

PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DE MEZCLAS DE ACEITE REFINADO DE PALMA - RBD Y ACEITE USADO DE COCINA - AUC, UTILIZANDO UN CATALIZADOR RESIDUAL PELETIZADO DE CENIZAS DE CÁSCARA DE LIMÓN Y METANOL EN UN REACTOR DE FLUJO CONTINUO

Laura Daniela Alfonso Cristancho

Ingeniería química,
Ciencias naturales e ingeniería
Universidad Jorge Tadeo Lozano

Opción de grado modalidad Formación para la investigación.

Edgar Mauricio Vargas Solano

25 de septiembre 2023



Tabla de contenido

Resumen.....	3
1. Introducción.....	4
1.1. Biodiésel	5
1.2. Reacciones de transesterificación y esterificación.....	6
1.3. Limón Tahití.....	6
1.3.1. Caracterización de la cascara de limón.....	7
2. Materiales y métodos.....	8
2.1. Materias primas.....	8
2.2. Producción de catalizador sólido.....	8
2.2.1. Preparación de pellets.....	8
2.3. Preparación muestra oleosa.....	8
2.3.1. Caracterización muestra oleosa.....	8
2.4. Caracterización del catalizador sólido.....	9
2.4.1. Indicadores Hammett.....	9
2.4.2. Tamaño de partícula.....	10
2.4.3. FITR.....	10
2.5. Diseño experimental y análisis estadístico.....	11
2.6. Producción de biodiésel.....	12
2.6.1. Cromatografía y cuantificación de FAME.....	13
3. Resultados y discusión.....	13
3.1. Caracterización muestra oleosa.....	13
3.2. Caracterización del catalizador sólido residual.....	14
3.2.1. Análisis FTIR.....	14
3.2.2. Análisis indicadores Hammett.....	14
3.2.3. Tamaño de partícula.....	16
3.3. Cuantificación de FAME.....	16
3.3.1. Optimización del proceso: Modelo de regresión y análisis estadístico.....	17
3.3.2. Condiciones de operación óptima.....	21
4. Conclusiones.....	22
5. Agradecimientos.....	23
6. Referencias.....	24

Resumen

El uso de recursos de segunda generación para la producción de biocombustibles es cada vez una necesidad mayor para completar la transición del mundo a energías renovables, es por esto que en este trabajo se analizó el comportamiento de las cenizas de cáscaras de limón como catalizador peletizado en un reactor de flujo continuo y lecho empacado para la producción de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME), siendo el principal reactivo una mezcla 50/50 %wt de aceite refinado de palma (RBD) y aceites usados de cocina (AUC), como segundo reactivo se usó metanol. Se realizó un diseño experimental de tipo factorial 3^2 , variando el tiempo de residencia (30, 60 y 90 minutos) y la relación metanol: aceite (6:1, 9:1 y 12:1). El reactor fue operado a condiciones de temperatura de 56°C , con una agitación en el tanque de alimentación de 600 rpm y una profundidad del lecho de 7 cm. Se encontraron fuerza ácidas y básicas en el catalizador de $0,8 \leq \text{pKa} < 1,6$ y $15 < \text{pKb} \leq 17,2$ respectivamente, las cuales fueron descritas por medio de los indicadores de Hammett y comparadas con los grupos funcionales presentes en el FTIR. Su fuerza bifuncional se debe a la presencia de silicio para grupos ácidos y fosforo, calcio y potasio como compuestos básicos presentes en la muestra. El mayor rendimiento obtenido de FAME es de 79,7% para un tiempo de residencia de 90 minutos y una relación de metanol 12:1.

Palabras clave: Biodiésel, química verde, residuos, bifuncional, catalizador, ceniza, desarrollo sostenible.

