figura 25.</b> Estabilidad de los catalizadores a través del reúso .....	48
<b>Figura 26.</b> Agitación mecánica Vs ultrasónica .....	49

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Clasificación de las materias primas empleadas para obtención de biodiésel según Kumar, M. ; Sharma , M. P. <sup>7</sup> .....	5
<b>Tabla 2.</b> Perfil de ácidos grasos para AP alto en oleico (Mozzon et al. 2013) ....	8
<b>Tabla 3.</b> Tipos de catalizadores utilizados en la obtención de biodiésel (C. Cabello et. al) <sup>24</sup> .....	10
<b>Tabla 4.</b> Producción de biodiésel con distintos catalizadores heterogéneos ....	12
<b>Tabla 5.</b> Pruebas de caracterización de los catalizadores.....	21
<b>Tabla 6.</b> Condiciones de optimización de la reacción.....	24
<b>Tabla 7.</b> Condiciones de la cromatografía según el método EN 14103.....	25
<b>Tabla 8.</b> Resultados del análisis para AP Híbrido comparado con AP NTC431 .....	27
<b>Tabla 9.</b> Resultados de la caracterización de los catalizadores .....	30
<b>Tabla 10.</b> Análisis de datos de difracción para la zeolita beta, lo: Intensidad de pico más intenso .....	32
<b>Tabla 11.</b> Determinación de la acidez para los catalizadores.....	36
<b>Tabla 12.</b> Resumen de las condiciones óptimas de reacción .....	41
<b>Tabla 13.</b> Porcentaje de rendimiento para los diferentes catalizadores .....	42

## LISTA DE ABREVIATURAS

A15	Amberlyst 15
AP	Aceite de palma
AE	Análisis elemental
AGL	Ácidos grasos libres
B	Sitio de Brønsted
Cat.	Catalizador
CG	Cromatografía de gases
EG	<i>Elaeis guineensis</i>
EO	<i>Elaeis oleífera</i>
FAME's	Ésteres metílicos de ácidos grasos
IS	Índice de saponificación
L	Sitio de Lewis
OG	Óxido de grafeno
OGR	Óxido de grafeno reducido
OGS	Óxido de grafeno sulfonado
TAG	Triacilglicéridos
US	Ultrasonido
Z $\beta$	Zeolita beta
ZS	Circonia sulfatada



## RESUMEN

En este documento se presenta: i) la síntesis de sólidos ácidos como la circonia sulfatada y óxido de grafeno sulfonado; ii) la caracterización de los sólidos sintetizados y el estudio de algunas de las propiedades fisicoquímicas de la zeolita  $\beta$  y el Amberlyst 15; iii) la evaluación catalítica de los sólidos comerciales y sintetizados en la reacción de transesterificación del aceite de palma híbrido (*Elaeis guineensis* x *Elaeis oleífera*), por medio de variaciones en la temperatura, tiempo de reacción, cantidad de catalizador, relación molar de metanol: aceite y el efecto del ultrasonido.

Respecto a la síntesis de catalizadores, se emplearon procedimientos previamente reportados en la literatura. La caracterización fue realizada mediante difracción de rayos X, área superficial y acidez. Para establecer las condiciones óptimas de reacción, así como la actividad catalítica, se determinó la cantidad de los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMEs) mediante cromatografía de gases. Los resultados mostraron que el óxido de grafeno sulfonado exhibe valores comparables con el Amberlyst 15 en la producción de FAMEs, mientras que la mejor actividad catalítica fue obtenida con la zeolita  $\beta$ . Estos resultados permitieron inferir que la reacción de transesterificación se ve favorecida por una acidez de Brønsted y que el ultrasonido conduce a una mayor producción de biodiésel.

## 1. JUSTIFICACIÓN

En la sociedad moderna es de gran importancia el empleo de combustibles, principalmente el diésel de petróleo. Desafortunadamente para la obtención de este producto se desobedecen las reglas ambientales, ocasionando contaminación por el derrame de crudo, y daño de sus alrededores por las técnicas de extracción utilizadas para este fin; por otro lado la combustión de los productos a base de petróleo generan emisiones de gases de efecto invernadero, principal fuente del calentamiento global.

Debido a este problema ambiental, a través de los años se ha estudiado otro tipo de combustibles, encontrando que el biodiésel puede llegar a ser muy comparable al diésel en términos de rendimiento. Para la obtención del biodiesel se han desarrollado diversos procedimientos, que incluyen la implementación de catalizadores, los cuales han mejorado los procedimientos y rendimientos de obtención del biodiesel. Los catalizadores básicos homogéneos son los más empleados, por esta razón, en esta investigación se estudió el efecto de catalizadores ácidos heterogéneos, como el Amberlyst 15, zeolita  $\beta$ , circonia sulfatada y el óxido de grafeno sulfonado, acompañados por ultrasonido lo que constituye un sistema novedoso en la generación de biodiésel a partir de aceite de palma (AP), producido en Colombia.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. GENERAL**

Evaluar el efecto de diferentes catalizadores ácidos, sobre la transformación en éster metílico del AP asistida por ultrasonido.

### **2.2. ESPECÍFICOS**

- ✓ Caracterizar el aceite de palma mediante análisis proximal.
- ✓ Sintetizar catalizadores sólidos a partir de grafeno y circonia sulfatada
- ✓ Caracterizar los catalizadores empleados.
- ✓ Optimizar la reacción de transesterificación variando las condiciones de reacción (temperatura, tiempo, porcentaje de catalizador y relación metanol: aceite).

### **3. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES**

El uso de la energía se ha convertido en requisito básico para la subsistencia humana, y los combustibles a base del petróleo sigue siendo la fuente principal de energía empleada a nivel mundial<sup>1</sup>. Sin embargo, el mundo se enfrenta al agotamiento de los combustibles fósiles y a la destrucción del medio ambiente<sup>2</sup>. Esto ha ocasionado la búsqueda de otras fuentes de energía, resultando el biodiesel una de las opciones prometedoras debido a sus beneficios ambientales: capacidad de renovación, degradación y no toxicidad<sup>3</sup>.

#### **3.1. Biodiésel**

La ASTM (American Society for Testing and Material Standard) describe al biodiesel como "ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga, derivados de aceites vegetales o grasas animales". Sin embargo, los ésteres más utilizados, son los de metanol y etanol (obtenidos a partir de la transesterificación de cualquier tipo de aceites vegetales o grasas animales) debido a su bajo costo y sus ventajas fisicoquímicas <sup>4</sup>.

El proceso más utilizado para la producción de biodiésel es la transesterificación, la cual se refiere a la reacción entre un aceite o grasa y un alcohol en un medio catalizado, para producir ésteres alquílicos de ácidos grasos (biodiesel) y glicerol. Dentro de las ventajas del biodiésel como combustible está su mayor biodegradabilidad, la reducción de la dependencia del petróleo, su mayor eficiencia de combustión, que no contiene azufre ni aromáticos<sup>5</sup>, pero especialmente la disponibilidad debido a que se puede obtener de diferentes cultivos.

Las materias primas más comunes utilizadas para la producción del biodiésel son muy variadas y dependen también de la región, por ejemplo en Sur y en Norte América, la producción de biodiésel se basa principalmente, en aceite de soya. En Centro América, la producción se basa principalmente en la palma similar a lo que se utiliza en Malasia, Indonesia y países de la región (informe

de Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia 2014 titulado Argentina pierde el primer lugar en la producción mundial de biodiésel).

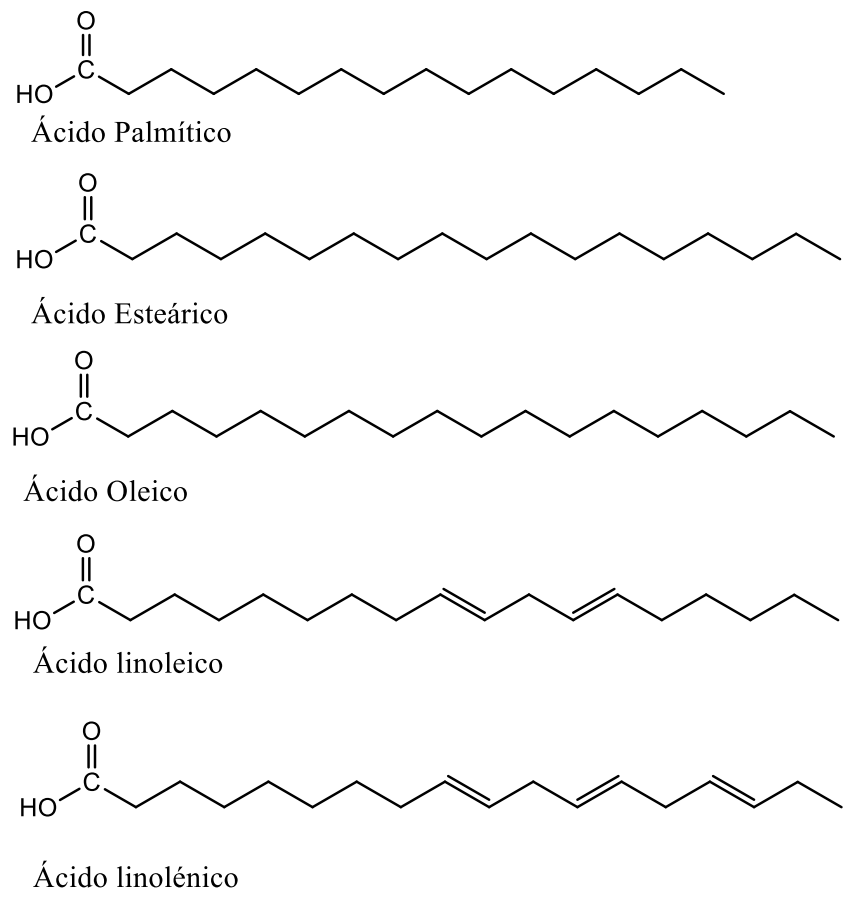
### 3.2. Aceites

Hay que mencionar, que la producción de biodiésel tiende a provenir mayoritariamente de los aceites extraídos de plantas oleaginosas<sup>6</sup>, especialmente girasol, soja y colza. Sin embargo, cualquier materia que contenga triglicéridos puede utilizarse para la producción de biodiésel (girasol, colza, soja, aceites de fritura usado, sebo de vaca, grasa de pollo y de pescado, etc). En la tabla 1 se muestran algunos ejemplos de materias primas y su clasificación.

**Tabla 1.** Clasificación de las materias primas empleadas para obtención de biodiésel según Kumar, M. ; Sharma , M. P. <sup>7</sup>

<b>I Generación: Aceites comestibles</b>	<b>II Generación: Aceites no comestibles</b>	<b>Grasas animales</b>	<b>III Generación: Aceites de microalgas</b>
Soja ( <i>Glycine max</i> )	Semilla de algodón ( <i>Gossypium hirsutum</i> )	Manteca de cerdo	Bacteria
Colza ( <i>Brassica napus L.</i> )	Aceite de salmón	Sebo de vaca	Microalgas ( <i>Chlorella prothecoides</i> )
Grano de palma ( <i>Elaeis guineensis</i> )	Jjoba ( <i>Simmondsi a chinensis</i> )	Grasa de aves	Microalgas ( <i>Chlorella vulgaris</i> )
Trigo ( <i>Triticum aestivum</i> )	Moringa ( <i>Moringa oleifera</i> )	Aceite de pescado	Microalgas ( <i>Botryoco ccus braunii</i> )
Maíz ( <i>Zea mays</i> )	Semilla tabaco ( <i>Nicotiana tabacum</i> )	Grasa de pollo	Microalgas ( <i>Chlorella sorokiana</i> )
Coco ( <i>Cocos nucifera</i> )	Jatropha ( <i>Jatropha curcas L.</i> )		Hongos

Los aceites vegetales son principalmente triglicéridos. Químicamente, los triglicéridos son ésteres de ácidos grasos conectado a una molécula de glicerol. La molécula de triglicéridos normalmente contiene ácidos grasos diferentes en su estructura <sup>8</sup>. Los principales ácidos grasos (Figura 1) presentes en los aceites vegetales tienen 16 y 18 átomos de carbono, los más comunes son: palmítico (16:0), esteárico (18:0), oleico (18:1), linoleico (18:2) y linolénico (18:3) <sup>9</sup>. Estos diversos ácidos grasos y sus respectivas concentraciones conforman el perfil del aceite vegetal <sup>6</sup>.



**Figura 1.** Estructura de los ácidos grasos

Los ácidos grasos presentan diferentes características físicas y químicas debido a su estructura, que a su vez influyen en las propiedades del aceite correspondiente <sup>10</sup>. En general, los ácidos grasos insaturados tienen un bajo punto de fusión, mientras que los saturados tienen alto punto de fusión. Así, los aceites que contienen una gran cantidad de compuestos insaturados son

líquidos, mientras que los que tienen alto contenido de ácidos grasos saturados son sólidos a temperatura ambiente <sup>6,11</sup>.

### **3.2.1. Aceite de palma**

El aceite de palma y aceite de soja son los aceites vegetales más comercializados en el mundo <sup>12</sup>, sin embargo, la productividad de aceite de palma por hectárea es mucho mayor; por ejemplo Malasia, es un importante productor y exportador de aceite de palma, emplean el biodiesel de palma como principal biocombustible añadido al diésel de petróleo <sup>12</sup>. Por el contrario actualmente en Colombia se han reportado valores de 848.000 toneladas de aceite exportado representando al menos 580 millones de dólares (informe de Fedepalma 2017)<sup>13</sup> con la diferencia de que este aceite no está siendo empleado en su mayor parte como biocombustible o mezclas con el diésel de petróleo en nuestro país.

El nombre científico del aceite de palma es *Elaeis guineensis* (EG), ahora bien la palabra *Elaeis* se deriva del griego (*elaion*), que significa aceite, mientras que *guineensis* indica originada en África y *Elaeis oleífera* (EO) originada en América Central y América del Sur <sup>14</sup>. En la especie híbrida EG y EO, la oleífera tiene una marcada tendencia hacia la producción de frutos sin semillas, así mismo su especie es completamente dominante en el híbrido. Debido a esto, el porcentaje de fruta por racimo en los híbridos tiende, por lo tanto, a ser más alto que en *Elaeis guineensis*, compensando en parte el menor porcentaje de aceite en el mesocarpio <sup>15</sup>. Este aceite se conoce como aceite crudo de palma alto en ácido oleico.

El ciclo de formación y maduración del fruto comprende un periodo de 6 meses donde se obtiene un fruto de forma oval. En la Figura 2 se observa las semillas y cada una de sus partes que es, de donde se obtiene el aceite, oleína de palma o aceite rico en ácido oleico (fracción líquida) y estearina de palma o aceite rico en esteárico (fracción sólida). Así mismo los ácidos grasos saturados contenidos en este aceite, tienen una estabilidad de oxidación superior en comparación con otros aceites vegetales<sup>16</sup>.



**Figura 2.** Fruto del aceite de palma a) racimos b) semilla. Tomada de (www.infoAgro.com)

Por otro lado el aceite crudo presenta un color rojo anaranjado muy fuerte, debido al alto contenido en carotenoides, que alcanza niveles de 500-700 mg/litro. Los carotenos se pueden destruir por procesos de refinación, produciendo un aceite de color claro con un 60% de ácido palmítico y un 40% de ácido oleico <sup>17</sup>.

