

**PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DE ETANOL CON ACEITE DE PALMA  
REFINADO (RBD) USANDO CENIZAS VOLANTES RESIDUALES COMO  
CATALIZADOR HETEROGÉNEO DE LA INDUSTRIA PAPELERA**

**PRODUCTION OF BIODIESEL FROM ETHANOL WITH REFINED PALM OIL (RBD)  
USING RESIDUAL FLY ASHES AS HETEROGENEOUS CATALYST FROM THE  
PAPER INDUSTRY**

Ingrid Katherine Moreno Beltrán  
César Andrés Romero Alvarado

Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano  
Facultad de Ciencias Naturales e Ingeniería  
Ingeniería Química  
Bogotá D.C.  
2020

**PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DE ETANOL CON ACEITE DE PALMA  
REFINADO (RBD) USANDO CENIZAS VOLANTES RESIDUALES COMO  
CATALIZADOR HETEROGÉNEO DE LA INDUSTRIA PAPELERA**

**PRODUCTION OF BIODIESEL FROM ETHANOL WITH REFINED PALM OIL (RBD)  
USING RESIDUAL FLY ASHES AS HETEROGENEOUS CATALYST FROM THE  
PAPER INDUSTRY**

Ingrid Katherine Moreno Beltrán  
César Andrés Romero Alvarado

Trabajo de grado como requisito para optar al título de Ingeniería Química

Director:  
IQ.MSc. Edgar Mauricio Vargas Solano

Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano  
Facultad de Ciencias Naturales e Ingeniería  
Ingeniería Química  
Bogotá D.C.  
2020

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>RESUMEN</b> .....	5
<b>1.</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	6
<b>1.1</b>	<b>Nomenclatura</b> .....	8
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	9
<b>2.1</b>	<b>Objetivo general</b> .....	9
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	9
<b>3.</b>	<b>METODOLOGÍA</b> .....	9
<b>3.1</b>	<b>Diseño experimental y análisis estadístico</b> .....	9
<b>3.1.1</b>	<b>Diseño experimental</b> .....	9
<b>3.1.2</b>	<b>Análisis estadístico</b> .....	10
<b>3.2</b>	<b>Materiales y métodos</b> .....	10
<b>3.2.1</b>	<b>Materiales</b> .....	10
<b>3.2.2</b>	<b>Métodos</b> .....	11
<b>3.2.2.1</b>	<b>Preparación del catalizador</b> .....	11
<b>3.2.2.2</b>	<b>Caracterización del catalizador</b> .....	11
<b>3.2.2.3</b>	<b>Caracterización de la materia prima oleosa RBD</b> .....	11
<b>3.2.2.4</b>	<b>Preparación de estándares para cromatografía</b> .....	11
<b>3.2.2.5</b>	<b>Proceso de lavado de los ésteres etílicos</b> .....	13
<b>3.2.2.6</b>	<b>Proceso de producción de FAEEs</b> .....	14
<b>3.2.2.7</b>	<b>Cuantificación de FAEEs</b> .....	14
<b>3.2.2.7.1</b>	<b>Instrumentos</b> .....	15
<b>3.2.2.7.2</b>	<b>Columna</b> .....	15
<b>3.2.2.7.3</b>	<b>Método</b> .....	15
<b>3.2.2.7.4</b>	<b>Preparación de la muestra</b> .....	15
<b>3.2.2.7.5</b>	<b>Dilución a FAEEs</b> .....	15
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	16
<b>4.1</b>	<b>Caracterización de la materia prima oleosa RBD</b> .....	16
<b>4.2</b>	<b>Caracterización del catalizador</b> .....	17
<b>4.2.1</b>	<b>Difracción de rayos X (DRX)</b> .....	17
<b>4.2.2</b>	<b>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</b> .....	18
<b>4.3</b>	<b>Rendimiento a FAEEs</b> .....	18
<b>4.3.1</b>	<b>Identificación de los esteres etílicos</b> .....	18

4.3.2	Cuantificación del rendimiento FAEEs.....	21
4.3.3	Determinación de cantidad de CVS en el rendimiento.....	22
4.3.4	Análisis estadístico ANOVA para diseño experimental .....	23
4.3.5	Análisis estadístico ANOVA para cantidad de catalizador.....	24
5.	CONCLUSIONES.....	24
6.	RECOMENDACIONES.....	25
7.	AGRADECIMIENTOS.....	25
8.	REFERENCIAS.....	25
9.	ANEXO .....	28

**PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DE ETANOL CON ACEITE DE PALMA  
REFINADO (RBD) USANDO CENIZAS VOLANTES RESIDUALES COMO  
CATALIZADOR HETEROGÉNEO DE LA INDUSTRIA PAPELERA**

**PRODUCTION OF BIODIESEL FROM ETHANOL WITH REFINED PALM OIL (RBD)  
USING RESIDUAL VOLANTE PSALMS AS HETEROGENEOUS CATALYST FROM  
THE PAPER INDUSTRY**

Ingrid Katherine Moreno Beltrán<sup>1</sup> César Andrés Romero Alvarado<sup>2</sup>  
ingridk.morenob@utadeo.edu.co<sup>1</sup>, cesara.romeroa@utadeo.edu.co<sup>2</sup>

Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano, Facultad de Ciencias Naturales e  
Ingeniería,  
Ingeniería Química, 110311, Bogotá: Colombia.

### **RESUMEN**

Una de las grandes preocupaciones del mundo es la escasez de combustibles a base de petróleo, por lo que se busca sustituir estos hidrocarburos a partir de nuevas alternativas energéticas, entre ellas se encuentra la elaboración de biodiésel, producto de las reacciones de transesterificación y esterificación usando una materia prima oleosa, un alcohol, generalmente metanol, y un catalizador. Este trabajo tiene como objetivo la producción de biodiésel a partir de aceite de palma refinado y etanol, dado que es un alcohol que puede ser fácilmente elaborado mediante fermentación alcohólica, reduciendo el riesgo de contaminación y daño al ambiente. También empleamos un catalizador heterogéneo de cenizas volantes como residuo de la combustión en la cogeneración de energía en la industria papelera para contribuir a la construcción de una economía circular.

Se implementó un método cromatográfico de gases mediante la esterificación de tres ácidos grasos libres para la producción de estándares analíticos de esteres etílicos y mediante reacciones de transesterificación se logra la cuantificación de un diseño experimental 2<sup>2</sup>. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor Batch de alta presión durante 6 horas, con 20% w/w de catalizador, agitación de 600 rpm, relación molar etanol:aceite (9:1 y 18:1) y temperatura (90°C y 110°C). Se caracterizó el catalizador por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM) y se caracterizó el RBD por normas NTC.

Se encontró actividad catalítica para las cenizas volantes usando etanol con un mayor rendimiento de 42.67% a 110°C y con una relación molar etanol: aceite de 9:1. Se realizó un blanco variando la cantidad de catalizador. Los análisis que tienen ANOVAS dieron una validez estadística a los resultados.

**Palabras clave:** *Biodiésel, transesterificación, esterificación, etanol, cenizas volantes, catalizador heterogéneo, estándares analíticos.*

### **ABSTRACT**

One of the world's major concerns is the scarcity of petroleum-based fuels, and so new energy alternatives are being sought to replace these hydrocarbons, including the

production of biodiesel, the product of transesterification and esterification reactions using and oily raw material, an alcohol, generally methanol, and a catalyst. This work aims to produce biodiesel from refined palm oil and ethanol, since it is an alcohol that can be easily produced by alcoholic fermentation, reducing the risk of contamination and damage to the environment. We also use a heterogeneous fly ash catalyst as a combustion residue in the cogeneration of energy in the paper industry to help build a circular economy.

A gas chromatographic method was implemented through the esterification of the three free fatty acids to produce analytical standards of ethyl esters and through transesterification reactions the quantification of an experimental design is achieved. The reactions were carried out in a high-pressure batch reactor for 6 hours, with 20% catalyst, 600 rpm agitation, molar ethanol:oil ratio (9:1 and 18:1) and temperature (90°C and 110°C). The catalyst was characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) and RBD was characterized by NTC standards.

Catalytic activity was found for fly ash using ethanol with a higher yield of 42.67% at 110°C and with a molar ethanol:oil ratio of 9:1. A target was made by varying the amount of catalyst. The analyses that have ANOVAS gave a statistical validity of the results.

**Keywords:** *Biodiesel, transesterification, esterification, ethanol, fly ash, heterogeneous catalyst, analytical standards.*

## 1. INTRODUCCIÓN

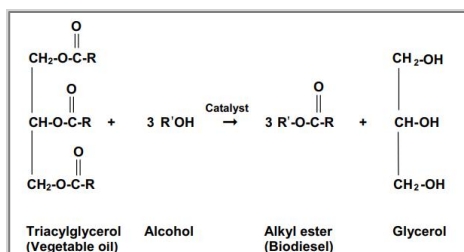
En la actualidad existe una creciente preocupación a nivel mundial por la demanda y consumo excesivo de combustibles fósiles, utilizados en la generación de energía que pueda abastecer el desarrollo progresivo de la humanidad. Por lo tanto, se ha visto a la tarea de crear alternativas para la elaboración de nuevas fuentes energéticas que reemplacen estos combustibles reduciendo los impactos ambientales que conlleven al deterioro del ecosistema, como lo son gases de efecto invernadero, lluvia ácida y calentamiento global (Avhad & Marchetti, 2015). Para los investigadores, una posible salida a esta problemática han sido la creación de biocombustibles producidos a partir de materia orgánica y fuentes renovables como aceites de materia vegetal virgen, aceites animales o aceites de cocina usados (Borugadda & Goud, 2012).