Abstract

The use of second-generation resources for the production of biofuels is increasingly necessary to complete the world's transition to renewable energy, which is why this work analyzes the behavior of lemon peel ash as a pelletized catalyst in a continuous flow reactor and packed bed for the production of fatty acid methyl esters (FAME), the main reactant being a 50/50 wt% mixture of refined palm oil (RPO) and wasted cooking oils (WCO), as a second methanol was used as reagent. A 3^2 factorial experimental design was carried out, varying the residence time (30, 60 and 90 minutes) and the methanol:oil ratio (6:1, 9:1 and 12:1). The reactor was operated at temperature conditions of 56°C , with a feed tank agitation of 600 rpm and a bed depth of 7 cm. Acidic and basic strengths were found in the catalyst of $0,8 \leq \text{pKa} < 1,6$ and $15 < \text{pKb} \leq 17,2$ respectively, which were described by means of Hammett indicators and compared with the

functional groups present in the FTIR. Its bifunctional strength is due to the presence of silicon for acid groups and phosphorus, calcium and potassium as basic compounds present in the sample. The highest yield obtained from FAME is 79,7% for a residence time of 90 minutes and a methanol ratio of 12:1.

Key words: Biodiesel, green chemical, waste, bifunctional, catalyst, ash, sustainable development.

1. Introducción

El petróleo es uno de los recursos más importantes en la economía mundial actual, ya que a partir de este obtenemos diferentes productos como lo son los combustibles, gas natural, plásticos, entre otros. Además de ser la principal fuente de energía en el mundo. Por otro lado, se tienen las más altas emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) que producen estos recursos. Para el 2019 se generaron 54 GtCO₂ de la cual el 32% fueron producidos por todos los medios de transporte (Patiño et al., 2021).

En Colombia las emisiones generadas en el 2021 fueron de 77,57 megatoneladas de CO₂ y se reportó un consumo del 38,3% de la energía primaria por la industria, la cual se dividió de la siguiente manera 19,9% en servicios, 40,6% en transporte y el 1,2% en el sector de pesca, silvicultura y agricultura (Patiño et al., 2021) . Para mitigar los efectos secundarios, ya que cuando estos se queman liberan diferentes tipos de gases invernaderos como CO₂, CH₄, N₂O y gases fluorados, los cuales se quedan atrapados en la atmosfera los cuales son los principales responsables del calentamiento global y del cambio climático que generan fenómenos como la lluvia ácida y el deshielo de los polos aumentando el nivel del mar. Es por esto que se han implementado diferentes métodos, como lo son las mezclas de combustibles diésel y bio-diésel. Los Ministerios de Minas y Energía, Ambiente y Agricultura en la resolución 40111 del 9 de abril del 2021 determinaron que el porcentaje de biodiésel en el diésel fósil sea del 12%, buscando reducir de esta manera las emisiones de GEI en un 51% para el año 2023 (Ley 40111, ministerio de minas y energía, 2021). Es por esto que diferentes estudios se han sido llevados a cabo con el fin de encontrar una solución alternativa a los problemas que se enfrentan por el uso continuo de combustibles fósiles, llegando a la conclusión de que la mejor manera de afrontar este cambio es el uso de materias de segunda generación, las cuales se derivan de los residuos que generan los humanos.

En la actualidad, Colombia posee aproximadamente 525.000 hectáreas cosechadas, siendo el primer productor de palma en Latinoamérica y el quinto a nivel mundial (Index Mundi, 2022). Para el año 2022 en el país se produjeron 1.627.572 toneladas de aceite de palma. Al ser el aceite de palma la principal materia prima para la producción de biodiésel Colombia cuenta con 11 plantas de bio-diésel en diferentes zonas del país, BioD produce 200.000 ton/año siendo así la planta con mayor producción de bicombustibles en el país (Ramírez y Rodríguez, 2019).

Los catalizadores homogéneos hacen referencia a aquellos que se encuentran en la misma fase que los reactivos y que terminada la reacción se debe llevar por diferentes procesos de separación para obtener un producto puro. Por otra parte, el uso de estos catalizadores como lo son el hidróxido de potasio (KOH) e hidróxido de sodio (NaOH), presentan problemas de gran impacto ambiental ya que estos no son reutilizables y su eliminación son altamente contaminantes por la cantidad de aguas residuales que se generan para el lavado del biodiésel, generando una mayor huella hídrica (Castellar et al., 2014).