Un reciente estudio realizado por Mozzon, M. *et al.* <sup>18</sup> caracterizó detalladamente la composición y estructura de los ácidos grasos presentes en el aceite crudo de palma alto en ácido oleico. Dicha composición se presenta en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Perfil de ácidos grasos para AP alto en oleico (Mozzon et al. 2013)

ÁCIDO GRASO	PORCENTAJE (%)
Laúrico C12:0	1.3 ± 0.7
Mirístico C14:0	0.8 ± 0.2
Palmítico C16:0	28.3 ± 0.1
Esteárico C18:0	2.8 ± 0.3
Oleico C18:1	54.6 ± 1.0
Linoléico C18:2	11.0 ± 0.5
Saturados	33.5 ± 0.5
Monoinsaturados	55.1 ± 1.1
Poliinsaturados	11.0 ± 0.5

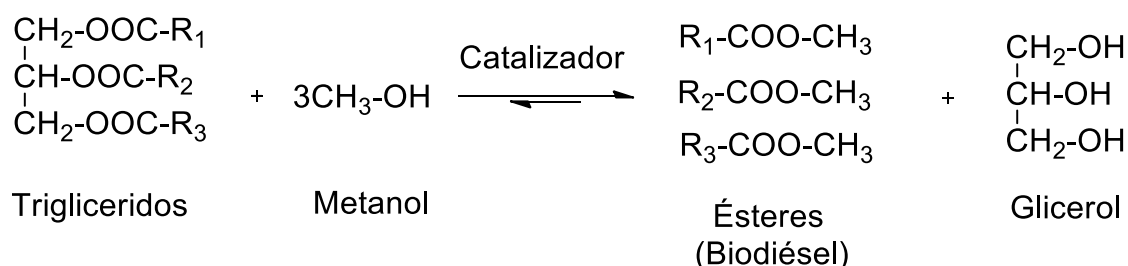


Para llevar a cabo la transformación de aceites vegetales en biodiésel existen varios procedimientos. Dentro de estos están; craqueo, microemulsión, pirolisis y transesterificación <sup>19</sup>.

### 3.3. Reacción de transesterificación

El aceite crudo de palma se emplea para la obtención del biodiésel de acuerdo a una reacción química denominada transesterificación, lo que significa que el glicerol contenido en los aceites es sustituido por un alcohol ante la presencia de un catalizador generando la respectiva formación del biodiésel.

La transesterificación es el método más utilizado para la obtención del biodiésel<sup>19</sup>, presenta ventajas sobre otros procesos como por ejemplo buenos rendimientos y mejor calidad de los productos<sup>20</sup>. En esta reacción, el alcohol generalmente etílico o metílico; reacciona con el aceite vegetal en presencia de un catalizador, para convertir el triglicérido (aceite) en mono-glicéridos los cuales serán ésteres de etilo / metilo (biodiésel) dependiendo del alcohol empleado, así mismo la presencia de glicerol como subproducto (Figura 3)<sup>21</sup>.



**Figura 3.** Esquema general de la reacción de transesterificación; R: C18, C18:2, C18:1, C316:1

En cada paso, la reacción de transesterificación consume un mol de alcohol y produce un mol de éster; En total, un mol de triglicérido reacciona con tres moles de alcohol para producir tres moles de éster (biodiésel) y un mol de glicerol y la regeneración del catalizador <sup>22</sup>. Desde luego, el rendimiento de la reacción está influenciado por diversos parámetros tales como: tipo de alcohol, relación molar alcohol: aceite, contenido de ácidos grasos libres, agua, temperatura de reacción, duración de la reacción y tipo de catalizador entre otras.

### 3.4. Tipos de catalizadores

Hay dos tipos de catálisis, aquella que se realiza en una fase (catalizadores homogéneos) y la que se lleva a cabo en diferentes fases (catalizadores heterogéneos). Además de esto, se puede tener catalizadores de carácter ácido o básico (Tabla 3). Tradicionalmente la reacción de transesterificación se ha llevado a cabo usando catalizadores básicos homogéneos tales como NaOH, KOH, estos poseen ventajas en cuanto actividad pero tienen problemas por la generación de jabones (reacciones de saponificación) que conllevan a tener grandes dificultades en los procesos de separación del biodiésel y la glicerina; además el catalizador se disuelve lo que incrementa los costos de separación y se imposibilita la reutilización de este<sup>23</sup>.

**Tabla 3.**Tipos de catalizadores utilizados en la obtención de biodiésel (C. Cabello et. al) <sup>24</sup>

TIPOS DE CATALIZADORES	EJEMPLO DE CATALIZADORES
Básicos homogéneos	KOH y NaOH
Básicos heterogéneos	MgO, CaO y NaOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ácidos homogéneos	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl, y H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
Ácidos heterogéneos	Zeolitas, resinas sulfónicas, SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , y catalizadores a base de carbono.

Un estudio realizado por (Wong, 2015) <sup>25</sup> con una mezcla de óxidos de cerio y calcio como catalizador, empleando una relación molar 12:1, con cuatro horas de reacción y 65 °C, reporta valores de porcentaje de rendimiento de biodiésel de 95% <sup>25</sup>. En otro estudio (Shajaratun et al.)<sup>26</sup> se emplea como catalizador, dolomita con 1% en peso, con relación molar metanol: aceite de 15:1, con tiempo de reacción (4 h), y obtienen un porcentaje rendimiento del 100% <sup>26</sup> . Por otro lado (Hameed, Lai y Chin) <sup>27</sup>, empleando 5.5% en peso de KF/ZnO, una relación molar de 11:1 y 9 h de reacción reportan valores de porcentaje de rendimiento de 89%.

Estos resultados muestran la factibilidad del uso de sistemas heterogéneos en la reacción de transesterificación, sin embargo, el rendimiento está ligado a las propiedades fisicoquímicas del sistema catalítico.

Como se mencionó anteriormente los catalizadores heterogéneos presentan características como: amigables al medio ambiente, su capacidad de ser reutilizados y fácil separación del producto final. El estudio de catalizadores heterogéneos en la reacción de transesterificación es un tema de interés en la Catálisis.

#### **3.4.1. Catalizadores ácidos heterogéneos**

A los catalizadores heterogéneos se les llama catalizadores de contacto ya que funcionan a través de la adsorción de los reactantes sobre sus superficies. En general, el sólido ácido (catalizador tipo heterogéneo) proporciona sitios ácidos cargados positivamente para que el contenido de ácido graso del aceite se adsorba, iniciando la reacción de transesterificación entre el metanol y el triglicérido adsorbido.

En los procesos de obtención de biodiesel utilizando catalizadores ácidos heterogéneos se han manejado tiempos de reacción de 0.5 a 5 h, temperaturas que pueden variar entre 30 y 200 °C <sup>28</sup> teniendo en cuenta también otras condiciones. Una desventaja de estos catalizadores ácidos heterogéneos en algunos tipos de reacciones aportan porcentajes de conversión bajos de hasta 26%, debido a una pobre actividad catalítica, pero esto se puede contrarrestar con el aumento de la temperatura de reacción <sup>29</sup>.

A continuación en la Tabla 4 se muestra un resumen de varios catalizadores heterogéneos empleados en la reacción de transesterificación para la obtención de biodiésel teniendo en cuenta varios parámetros como por ejemplo: Temperatura, porcentaje del catalizador, relación alcohol: aceite, entre otras.

**Tabla 4.** Producción de biodiésel con distintos catalizadores heterogéneos

Catalizador	T (°C)	Aceite	% Cat.	Tiempo (h)	Alcohol: aceite	activación	% R	Autores
1- Grafeno sulfonado	100	Aceite palma	-	14		Mecánica	98	M. Nogbe et al. <sup>22</sup> .
2- ÓGS, óxido Fe	100	Ácido oleico	5	4	12:1	Mecánica	100	R. D'souza et al. <sup>30</sup> .
3- Piedra pómez	-	microal gas	10	10	12:1	Sonda US	85	A. Cercado et al. <sup>31</sup> .
4- CaO	65	Aceite palma	3	2	6:1	ultrasonido	97	Choedkiatsakul et al. <sup>32</sup> .
5- Oxido de grafeno <sup>33</sup>	Potencia:	Aceite de	1	3 min	12:1	microondas	99,2	A. Quitain et al. <sup>33</sup> .
6- Carbón sulfonado	60	Aceite palma	2,5	2	9:1	Mecánica	97,8	S. Akinfalabi et al. <sup>34</sup> .
7- Zeolita - $\beta$	60	Aceite de	-	4	14:5	Ultrasonido	48,9	C.Cabello et al. <sup>24</sup> .
8- ZrO <sub>2</sub>	200	Aceite Alaoodó	1	2	30:1	Mecánica	98	Morales et al. <sup>35</sup> .
9- Amberlyst 15	60	Palma Babasu	1	6	30:1	Mecánica	93-98	S. Dos Reis et al. <sup>36</sup> .
10- Óxido de grafeno sulfonado	130	Aceite de colza	-	6	2:1	Reactor a presión	70	J. Gaidukevič et al. <sup>37</sup> .

Con el uso de catalizadores ácidos heterogéneo (Tabla 4), como las resinas de intercambio iónico tipo Amberlyst 15, Amberlyst 35 y Nafion SAC13 que son catalizadores comerciales se logran rendimientos en la reacción de transesterificación de alrededor de 93-98 % pero con aceite de canola <sup>24</sup>.

Por otro lado los catalizadores zeolíticos presentan valores casi del 50% <sup>24</sup>. Las zeolitas se pueden sintetizar con diferente estructura cristalina, tamaños de poros y variando la relación Aluminio/Silicio debido a esto la fuerza ácida se puede controlar modificando los componentes utilizados <sup>24</sup>, y posiblemente tener un catalizador más apropiado para tipos de reacción como la transesterificación.

#### **3.4.1.1. Circonia sulfatada**

Entre los diversos catalizadores de ácidos sólidos, se ha explotado ampliamente el catalizador de circonia sulfatada dada sus características de fuerte acidez y de estabilidad, exhibiendo una actividad excelente. El catalizador se recupera fácilmente del medio de reacción y los productos de reacción obtenidos se logran separar fácilmente que es importante, puede mejorar los rendimientos de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMEs) en la reacción de transesterificación <sup>38,39</sup>. La circonia sulfatada según (J. Campos et al)<sup>40</sup> es citada como un catalizador heterogéneo ácido eficiente en las reacciones de esterificación y transesterificación para la producción de biodiesel. Su actividad está relacionada con su alta estabilidad térmica, así como sus propiedades ácidas<sup>41, 38</sup>.

#### **3.4.1.2. Óxido de grafeno sulfonado**

El óxido de grafeno (GO) forma láminas de grafeno que contienen altas densidades de grupos funcionales hidrófilos, incluidos grupos hidroxilo, carboxilo y epoxi <sup>42</sup>. Estos grupos funcionales hidrófilos proporcionan sitios de inserción para incorporar los grupos de ácido sulfónicos que actúan como un sitio de ácido Brønsted a través de la sulfonación <sup>43, 44</sup>

Además de lo referenciado en la Tabla 4, un reporte de C. Cabello et al <sup>24</sup> muestra el empleo de catalizadores a base de carbono sulfatado con temperatura de reacción de 80 °C empleando aceite de cocina con un porcentaje de catalizador de 10 % y una relación metanol: aceite de 30:1 para obtener finalmente un porcentaje de rendimiento de 92%. Ahora bien se han tenido en cuenta también variables como el medio de reacción siendo la agitación mecánica la más reportada ver (Tabla 4), pero la agitación ultrasónica también reporta valores altos en los porcentajes de conversión.

### **3.5. Efecto del ultrasonido**

El Ultrasonido (US) es una onda acústica con una frecuencia mayor al límite superior de escucha por el oído humano (cerca a los 20.000 Hz) lo cual es generado por una variación local de la densidad o presión de un medio continuo, lo cual es transmitido desde un lugar a otro a través de cualquier sustancia que posea propiedades elásticas <sup>45</sup>

El US aumenta las características de transferencia de masa, trayendo consigo la reducción de los tiempos de reacción por lo que se considera que su implementación potencialmente disminuiría los costos de producción de Biodiésel. Generalmente, el ultrasonido causa efectos físicos y químicos en los sistemas de reacción heterogéneos a través de las burbujas de cavitación. Los efectos físicos emulsifican el líquido inmiscible por la microturbulencia generada debido al movimientos radial de las burbujas de cavitación. Sin embargo, los efectos químicos están relacionados con la producción de radicales libres durante el corto periodo de colapso de la burbuja de cavitación. El incremento en el área de interfase entre los reactivos inmiscibles aumenta la velocidad de reacción y los radicales libres formados inducen y/o aceleran las reacciones químicas <sup>46,47</sup>.

La gran parte de los estudios de producción de Biodiésel asistida por US está enfocada a la transesterificación con catalizadores homogéneos, siendo (Stavarache et al.)<sup>48</sup> quienes realizaron las primeras reacciones de transesterificación usando NaOH como catalizador empleando frecuencias de

radiación que oscilan entre 28 y 40 kHz. Las principales ventajas de emplear US son la disminución de los tiempos de reacción, aumento en la producción de los ésteres alquílicos (principalmente metílicos y etílicos), disminución de la cantidad de catalizador.

### **3.6. Obtención de biodiesel a partir de aceite de palma empleando ultrasonido**

Debido a las diferencias de polaridad entre el aceite y el alcohol, la reacción de transesterificación no se ve favorecida si no se realiza una activación, para lo cual generalmente se emplea agitación mecánica o ultrasónica, pero se ha comprobado que esta última maximiza el área de superficie interfacial entre las dos fases inmiscibles (aceite, metanol) <sup>49</sup>.

La mayoría de los reportes sobre el empleo del ultrasonido para la transesterificación del aceite de palma emplea catalizadores básicos, por ejemplo el estudio de ( K. Jookjantra et al) <sup>50</sup> donde reporta: un catalizador básico heterogéneo CaO, materia prima aceite de palma, porcentaje de catalizador 8,7, tiempo de reacción 43 min relación alcohol: aceite 10:1, medio de agitación con ultrasonido y un porcentaje de rendimiento de 96 %.

En cuanto a catalizadores de tipo homogéneos básicos (G.Yi et al) realizó un estudio empleando microondas y ultrasonido bajo las siguientes condiciones: catalizador KOH, temperatura de 65 °C, materia prima aceite de soya, porcentaje de catalizador 1 %, tiempo 6 min, relación metanol: aceite 12:1 obteniendo de esta forma un 98 % un valor casi que comparable con un catalizador de tipo heterogéneo ácido específicamente el grafeno sulfonado, ver (Tabla 4).

Los reportes especificados en la Tabla 4 se centran en el empleo de una agitación mecánica pero los métodos asistidos por ultrasonido para la producción de biodiésel son más rápidos, más simples, más sencillos, con condiciones de reacción más suaves y un alto índice de conversión<sup>50</sup>.

## 4. METODOLOGÍA

A continuación se describe el desarrollo experimental de este trabajo, donde se realizó análisis fisicoquímico de la materia prima (AP), posterior síntesis y caracterización de catalizadores ácidos heterogéneos, método de análisis y cuantificación del biodiésel como producto de la reacción de transesterificación empleando ultrasonido.

### 4.1. Reactivos y equipos

Los reactivos empleados en este trabajo de investigación son del grupo de investigación en Catálisis, adicionalmente los catalizadores comerciales ver (anexos Tabla 1), finalmente los equipos empleados ver (anexos Tabla 2).

## MATERIA PRIMA

Aceite de palma: frutos cosechados y aportados por una empresa productora de aceite de palma de la zona (Tumaco, Nariño), el aceite es un híbrido *EG x EO* conocido como alto en ácido oleico <sup>15</sup>.