Uno de los combustibles mayormente producidos es el diésel, el cual sirve para desplazar vehículos con gran capacidad, rendimiento y vida útil. El biodiésel es un sustituto del diésel del petróleo, obtenido de la reacción de transesterificación de triglicéridos con alcohol (metanol y etanol son utilizados con mayor frecuencia) empleando un catalizador. La producción y uso de biodiésel en comparación al diésel tradicional conlleva ventajas respecto a sus aspectos técnicos, como la disponibilidad de materias primas de bajo costo obtenidas de cultivos no comestibles, productos alimenticios, grasas animales, entre otros. Sus aspectos ecológicos como la reducción de "huella de carbono", mejora en la seguridad energética, también facilita la degradación y obtención de nuevos productos mediante técnicas de biorrefinería. En aspectos económicos, su fabricación depende de la calidad de materias primas, maquinaria y el tipo de catalizador. En los aspectos sociales, están el acceso equitativo de la energía, recursos ecológicos, empleo, seguridad sanitaria, entre otros. Por último, es importante mencionar aquellos aspectos que influyen en la salud

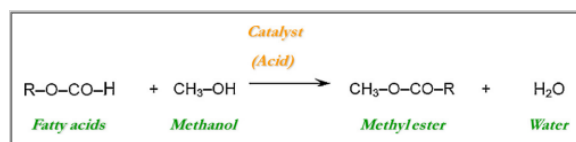
humana, como la disminución de emisiones de gases de escape y material particulado (Živković et al., 2017).

En el informe estadístico de producción de biocombustibles presentado por *FedeBiocombustibles* se muestra que la producción nacional de biodiésel a partir de palma de aceite para el año 2013 fue de 503,337 toneladas, donde la industria se ubica principalmente en regiones como Codazzi, Santa Marta, Barranquilla, Galapa, Facatativá, Barrancabermeja, entre otros (Fedebiocombustibles, 2014). Según la *Organización de Países Exportadores de Petróleo* (OPEC por sus siglas en inglés) la demanda mundial de combustibles fósiles podría llegar a la cifra de 109.4 millones de barriles por día, de los que se espera que la demanda de diésel domine en la cifra de 5.7 millones de barriles por día. Se resalta que el proceso de sustitución del diésel a biodiésel se ve obstaculizado por los altos costos de producción que pueden ser minimizados mediante el avance tecnológico y precios en materias primas (Gebremariam & Marchetti, 2018).

Los ésteres de ácidos grasos de los que está compuesto el biodiésel, pueden ser obtenidos a partir de dos rutas sintéticas: transesterificación de triglicéridos y esterificación de ácidos grasos libres, dependiendo de la materia prima. La reacción de transesterificación actúa mezclando alcohol con triglicéridos (relación molar 3:1) en presencia de un catalizador básico produciendo alquilésteres y glicerina como se muestra en la Figura 1 (Van Gerpen et al., 2010). Otras fuentes de materia prima contienen mayor contenido de ácidos grasos libres, en estos casos se utiliza la reacción de esterificación, la cual se realiza con alcohol y aceite (relación molar 1:1) junto a un catalizador de naturaleza ácida, lo que produce un alquiléster y agua, como se aprecia en la Figura 2 (Borges & Díaz, 2012).



**Figura 1.** Reacción de transesterificación (Van Gerpen et al., 2010)



**Figura 2.** Reacción de esterificación (Borges & Díaz, 2012)

Uno de los enfoques más estudiados en la producción de biodiésel ha sido la selección de catalizador adecuado para el proceso de transesterificación. De forma frecuente, se emplean catalizadores homogéneos (KOH, NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, etc.) debido a la gran solubilidad y rendimiento que estos presentan. Sin embargo, el uso de estos catalizadores homogéneos tiene bastantes inconvenientes a causa de los procesos de separación y disposición, la imposibilidad de reúso, la corrosividad en el equipo, alta sensibilidad en presencia de ácidos grasos libres en catalizadores básicos y baja velocidad de reacción para los catalizadores ácidos, entre otros. De modo que existe la posibilidad de utilizar catalizadores heterogéneos los cuales son más fáciles de remover y limpiar, son reutilizables, no son corrosivos, facilitan el proceso de esterificación y transesterificación simultáneamente cuando el catalizador tiene tanto naturaleza ácida como básica, son económicamente viables y pueden ser obtenidos a partir de residuos industriales (Endalew, Kiros, & Zanzi, 2011).

Una de las mayores ventajas que tenemos al emplear catalizadores heterogéneos obtenidos de residuos industriales, es el aporte a una transición de economía lineal a economía circular, en la cual se aprovechan los desperdicios obtenidos de distintas empresas, ya que se hace un buen uso de esta materia, y al mismo modo, ayudando a disminuir la huella ambiental, la carga al ecosistema generando menores residuos y mayor producción. Además, es posible lograr un diseño de producción que logre disminuir los costos de consumo de energía y recursos hídricos. El modelo de economía circular propone generar aportes significativos a la investigación y el crecimiento tecnológico de países en distintos grados de desarrollo económico (Lett, 2014).

Actualmente, en la industria productora de biodiésel se utiliza un alcohol como reactivo en la reacción de transesterificación. El alcohol comúnmente usado es metanol debido a su bajo costo y buen rendimiento (Lam, Lee, & Mohamed, 2010). Sin embargo, este compuesto trae consigo un alto nivel de toxicidad y contaminación, por su naturaleza química y síntesis industrial, lo cual impide hacer el proceso ecológicamente viable. Otra alternativa, es el uso de alcoholes con más de un carbono en su estructura molecular como el etanol, el cual puede ser producido en reacciones de fermentación alcohólica, lo que lo hace más renovable y es menos tóxico que el metanol. De esta manera contribuimos a que el proceso sea más sostenible ambientalmente y con un menor riesgo a la salud humana.

La producción de etanol a partir de material orgánico por medio de fermentación alcohólica puede ser llevado a cabo por microorganismos fermentadores que obtienen sus sustratos principales de mono, di y polisacáridos presentes en biomasa con valor alimenticio (bioetanol de primera generación) como la caña de azúcar, remolacha o sorgo. Debido a que el uso de biomasa proveniente de productos alimenticios para la generación de biocombustibles compite directamente con la industria alimenticia, se ha optado por utilizar otro tipo de biomasa a partir de residuos agrícolas, forestales o de desechos lignocelulósicos como cascarilla de arroz, paja, tusa de maíz, papel periódico o de oficina, entre otros. Este segundo tipo (bioetanol de segunda generación) promueve las actividades de la industria agrícola y alimenticia reduciendo costos de producción y mejorando la gestión de subproductos (Yousefi Amiri & Ghasemzadeh, 2019). La demanda nacional de etanol para enero del 2019 llegó a 67 millones de litros (Fedebiocombustibles, 2020a) con un precio de aproximado de 7560 \$COP/litro a la misma fecha (Fedebiocombustibles, 2020b), lo que nos demuestra que existe una gran importancia económica de este producto en el país.

Esta investigación se desea analizar el rendimiento de la reacción de transesterificación usando como materia prima aceite de palma refinado y etanol utilizando como catalizador heterogéneo cenizas volantes, obtenidas a partir de residuos de la cogeneración de energía proveniente de la producción industrial de papel en Portugal, con el fin de disminuir los costos de producción y riesgos ambientales.

## 1.1 Nomenclatura

CVS	Cenizas volantes secas
DRX	Difracción de rayos x
FAEEs	Esteres etílicos de ácidos grasos



RBD	Aceite de palma refinado, blanqueado y desodorizado
SEM	Microscopia electrónica de barrido

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo general

Producir biodiésel a partir de aceite de palma refinado usando etanol y empleando cenizas volantes obtenidas de residuo de la industria papelera como catalizador heterogéneo.

### 2.2 Objetivos específicos

- Preparar y caracterizar el catalizador de cenizas volantes.
- Producción de los estándares de esteres etílicos, a partir del ácido palmítico, ácido oleico y ácido esteárico con relaciones molares etanol-aceite (6:1, 10:1 y 12:1) respectivamente.
- Desarrollar método de cromatografía para cuantificar estándares de esteres etílicos.
- Determinar y analizar la influencia de las relaciones molares etanol-aceite (9:1 y 18:1) y la temperatura (90°C y 110°C), en el rendimiento de la reacción para la producción de biodiésel.
- Determinar mediante un blanco la influencia de la cantidad del catalizador, usando como variable de respuesta el rendimiento de esteres etílicos.
- Realizar un análisis estadístico ANOVA multifactorial para la interpretación gráfica de los niveles y factores evaluados.

## 3. METODOLOGÍA

### 3.1 Diseño experimental y análisis estadístico

#### 3.1.1 Diseño experimental

Para el desarrollo del diseño experimental se empleó de forma factorial  $2^k$  teniendo en cuenta dos niveles (bajo y alto) y utilizando dos factores experimentales como se muestra a continuación:

- Relación en porcentaje molar etanol-aceite: 9:1 y 18:1
- Relación de temperatura: 90°C y 110°C

De acuerdo con lo anterior, se realizó 4 experimentos por duplicado, se llevaron a cabo en un reactor Batch de acero inoxidable de alta presión marca AmAr A-2014 y para condiciones del diseño se mantuvo constante el tiempo de reacción de 6 horas, a 600 rpm, y con un porcentaje de catalizador del 20% w/w (Jiang, Lu, Sun, Ma, & Ding, 2013). Para la condición con mayor rendimiento a esteres etílicos de ácidos grasos libres (FAEEs) del diseño experimental, se realizó un blanco por duplicado con menor cantidad de catalizador (10% w/w).