En busca de una solución para los problemas mencionados, se desarrolla el siguiente trabajo experimental, en el cual, por medio de residuos orgánicos se produce biocombustible de segunda generación, a partir de una mezcla de aceite refinado de palma (RBD) y aceites usados de cocina (AUC) y cáscaras de limón como catalizador.

1.1. Biodiésel

El biodiésel es un biocombustible que proviene de la transesterificación y esterificación de materias primas renovables como los son los aceites vegetales o grasas animales, actualmente se usa como sustituyente de un porcentaje del diésel de petróleo con el fin de reducir emisiones de dióxido de carbono en un 10%, hidrocarburos 10-50%, dióxido de azufre cerca de un 100% ya que no hay presencia de azufre en el combustible, material particulado (hollín) 40-60%, monóxido de carbono entre 10-50%, aldehídos y compuestos poliaromáticos 13% (Manríquez et al., 2020). Cuenta con diferentes ventajas como que se puede usar en motores diésel sin implementar ningún cambio en el motor, además de alargar la vida útil de los vehículos. La composición química del biodiésel consta de una mezcla de ésteres de alquilo, cadenas largas de ácidos grasos que al estar oxigenadas proveen una combustión más limpia (Medina et al., 2012).

1.2. Reacción de transesterificación y esterificación

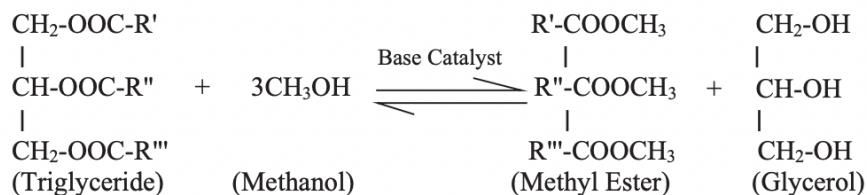


Figura 1. Reacción de transesterificación (Mansir et al., 2016).

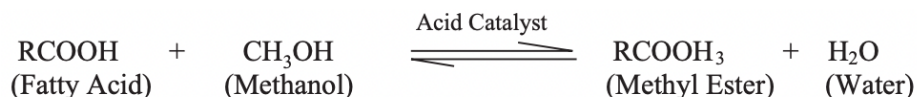


Figura 2. Reacción de esterificación (Mansir et al., 2016).

La producción de biodiésel se da por medio de las reacciones de transesterificación y esterificación, las cuales poseen mecanismo de reacción diferente, por esto es importante generar nuevos planteamientos para la obtención de combustibles y que ambas reacciones puedan llevarse a cabo al mismo tiempo en un mismo equipo. En la producción de biodiésel reacciona 1 mol de triglicéridos con 3 moles de metanol, esto en presencia de un catalizador básico como lo es hidróxido de sodio o hidróxido de potasio y temperatura de 60°C produciendo 3 moles de ésteres metílicos y glicerina como se muestra en la Figura 1, sin embargo, el equilibrio de la reacción es desplazado hacia los productos por medio del aumento de la relación molar, este mecanismo de reacción es conocido como transesterificación. Este también puede ser producido por medio de una reacción de esterificación en la cual 1 mol de ácidos grasos libres reaccionas con 1 mol de metanol en presencia de un catalizador ácido, como lo es el ácido sulfúrico, produce 1 mol de ésteres metílicos y agua como se muestra en la Figura 2. La velocidad de reacción de transesterificación usando un catalizador solido básico es mayor que la reacción de esterificación usando catalizadores solidos ácidos, debido a que hay menor grado de contacto entre el catalizador, el aceite y metanol (Mansir et al., 2016).