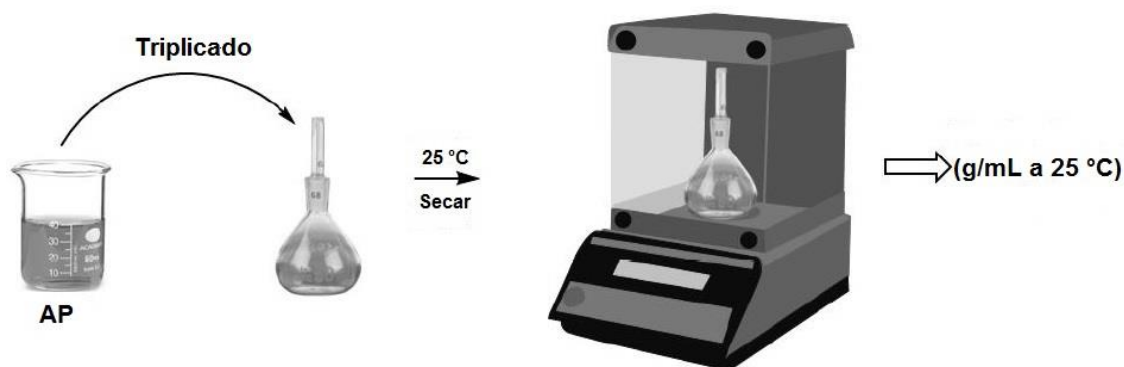
### 4.2. Análisis fisicoquímico del AP

Todas las pruebas de análisis fisicoquímico del aceite de palma se realizaron por triplicado.

#### 4.2.1. Densidad

La determinación de la densidad se llevó a cabo siguiendo la Norma Técnica Colombiana (NTC-336) se realizó empleando picnómetros, los cuales se pesaron vacíos, luego se añadió agua destilada y se pesaron, por último se añadió la respectiva muestra de aceite (AP) y se pesó, siempre utilizando en mismo picnómetro y la misma balanza ver (Figura 4).

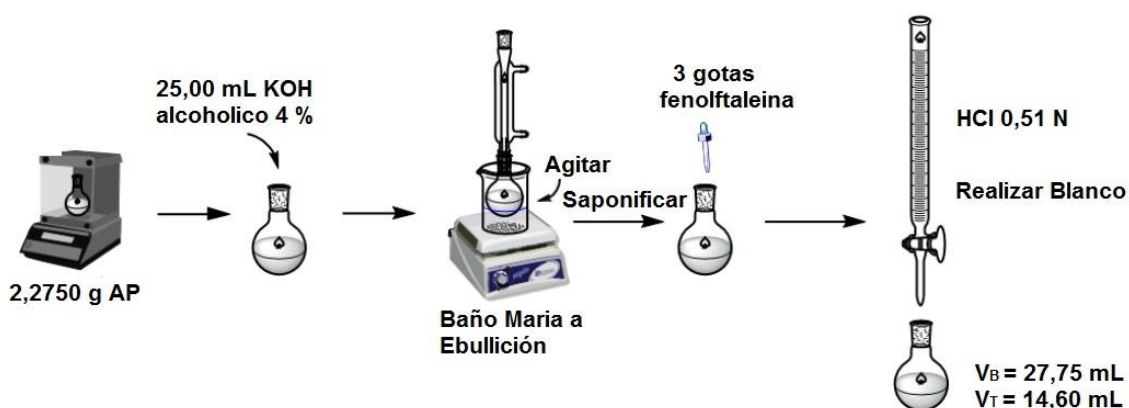




**Figura 4.** Esquema de la determinación de la densidad del AP

#### 4.2.2. Índice de saponificación (IS)

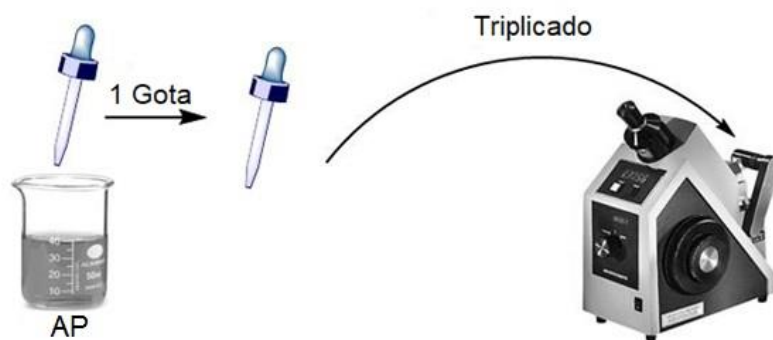
La determinación del IS se llevó a cabo siguiendo la Norma Técnica Colombiana (NTC-335), ver (Figura 5) se utilizó 2,2750 g de AP, posteriormente se agregó 25,0 mL de KOH 0,5N, se llevó a refluxo durante 1.5 horas, se añadió 3 gotas de fenolftaleína y se tituló con HCl 0,51 N.



**Figura 5.** Esquema de la determinación del índice de saponificación del AP

#### 4.2.3. Índice de refracción

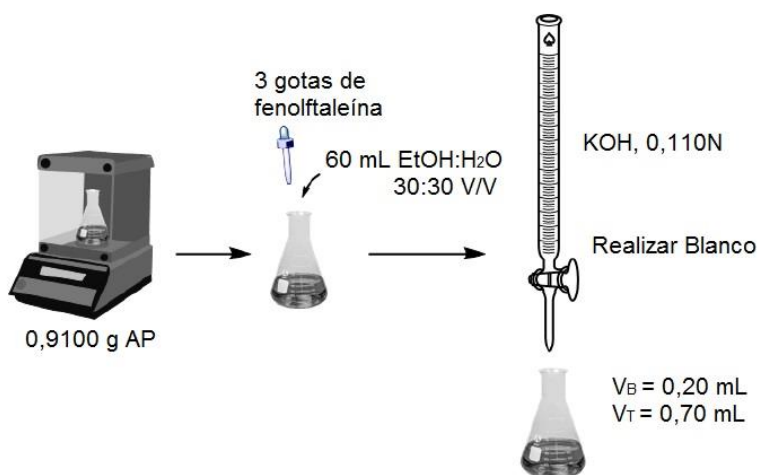
Se determina el índice de refracción aplicando la muestra en un equipo Abbe, del cual se obtiene la medida y además la temperatura.



**Figura 6.** Esquema para la determinación de refracción del AP

#### 4.2.4. Índice de ácidos grasos libres (AGL)

La determinación del índice de acidez se llevó a cabo siguiendo la (NTC 218), se pesó 0,9100 g de muestra, se adicionó 60,00 mL de alcohol neutralizado y 3 gotas de fenolftaleína, para luego ser titulada con KOH 0,110 N hasta observar cambio de color.

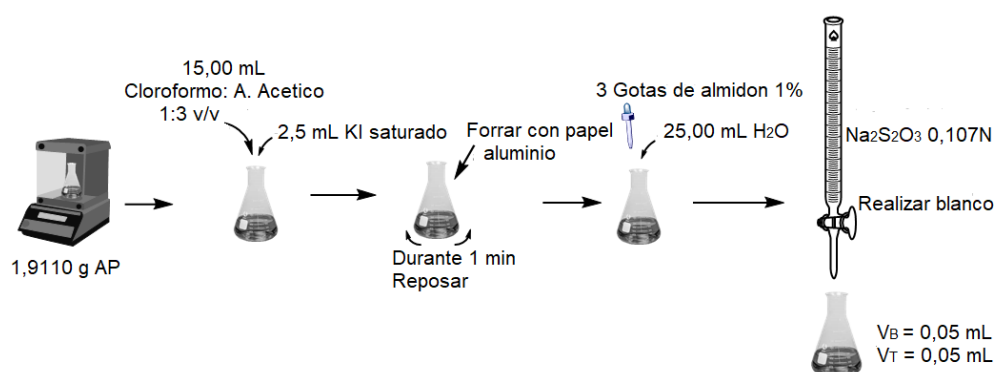


**Figura 7.** Esquema de la determinación del índice de acidez para el AP

#### 4.2.5. Índice de peróxidos (IP)

Para la determinación del índice de peróxido se basó en la Norma Técnica Colombiana (NTC 236), ver (Figura 8), se tomó 1,9110 g del aceite, se le adicionó 15,0 mL de cloroformo: ácido acético (1:3), 2,50 mL de yoduro de potasio saturado, posteriormente se forra con papel aluminio y se adicionan

25,00 mL de agua destilada y 3 gotas de almidón, se tituló con tiosulfato de sodio 0,107 N hasta observar ausencia de color.



**Figura 8.** Esquema de la determinación del índice de peróxidos del AP

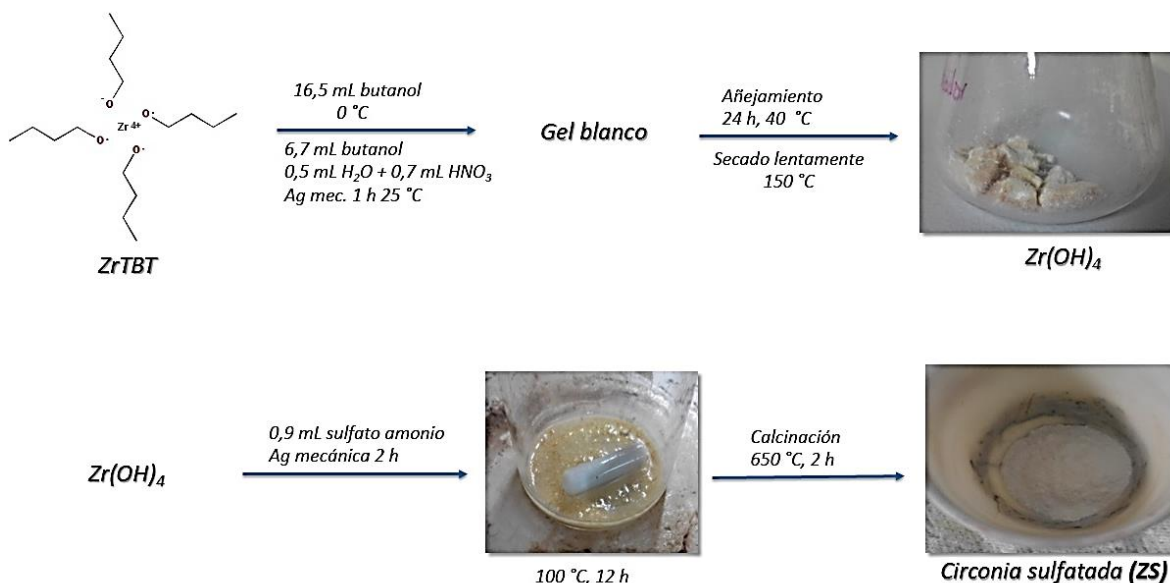
Cabe señalar que además de las pruebas anteriores también se realizó la determinación de índice de saponificación y rancidez.

### 4.3. Síntesis de los catalizadores

A continuación se describen los procedimientos empleados en la síntesis de los 2 catalizadores

#### 4.3.1. Síntesis de circonia sulfatada (ZS)

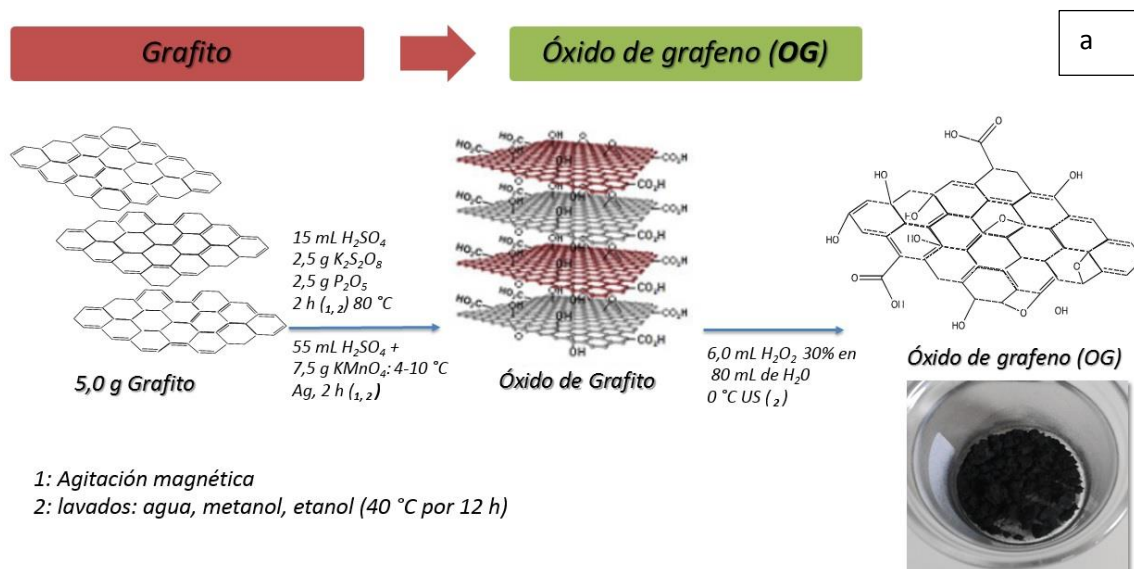
Para la síntesis de circonia sulfatada se empleó el método sol-gel desarrollado por C. Monterra et al. <sup>51</sup> como se describe a continuación ver (Figura 9).

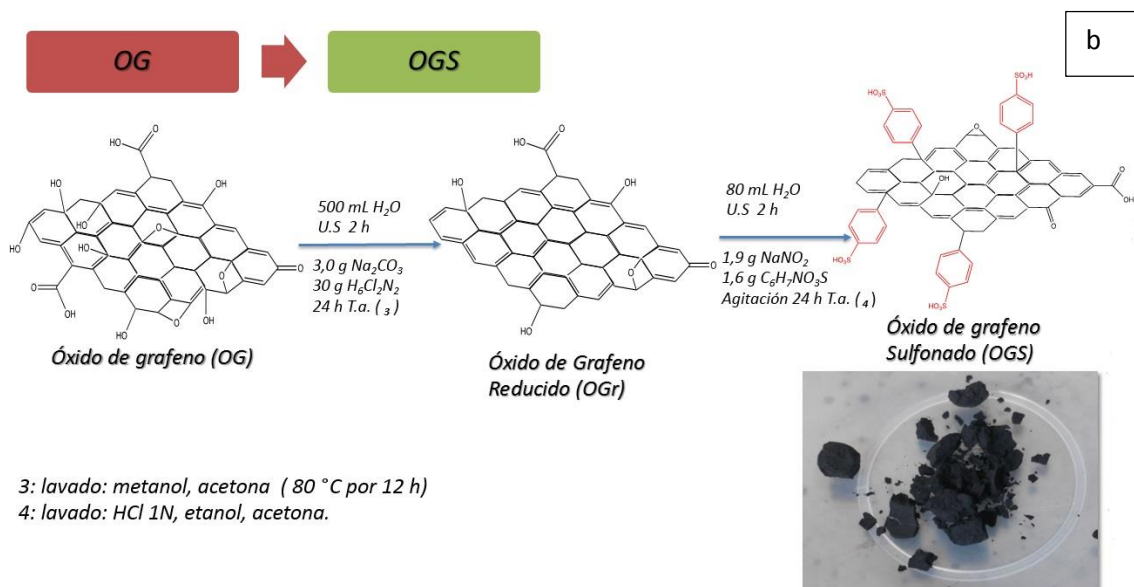


**Figura 9.** Esquema de la síntesis de la circonia sulfatada

#### 4.3.2. Síntesis de óxido de grafeno sulfonado (OGS)

La síntesis del OGS se llevó a cabo por el método Hummers modificado con preoxidación del grafito usando la metodología descrita por N. Oger et al.<sup>22,52</sup> (J. Gaidukevič)<sup>37</sup> ver (Figura 10).





**Figura 10.** Síntesis de OGS. Método Hummers modificado a), sulfonación de OG b)

#### 4.4. Determinación de la acidez y área superficial

Los catalizadores fueron caracterizados a través de la determinación de la estructura, textura y acidez en la Universidad de Poitiers.