Obteniendo así un total de 10 experimentos correspondientes a: 8 experimentos con duplicado (Ver Tabla 1) y dos blancos.

**Tabla 1.** Diseño experimental de la investigación

Ensayo	Relación molar (etanol:aceite)	Relación de Temperatura (°C)
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+

Bajo (-) y Alto(+)

### 3.1.2 Análisis estadístico

Mediante el uso del software STATGRAPHICS Centurion XVI se realizó un análisis estadístico (ANOVA) multifactorial para el diseño experimental y un análisis estadístico (ANOVA) unifactorial para la cantidad de catalizador, para ambos se usó un nivel de confianza del 95% donde se obtuvo datos comparativos entre las medias del rendimiento a FAEEs. También con este modelo estadístico, se determinó la desviación estándar, razón -F y valor-P, para verificar el comportamiento de la temperatura y la relación molar etanol: aceite frente al rendimiento, y de acuerdo con los resultados obtenidos se tuvo una mayor confiabilidad.

## 3.2 Materiales y métodos

### 3.2.1 Materiales

Se utilizó cenizas volantes producto generado como residuo de la cogeneración de energía (combustión) de la corteza *Eucalyptus Globulus* de la empresa papelera portuguesa (The Navigator Company, 2019) y aceite de palma refinado (RBD) marca Palmali procedente de la empresa Integrasas S.A.S. Es importante mencionar que para la recolección de las cenizas se usan precipitadores electrostáticos, los cuales reducen emisiones de material particulado de los gases de combustión (Portucel Soporcel, 2004).

Para el caso de reactivos químicos se empleó: el ácido oleico (97%) marca Panreac, ácido palmítico (99%) marca Merck, ácido esteárico (97%) marca Merck, ácido sulfúrico (98%) marca Merck, etanol absoluto de grado analítico (99.5%), sulfato de sodio anhidro (99.0%), hexano GC marca Merck, heptadecanoato de metilo marca Sigma - Aldrich (>99.98%).

### **3.2.2 Métodos**

#### **3.2.2.1 Preparación del catalizador**

Las cenizas volantes fueron sometidas a un proceso de secado a una temperatura de 120°C durante 3 horas en una mufla marca Terrigeno modelo D8, y de esta manera, poder eliminar la humedad presente y producir el catalizador de cenizas volantes secas (CVS). Este procedimiento se realizó para cada uno de los ensayos presentados en el diseño experimental y los blancos.

#### **3.2.2.2 Caracterización del catalizador**

Para la caracterización de catalizador se utilizaron dos metodologías: Difracción de Rayos X (DRX) para identificación de fases sólidas cristalinas mediante radiación electromagnética con longitud de onda cercana a la distancia presente en los átomos de un material cristalino (en el orden de nanómetros, es decir,  $1 \times 10^{-9}$  m ) (Velandia & Hurtado, 2017) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para obtener información de la morfología, estructura y topografía del material mediante imágenes de alta resolución producidas por un haz de electrones que colisionan con la muestra y son registradas mediante detectores que identifican las desviaciones de los electrones impactados (Clavijo, 2013).

#### **3.2.2.3 Caracterización de la materia prima oleosa RBD**

Para la caracterización de RBD se determinaron las siguientes propiedades fisicoquímicas: porcentaje de humedad, densidad promedio, índice de acidez, acidez promedio, índice de saponificación promedio y viscosidad cinemática promedio.

Para la medición de humedad, se usó la técnica de Karl Fisher mediante el equipo Metrohm (728 stirrer) realizado en la Universidad de Aveiro en Portugal.

El valor de densidad fue calculado a partir de la norma técnica colombiana NTC 336, a una temperatura de 60°C mediante un picnómetro Gay Lussac con una precisión de  $\pm 0.1$ mg.

La acidez e índice de acidez se obtuvieron utilizando la norma técnica colombiana NTC 218.

El índice de saponificación fue calculado según lo establecido en la norma técnica colombiana NTC 335 preparando soluciones de KOH 0.5 M y HCl 0.5 M para hacer las respectivas titulaciones.

La viscosidad cinemática, se realizó en un viscosímetro de Ostwald y se midió el tiempo en cual la muestra tarda en fluir en un tubo con aforo, de esta manera, se calcula mediante los parámetros dados por el proveedor.

#### **3.2.2.4 Preparación de estándares para cromatografía**

Para este trabajo se implementó el uso del etanol como reactivo en las reacciones de transesterificación, sin embargo, para este no se contaba con los estándares analíticos

puros (ésteres etílicos) y se procedió a su preparación. Se sintetizaron tres FAEEs a partir de los ácidos grasos libres respectivos, los cuales son el producto mayoritario en las reacciones de transesterificación con RBD usando etanol.

Usando la reacción de esterificación se obtuvieron los FAEEs preparados a partir del ácido palmítico, del ácido oleico y ácido esteárico. A continuación, se explica el procedimiento de esterificación para obtener cada éster:

#### - **Esterificación del ácido palmítico**

Para la producción de palmitato de etilo se utilizó un reactor Batch de alta presión marca AmAr A 2014 con capacidad de 1L. De acuerdo con Aranda, Santos, Tapanes, Ramos, & Antunes, 2008 se adapta una relación etanol:aceite de 6:1, con 120 ml de ácido palmítico, teniendo un 1% w/w de ácido sulfúrico (con respecto a la carga oleosa), con un tiempo de reacción de 3 horas y una temperatura de 130°C a 600 rpm.

#### - **Esterificación del ácido oleico**

Para la producción del oleato de etilo se usó un balón de vidrio de tres bocas con una capacidad de 500 ml marca Schott Duran y una plancha de calentamiento marca Heidolph modelo 50-60 HZ. Según Abbas & Abbas, 2013 se ajustó una relación de etanol:aceite 12:1, adicionado 150 ml de ácido oleico, un 5% w/w de ácido sulfúrico (respecto a la carga oleosa), con un tiempo de reacción de 6 horas, una temperatura de 68°C a 600 rpm con ayuda de un agitador magnético de 0.5 mm.

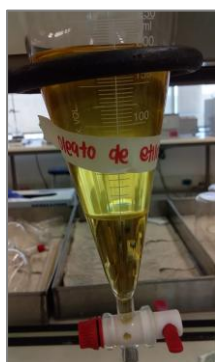
#### - **Esterificación del ácido esteárico**

Para la producción del estearato de etilo se utilizó un balón de vidrio de dos bocas con capacidad de 500 ml y una plancha de calentamiento. Conforme con Bigović & Kastratovic, 2018 se acopla una relación etanol:aceite 10:1 con un volumen de 40 ml de ácido esteárico, un 25% molar de ácido sulfúrico (con respecto a la carga oleosa), durante 4 horas, una temperatura de 60°C a 600 rpm y con ayuda de un agitador magnético de 0.5 mm.

Posteriormente, terminada las reacciones las muestras fueron llevadas a una centrífuga marca Hettich modelo 1206-01 con una velocidad de 6000 rpm durante 15 minutos, con el fin de separar el producto deseado con otros subproductos. Luego, las muestras son pasadas a un rotaevaporador marca Eyela Toyio Rikakikai modelo OSB-2100 con una temperatura de 45°C y una presión de vacío de 124 mmHg durante una hora con el fin de separar el etanol de esta. Por último, la muestra es depositada en un embudo de decantación marca Glassco con capacidad de 250 ml con la finalidad de separar totalmente la muestra de interés con subproductos de la reacción, estas muestras se dejaron durante 3 días. En las Figuras 3, 4 y 5 se observa los resultados obtenidos de la esterificación:



**Figura 3.** Reacción de esterificación del ácido palmítico



**Figura 4.** Reacción de esterificación del ácido oleico



**Figura 5.** Reacción de esterificación del ácido esteárico

Para la reacción del ácido oleico se presentaron dos fases líquidas, por lo tanto, se procedió a identificar la muestra de interés (éster), con ayuda de un refractómetro marca Atago modelo 114843 para hallar el índice de refracción en la Tabla 2 se pueden ver los resultados obtenidos. Según los datos reportados en literatura para el oleato de etilo se encuentra entre 1.4480-1.453 (Essence Lluch, 2019).

**Tabla 2.** Identificación del oleato de etilo por índice de refracción

<b>Muestra (Fase superior)</b>	1.4463
<b>Muestra (Fase inferior)</b>	1.3902

Por lo tanto, los resultados indicaron que el oleato de etilo se encuentra en la fase superior.

Para la reacción del ácido palmítico y el ácido esteárico se determinó el punto de fusión. En el caso del palmitato de etilo, se produjo solo una fase y de acuerdo, con los datos reportados en literatura el punto de fusión esta entre 24°C a 26 °C (Chemicalbook, 2017), y mediante el método de tubo Thiele (Nichols, 1984) para el punto de fusión se obtuvo un valor entre 25°C lo cual se verifica que este correspondía al palmitato de etilo. Para el caso de la reacción para el estearato de etilo, hubo solidificación en una de las dos fases (Ver Figura 4) y se procedió a identificar cual era el éster, entonces se llevó una pequeña muestra a un fusiómetro IA-91A-9100 de marca Electrothermal obteniendo un valor entre 33.5 °C a 35°C que corresponde al reportado en literatura de 33.4°C (HMDB, 2012), el estearato de etilo se encuentra presente en la fase sólida (superior) de la muestra.

### 3.2.2.5 Proceso de lavado de los ésteres etílicos

Se realizó un proceso de lavado con agua destilada y agitación con el fin de retirar sustancias no deseadas de naturaleza polar en la mezcla resultante. Este proceso se desarrolló repetidas veces agregando un volumen de agua destilada en relación 2:1 respecto al volumen de la muestra para garantizar una mejor limpieza de los esteres resultantes (Martinez, Sánchez, & Suárez, 2007).