1.3. Limón Tahití

En Colombia, para el año 2020 se estimó un área sembrada de 97.007 hectáreas, produciendo 1.257.474 Ton de cítricos, entre naranja, limón y mandarina, siendo el 26% correspondiente al limón Tahití. Siendo el departamento de Santander el mayor productor de cítricos. Por otro lado, según el Ministerio de Agricultura, las exportaciones de limón Tahití van en constante crecimiento desde el año 2014. En el 2019, se exportaron 19.510 Ton, siendo el principal destino la unión

Europea con un 37% y USA con un 24.5% del producto total exportado. La cáscara del limón es de un 15% al 20% del peso total (Ministerio de agricultura, 2020).

1.3.1. Caracterización de la cáscara de limón

La composición mineral de la cáscara, fue determinada por espectrofotometría de absorción atómica. Además, se realizó una digestión húmeda usando una mezcla de ácido nitroclorhídrico (HNO₃-HCL) y ácido nítrico (HNO₃). En cuanto a la determinación de las propiedades fisicoquímicas, la ceniza fue determinada mediante la incineración de muestras de 2 g colocadas en una mufla a 550°C durante 5 horas. La proteína se determinó por el método Kjeldahl. La grasa se obtuvo por medio de un montaje Soxhlet utilizando éter de petróleo como disolvente. Finalmente, la fibra se puede calcular como la pérdida por ignición del residuo seco que queda de la digestión de la muestra en ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 1,25% e hidróxido de sodio (NaOH) al 1,25% (Janati et al., 2012).

Tabla 1. Composición mineral de las cáscaras de limón (Janati et al., 2012),

Elemento	Valor (mg/100g)
Sodio (Na)	755,5
Potasio (K)	8600
Calcio (Ca)	8452,5
Cobre (Cu)	4,94
Hierro (Fe)	147,65
Magnesio (Mg)	1429,5
Zinc (Zn)	13,94
Fósforo (P)	6656,25

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de las cáscaras de limón (Janati et al., 2012),

Párametro	Cáscara de limón (%w/w)
Fibra	15,18
Proteína	9,42
Ceniza	6,26
Grasa	4,98

2. Materiales y métodos

2.1. Materias primas

Se utilizó aceite de palma de la empresa “*DEL LLANO*” de la ciudad de Villavicencio y aceites usados de cocina recolectados por la empresa “*BIOILS*” con fuente principal de triglicéridos, como alcohol reactivo se usó metanol anhidro. Por otro lado, para la obtención del catalizador se llevó a cabo una recolección de las cáscaras de limón del restaurante “*QUN*”, ubicando en la ciudad de Bogotá.

2.2. Producción de catalizador sólido

Las cáscaras previamente recolectadas, se sometieron a un lavado y despulpado, se redujo su tamaño de partícula con la ayuda de un cortador industrial y posteriormente fue trasladada a un horno de secado convectivo a 120°C por 4 horas. Posteriormente, la materia vegetal fue calcinada en una mufla a una temperatura de 800°C por 3 horas. Se redujo el tamaño de partícula, primero con un mortero y posteriormente fue pasado por un molino para especias.

2.2.1. Preparación de pellets

Para la producción de pellets se usó una mezcla de 59,85% de la ceniza obtenida, 37,85% de agua destilada y 2,35% de almidón, con una longitud de 2 a 2,5 cm, con ayuda de una jeringa de diámetro interno de 2mm. Estos fueron secados en un horno convectivo a 120°C durante 12 horas.

2.3. Preparación de muestra oleosa

El AUC fue sometido a un proceso de purificación de diferentes etapas. Primero, se realizó un filtrado para retirar sólidos, el cual se hizo por medio de una tela de lienzo, posteriormente se llevó a 120 °C durante 2 horas para la evaporación de cualquier traza de agua. Se determinó la acidez y densidad para una mezcla de 50/50 %wt de RBD y AUC.