**Tabla 5.** Pruebas de caracterización de los catalizadores

CARACTERIZACIÓN	A15	Zβ	ZS	OGS
DRX	-	√	√	√
Área superficial (BET)	√	√	√	√
Adsorción piridina posterior I.R. 150°C	√	√	√	-
Análisis elemental	-	-	-	√

#### **4.4.1. Difracción de Rayos X (DRX)**

Para la determinación de la estructura se empleó la técnica de difracción de rayos X (DRX) en el difractómetro (PANalytical MPD X'Pert Pro), para los catalizadores, Z $\beta$ , ZS y OGS.

#### **4.4.2. Área superficial**

La determinación del área de la superficie de los sólidos se determinó empleando el método Brunauer- Emmett- Teller (BET)<sup>53</sup>. Esta técnica relaciona la cantidad de adsorbato (nitrógeno) adsorbido sobre la superficie de los catalizadores (incluyendo irregularidades e interiores de poros). Expresa la relación entre el área total del catalizador y el peso del mismo, se expresa en m<sup>2</sup>/g.

#### **4.4.3. Acidez**

A continuación se presentan los resultados de la acidez para los catalizadores circonia sulfatada y zeolita  $\beta$  determinada por adsorción de piridina y posterior análisis por infrarrojo y acidez para el catalizador óxido de grafeno sulfonado determinado por análisis elemental. Para la determinación de la acidez por adsorción de piridina se expresaron los resultados en  $\mu\text{mol/g}^{-1}$

##### **4.4.3.1. Acidez para ZS y Z $\beta$**

La medición de la acidez de los catalizadores ZS y Z $\beta$  se determinó por medio de la adsorción de piridina y posterior análisis por infrarrojo a 150 °C. Los espectros infrarrojos (FTIR) de la piridina se registraron en un espectrómetro Nicolet Magna 550-FT-IR. Las muestras se prensan hasta formar una pasta (diámetro: 1,6 cm,  $\approx$  20 mg) llevando a cabo un pre-tratamiento desde temperatura ambiente a 723 K (velocidad de calentamiento de 1,5 K/min durante 5 h a una presión de  $1,3310^{-4}$  Pa) en una celda IR conectada a una línea de vacío. La adsorción de piridina tiene lugar a 423 K. Después de

establecer una presión de 133 Pa en el equilibrio, la celda se evacúa a 623 K para eliminar todas las especies fisisorbidas.

La cantidad de piridina adsorbida en los sitios de Brønsted y Lewis se determina integrando las áreas de banda a respectivamente  $1545\text{ cm}^{-1}$  y  $1454\text{ cm}^{-1}$  y utilizando los siguientes coeficientes de extinción: ( $\epsilon_{1545}=1.13$  y  $\epsilon_{1454} = 1.28\text{ cm}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>54</sup>.

#### 4.4.3.2. Acidez para OGS

La acidez del óxido de grafeno sulfonado se realizó por análisis elemental cuantitativo (AE), relacionando el contenido de azufre como el responsable de la acidez de Brønsted se expresa en términos de  $\mu\text{mol/g}^{-1}$ .

#### 4.5. Reacción de transesterificación de AP

Para llevar a cabo la reacción de transesterificación se utilizó un reactor de vidrio tipo semi-batch el cual consiste en un balón acoplado a un condensador dentro de un baño ultrasonido; por otro lado un sistema de recirculación de agua previamente calentado a la temperatura deseada ver (Figura 11) .



**Figura 11.** Montaje de la reacción de transesterificación

#### 4.5.1. Determinación de las condiciones óptimas de reacción

Para la determinación de las mejores condiciones de reacción fue necesario llevar a cabo reacciones de transesterificación donde se determinó primero la mejor temperatura respecto al porcentaje de rendimiento posteriormente el mejor tiempo, porcentaje de catalizador y finalmente la mejor relación metanol: aceite todas ellas respecto al mejor porcentaje de rendimiento. Los parámetros a determinar se muestran en la Tabla 6. La cantidad de aceite empleado para cada una de las reacciones se fijó en 5.0 g para cada reacción y como catalizador empleado en esta optimización se trabajó con el Amberlyst 15.

**Tabla 6.** Condiciones de optimización de la reacción.

PARÁMETRO	VARIABLES
Temperatura (°C)	40, 55 y 65
Tiempo (h)	4 y 8
% de catalizador	1, 3 y 5
Relación metanol: aceite	10:1, 20:1 y 30:1

#### 4.6. Análisis de los productos de reacción

Para el análisis de los productos se empleó la técnica de cromatografía de gases (CG) con detector FID. Para la identificación de los FAMES se realizó curvas de calibración de 4 ésteres metílicos de ácidos grasos C16:0 (Ac. Palmítico), C18:0 (Ac. Esteárico), C18:1 (Ac. Oleico) y C18:2 (Ac. Linoleico) empleando como patrón interno el dodecano que permitió disminuir errores sistemáticos y de inyección. Gracias a los tiempos de retención determinados para cada uno de estos patrones, una vez se inyectara la muestra de reacción se pudo corroborar y cuantificar el porcentaje de rendimiento de biodiésel obtenido en cada reacción.



#### 4.6.1. Condiciones del método Cromatográfico.

Para la cuantificación del biodiésel se emplearon las condiciones de cromatografía del método EN 14103<sup>55</sup> las cuales se nombran en la Tabla 7 y hacen referencia a la cuantificación de biodiésel. Las condiciones implementadas o cambiadas de este método fue: flujo de gases y el tipo de columna empleándose una columna BP20 (25 m x 0,32 mm).

**Tabla 7.** Condiciones de la cromatografía según el método EN 14103

PARÁMETRO	CONDICIONES
Inyección	Split
Volumen de inyección de la muestra	1 µL
Temperatura del inyector	250 °C
Horno	60 °C por 2 min 60 °C hasta 200 °C a 10 °C/min 200 °C hasta 240 °C a 5 °C/min (7 min)
Modo de flujo	Constante
Flujo	2 mL/ min
Temperatura del detector	250 °C
Flujo aire	40 mL/min
Flujo Hidrógeno	55 mL/min
Flujo Nitrógeno	50 mL/min

Para la cuantificación del biodiésel se adicionó un volumen fijo de patrón interno y pesos que variaban para construir las curvas de calibración. Se graficó la relación de pesos Vs la relación del área de los mismos ésteres, obtenidas por la integración de los picos cromatográficos correspondientes.

#### 4.6.2. Preparación de la solución patrón y muestra

La preparación de las soluciones se llevó a cabo de la siguiente forma:

Se prepararon cuatro soluciones patrón de seis puntos cada curva, donde en cada curva se pesó exactamente el mismo valor del estándar (ésteres metílicos) y se varió la cantidad en peso de dodecano que se empleó a la vez para diluir el éster metílico correspondiente.

La preparación de la muestra se llevó a cabo de la siguiente forma:

Se pesó exactamente 50 mg del patrón interno dodecano y se varió el peso de la muestra obtenida (FAMEs) dependiendo de lo que se obtuvo en peso para cada una de las reacciones. Para la determinación del porcentaje de rendimiento se empleó la Ecuación (1).

$$\% \text{ Rendimiento} = \left( \frac{\text{peso de biodiésel} * \% \text{FAME}}{\text{peso de aceite de palma}} \right) * 100\% \quad (1)^{56}$$

#### 4.7. Determinación de la actividad de los catalizadores

Se estudió la actividad de los catalizadores, calculando los valores TOF (El valor de frecuencia de renovación), que se define como los moles reaccionados por mol de superficie de la especie activa. Se cuantifica la actividad del centro activo para la reacción catalítica en una condición de reacción específica por el número de moléculas convertidas por unidad de tiempo<sup>57</sup>. El cálculo de TOF se realizó de acuerdo a la Ecuación (2).

$$TOF = \left( \frac{\text{masa de producto (mol)}}{\text{masa del catalizador (g)} * \text{acidez} * \text{tiempo(h)}} \right) * 100\% \quad (2)^{57}$$

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados y el análisis correspondiente de este trabajo. Se inicia con los resultados de la caracterización fisicoquímica del aceite de palma, posteriormente se muestran las propiedades de estructura, textura y acidez de los catalizadores y cómo influyen estos en la reacción, además la identificación de las mejores condiciones de reacción junto con los porcentajes de rendimiento para cada uno de los catalizadores. Se muestra el efecto de dos tipos de acidez (Bronsted y Lewis) seguido de la actividad (TOF) y finalmente se compara la catálisis heterogénea con la homogénea y con qué medio de agitación se obtiene mayor porcentaje de rendimiento.

### 5.1. Caracterización Fisicoquímica del Aceite de Palma

En la Tabla 8 se resume los resultados de la caracterización fisicoquímica realizada para el AP híbrido, los cuales se compararon con la Norma Técnica Colombiana (NTC 431) del aceite de palma crudo de la especie *Elaeis guineensis* pues no se encontró caracterizaciones previas del AP híbrido.

**Tabla 8.** Resultados del análisis para AP Híbrido comparado con AP NTC431

Propiedad	Muestra	NTC431
Densidad (g/mL 25 °C)	0,908	0,892-0,899
Índice de saponificación (mg KOH/g aceite)	165,38	190-209
Índice de refracción (25°C)	1,47	1,45-1,46
Índice de ácidos grasos libres (mg KOH/g aceite)	3,40	5
Índice de peróxidos (meqO <sub>2</sub> /kg aceite)	0	-
Índice de ésteres (mg KOH/g aceite)	161,98	-
Materia insaponificable	negativa	-
Rancidez	negativa	-

### **5.1.1. Densidad e índice de refracción**

La densidad, el índice de rancidez y el índice de refracción para el análisis fisicoquímico del aceite de palma híbrido alto en oleico fueron valores que se determinaron para conocer la calidad del aceite y además de eso poderlo comparar con la norma NTC 431 que trata sobre el AP *Elaeis guineensis*. El índice de refracción es una constante que depende del carácter y del estado de la sustancia analizada. En general los Índices de refracción calculados para las grasas oscilan entre 1.46 y 1.50 grados Brix a más o menos 15 o 20 °C<sup>58</sup>, es decir que en las muestra grasas hay aproximadamente 1.46- 1,50 g disueltos en 100g de disolución. Se comparó este valor con el índice de refracción obtenido para el AP híbrido ver (Tabla 8) y se observó que se encuentra dentro del rango.

### **5.1.2. Índice de saponificación**

En cuanto al parámetro de índice de saponificación, un alto valor de este indicaría la presencia de mayor numero de moléculas de bajo peso molecular si se compara este valor calculado del aceite de palma híbrido (165,38 mg KOH/g aceite) con respecto a la norma NTC 431 (190- 209 mg KOH/g aceite) se podría decir que el aceite de la especie *Elaeis guineensis* presenta mayor cantidad de moléculas de bajo peso molecular permitiendo quizás una mayor interacción de estos triglicéridos con el catalizador y que dependiendo de las condiciones de reacción podría afectar positiva o negativamente en el porcentaje de rendimiento.

### **5.1.3. Índice de ácidos grasos libres**

El valor de ácidos grasos libres calculado (3,40 mg KOH/g aceite) comparado con la norma (5 mg KOH/g aceite) indica menor presencia de estos en el AP híbrido es importante que haya un valor bajo de ácidos graso libres debido a que se puede llevar a cabo reacciones de esterificación, y aumenta la posibilidad de producir biodiesel aunque los ácidos grasos libres no están tan abundantemente disponibles como los triglicéridos puros<sup>59</sup> y se espera que al

ser una reacción catalizada por sitios ácidos con mayor cantidad de triglicéridos predomine la transesterificación.

#### **5.1.4. Índice de peróxido**

La reacción para la formación de peróxidos tiene lugar en los puntos de insaturación. Generalmente es un proceso lento; se necesita un tiempo considerable para producir una cantidad suficiente de peróxidos. Comparando los resultados obtenidos de la muestra de AP híbrido respecto a la norma NTC431 en la Tabla 8 se puede decir que la muestra presentó buena estabilidad ante la oxidación siendo de gran importancia debido a que predominan las insaturaciones en el aceite.

#### **5.1.5. Ésteres**

El índice de ésteres es el resultado de hidrólisis alcalina con KOH, incluye los TAG y los ácidos grasos libres, es más, estos últimos son los primeros en reaccionar con el KOH, es una manera de determinar la cantidad real de ácidos grasos que se encuentran formando parte de los triacilglicéridos en el aceite y por tanto de su proceso de envejecimiento.

#### **5.1.6. Materia insaponificable**

La materia insaponificable está relacionada con el contenido de sustancias presentes en el aceite como el caso de los esteroides, tocoferoles, tocotrienoles y carotenos, vitamina A,S,K, alcoholes alifáticos de bajo peso molecular, entre otros<sup>60</sup>, además pueden ser sustancias resinosas, parafina o aceites minerales, en el aceite analizado se determinó que todas a excepción del AP híbrido presenta materia insaponificable, este resultado probablemente se deba al contenido de tocoferoles, tocotrienoles y carotenos que presenta el aceite de palma crudo<sup>16</sup>.

## 5.2. Caracterización de los catalizadores

A continuación se resume los resultados de la caracterización de los catalizadores empleados en donde el símbolo (√) indica que si se obtuvo el difractograma respectivo.

**Tabla 9.** Resultados de la caracterización de los catalizadores

<b>Caracterización</b>	<b>A15</b>	<b>Zβ</b>	<b>ZS</b>	<b>OGS</b>
DRX	-	√	√	√
Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	53 <sup>61</sup>	577	57	6
Acidez Brønsted (μmol/g <sup>-1</sup> )	2370	463	162	1960
Acidez Lewis (μmol/g <sup>-1</sup> )	0	352	90	0

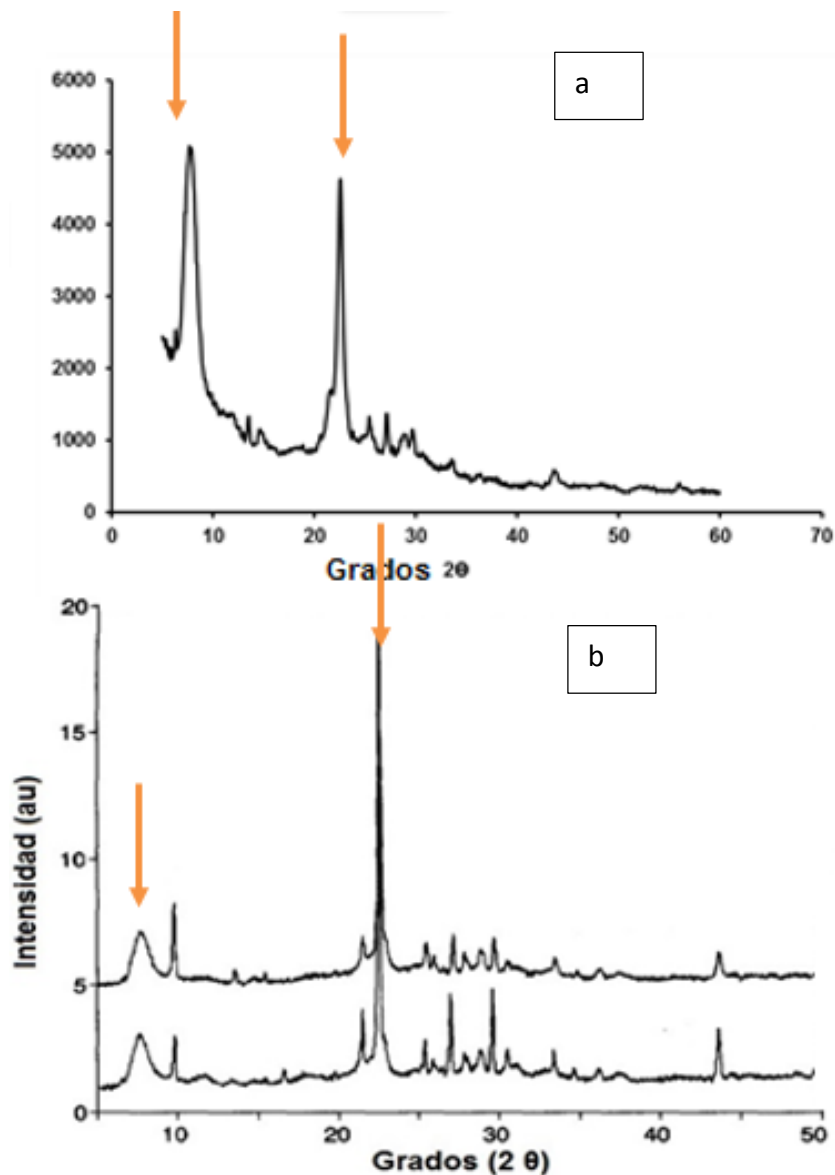
*\*acidez de Brønsted y Lewis: Py-IR a 150°C*

### 5.2.1. Caracterización estructural por DRX para los catalizadores

A continuación se muestran los resultados estructurales de los catalizadores Zβ, ZS y OGS.