### 3.2.2.6 Proceso de producción de FAEEs

De acuerdo con el diseño experimental, las reacciones de transesterificación se llevaron a cabo en un reactor Batch de alta presión y se empleó como materia prima el RBD con etanol. Antes de comenzar la reacción, es importante adicionar el catalizador CVS con un porcentaje de 20% w/w respecto a la carga oleosa, ya sea a diferentes relaciones molares (9:1 y 18:1) y con diferentes temperaturas (90°C y 110°C). Cada una de estas reacciones se llevaron a cabo durante un tiempo de 6 horas, 600 revoluciones por minuto, para el caso de la temperatura de 90°C se obtuvieron presiones entre 15 y 20 psi y con la temperatura de 110°C se obtuvieron presiones de 50 psi. Luego la muestra se llevó a una centrifuga con el fin de poder separar el catalizador y el producto de interés durante 15 minutos, después la muestra se trasladó a un rotaevaporador durante una hora con una condición de 45°C y 124 mmHg para separar el etanol. En la Figura 6 se puede observar las tres fases producidas en la reacción, la parte inferior corresponde a la glicerina, la intermedia a RBD que no reaccionó y la superior a los FAEEs producidos. Por último, los FAEEs fueron mezclados con el aceite que no reaccionó y luego, fueron separados de la glicerina y depositados en envases ámbar para ser refrigerados, así evitar el deterioro de estos con el fin de conservarse y después lograr la cuantificación.



**Figura 6.** FAEEs producidos en la transesterificación

### 3.2.2.7 Cuantificación de FAEEs

Para llevar a cabo la cuantificación de los ésteres etílicos fue utilizada la Norma Española EN-14103, la cual es principalmente usada para determinar y cuantificar contenidos de ésteres metílicos. Para usar la norma, se realizó un estudio previo a la identificación de los ésteres etílicos y para esto fue necesario reconocer las características del instrumento a usar, entonces, de acuerdo con Bolonio, García-martínez, Ortega, & Lapuerta, 2019 y Bolonio, Llamas, Rodr, Mar, & Canoira, 2015 las condiciones del cromatógrafo como la preparación de la muestra en solución, el gas de arrastre, la programación de la temperatura y la temperatura de ionización se ajustaron a las condiciones presentadas a continuación, y de esta manera se logró llevar a cabo la identificación los FAEEs.

#### **3.2.2.7.1 Instrumentos**

Para el análisis y posterior a la cuantificación de FAEEs se usó un cromatógrafo de gases SHIMADZU G-C 2014 equipado con un autosampler AOC-20i y un detector de ionización de llama (FID). También se utilizó una balanza analítica Marca Mettler Toledo New Classic.

#### **3.2.2.7.2 Columna**

Se empleó una columna ZB-FAME con una longitud de 60 m, 25 mm de diámetro interno, película de 25  $\mu\text{m}$  de espesor y compuesto de polietilenglicol como fase estacionaria.

#### **3.2.2.7.3 Método**

La corrida se inició con el uso de un programa de temperatura a 80°C durante 1.3 minutos, luego se llevó a una rampa de 80°C/min hasta llegar a 160°C y después se realizó una segunda rampa de 4.16°C/min hasta 185°C, manteniéndose a esta temperatura durante 16.7 minutos. El tiempo total para cada corrida fue de 25 minutos, es importante mencionar que la presión y el flujo del gas de arrastre fueron variables durante toda la operación. Para esto fueron empleados el heptadecanoato de metilo como estándar interno, el hexano como solvente y el helio como gas de arrastre.

#### **3.2.2.7.4 Preparación de la muestra**

Inicialmente para la muestra obtenida de la reacción de esterificación y transesterificación, se tomó una alícuota de 1.5 ml y se depositó en un tubo eppendorf para ser secada a una proporción de 10% w/w de sulfato de sodio anhídrido para eliminar la humedad presente, luego se agitó la muestra durante 10 segundos en un vortex marca Mistral Mixer. Después, se llevó la muestra a una microcentrífuga marca Hettich modelo 1204-01 a 14000 rpm durante 15 min, el sobrenadante obtenido fue filtrado mediante membranas marca Merck Milipore de 0.22  $\mu\text{m}$ .

Posteriormente, en balones aforados clase A de 10 ml Marca Schott Duran se pesó el sobrenadante obtenido, con un valor aproximado de 0.01 g en una balanza llevando a un volumen final de 10 ml con Hexano grado GC. Los balones aforados fueron previamente lavados siguiendo las metodologías descritas en el *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA, 2005).

#### **3.2.2.7.5 Dilución a FAEEs**

Una vez preparada la muestra del balón, se tomó una alícuota de 500  $\mu\text{L}$  de esta y se adicionan 200  $\mu\text{L}$  de solución de Heptadecanoato de metilo en hexano GC (0.2003 g / 200 ml) y 800  $\mu\text{L}$  de Hexano GC en un vial completándolo a un volumen de 1.5 ml.

El procedimiento anterior, fue aplicado para todas las muestras, con el fin de obtener los tiempos de retención de cada uno de los analitos de interés, es decir, el palmitato de etilo, el estearato de etilo y el oleato de etilo. Con esta información, también se determinó los tiempos de retención para las muestras del diseño experimental, y es

importante mencionar que la preparación de estas se realizó de igual manera como se describe en el numeral 3.2.2.7.4.

Posterior a las corridas, mediante el uso del software Shimadzu GCSolution se integraron las muestras con el fin de obtener el área bajo la curva de los analitos de interés y del heptadecanoato de metilo. Identificando los tres picos, se halló el rendimiento a FAEEs expresado como un porcentaje en masa según la Norma española UNE-EN14103 (AENOR, 2011) de acuerdo con las siguientes ecuaciones 1 y 2 :

$$\text{Rendimiento FAEE}(\%) = \left( \frac{\text{Masa de FAEE}}{\text{Masa de aceite en el inicio de la reacción}} \right) * 100$$

$$\text{Rendimiento FAEE}(\%) = \left( \frac{C * \text{Masa de los productos de la reacción}}{\text{Masa de aceite en el inicio de la reacción}} \right) * 100 \quad (1)$$

$$C = \frac{\sum A - A_{EI}}{A_{EI}} * \frac{W_{EI}}{W} \quad (2)$$

Donde:

C= Concentración de ésteres etílicos en masa  $\left( \frac{\text{Masa de FAEE}}{\text{Masa de los productos de la reacción}} \right)$

$\sum A$ = Área total de los tres picos identificados para la cromatografía

$A_{EI}$ = Área del pico correspondiente al heptadecanoato de metilo

$W_{EI}$ = Masa del heptadecanoato de metilo utilizando como patrón interno en la solución de 1.5ml.

W= Masa de la muestra obtenida de la fase oleosa

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Caracterización de la materia prima oleosa RBD

En la Tabla 3, se puede apreciar que los valores obtenidos mediante experimentación son concordantes con los datos reportados en literatura o son aceptados por las NTC correspondientes.

**Tabla 3.** Resultados de caracterización de la materia prima oleosa RBD

Caracterización	Valor obtenido	Referencia
<b>Humedad</b>	$0.067 \pm 0.010$ % w/w	0.07% w/w máximo según (INTEGRASAS S.A.S., 2013)  0.1% máximo permitido por NTC 262 (Icontec, 2016)
<b>Densidad</b>	$0.896 \pm 0.016$ g/mL a 60°C	0.8906 g/mL valor promedio obtenido por la NTC 336 (Icontec, 2016)
<b>Valor acido</b>	$0.3646 \pm 0.012$ mg KOH/g	0.6 mg KOH/g como límite según la



		Norma de Aceites Vegetales Especificados <i>CODEX STAN 210</i> (Codex stan, 1999)
<b>Acidez</b>	$0.188 \pm 0.0001$ % w/w ácido palmítico	5% w/w máximo de ácidos grasos libres expresados en ácido palmítico para el aceite de palma (Chong, 2012)
<b>Índice de saponificación</b>	$203.693 \pm 3.887$ mg KOH/g	Entre 190 y 209 mg KOH/g según resolución 2154 del 2012 del ministerio de salud (Londoño, 2012).
<b>Viscosidad cinemática</b>	$15.99 \pm 0.0359$ mm <sup>2</sup> /s	Aproximadamente 22 mm <sup>2</sup> /s a condiciones de temperatura de 60°C (Riba, Esteban, Baquero, Puig, & Rius, 2010)

## 4.2 Caracterización del catalizador

### 4.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

La caracterización por DRX se realizó con un difractómetro marca PAN Analytical Empyrean X-Ray equipado con fuente de radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.54178$  Å) a 45 kV / 40 mA en la Universidad de Aveiro, Portugal. En los difractogramas resultantes se identificaron diferentes fases cristalinas como CaO (en  $2\theta= 32.17^\circ, 37.32^\circ, 54.37^\circ$  y  $68.10^\circ$ ), CaCO<sub>3</sub> (en  $2\theta= 23.02^\circ, 29.36^\circ, 35.96^\circ, 39.38^\circ, 43.14^\circ, 47.42^\circ, 48.44^\circ$  y  $57.39^\circ$ ), KCl (en  $2\theta= 28.33^\circ$  y  $40.98^\circ$ ), Ca(OH)<sub>2</sub> (en  $2\theta= 17.94^\circ$  y  $34.02^\circ$ ) y SiO<sub>2</sub> como cuarzo mineral (en  $2\theta= 20.82^\circ$  y  $26.59^\circ$ ) (Mateus & Zorro, 2018). Estudios realizados por (Putra, Ristianingsih, Jelita, Irawan, & Nata, 2017) encontraron que compuesto como CaO y SiO<sub>2</sub> tiene actividad catalítica en la producción de biodiésel utilizando aceite usado de cocina.