2.3.1. Caracterización de la muestra oleosa

Se determinó el valor ácido de la muestra por la cantidad de mililitros necesarios de KOH al 0,1N como agente titulante para neutralizar los ácidos grasos libres, según la norma NTC 218 (Icontec, 2016). Este valor es definido por la ecuación 1. El contenido de estos ácidos es calculado por el valor ácido usando la ecuación 2. Por otra parte, la densidad de la muestra se calculó de acuerdo a la norma NTC 336 (Icontec, 2011).

$$AV = \frac{V_{KOH} * N * 5.61}{\rho_{Aceite}} = \frac{mgKOH}{g} \quad \text{Ecuación (1)}$$

$$FFA = \frac{AV}{2} \quad \text{Ecuación (2)}$$

Donde, AV es el valor ácido de la muestra, V_{KOH} es el volumen en ml de KOH usado, N es la concentración del hidróxido de potasio y R_{aceite} es el peso en gramos del aceite utilizado.

2.4. Caracterización del catalizador sólido

La caracterización del catalizador se realizó por medio de dos métodos diferentes, indicadores de Hammett, para hallar la basicidad y acidez del catalizador. Además, se determinaron los grupos funcionales presentes por medio de infrarrojo con transformada de Fourier y se realizó la determinación del tamaño de partícula.

2.4.1. Indicadores de Hammett

Esta técnica consiste en la determinación cualitativa del rango de acidez y basicidad dependiendo del viraje de color que se da entre un indicador con kP_a o kP_b conocido, una solución apolar y el catalizador sólido. Estos indicadores son utilizados ampliamente para medir la resistencia de basicidad y acidez que hay presente en sólidos. Esto se debe a que cuando hay un agente ácido que es eléctricamente neutro y es absorbida sobre una base sólida no polar, el color del indicador ácido cambia al de su base conjugada, siempre y cuando el sólido sea lo suficientemente ácido para distribuir pares electrónicos al ácido. En el caso de los agentes básicos ocurre el mismo mecanismo de reacción, pero en este caso el sólido debe ser lo suficientemente básico para aceptar pares electrónicos. Cuando el sólido pierde la capacidad de recepción los indicadores tanto ácidos como básicos dejan de virar (Sun et al., 2015). En este trabajo de investigación se utilizó la metodología descrita por Vargas E., et al., 2021; para la determinación de sitios ácidos del catalizador se usó 10 g de benceno como agente apolar, 0.01 g de catalizador, y 0.1 del indicador (tabla 3). Para los sitios básicos se usó 2 ml de tolueno, 0.5 ml de metanol, 0.1 g de catalizador y 0,1 mg del indicador (tabla 4).

Tabla 3. Indicadores de Hammett ácidos (Vargas et al.2021)

Indicador	pKa
Azul de bromotimol	7.1
Rojo Neutro	6.8
Purpura de bromocresol	6.1
Verde de bromocresol	4.7
Azul de bromofenol	3.8
Naranja de metilo	3.5
Amarillo de metilo (dimetilo)	3.3
Azul de timol	1.6
Cristal violeta	0.8

Tabla 4. Indicadores de Hammett básicos (Vargas et al., 2021)

Indicador	pKb
Azul de timol	8.8
Fenofaleína	9.3
Azul de nilo	10.1
Indigocarmin	12.2
2,4-dinitroanilina	15
4-cloro-2-nitroanilina	17.2

2.4.2. Tamaño de partícula

Para la determinación del tamaño de partícula fue utilizado un microscopio óptico binocular LEICA ICC50W con un lente 10X/0.22 y 4X/0.10. El programa usado para el determinar el diámetro de partícula fue LAS EZ.

2.4.3. FTIR

Los grupos funcionales presentes en el catalizador sólido fueron determinados por medio de una espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Esta prueba fue realizas en un equipo Agilent CARY 630 en el cual la longitud de onda se puede medir entre 2.5 -15 μ m y 4000-650 cm^{-1} (Barraza et al., 2013).