#### 5.2.1.1. Zeolita beta

La identificación de fase estructural de la Zβ se realizó por comparación entre el difractograma obtenido experimentalmente y difractogramas reportados en la literatura <sup>62,63,64</sup>, se observan señales de máxima intensidad características de la zeolita beta debido a que los picos son estrechos y bien definidos.



**Figura 12.** Difractogramas. Muestra empleada en reacción (a), Referencia (P. Kunkeler et al). (b)

Se comparó el difractograma del catalizador empleado en la reacción ( $Z\beta$ ) respecto a un difractograma de referencia publicado por C. Sánchez et al<sup>65</sup> y se observó que las señales de máxima intensidad a  $\sim 8^\circ$  y  $\sim 22^\circ$  ( $2\theta$ ) son iguales demostrando que efectivamente se trata de la zeolita  $\beta$  y que además presenta alta pureza.

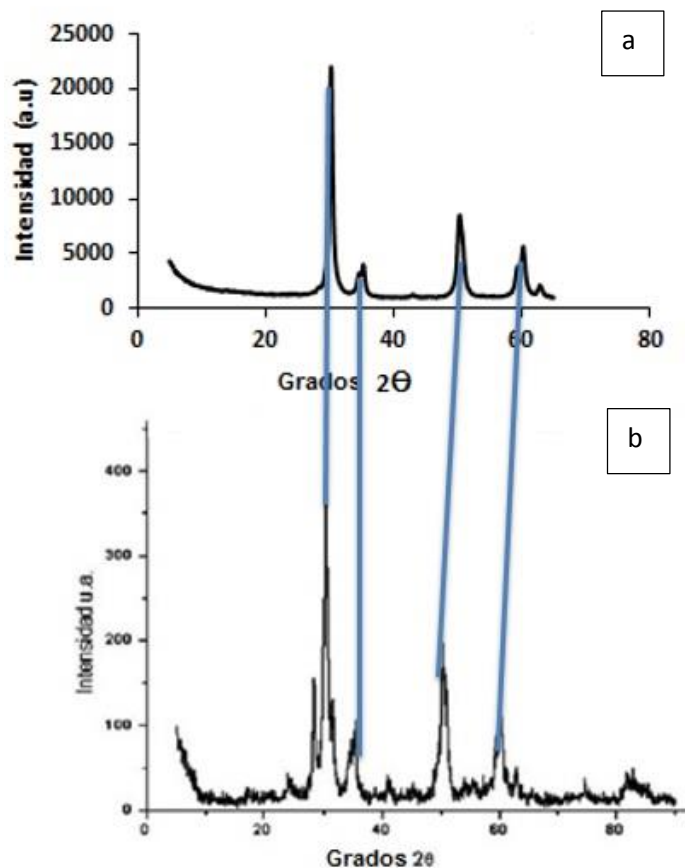
**Tabla 10.** Análisis de datos de difracción para la zeolita beta, I<sub>o</sub>: Intensidad de pico más intenso

<b>Zeolita beta caracterizada I<sub>o</sub>= 22,5</b>	<b>Zeolita beta de Sánchez I<sub>o</sub>= 22,43</b>
<b>2θ (grados)</b>	<b>2θ (grados)</b>
8,0	8,0
22,5	22,5
27,3	27,0
43	43,3

### **5.2.1.2. Circonia sulfatada**

A continuación se muestran los resultados estructurales a partir de difracción de rayos X para el catalizador sintetizado circonia sulfatada. La identificación de los picos exhibidos en la Figura 13 a, que hace referencia al difractograma de la muestra sintetizada, se comparó teniendo en cuenta la publicación de ( J. Campos et al) <sup>40</sup>, quien reportaba un patrón de difracción para la circonia sulfatada en fase tetragonal cuyos picos se encuentran a ~30°, ~35 ~50° y a ~60° (2θ) ver (Figura 13 b), los cuales son coincidentes con los picos obtenidos en el difractograma del catalizador sintetizado demostrando que efectivamente lo que se sintetizó es circonia sulfatada y además de eso que se encuentra en la fase tetragonal (Figura 13b).



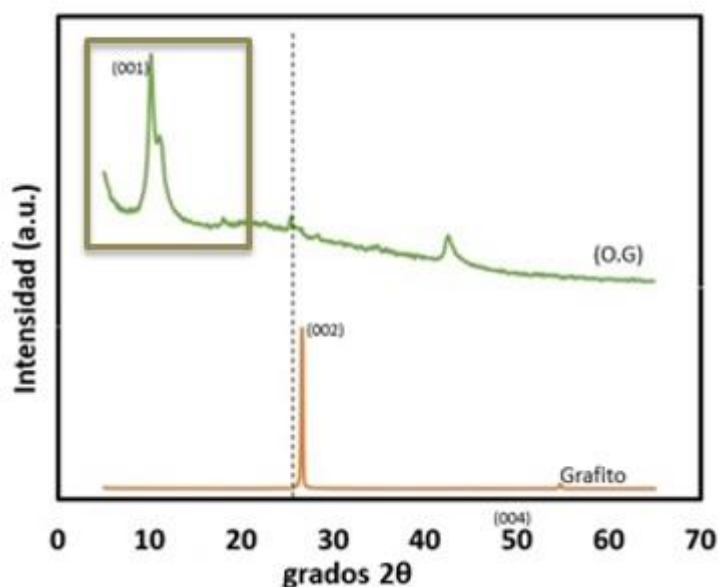


**Figura 13.** Difractogramas. (a) Referencia (J. Campos et al). (b) Muestra sintetizada. Según (G. Shi, F. Yu, Y. Wang et al.)<sup>38</sup>, cuando los productos para la formación de la circonia sulfatada se calcinan a temperaturas superiores a 600°C, se retiene la estructura tetragonal y se aumenta la cristalinidad; ya que la presencia de grupos sulfato estabilizan la estructura tetragonal de circonia debido a las fuertes interacciones entre el sulfato y circonia. De hecho, la circonia sulfatada obtenida por el método sol-gel<sup>51</sup> a 650°C confirma que las especies de sulfato en la superficie de circonia jugaron un papel importante en la estabilización de la estructura tetragonal de circonia.

### 5.2.1.3. Óxido de grafeno sulfonado

Gracias al difractograma del óxido de grafeno (Figura 14), se puede comprobar que efectivamente hay un cambio respecto al material de partida (grafito), banda de color marrón, si se compara con la banda de color verde que hace

referencia al óxido de grafeno se observa un pico pronunciado, plano (001) que se desplaza hacia ángulos menores características del OG el cual se debe a la presencia de especies oxigenadas por ejemplo grupos hidróxidos, epóxidos o carbonilos. El desplazamiento disminuye cuanto mayor sea la relación C/O en la muestra y se debe a una distorsión de la red de grafito por unas condiciones suaves de oxidación <sup>66</sup>, es decir la presencia de más grupos oxigenados disminuye los grados en que va ir apareciendo el OG, demostrando de esta forma que si se logró obtener óxido de grafeno.



**Figura 14.** Difractograma del grafito y óxido de grafeno

### 5.2.2. Efecto del área superficial para los catalizadores

Para el análisis del efecto del área superficial de los catalizadores sobre la reacción de transesterificación, se relacionan con los porcentajes de rendimiento sin embargo estos resultados se mostraran más adelante en la (Tabla 12).

#### 5.2.2.1. Amberlyst 15

El área superficial que se reporta para este catalizador comercial A15 según V. Nguyen et al<sup>61</sup> es de 63 m<sup>2</sup>/g, si se compara esta área con los otros

catalizadores por ejemplo la zeolita beta ( $577 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (ver Tabla 9), se observa que el A15 tiene aproximadamente 9 veces menos el área superficial que la zeolita, sin embargo el mejor porcentaje de rendimiento se dio con el catalizador comercial demostrando que el área superficial no es un parámetro que limite el rendimiento en este tipo de reacción bajo las condiciones establecidas.

#### **5.2.2.2. Zeolita beta**

El resultado de la determinación del área superficial para la zeolita beta fue de  $577 \text{ m}^2/\text{g}$  este valor es alto comparado con los cuatro catalizadores trabajados, debido a que las zeolitas presentan bastante porosidad en su estructura lo cual hace que haya una mayor distribución del nitrógeno y por ende una mayor área superficial, se recuerda que la  $Z\beta$  es un catalizador comercial y hay reportes donde lo emplean en reacciones de transesterificación (ver Tabla 4) con el aceite de soya y empleando ultrasonido pero el valor de porcentaje de rendimiento es de 48,9% muy por debajo de que si fuera A15 podría dar rendimientos de 98% (Tabla 4) empleando agitación mecánica.

#### **5.2.2.3. Circonia sulfatada**

El área superficial de la circonia sulfatada,  $57 \text{ m}^2/\text{g}$ , es muy cercano al catalizador A15 y se pensaría que los porcentajes de rendimientos de estos dos catalizadores pueden ser similares pero en realidad no son comparables debido a que en este tipo de reacción lo que prima es la acidez y la circonia sulfatada tiene una menor acidez de Brønsted respecto al A15.

#### **5.2.2.4. Óxido de grafeno sulfonado**

El área superficial del óxido de grafeno sulfonado es la más pequeña,  $6 \text{ m}^2/\text{g}$ , comparada con los otros catalizadores empleados en este trabajo (ver Tabla 9)

efectivamente por que la estructura del OGS no presenta poros que ayuden aumentar esta área.

### 5.2.3. Efecto de la acidez en los catalizadores

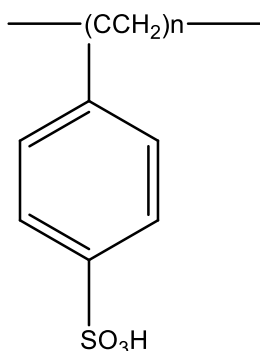
El efecto de la acidez de los catalizadores es uno de los parámetros más determinantes al momento de tener los porcentajes de rendimiento para la reacción ver (Tabla 11), por otro lado los tipos de sitios que afectan a la adsorción de piridina se clasificaron como Lewis (L) o Brønsted (B). A continuación se explicara el tipo de acidez que aporta cada catalizador.

**Tabla 11.** Determinación de la acidez para los catalizadores

ACIDEZ	A15	Zβ	ZS	OGS
Brønsted ( $\mu\text{mol/g}^{-1}$ )	2370	463	162	1960
Lewis ( $\mu\text{mol/g}^{-1}$ )	0	352	90	0

#### 5.2.3.1. Amberlyst 15

La acidez que presenta el A15 ( $2370 \mu\text{mol/g}^{-1}$ ) es una acidez de tipo Brønsted por presencia de grupos sulfónicos en su estructura ver Figura 15.



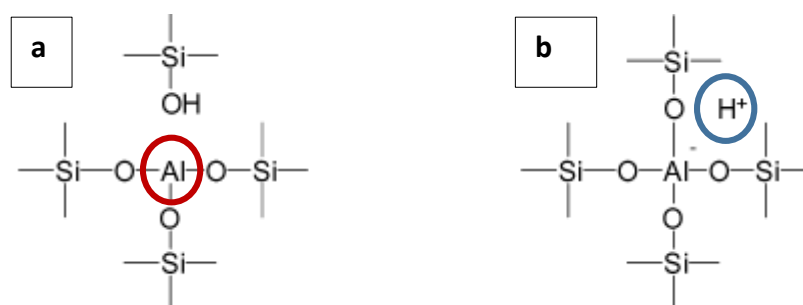
**Figura 15.** Estructura del Amberlyst 15

#### 5.2.3.2. Zeolita beta

Los tipos de sitios que afectan a la adsorción de piridina se clasificaron como Lewis (L) o Brønsted (B). El catalizador Zβ presenta dos tipos de acidez: la

acidez tipo Brønsted ( $463 \mu\text{mol/g}^{-1}$ ) y acidez tipo Lewis ( $352 \mu\text{mol/g}^{-1}$ ) ver Tabla 9.

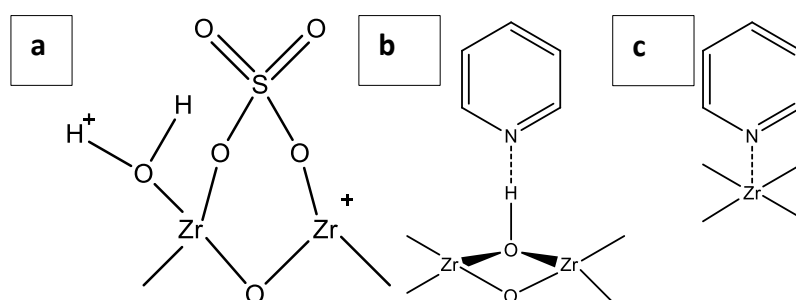
Teniendo en cuenta que las zeolitas presentan en su estructura molecular átomos de oxígeno y metales, cuyo análisis por piridina e infrarrojo arroja un valor de acidez de Brønsted que es debida a presencia de átomos de hidrógeno (Figura 16 a) y acidez de Lewis por presencia de metales (Figura 16 b).



**Figura 16.** Estructura de la zeolita beta. sitio de Lewis a), sitio de Bronsted b)<sup>67</sup>.

### 5.2.3.3. Circonia sulfatada

El catalizador ZS también presenta dos tipos de acidez: tipo Brønsted ( $162 \mu\text{mol/g}^{-1}$ ) y tipo Lewis ( $90 \mu\text{mol/g}^{-1}$ ) ver (Tabla 11). El tipo de acidez de Brønsted en la estructura del catalizador ZS está dada por la presencia de hidrógenos presentes en la estructura (Figura 17b) y la acidez de Lewis la aporta cuando la piridina se coordina con los sitios de Lewis es decir el Zr ver (Figura 17c).



**Figura 17.** Estructura molecular de la circonia sulfatada. Adsorción de piridina a sitio de Lewis a), adsorción de piridina a sitio de Bronsted b)

#### **5.2.3.4. Óxido de grafeno sulfonado**

La funcionalización con grupos sulfónicos brindan características ácidas al OG y es de gran utilidad en este tipo de reacción de transesterificación de AP, bajo las condiciones establecidas. El tipo de acidez que brinda el OGS es netamente acidez de Brønsted ( $1960 \mu\text{mol/g}^{-1}$ ) debido a la presencia de grupos sulfónicos en su estructura, si se compara con el A15 quien también presenta acidez solamente de Brønsted ( $2370 \mu\text{mol/g}^{-1}$ ) se podría decir que los valores de acidez de estos catalizadores son comparables a pesar de que el valor de acidez de Brønsted para el A15 es más elevada pues es un catalizador de tipo comercial.