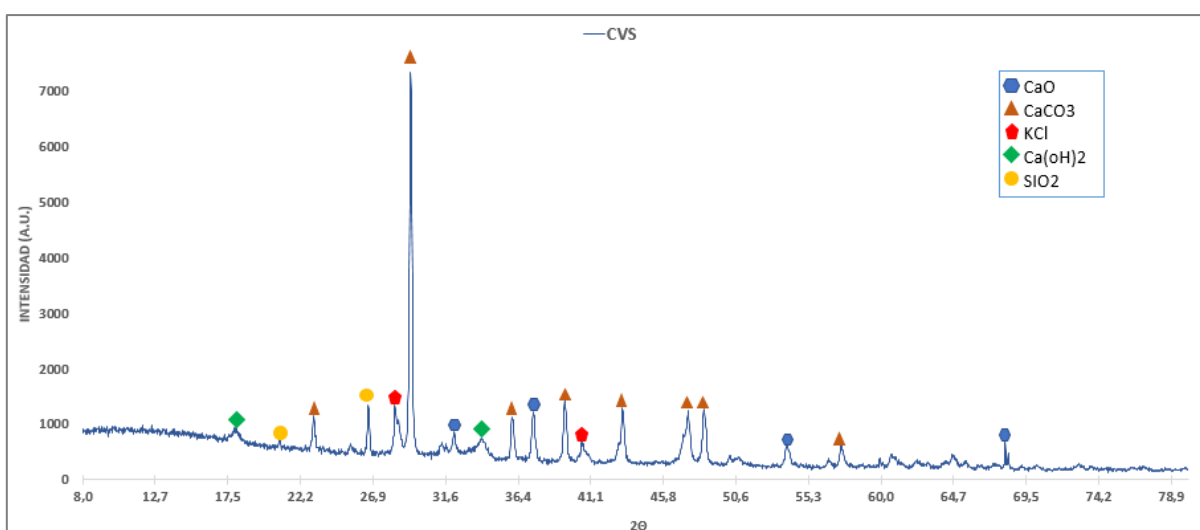
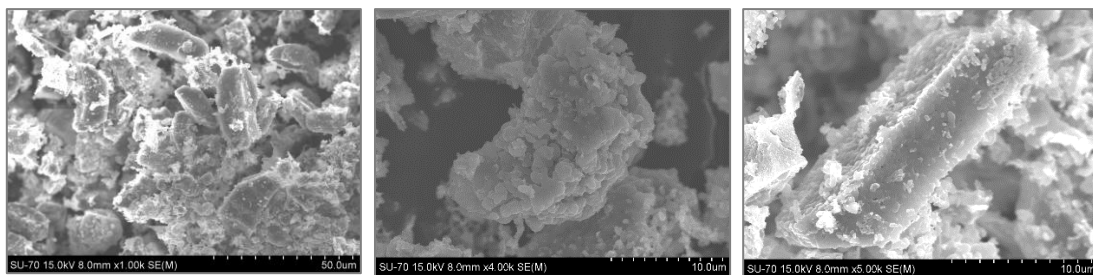


Figura 7. Difractograma de CVS

## 4.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La caracterización SEM se realizó con un microscopio FEG-SEM Hitachi S4100 con voltaje de 25 kV en la Universidad de Aveiro, Portugal.

En la Figura 8, se muestra la morfología del catalizador de CVS donde se observó una superficie irregular rugosa con partículas más pequeñas adheridas a la superficie, las cuales pueden tener un efecto positivo en la porosidad del material. Según el estudio realizado por (Rajamma et al., 2009) se evidenciaron características morfológicas muy similares para cenizas volantes obtenidas de la cogeneración de energía pero estas fueron usadas como aditivo en la formulación de cemento.



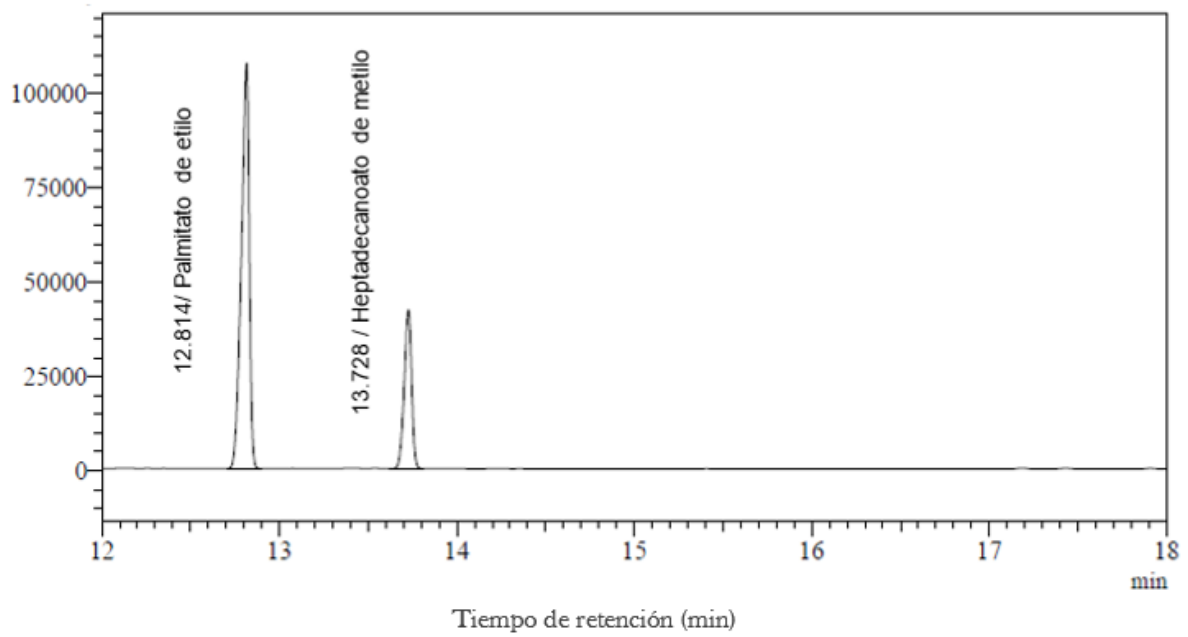
**Figura 8.** SEM de catalizador CVS a 1000X(A), 4000X(B) y 5000X(C)

## 4.3 Rendimiento a FAEEs

### 4.3.1 Identificación de los esteres etílicos

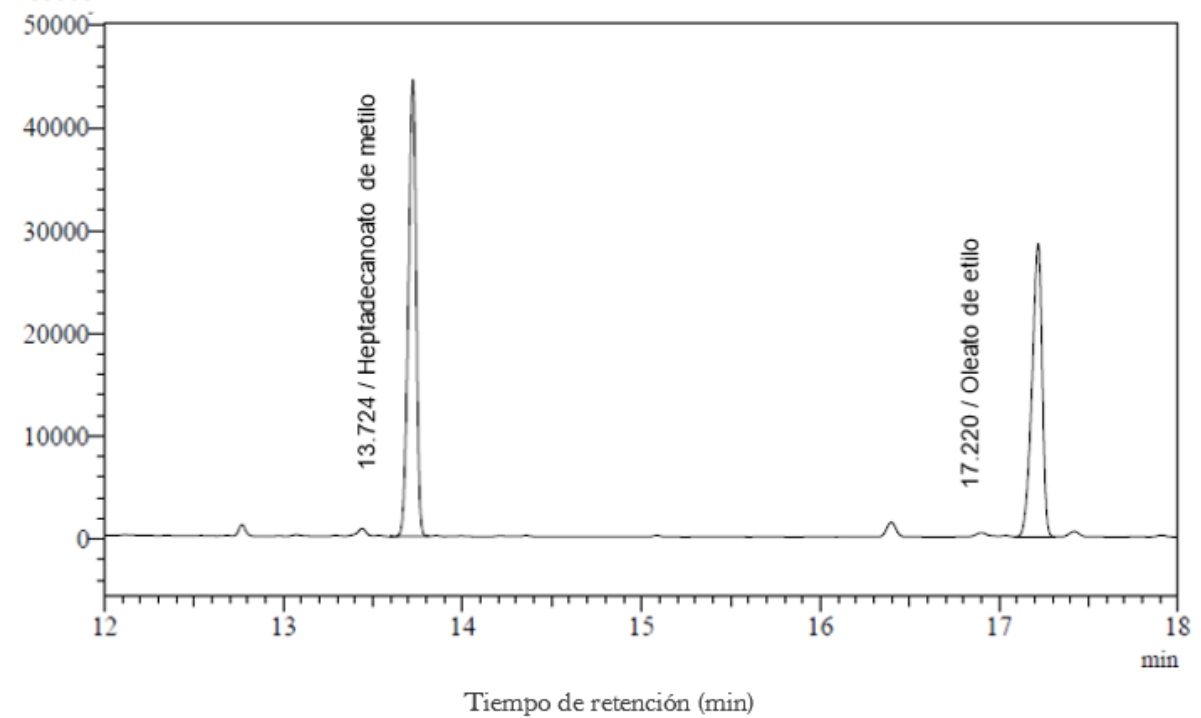
Se determinó el tiempo de retención de cada uno de los FAEEs, por medio de picos identificados para el palmitato de etilo, oleato de etilo y estearato de etilo. A continuación, se observa en las Figuras 9, 10 y 11 el cromatograma correspondiente a cada uno de ellos.