2.5. Diseño experimental y análisis estadístico.

Para la experimentación se desarrolló un diseño factorial con 3 niveles y 2 factores, el primer factor a evaluar es la relación metanol:aceite (6:1, 9:1, 12:1), el segundo es el tiempo de residencia en el reactor (30, 60, 90 min). El orden de los ensayos es mostrado en la tabla 5 y se realizaron triplicados de cada ensayo generando así validez estadística. Todos los experimentos fueron llevados a cabo con lecho de 7 cm con una densidad de 0.44 cm³, y temperatura de 56 °C y tiempo de operación total de 8 horas. En total se realizaron 27 ensayos.

Tabla 5. Diseño experimental

Ensayo	Relación molar MetOH:aceite	Tiempo de residencia [min]
1	6	30
2	6	60
3	6	90
4	9	30
5	9	60
6	9	90
7	12	30
8	12	60
9	12	90

El análisis estadístico se desarrolló por medio del software Design- Expert 11.1.0, que permite el análisis de varianza de cada factor estudiado y la interacción generada en el diseño experimental. Se da una correlación de cada factor por medio de una ecuación polinomial cuadrática para la predicción de la respuesta, en este caso, la concentración de FAME con variables independientes y sus interacciones que podemos ver en la ecuación 3.

$$Y = B_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \tag{3}$$

Donde Y es la variable de respuesta, en este caso la variable dependiente; b₀ es la intercepción; b_i son términos lineales; b_{ii} son términos de interacción, c_i y c_j son variables independientes y e es el error (Hajamini et al., 2016).

2.6. Producción de biodiésel

El sistema de reacción consta de 2 zonas principales: alimentación y reacción como es mostrada en la figura 3. En la zona de alimentación contamos con un tanque de almacenamiento de 1 L que contiene la mezcla de aceites y el metanol, que son mezclados y agitados constantemente en una plancha de calentamiento con una temperatura de 54 °C y 600 rpm. La mezcla es llevada por medio de una bomba peristáltica (Masterflex EW-77122) a la zona de reacción, la cual en cada ensayo se calibraba para asegurar el tiempo de residencia requerido en el experimento. Se manejaron 3 caudales de operación y tres velocidades en la bomba, para 30, 60 y 90 min de residencia los cuales son 0.79 cm³/ min y 9.3235 rpm, 0.39 cm³/ min y 4.6618 rpm , 0.26 cm³/ min y 3,1078 rpm respectivamente, las cuales se usaron junto con la densidad del lecho y la fracción vacía del lecho para calcular el tiempo de residencia en cada ensayo (Chattopadhyay y Sen, 2013). La zona de reacción consta de un reactor con un diámetro interno de 21.9 mm y altura de 320 mm con dos mallas de acero que mantienen el lecho fijo. El reactor cuenta con una chaqueta de calentamiento conectada a un baño termostático (Lauda Alpha A6) que permite controlar la temperatura dentro del sistema, además de contar con una termocupla tipo K (Watlow AW), que permite mantener la temperatura uniforme en todo el reactor. Las muestras fueron tomadas durante el estado estacionario, las cuales corresponden a las horas 2, 3 y 4.



Figura 3. Sistema de reacción para la producción de FAME en

2.6.1. Cromatografía y cuantificación de FAME

La cuantificación de FAME se realizó en un cromatógrafo de gases (GC) SHIMADZU G-C 201 el cual contiene un detector de ionización de llama (FID), una columna capilar SGE BP-20 (60 m x 0,25 mm ID x 0,25 mm), se usa helio como fase móvil con un flujo de 16,7 mL/min y presión de 36,1 psi. El inyector (AOC-20i) es operado. 200 °C con un volumen de inyección de 2 mL. Las muestras tomadas durante el estado estacionario, fueron secadas con sulfato anhidro y filtradas con una membrana de 200 mm. El agente interno estándar fue una solución de heptadecanoato de metilo en hexano HPLC (10 mg/10 mL) y las muestras previamente tratadas fueron diluidas en hexano HPLC a una concentración de (10 mg/10 mL). Las muestras analizadas fueron preparadas de la siguiente manera: 500 mL de la muestra diluida, 200 mL de heptadecanoato de metilo y 800 mL de hexano HPLC, completando un volumen de 1,5 mL. La cantidad de FAME obtenida se calcula por medio de la siguiente ecuación 4:

$$C = \frac{(\sum A - A_{EI})}{A_{EI} \times \frac{W_{EI}}{W}} \quad \text{Ecuación (4)}$$

Donde, C es concentración de FAME: $\sum A$ es el área total de los picos; A_{EI} es el pico correspondiente a metil heptadecanoato: W_{EI} es el peso del metil heptadecanoato como patrón interno y W es el peso de la muestra usada en el análisis (Aenor, 2020).