### **5.3. Reacción de transesterificación del AP**

Teniendo en cuenta que el catalizador que presentó mayor valor de acidez fue el Amberlyst 15, este fue empleado en la optimización de la reacción de transesterificación donde se determinó: la mejor temperatura, el mejor tiempo, el mejor porcentaje de catalizador y la mejor relación metanol: aceite respecto al porcentaje de rendimiento.

#### **5.3.1. Identificación de los productos**

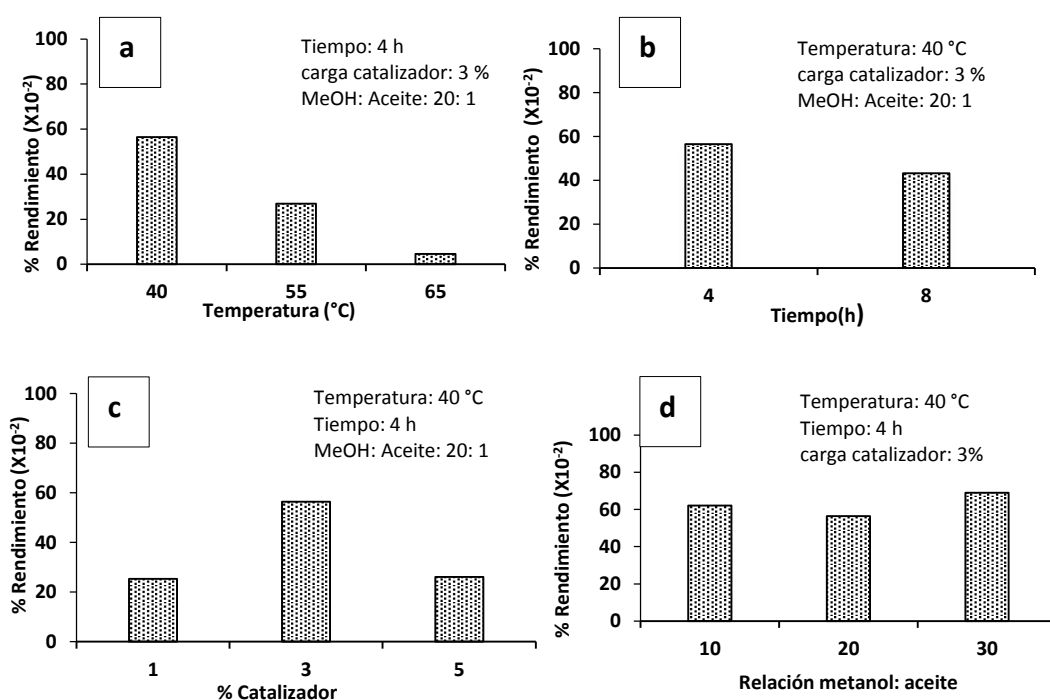
Para la identificación de los productos de reacción (biodiésel), como se indicó en la metodología, primero se establecieron los tiempos de retención de cuatro esteres metílicos (ácido oleico: 18,85, ácido palmítico: 16,68, ácido linoleico:19,23, ácido esteárico: 18,50) los cuales presentaban mayor porcentaje de rendimiento en el AP (Tabla 13), la identificación se realizó mediante la interpretación de los cromatogramas a partir de la relación de áreas se calculó el porcentaje de rendimiento (ecuación 1).

#### **5.3.2. Determinación de las condiciones óptimas de reacción**

Para la determinación de las condiciones óptimas se inicia por la variable de temperatura, fijando las siguientes condiciones: el tiempo, la relación metanol:

aceite, y el porcentaje de catalizador, posteriormente se determina la variable de tiempo, porcentaje de catalizador y finalmente la relación metanol aceite.

Para la optimización de la reacción se empleó el Amberlyst 15 que fue el catalizador que mayor acidez presentó respecto a los cuatro catalizadores (Tabla 11).



**Figura 18.** Determinación de las condiciones óptimas. a), efecto de la temperatura. b), efecto del tiempo. c), efecto de la carga de catalizador. d) efecto de la relación metanol: aceite.

### 5.3.2.1. Efecto de la temperatura

La temperatura es un parámetro importante que requiere un delicado compromiso entre la conversión de la reacción y la estabilidad del catalizador<sup>22</sup>.

Para la determinación de las temperaturas se empleó temperaturas bajas es decir 40, 55 y 65 °C, debido a que el catalizador empleado en el acondicionamiento es un polímero orgánico que si se somete a altas temperaturas se podría degradar (Amberlyst 15) En la Figura 18a se observa que a 40 °C se dio el mayor porcentaje de rendimiento; por otro lado, a medida que aumentaba la temperatura el porcentaje disminuye. Se escogió como

temperatura óptima para la reacción de transesterificación del aceite de palma 40 °C.

### **5.3.2.2. Efecto del tiempo de reacción**

Una vez fijada la variable de temperatura, 40 °C, se procede a identificar la variable del tiempo, realizando la reacción a 4 y 8 h, encontrando que a 4 horas se presentó el mayor porcentaje de rendimiento a FAME's, Figura 18b. Esto se debe posiblemente a que pasadas las 4 horas se lleven a cabo reacciones de interesterificación y esto conlleva a la disminución del porcentaje de rendimiento <sup>68</sup>. Además si se emplean mayores tiempos en esta reacción no necesariamente incrementa el porcentaje de rendimiento debido a que esta reacción de transesterificación se da a través de un equilibrio químico.

### **5.3.2.3. Efecto de la cantidad de catalizador**

Una vez fijada la mejor temperatura y tiempo de la reacción se determinó la carga del catalizador. Se trabajó estas cantidades de catalizador: 1, 3 y 5 % respecto a: al aceite y metanol. Se empleó el metanol como alcohol debido a que es más reactivo al momento de realizar el ataque nucleofílico hacia el grupo carbonilo de los triglicéridos además está menos impedido. En la Figura 18c se observa que el mejor porcentaje de rendimiento de la reacción se obtiene empleando un 3 % de catalizador, por el contrario para una carga de catalizador de 1% y 5% los porcentajes fueron constantes y menores al obtenido con un 3%. Una mayor carga de catalizador, es decir 5%, provocaría posiblemente problemas de agitación debido a una mezcla de reacción más densa, impidiendo la eficiencia del efecto del ultrasonido, es decir la carga excesiva de catalizador más allá del equilibrio podría disminuir el rendimiento debido a que el catalizador desvía ondas ultrasónicas y da como resultado una cavitación más débil <sup>50</sup> por el contrario una carga de catalizador de 1% posiblemente no sea necesaria y conlleva a que no se disponga de una buena cantidad de sitios activos disponibles en el Amberlyst 15 para que se lleve a cabo una buena reacción de transesterificación.



#### 5.3.2.4. Efecto de la relación molar metanol: aceite

Para conducir la transesterificación hacia la formación de FAME´s, se evaluó la influencia de la relación molar de metanol a aceite, Figura 18d. Para esta última etapa ya se han fijado 3 variables, temperatura, tiempo y % catalizador. Se puede decir que el uso de cantidades estequiométricas de metanol no fue perjudicial para el rendimiento de la reacción con respecto al uso de un exceso de metanol con una relación de 30: 1. En general, un alto volumen de metanol desplaza el equilibrio químico a la formación de FAME´s, pero este paradigma puede ser desafiado por los efectos de dilución que influyen fuertemente en la interacción entre el triglicérido y los sitios activos del catalizador<sup>22</sup>.

Se observó que el uso de una cantidad estequiométrica elevada de metanol no fue perjudicial para el rendimiento de la reacción con respecto al uso de un exceso de este, con estos resultados se observó que un aumento de la conversión no está directamente relacionado con la relación molar de metanol a aceite, sino más bien con una agitación y una transferencia de masa más eficiente.

**Tabla 12.** Resumen de las condiciones óptimas de reacción

PARÁMETRO	Valor Óptimo
Temperatura (°C)	40
Tiempo (h)	4
% catalizador	3
Relación molar (metanol: aceite)	30:1

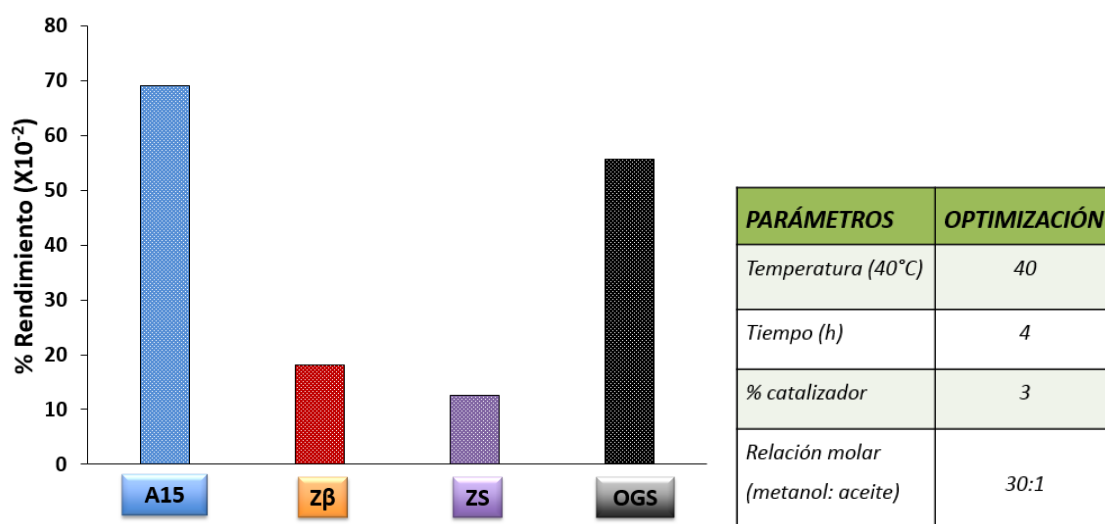
#### 5.3.3. Porcentaje de rendimiento con los cuatro catalizadores

Para determinar el mejor porcentaje de rendimiento se llevó a cabo la reacción con los parámetros establecidos de la Tabla 12, pero esta vez empleando los catalizadores comerciales y los sintetizados, se compararon con el primer resultado que hace referencia a los porcentajes de rendimiento para cada uno de los catalizadores ver ( Tabla 13).

**Tabla 13.** Porcentaje de rendimiento para los diferentes catalizadores

CATALIZADORES	% RENDIMIENTO ( $\times 10^{-2}$ )
Amberlyst 15	67
Zeolita $\beta$	13
Circonia sulfatada	18
Óxido de grafeno sulfonado	56

En la Figura 19 se puede observar que el catalizador que tiene un porcentaje de conversión semejante al Amberlyst 15 es el óxido de grafeno sulfonado. Por el contrario la circonia sulfatada otro catalizador sintetizado presentó un bajo porcentaje de conversiones en este tipo de reacción bajo las condiciones establecidas en la Tabla 12. Se comprueba de esta forma que el factor importante en este estudio es la acidez de los catalizadores demostrando que los catalizadores que presentan una mayor acidez de Brønsted son los que mayor porcentaje de rendimiento genera, Tabla 13.



**Figura 19.** Representación gráfica de reacciones con los catalizadores cuatro catalizadores empleado

#### 5.4. Amberlyst 15 VS ácido sulfúrico

Teniendo en cuenta que el catalizador Amberlyst 15 respecto a los cuatro catalizadores empleados fue el que mayor porcentaje de rendimiento aportó, además tiene mayor acidez de tipo Brønsted se quiso comparar con un catalizador de tipo homogéneo (ácido Sulfúrico) además de que este catalizador aporta una gran acidez de tipo Brønsted debido a que puede donar iones  $H^+$ .

Como se observa en la Figura 20, se realizó la comparación de los porcentajes de rendimiento empleando A15 y el  $H_2SO_4$ . Demostrando que efectivamente el catalizador homogéneo ácido presentó un mayor porcentaje de rendimiento. Es importante conocer que este tipo de catalizadores homogéneos conllevan a pasos adicionales para la purificación del producto final (biodiésel), pues se requieren procesos de lavados que aumentan los costos de producción y además se generan residuos que no son tan amigables con el medio ambiente.

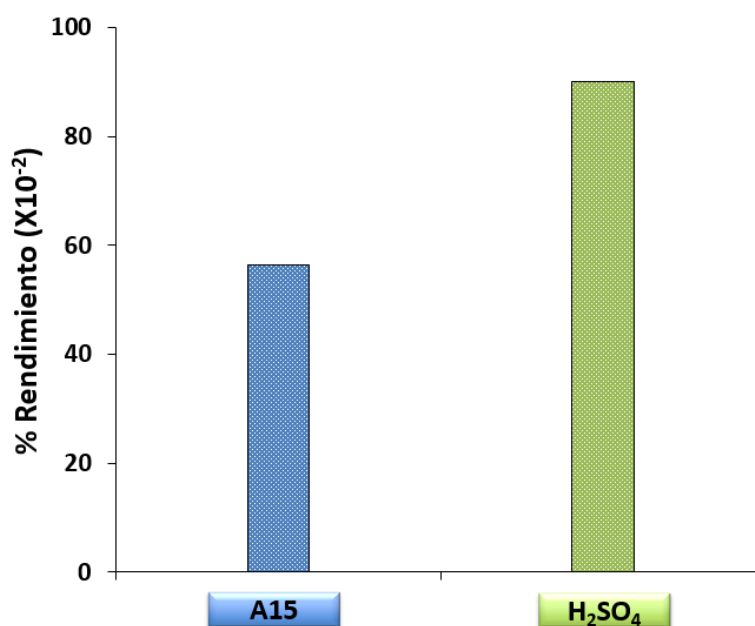
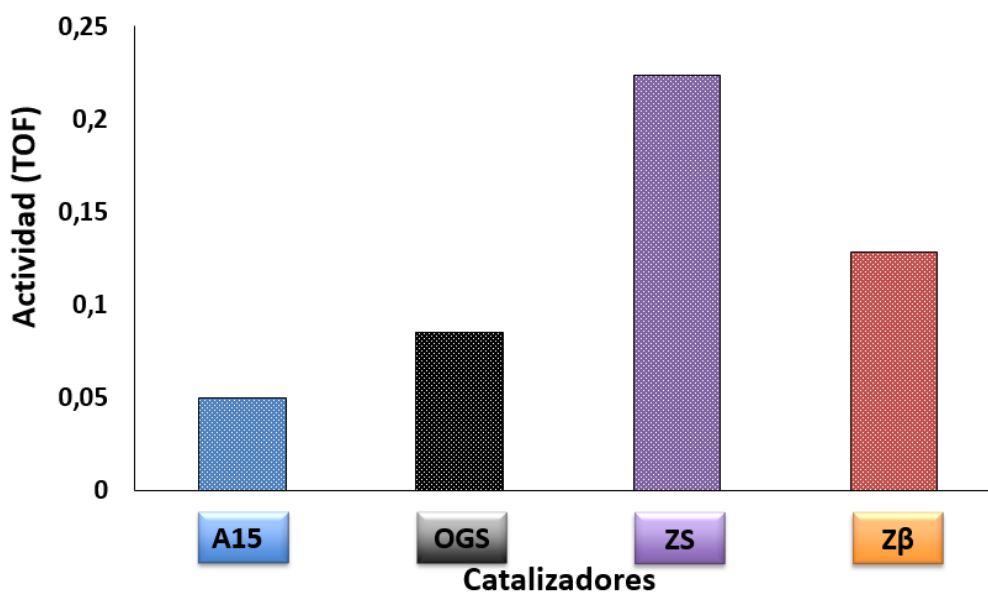


Figura 20. Representación gráfica de A15 Vs H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

## 5.5. Actividad catalítica

Un segundo resultado de este trabajo investigativo, fue la determinación de la actividad catalítica de los cuatro catalizadores a través de TOF, para hallar este parámetro se empleó la ecuación 2 y específicamente se empleó la acidez de tipo Brønsted que como ya se menciona es la encargada de aportar sitios ácidos específicos en la reacción.