Intensity

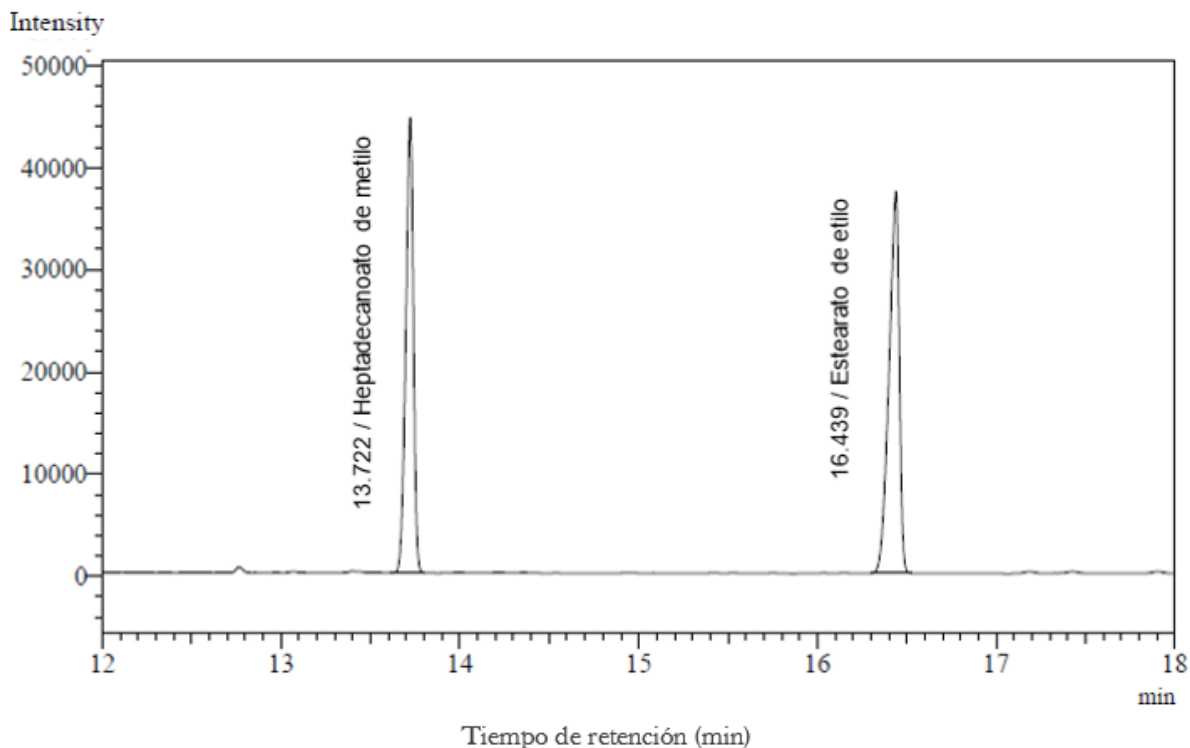


**Figura 9.** Cromatograma obtenido para el palmitato de etilo

Intensity



**Figura 10.** Cromatograma obtenido para el oleato de etilo



**Figura 11.** Cromatograma obtenido para el estearato de etilo

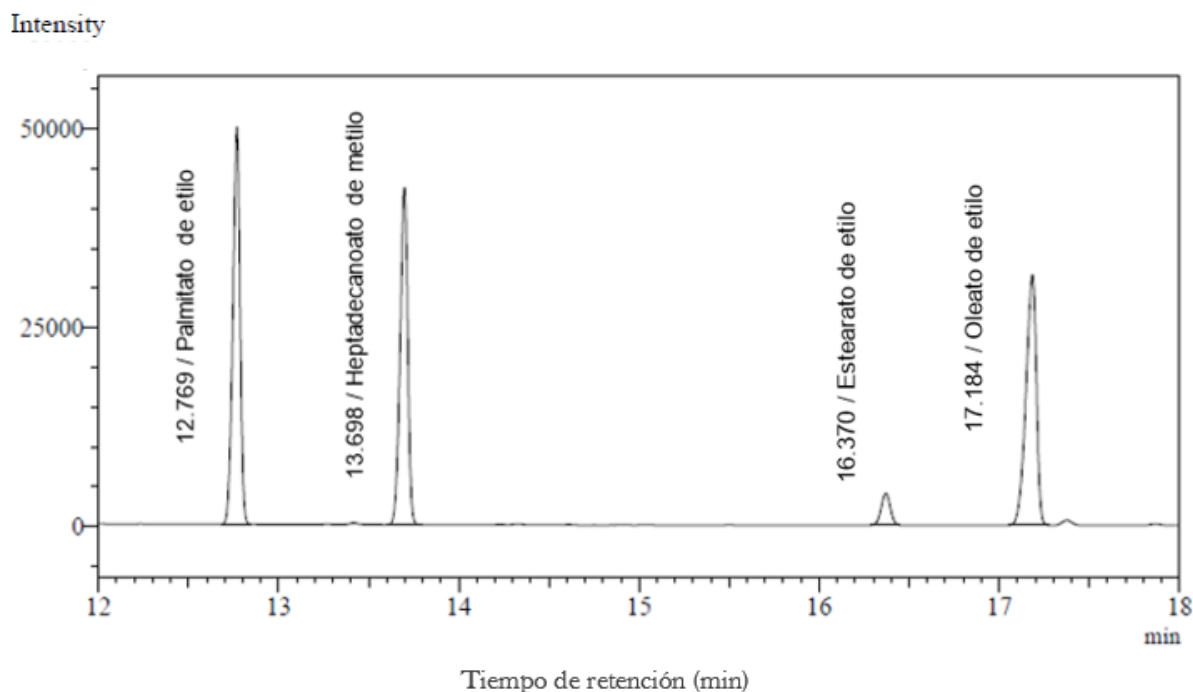
En la Tabla 4 se pueden observar los tiempos de retención encontrados para cada uno FAEEs

**Tabla 4.** Tiempo de retención para los ésteres etílicos

Tiempo de retención	Etiléster
12.814	Palmitato de etilo
17.220	Oleato de etilo
16.439	Estearato de etilo

En la Figura 12 se muestra el cromatograma de una de las corridas correspondientes al diseño experimental planteado. El primer pico se identifica como el palmitato de etilo con un tiempo de retención de 12.769 min, el segundo pico representa el heptadecanoato de metilo con un tiempo de retención de 13.698 min, el tercer pico se distingue como el oleato de etilo con un tiempo de retención de 16.370 min, y por último el cuarto pico es el estearato de etilo con un tiempo de retención de 17.184 min. Es importante mencionar que en los resultados del cromatograma se observa la presencia de otro pico que están en menor proporción (17.4 min de tiempo de retención), este puede ser de esterres etílicos producidos en la reacción de transesterificación de otros ácidos grasos existentes, en menor grado en el RBD como

ácido linoleico (entre 9% y 12%), ácido mirístico (entre 0.5% y 2%) y ácido araquídico (< 1%) (Rincón & Martínez, 2009); lo que indica que el rendimiento a FAEEs encontrado puede ser un poco mayor.