Las resinas de intercambio iónico tales como la Amberlyst y los catalizadores de ácidos sólidos compuestos de sílice como Nafion son uno de los primeros catalizadores ácidos sólidos introducidos para la aplicación de producción de biodiésel. Estas resinas tienen baja actividad catalítica, es decir aunque presentan una alta acidez la conversión es poca por el contrario la circonia sulfatada aunque presenta menor acidez y específicamente de Brønsted comparada con los otros catalizadores es la que mayor logra convertir.



**Figura 21.** Actividad de los catalizadores trabajados

Como se observa en la Figura 21, efectivamente el A15 es el catalizador que presenta menor actividad en comparación con los otros catalizadores, la Zβ y con los catalizadores sintetizados ZS y OGS, por otro lado la circonia sulfatada fue la que mayor actividad presento, es decir, aunque es la que menor acidez

de tipo Brønsted presentó fue la que mayor logró convertir, por el contrario A15 y OGS son los catalizadores menos activos a pesar de que presentan mayor acidez y específicamente de Brønsted .

### 5.6. Efecto de la acidez de Brønsted

Teniendo en cuenta que la acidez de tipo Brønsted fue determinante en esta reacción de transesterificación se hace una correlación del porcentaje de rendimiento respecto a los valores de acidez de Brønsted.

En la Figura 22, se representa la acidez de Brønsted comparada con el porcentaje de rendimiento y se puede observar que los catalizadores con mayor acidez tipo Brønsted son A15 y OGS, además de esto son los que mayor porcentaje de conversión a FAME's presentó, demostrando una vez más que la acidez de tipo Brønsted es el parámetro principal para esta reacción de transesterificación de AP híbrido bajo las condiciones fijadas.

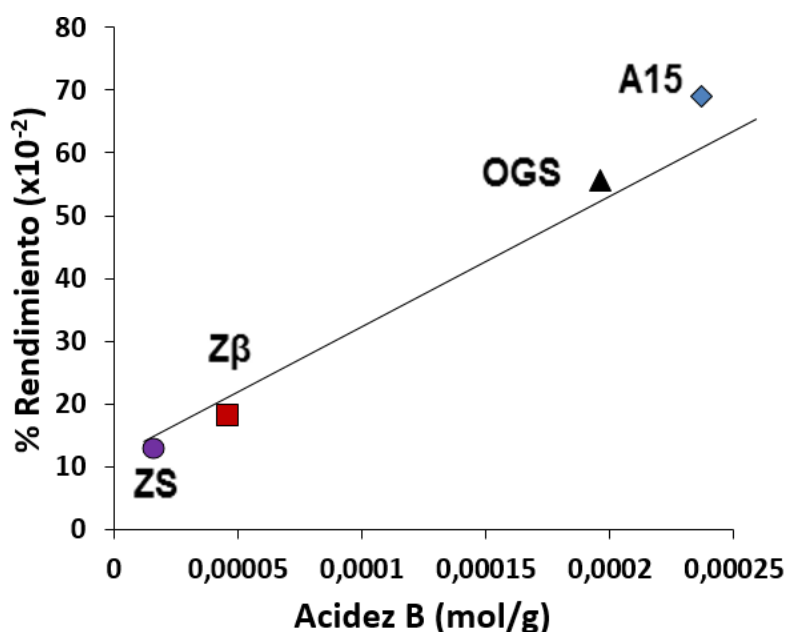


Figura 22. Efecto de la acidez de Brønsted respecto al porcentaje de rendimiento.

### 5.7. Efecto de la acidez de Lewis

Por otro lado también se realizó una correlación del porcentaje de rendimiento pero en este caso respecto a la acidez de Lewis. Se comparó las Figuras 22 y

23 y se pudo evidenciar que efectivamente el porcentaje de rendimiento se ve más favorecido por acidez de Brønsted, por otro lado, en la Figura 23 se observó que aunque haya una mayor acidez de tipo Lewis, la conversión siempre va ser menor, en donde los mejores porcentajes de rendimiento son para A15 y OGS que no presentan acidez de Lewis.

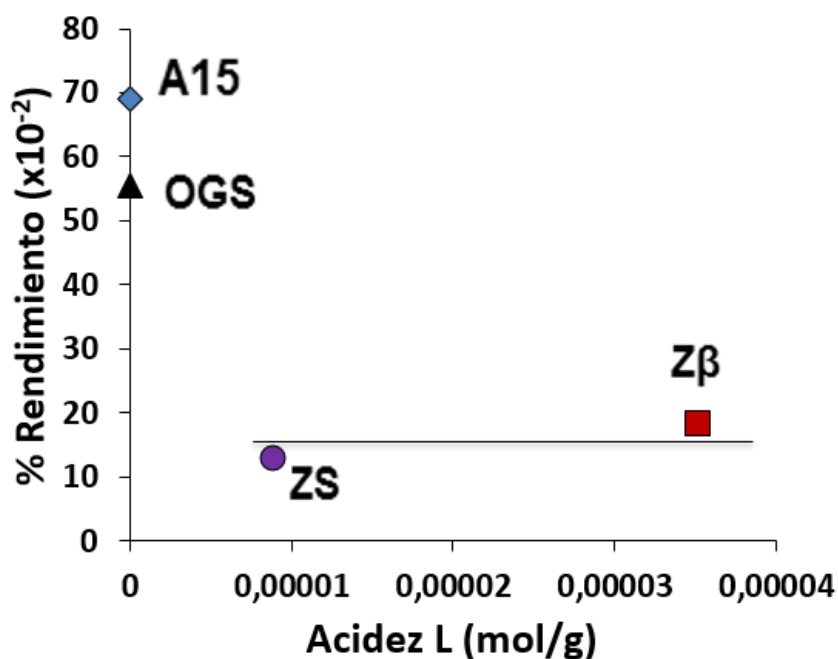


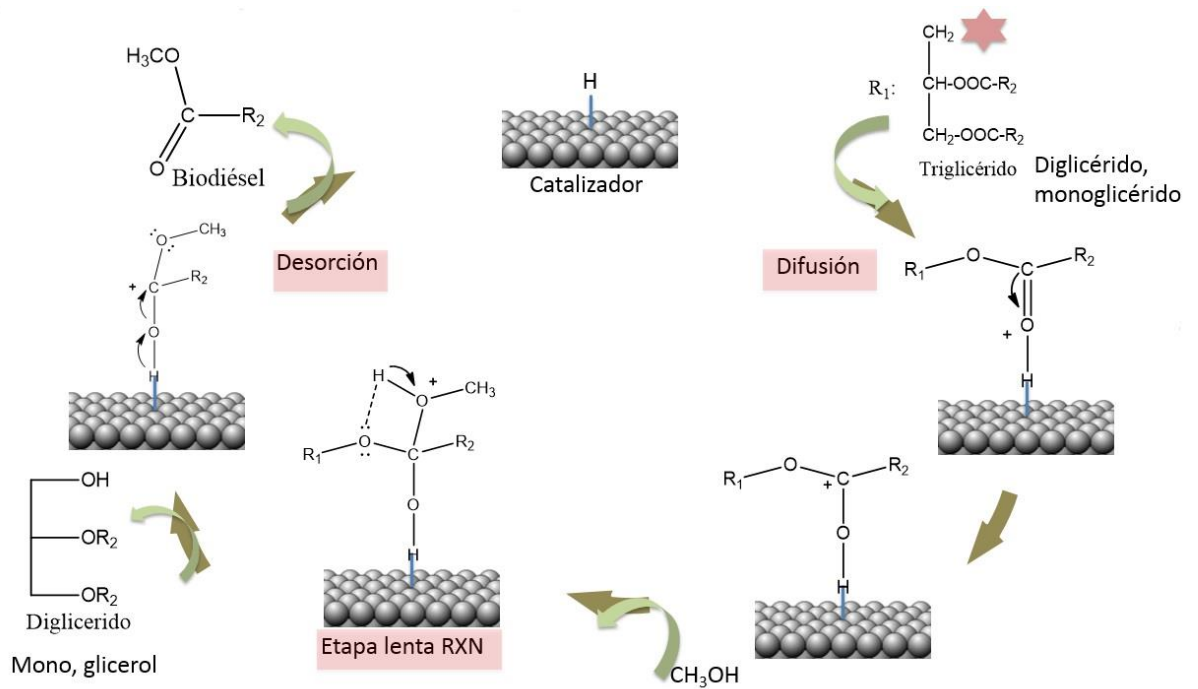
Figura 23. Efecto de la acidez de Lewis respecto al porcentaje de rendimiento

### 5.8. Propuesta del mecanismo de reacción

Inicialmente se tiene el catalizador con sitio ácido de Brønsted el cual vimos que es el encargado de que se lleve a cabo la reacción:

- Hay una difusión del reactante (triglicérido) hasta la superficie del catalizador, este reactante se adsorbe por medio de los pares electrónicos del grupo carbonilo.
- A través de un reareglo de los pares electrónicos se forma un carbocatión y luego es posible el ataque nucleofílico por parte del oxígeno del metanol.
- Posteriormente se forma un intermediario de reacción la cual es la etapa lenta y determinante de la velocidad.

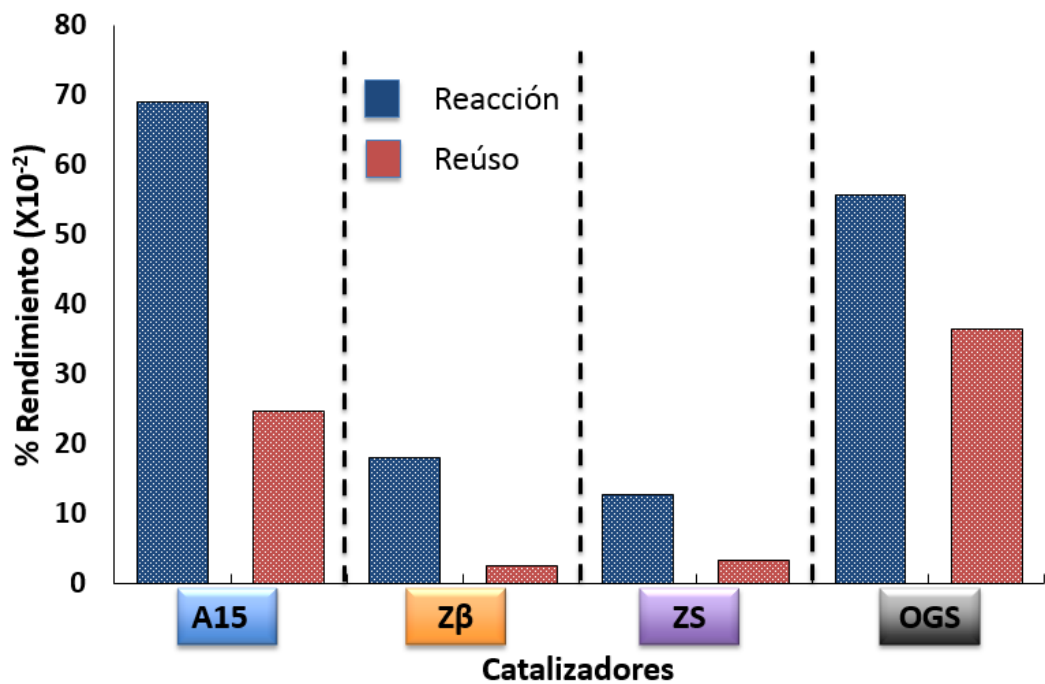
- Luego hay una liberación del diglicérido hacia el medio de reacción.
- A través de un reareglo interno donde se vuelve a formar nuevamente el grupo carbonilo y finalmente se desorbe el biodiésel.
- Regeneración del sitio ácido del catalizador.



**Figura 24.** Propuesta de mecanismo de reacción de transesterificación.

### 5.9. Estabilidad de los catalizadores

Queriendo comprobar si efectivamente había una regeneración de los sitios ácidos de Brønsted, se probó la estabilidad de los catalizadores en cuanto a su reuso (Figura 25), es decir que tanto de esos grupos ácidos pueden ser regenerados respecto al porcentaje de rendimiento través de un nuevo uso en la reacción.



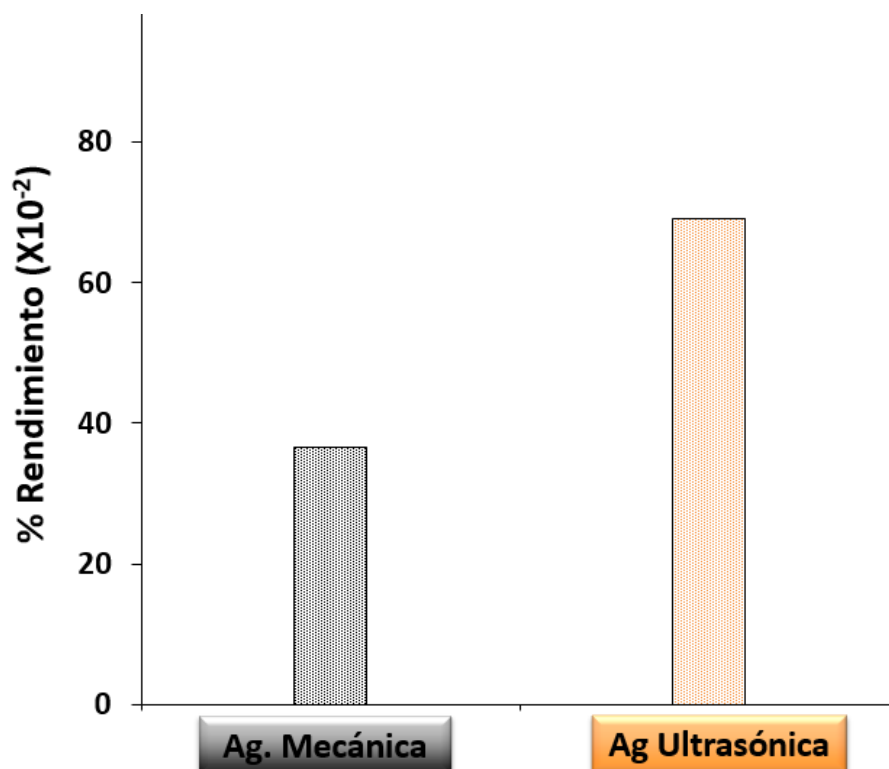
**Figura 25.** Estabilidad de los catalizadores a través del reúso

Las condiciones de reacción empleadas para la determinación del porcentaje de rendimiento respecto a la estabilidad de los catalizadores fueron según la Tabla 12 y como medio de agitación el ultrasonido.

### 5.10. Agitación magnética Vs agitación ultrasónica

Teniendo en cuenta que en la Figura 24 se muestra una etapa de difusión y otra de desorción, etapas determinantes en esta reacción de transesterificación, debido a que hay que garantizar que los reactivos vayan desde la solución hasta la superficie del catalizador y una vez se obtiene el producto se lleve a cabo la respectiva desorción de este; se quiso comparar dos medios de agitación la mecánica y la ultrasónica ver (Figura 26).