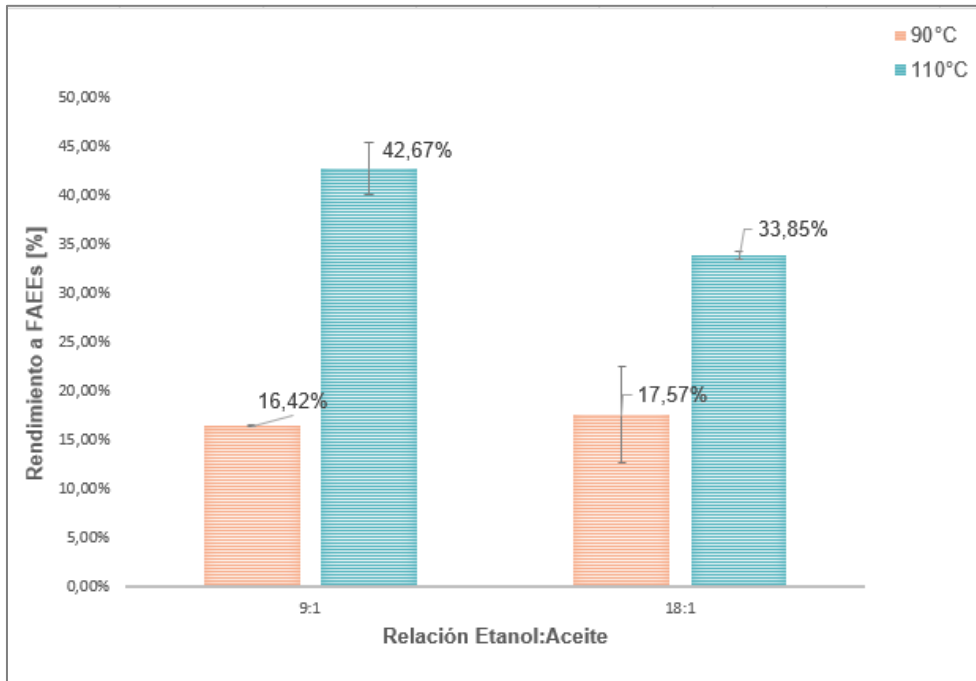


**Figura 12.** Cromatograma obtenido del diseño experimental

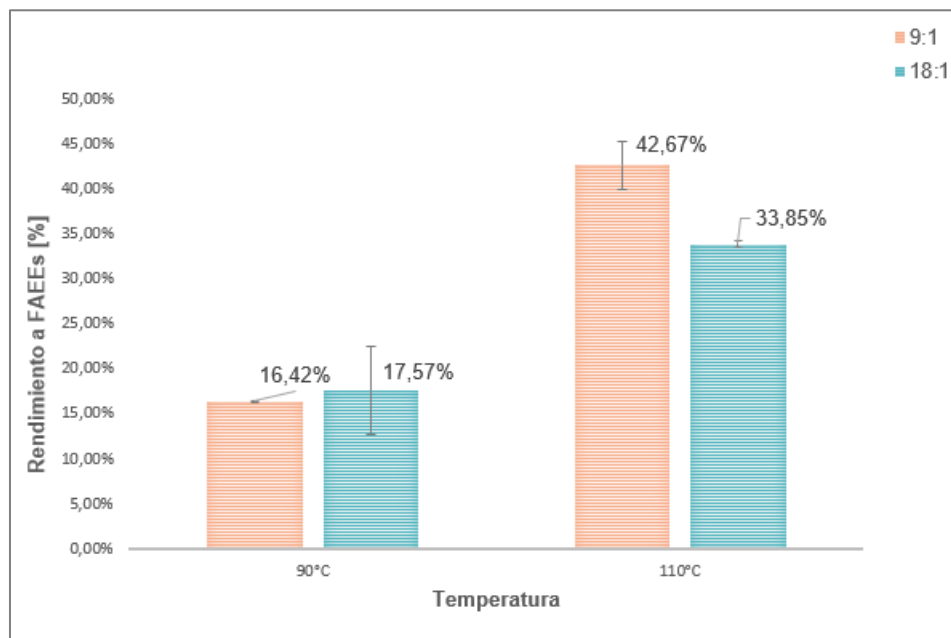
#### 4.3.2 Cuantificación del rendimiento FAEEs

En las Figuras 13 y 14 se pueden observar los resultados obtenidos para el diseño experimental propuesto. En estas se observa el efecto de la temperatura para cada una de las relaciones molares etanol:aceite. En la Figura 13 se ve un aumento de producción de FAEEs cuando se incrementa la temperatura para las dos relaciones molares evaluadas. En la Figura 14 se observa que las relaciones molares evaluadas a 90°C no tienen un efecto significativo en el rendimiento obtenido (de 16.42% a 17.57%); mientras para la evaluada a 110°C se encontró una disminución del rendimiento obtenido (de 42.67% a 33.85%).

La corrida experimental con mayor rendimiento dio como resultado 42.67% y correspondió a las condiciones de temperatura más elevada (110°C) y menor relación molar etanol:aceite (9:1). Por otro lado, las condiciones de menor temperatura empleada (90°C) y menor relación molar etanol:aceite (9:1) tuvieron el menor rendimiento a FAEEs en todo el diseño experimental, con un valor de 16.42%.



**Figura 13.** Rendimiento a FAEs usando relación molar 9:1 y 18:1

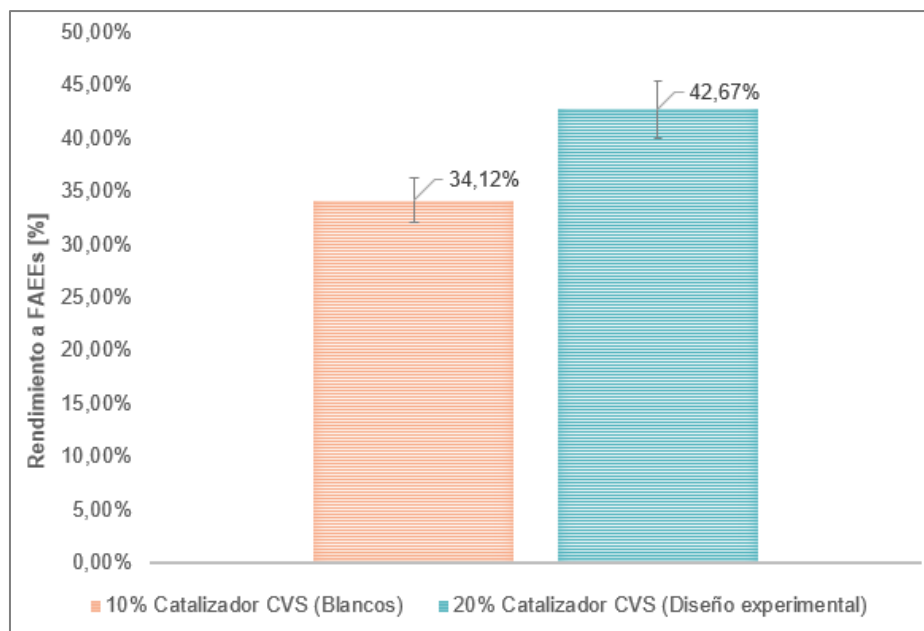


**Figura 14.** Rendimiento a FAEs usando Temperatura 90°C y 110°C

#### 4.3.3 Determinación de cantidad de CVS en el rendimiento

Se realizó un blanco usando las mejores condiciones del diseño experimental (relación molar etanol:aceite de 9:1, una temperatura de 110°C, un tiempo de reacción de 6 horas) variando en esta la cantidad de catalizador (10% w/w); esto con el fin de

encontrar si esta variable influye en el rendimiento a FAEs. En la Figura 15 se observa que al disminuir la cantidad de catalizador se reduce el rendimiento de la reacción. Por lo tanto, se puede evidenciar visualmente un efecto significativo en la producción de FAEs en función de cantidad de CVS empleadas en la reacción de transesterificación. El ANOVA reporta un efecto no significativo para este factor (valor-P=0.1295)



**Figura 15.** Efecto de la cantidad de catalizador sobre las mejores condiciones del diseño experimental

#### 4.3.4 Análisis estadístico ANOVA para diseño experimental

Se realizó un análisis estadístico ANOVA multifactorial como se observa en la Tabla 5 evaluando los efectos de las condiciones de reacción (temperatura y relación etanol:aceite) en el rendimiento a FAEs.

**Tabla 5.** Análisis estadístico ANOVA del diseño experimental con respecto al rendimiento

Factores	Suma de cuadrados	Cuadro medio	Razón-F	Valor-P
A: Temperatura	904.422	904.422	58.63	0.0016
B: Relación molar etanol:aceite	29.4413	29.4413	1.91	0.2393
<b>INTERACCIONES</b>				
AB	49.7753	49.7753	3.23	0.1469

Al analizar los resultados obtenidos con un nivel de confianza del 95%, se observa una diferencia significativa en solo uno de los factores evaluados (temperatura) respecto a la producción de FAEs, dado que el valor-P es 0.0016 (valor-P < 0.05); mientras que

para el factor de relación molar etanol:aceite el valor-P es 0.2393 (valor-P > 0.05), por lo cual se concluye que no existen diferencias significativas de este factor para el rendimiento de la reacción. De igual forma, la interacción entre estos dos factores tampoco tiene influencia en la producción de FAEEs (valor-P = 0.1469).

#### 4.3.5 Análisis estadístico ANOVA para cantidad de catalizador

En la Tabla 6 se realiza el análisis estadístico ANOVA unifactorial evaluando la cantidad de catalizador utilizada para la producción de FAEEs.

**Tabla 6.** Análisis estadístico ANOVA para cantidad de catalizador

Fuente	Suma de cuadrados	Cuadro medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	73.1709	73.1709	6.26	0.1295
Intragrupos	23.3809	11.6905	-	-

Se estima con un nivel de confianza del 95% que no existen diferencias significativas entre la cantidad de catalizador empleado y el rendimiento de la reacción de transesterificación, debido a que el valor-P es 0.1295 (valor-P > 0.05). Por lo tanto, el porcentaje de catalizador utilizado no influye de forma relevante en la producción de esteres etílicos.

## 5. CONCLUSIONES

- La CVS son activas catalíticamente para la producción de FAEEs usando etanol como reactivo. Lo cual hace que el proceso sea más sostenible ambientalmente.
- Se sintetizaron los tres estándares de esteres etílicos de mayor importancia que pueden ser obtenidos en la reacción de transesterificación con RBD.
- El método de cromatografía de gases usada para la determinación de FAMEs, también permite identificar esteres etílicos y sus tiempos de retención. Los tiempos de retención encontrados fueron 12.814 min para el palmitato de etilo, 17.220 min para el oleato de etilo y 16.439 para el estearato de etilo.
- El rendimiento más alto obtenido en el diseño experimental fue de 42.67% empleando condiciones de temperatura de 110 °C y relación molar etanol:aceite de 9:1. Se evidenció un aumento de producción de FAEEs al emplear condiciones de temperatura más altas.
- Se determinó mediante el análisis de varianza ANOVA con un 95% de confianza que el factor de temperatura tiene influencia significativa en el rendimiento de la reacción; de la misma forma, se demuestra que no existe diferencia significativa entre la relación molar etanol:aceite para la producción de FAEEs.
- Mediante un análisis de varianza ANOVA se establece con un 95% de confianza que la cantidad de catalizador utilizado en la reacción no tiene un efecto significativo en la producción de FAEEs.



- Existe una gran influencia altamente significativa en la temperatura comparando 110°C y 90°C.

## 6. RECOMENDACIONES

- Para la técnica de cromatografía es necesario producir todos los estándares analíticos puros que pueden estar involucrados en la reacción de transesterificación con RBD, para realizar una mejor cuantificación a FAEEs.
- Es importante producir los patrones, ya que los costos asociados a la importación son muy elevados.
- Para garantizar una buena cuantificación de FAEEs, es importante separar y registrar las masas de todos los productos y reactivos de la reacción de transesterificación.
- Se debe realizar un buen proceso de lavado para los estándares analíticos de tal forma de que queden con un alto grado de pureza.
- Se sugiere emplear una temperatura más alta en la reacción en un reactor confinado con el fin de aumentar el rendimiento a FAEEs.