**Figura 26.** Agitación mecánica Vs ultrasónica

Se comparó los dos tipos de agitación empleando como catalizador el Amberlyst 15, demostrando que el efecto que produce el ultrasonido permite una mayor conversión de FAME's. En un estudio (Stavarache et al) <sup>69</sup> concluyeron que el ultrasonido de baja frecuencia es un método eficiente, y económicamente funcional que ofrece muchas ventajas sobre el procedimiento clásico (agitación mecánica). Debido a que en el ultrasonido hay formación de unas burbujas cavitacionales asimétricas las cuales implosionan y esta implosión genera una energía que afecta las superficies heterogéneas, como se trabajó con catalizadores heterogéneos estos fueron afectados positivamente por el ultrasonido, además el efecto del ultrasonido permite que se emulsifique mejor la mezcla de los reactivos.

## 6. CONCLUSIONES

- A partir del aceite de palma híbrido generado en nuestra región Surcolombiana es posible obtener biodiésel, empleando catalizadores ácidos heterogéneos.
- Para la obtención de biodiésel es importante la acidez de tipo Brønsted y no la de tipo Lewis.
- El porcentaje de rendimiento empleando ultrasonido es mayor que empleando la agitación mecánica
- El óxido de grafeno sulfonado es un catalizador promisorio porque además de generar buenos rendimientos fue estable y se puede obtener de la naturaleza convirtiéndose en un ecocatalizador.

## 7. BIBLIOGRAFIA

1. Saqib,M. *et al.* Optimized biodiesel production and environmental assessment of produced biodiesel.(2012). *Biotechnology and Bioprocess Engineering*. **Vol. 17**, 617–623.
2. Wu,H. *et al.* Transesterification of soybean oil to biodiesel using zeolite supported CaO as strong base catalysts.(2013). *Fuel Processing Technology*. **Vol. 109**, 13–18.
3. Liu,H. *et al.* Biodiesel production catalyzed by cinder supported CaO/KF particle catalyst.(2012). *Fuel*. **Vol. 97**, 651–657.
4. Ponce De León,F. *et al.* Producción de ésteres metílicos de ácidos grasos: variables asociadas al proceso de transformación.(2004). *Ingeniería e Investigación*. **Vol. 24**, 41–50.
5. Demirbas,A. Importance of biodiesel as transportation fuel.(2007). *Energy Policy*. **Vol. 35**, 4661–4670.
6. Santos,E. Las Materias Primas Utilizadas En La Producción De Biodiesel.(2012). *Ingenium, Revista Facultad de Ingeniería*. **Vol. 13**, 9.
7. Kumar,M.;Sharma,M.P. Selection of potential oils for biodiesel production.(2016). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **Vol. 56**, 1129–1138.
8. Knothe,G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters.(2005). *Fuel Processing Technology*. **Vol. 86**, 1059–1070.
9. Ohlrogge,J.;Browse,J. Lipid biosynthesis.(1995). *The Plant cell*. **Vol. 7**, 957–70.
10. Canakci,M.;Sanli,H. Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties.(2008). *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. **Vol. 35**, 431–441.

11. Imahara,H. *et al.* Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition.(2006). *Fuel*. **Vol. 85**, 1666–1670.
12. Sumathi,S. *et al.* Utilization of oil palm as a source of renewable energy in Malaysia.(2008). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **Vol. 12**, 2404–2421.
13. De,G. Informe de Gestión.(2012). 74.
14. Issariyakul,T.;Dalai,A.K. Biodiesel from vegetable oils.(2014). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **Vol. 31**, 446–471.
15. Palm,O.;Layang,L. Interspecific hybrids in the genus *Elaeis* II. Vegetative growth and yield off F1 hybrids *Elaeis Guineensis* x *Elaeis oleifera*(1969). *Euphytica*. **Vol. 18**, 380–381.
16. Rincón,M.;Martínez,D. Análisis de las propiedades del aceite de palma en el desarrollo de su industria.(2009). *Revista Palmas*. **Vol. 30**, 11–24.
17. Murillo,J.E. Producción de Bioesel a Partir de Aceite de Palma.(2003). **Vol. 32**, 1–13355.
18. Mozzon,M. *et al.* Crude palm oil from interspecific hybrid *Elaeis oleifera* x *Elaeis guineensis*: Fatty acid regiodistribution and molecular species of glycerides.(2013). *Food Chemistry*. **Vol. 141**, 245–252.
19. Sinha,S. *et al.* Biodiesel development from rice bran oil: Transesterification process optimization and fuel characterization.(2008). *Energy Conversion and Management*. **Vol. 49**, 1248–1257.
20. Bashiri,H.;Pourbeiram,N. Biodiesel production through transesterification of soybean oil: A kinetic Monte Carlo study.(2016). *Journal of Molecular Liquids*. **Vol. 223**, 10–15.
21. Om Tapanes,N.C. *et al.* Transesterification of *Jatropha curcas* oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction.(2008). *Fuel*. **Vol. 87**, 2286–2295.
22. Nongbe,M.C. *et al.* Biodiesel production from palm oil using sulfonated

- graphene catalyst.(2017). *Renewable Energy*. **Vol. 106**, 135–141.
23. Yan,S. *et al.* Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum.(2009). *Applied Catalysis A: General*. **Vol. 360**, 163–170.
  24. Cabello,C. *et al.* Catalizadores heterogéneos utilizados para la obtención de biodiesel.(2016). *Afinidad*. **Vol. 74**, 51–59.
  25. Wong,Y.C. *et al.* Biodiesel production via transesterification of palm oil by using CaO-CeO mixed oxide catalysts.(2015). *Fuel*. **Vol. 162**, 288–293.
  26. Shajaratun Nur,Z.A. *et al.* Production of biodiesel from palm oil using modified Malaysian natural dolomites.(2014). *Energy Conversion and Management*. **Vol. 78**, 738–744.
  27. Hameed,B.H. *et al.* Production of biodiesel from palm oil *Elaeis guineensis* using heterogeneous catalyst: An optimized process.(2009). *Fuel Processing Technology*. **Vol. 90**, 606–610.
  28. Corma,A. *et al.* Catalysts for the production of fine chemicals: Production of food emulsifiers, monoglycerides, by glycerolysis of fats with solid base catalysts.(1998). *Journal of Catalysis*. **Vol. 173**, 315–321.
  29. Da,A. *et al.* Análisis de la viabilidad de la producción de biodiesel a partir del uso del algodón.(2012). *Ambiental*. **Vol. 8**, 127–142.
  30. D'Souza,R. *et al.* Graphene supported magnetically separable solid acid catalyst for the single step conversion of waste cooking oil to biodiesel.(2018). *Renewable Energy*. **Vol. 126**, 1064–1073.
  31. Cercado,A.P. *et al.* Ultrasound assisted transesterification of microalgae using synthesized novel catalyst.(2018). *Sustainable Environment Research*. 3–8. doi:10.1016/j.serj.2018.03.002
  32. Choedkiatsakul,I. *et al.* Application of heterogeneous catalysts for transesterification of refined palm oil in ultrasound-assisted reactor.(2013). *Fuel Processing Technology*. **Vol. 111**, 22–28.
  33. Quitain,A.T. *et al.* Graphene Oxide and Microwave Synergism for Efficient

- Esterification of Fatty Acids.(2018). *Energy and Fuels*. **Vol. 32**, 3599–3607.
34. Akinfalabi,S.I. *et al.* Synthesis of biodiesel from palm fatty acid distillate using sulfonated palm seed cake catalyst.(2017). *Renewable Energy*. **Vol. 111**, 611–619.
  35. Morales,W.G. *et al.* Catálisis heterogénea en la obtención de biodiesel (2012). *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*. **Vol. 16**, 15–22.
  36. Dos Reis,S.C.M. *et al.* Transesterification of Brazilian vegetable oils with methanol over ion-exchange resins.(2005). *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*. **Vol. 82**, 661–665.
  37. Gaidukevič,J. *et al.* Modified graphene-based materials as effective catalysts for transesterification of rapeseed oil to biodiesel fuel.(2018). *Chinese Journal of Catalysis*. **Vol. 39**, 1633–1645.
  38. Shi,G. *et al.* A novel one-pot synthesis of tetragonal sulfated zirconia catalyst with high activity for biodiesel production from the transesterification of soybean oil.(2016). *Renewable Energy* **Vol. 92**, 22–29.
  39. Kumar,S. *et al.* Studies on adsorptive desulfurization by zirconia based adsorbents.(2011). *Fuel*. **Vol. 90**, 3209–3216.
  40. Campos,J.S.A. *et al.* Zirconia sulfatada como un catalizador para la síntesis de biodiesel.(2014). *Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas*. **Vol. XVII**, 20–28.
  41. Raia,R.Z. *et al.* Biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil by simultaneous esterification and transesterification using sulphated zirconia.(2017). *Catalysis Today*. **Vol. 289**, 105–114.
  42. Novoselov,K.S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films.(2004). *Science*. **Vol. 306**, 666–669.

43. Takagaki,A. *et al.* Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid.(2006). *Catalysis Today*. **Vol. 116**, 157–161.
44. Kozhevnikov,I. V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions.(1998). *Chemical Reviews*. **Vol. 98**, 171–198.
45. Luque de Castro,M.D.;Priego-Capote,F. Ultrasound-assisted preparation of liquid samples.(2007). *Talanta*. **Vol. 72**, 321–334.
46. Veljković,V.B. *et al.* Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives.(2012). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **Vol. 16**, 1193–1209.
47. Ho,W.W.S. *et al.* Advances in ultrasound-assisted transesterification for biodiesel production.(2016). *Applied Thermal Engineering*. **Vol. 100**, 553–563.
48. Stavarache,C. *et al.* A comparison between the sonochemical and thermal reaction of 5H,5Cl-Dibenz[a,d]cycloheptatriene with nitrobenzene.(2003). *Ultrasonics Sonochemistry*. **Vol. 10**, 49–53.
49. Refaat,A.A. Different techniques for the production of biodiesel from waste vegetable oil.(2010). *Int. J. Environ. Sci. Tech*. **Vol. 7**, 183–213.
50. Jookjantra,K.;Wongwuttanasatian,T. Optimisation of biodiesel production from refined palm oil with heterogeneous CaO catalyst using pulse ultrasonic waves under a vacuum condition.(2017). *Energy Conversion and Management*. **Vol. 154**, 1–10.
51. C.Morterra; G. Cerrato; F. Pinna,M.S. and G.S. On the Acid-Catalyzed isomerization of light paraffins over a ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub> system: The effect of Hydration.(1994). *catalysis*. **Vol. 149**, 181–188.
52. Oger,N. *et al.* Practical and scalable synthesis of sulfonated graphene.(2016). *Carbon*. **Vol. 96**, 342–350.
53. Naderi,M. Surface Area: Brunauer-Emmett-Teller (BET).(2014). *Progress*

- in Filtration and Separation*. 585–608. doi:10.1016/B978-0-12-384746-1.00014-8
54. Guisnet, M. *et al.* Acid properties of mazzite zeolites studied by IR spectroscopy.(1998). *Microporous and Mesoporous Materials*. **Vol. 20**, 283–291.
  55. Ac, E. *et al.* Determinación de FAME total y éster metílico de ácido linoleico en FAME con el ac biodiesel all in one conforme a EN 14103.(2011). 1–3.
  56. Chen, G. *et al.* A biomimetic silicification approach to synthesize CaO-SiO<sub>2</sub> catalyst for the transesterification of palm oil into biodiesel.(2015). *Fuel*. **Vol. 153**, 48–55.
  57. Alaba, P.A. *et al.* Synthesis and application of hierarchical mesoporous HZSM-for biodiesel production from shea butter.(2016). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **Vol. 59**, 405–412.
  58. Medina, G. Aceites y grasas comestibles.(2013). *Universidad de Antioquia. Bromatología*. 1–25.
  59. Javidialesaadi, A.; Raeissi, S. Biodiesel Production from High Free Fatty Acid-Content Oils: Experimental Investigation of the Pretreatment Step.(2013). *Apchbee Procedia*. **Vol. 5**, 474–478.
  60. Ho, C.C.; Chow, M.C. Effect of the refining process on the interfacial properties of palm oil.(2000). *Jaocs, Journal of the American Oil Chemists' Society*. **Vol. 77**, 191–199.
  61. Nguyen, V.C. *et al.* Esterification of aqueous lactic acid solutions with ethanol using carbon solid acid catalysts: Amberlyst 15, sulfonated pyrolyzed wood and graphene oxide.(2018). *Applied Catalysis A: General*. **Vol. 552**, 184–191.
  62. Cambor, M.A. *et al.* Characterization of nanocrystalline zeolite Beta.(1998). *Microporous and Mesoporous Materials*. **Vol. 25**, 59–74.



63. Zaiku,X. Influence of alkalinity on particle size distribution and crystalline structure in synthesis of zeolite beta.(2001). *Crystal Engineering*. **Vol. 4**, 359–372.
64. Kunkeler,P.J. *et al.* Zeolite Beta: Characterization and passivation of the external surface acidity.(1997). *Microporous Materials*. **Vol. 11**, 313–323.
65. M. C. Pazos. contribución a la síntesis hidrotérmica de zeolita beta y sus posibles modificaciones con Galio.(2004). 27-35.
66. Aguirre,F. Síntesis y caracterización de capas conductoras de Oxido de grafeno (GO): propiedades vibracionales bajo condiciones extremas de presión y temperatura.(2015). *materiales*. 16.
67. Rojas-aguirre,Y. Química.(2016). 286–291. doi:10.1016/j.eq.2015.11.002
68. Oliveira,P.D. *et al.* Chemical interesterification of blends with palm stearin and patawa oil.(2017). *Food Chemistry*. **Vol. 215**, 369–376.
69. Stavarache,C. *et al.* Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy.(2005). *Ultrasonics Sonochemistry*. **Vol. 12**, 367–372.

## 8. ANEXOS

**Tabla 1.** Lista de reactivos y catalizadores empleados

<b>NOMBRE</b>	<b>MARCA</b>	<b>PUREZA</b>
Tetrabutóxido de circonio	Merck	80%)
Ácido sulfúrico	Merck	70%
Butanol	Aldrich	99.7%
Ácido Nítrico	Fisher Scientific	69,3 %
Sulfato de amonio	Merck	99.5%
Persulfato de potasio	Sigma Aldrich	99 %
Pentóxido de fósforo	Merck	98 %
Metanol	Merck	99.9%
Etanol	Fisher Scientific	96%
Permanganato de potasio	Mallinckrodt	99%
Peróxido de hidrógeno	Penical	30 %
Carbonato de sodio	Carlo Erba	99,5 %
Diclorhidrato de	Merck	99%

hidrazina		
Acetona	Merck	99.8%
Nitrito de sodio	Merck	99%
Ácido sulfanílico	Mallinckrodt	98%
Ácido clorhídrico	Fisher científico	37 %
Dodecano	Acros Organic	99%
Oleato de metilo	Stearinerie Dubois Fils	
Palmitato de metilo	Stearinerie Dubois Fils	
Linoleato de metilo	Stearinerie Dubois Fils	
Estearato de metilo	Stearinerie Dubois Fils	
Zeolita $\beta$ eta	CP-811 BL-25, PQ Zeolites B.V	
Amberlyst 15	Acros Organic	

**Tabla 2.** Equipos empleados

<b>EQUIPO</b>	<b>MARCA</b>	<b>MARCA</b>
Balanza analítica	Adventurer OHAUS	
Centrifuga	HERMELE Z300	CLAY ADAMS Brand
Cromatógrafo de gases	SHIMADZU GC-14A	
un integrador	CHROMATOPAC SHIMADZU C-R8A	
Ultrasonido	BRANSON 2520. 100W, 42KHz	

Plancha de calentamiento con agitación magnética	CORNING	
Buchi	Waterbath B-480	
Mufla	Terrigeno con programación de rampas	
Horno	WTB binder	memmert
Difractómetro	PANalytical MPD X'Pert Pro	