## 7. AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecemos a Dios por permitirnos llevar a cabo este trabajo de investigación, a nuestras familias por la comprensión y apoyo en todo el proceso académico; a nuestro director de tesis Edgar Vargas por su disposición, paciencia y dedicación a lo largo de este proyecto; al personal del Centro de Control de Laboratorios, en especial a Felipe Mendoza, Andrea Álvarez y Jhon Gomez y al personal del CIPI Carlos Cespedes, Laura Amezcuita y Paula Perilla por brindarnos colaboración y disposición para el desarrollo experimental; a nuestros compañeros del semillero, quienes nos brindaron de su tiempo y cooperación el desarrollo de este trabajo.

## 8. REFERENCIAS

- Abbas, A. S., & Abbas, S. M. (2013). Kinetic Study and Simulation of Oleic Acid Esterification in Different Type of Reactors. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 14(2), 13–20.
- AENOR. (2011). Determination of Total FAME and Linolenic Acid Methyl Esters in Biodiesel According to EN-14103. *Http://Www.Aenor.Es/*, 6584, 16. Retrieved from <http://www.aenor.es/aenor/normas/normas/fichanorma.asp?tipo=N&codigo=N0048045#.WzJUEVVKiUk>
- APHA, AWWA, W. (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. *American Public Health Association, Washington*.
- Aranda, D. A. G., Santos, R. T. P., Tapanes, N. C. O., Ramos, A. L. D., & Antunes, O. A. C. (2008). Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel

- production from palm fatty acids. *Catalysis Letters*, 122(1–2), 20–25.  
<https://doi.org/10.1007/s10562-007-9318-z>
- Avhad, M. R., & Marchetti, J. M. (2015). A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 696–718. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.038>
- Bigović, M., & Kastratovic, V. (2018). Esterification of stearic acid with lower monohydroxylic alcohols, 24(3), 283–291.
- Bolonio, D., García-martínez, M., Ortega, M. F., & Lapuerta, M. (2019). Fatty acid ethyl esters (FAEEs) obtained from grapeseed oil: A fully renewable biofuel, 132, 278–283. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.08.010>
- Bolonio, D., Llamas, A., Rodr, J., Mar, A., & Canoira, L. (2015). Estimation of Cold Flow Performance and Oxidation Stability of Fatty Acid Ethyl Esters from Lipids Obtained from Escherichia coli. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00141>
- Borges, M. E., & Díaz, L. (2012). Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 2839–2849. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.071>
- Borugadda, V. B., & Goud, V. V. (2012). Biodiesel production from renewable feedstocks: Status and opportunities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(7), 4763–4784. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.010>
- Chemicalbook. (2017). Palmitic acid ethyl ester. Retrieved July 16, 2019, from [https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_US\\_CB9854033.aspx](https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_US_CB9854033.aspx)
- Chong, C. L. (2012). *Measurement and Maintenance of Palm Oil Quality. Palm Oil: Production, Processing, Characterization, and Uses*. AOCS Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-9818936-9-3.50018-6>
- Clavijo, J. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). *Elementos*, 3(3). <https://doi.org/10.15765/e.v3i3.420>
- Codex stan. (1999). *Norma del codex para aceites vegetales especificados Codex Stan 210-1999*.
- Endalew, A. K., Kiros, Y., & Zanzi, R. (2011). Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *Biomass and Bioenergy*, 35(9), 3787–3809. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.06.011>
- Essence Lluch. (2019). Oleato etilo. Retrieved from <http://www.lluche.com/es/productos/Pages/OpenDocuments.aspx?materialNumber=100564600&type=1&lang=es>
- Fedebiocombustibles. (2014). Cifras Informativas del Sector Biocombustibles, 1–9. [https://doi.org/http://www.fedebiocombustibles.com/files/Cifras%20Informativas%20del%20Sector%20Biocombustibles%20-%20BIODIESEL\(54\).pdf](https://doi.org/http://www.fedebiocombustibles.com/files/Cifras%20Informativas%20del%20Sector%20Biocombustibles%20-%20BIODIESEL(54).pdf)
- Fedebiocombustibles. (2020a). Demanda nacional de alcohol carburante (etanol). Retrieved January 16, 2020, from [https://www.fedebiocombustibles.com/estadistica-produccion-titulo-Alcohol\\_Carburante\\_\(Etanol\).htm](https://www.fedebiocombustibles.com/estadistica-produccion-titulo-Alcohol_Carburante_(Etanol).htm)
- Fedebiocombustibles. (2020b). Precios de alcohol carburante (etanol). Retrieved January 17, 2020, from [http://www.fedebiocombustibles.com/v3/estadistica-precios-titulo-Alcohol\\_Carburante\\_\(Etanol\).htm](http://www.fedebiocombustibles.com/v3/estadistica-precios-titulo-Alcohol_Carburante_(Etanol).htm)
- Gebremariam, S. N., & Marchetti, J. M. (2018). Economics of biodiesel production: Review. *Energy Conversion and Management*, 168(May), 74–84. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.002>
- HMDB. (2012). Showing metabocard for Ethyl stearate. <https://doi.org/10.1126/science.1174621>
- Icontec. (2016). *Grasas y aceites animales y vegetales, método de la determinación de la densidad ( masa por volumen convencional) NTC 336*.
- INTEGRASAS S.A.S. (2013). Aceite Palmali. Retrieved January 17, 2020, from

- <http://www.integrasas.com/Home/productos/aceite-palmali>
- Jiang, Y., Lu, J., Sun, K., Ma, L., & Ding, J. (2013). Esterification of oleic acid with ethanol catalyzed by sulfonated cation exchange resin: Experimental and kinetic studies. *Energy Conversion and Management*, 76, 980–985. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.08.011>
- Lam, M. K., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances*, 28(4), 500–518. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.03.002>
- Lett, L. A. (2014). Las amenazas globales, el reciclaje de residuos y el concepto de economía circular. *Revista Argentina de Microbiología*, 46(1), 1–2. [https://doi.org/10.1016/S0325-7541\(14\)70039-2](https://doi.org/10.1016/S0325-7541(14)70039-2)
- Londoño, B. (2012). *Resolución 2154 de 2012*.
- Martinez, O., Sánchez, F., & Suárez, O. (2007). Ethyl ester production from (RBD) palm oil. Retrieved January 13, 2020, from [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0120-56092007000200005](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-56092007000200005)
- Mateus, D., & Zorro, L. V. (2018). Determinación de las condiciones de activación en la reutilización del catalizador residual de cenizas volantes en la producción de biodiesel.
- Nichols, L. (1984). Organic Chemistry Laboratory Techniques. *Chemical & Engineering News*, 62(41), 33. <https://doi.org/10.1021/cen-v062n041.p033>
- Portucel Soporcel. (2004). *Annual report 2004*. Retrieved from [www.portucelsoporcel.com](http://www.portucelsoporcel.com)
- Putra, M. D., Ristianingsih, Y., Jelita, R., Irawan, C., & Nata, I. F. (2017). Potential waste from palm empty fruit bunches and eggshells as a heterogeneous catalyst for biodiesel production. *RSC Advances*, 7(87), 55547–55554. <https://doi.org/10.1039/c7ra11031f>
- Rajamma, R., Ball, R. J., Tarelho, L. A. C., Allen, G. C., Labrincha, J. A., & Ferreira, V. M. (2009). Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2–3), 1049–1060. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.109>
- Riba, J. R., Esteban, B., Baquero, G., Puig, R., & Rius, A. (2010). Caracterización de las propiedades físicas de aceites vegetales para ser utilizados como carburante en motores diesel. *Afinidad*, 67(546), 100–106.
- Rincón, M., & Martínez, D. (2009). Análisis de las propiedades del aceite de palma en el desarrollo de su industria. *Revista Palmas*, 30(2), 11–24. Retrieved from <http://publicaciones.fedepalma.org/index.php/palmas/article/view/1432>
- The Navigator Company. (2019). Eucalyptus. Retrieved January 7, 2020, from <http://en.thenavigatorcompany.com/Sustainability/Sustainable-Forest/Eucalyptus>
- Van Gerpen, J., Knothe, G., Haas, M. J., Schultz, A. K., Banavali, R., Topp, K. D., & Vandersall, M. T. (2010). Basics of the transesterification reaction. *The Biodiesel Handbook: Second Edition*, 31–96. <https://doi.org/10.1016/B978-1-893997-62-2.50009-7>
- Velandia, F., & Hurtado, M. (2017). Difracción de rayos X : un mundo de aplicaciones por descubrir, 2, 67–75.
- Yousefi Amiri, T., & Ghasemzadeh, K. (2019). *Ethanol Economy*. *Ethanol*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811458-2.00018-3>
- Živković, S. B., Veljković, M. V., Banković-Ilić, I. B., Krstić, I. M., Konstantinović, S. S., Ilić, S. B., ... Veljković, V. B. (2017). Technological, technical, economic, environmental, social, human health risk, toxicological and policy considerations of biodiesel production and use. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79(May), 222–247. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.048>

## 9. ANEXO

Para completar la caracterización del catalizador se realizó una tercera técnica basada en *Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier* (FTIR)



**Figura 16.** Espectro FTIR del catalizador CVS

Las bandas características encontradas en los picos de transmitancia encerrados en azul correspondientes a 2922, 2855, 1401, 872 y 712  $\text{cm}^{-1}$  son características del compuesto CaO, lo que confirma la presencia de este en la caracterización por DRX y SEM. El pico de 1092  $\text{cm}^{-1}$  encerrado en color amarillo representa el compuesto de  $\text{SiO}_2$  de naturaleza ácida.