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de la muestra oleosa

En la Tabla 6 podemos observar las propiedades que fueron caracterizadas para la muestra oleosa en este estudio. Las propiedades de densidad, valor ácido (AV) y los ácidos grasos libres (FFA) obtenidos en la experimentación concuerdan con los reportados por (Vargas E., et al., 2021) en el cual se realizó la peletización de cenizas volantes en el mismo sistema utilizado en este trabajo (Vargas E., et al., 2021). Por otro lado, la propiedad de peso molecular (PM) fue tomada del trabajo previamente mencionado.

Tabla 6. Propiedades de la muestra oleosa (Vargas E., et al., 2021)

Propiedad	Valor
%RBD	50
%AUC	50
Densidad (g/ml)	0.905±0.006
AV(mg KOH/g)	4.254±0.062
FFA(wt%)	2.127±0.032
MW(g/mol)	837.189±0.252

3.2. Caracterización del catalizador sólido residual

3.2.1. Análisis FTIR

Se realizó un espectro FTIR en el catalizador usado durante el estudio, para verificar la presencia de grupos funcionales que aportan sitios activos básicos y ácidos dentro del mismo. Estos grupos funcionales se relacionan con la longitud de bandas de absorción presentadas en la figura 4, las cuales se pueden interpretar de la siguiente manera: las bandas con mayor intensidad de $1445,37\text{ cm}^{-1}$ y $1374,6\text{ cm}^{-1}$ en intensidad fuerte y la banda en $876,9\text{ cm}^{-1}$ con intensidad baja corresponden a los movimientos de estiramiento y vibración en los grupos carbonatos (CO_3)⁻² lo cual confirma la presencia de CaCO_3 en la ceniza de limón obtenida y ratifica la presencia de sitios básicos en la superficie del catalizador. Por otro lado, las bandas con mayor intensidad de $1021,95\text{ cm}^{-1}$ y con menor intensidad en $704,29\text{ cm}^{-1}$ corresponden a los grupos (SiO_3)⁻² y PO_4 ⁻³, respectivamente, que son los encargados de los sitios ácidos del catalizador. Como se observa en la figura 5 bandas similares fueron encontradas por Cordero, A. en sus estudios de cáscara de cítricos como parte de la investigación de eco-catalizadores a partir de bio-residuos (Cordero, 2020)

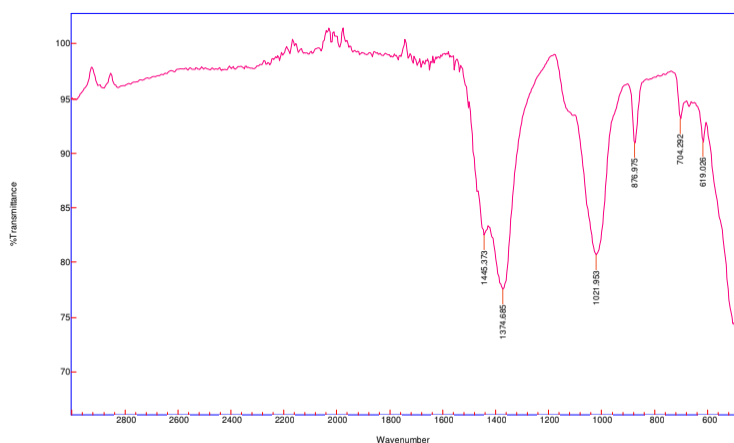


Figura 4. Espectro FTIR del catalizador obtenido de cáscaras de limón

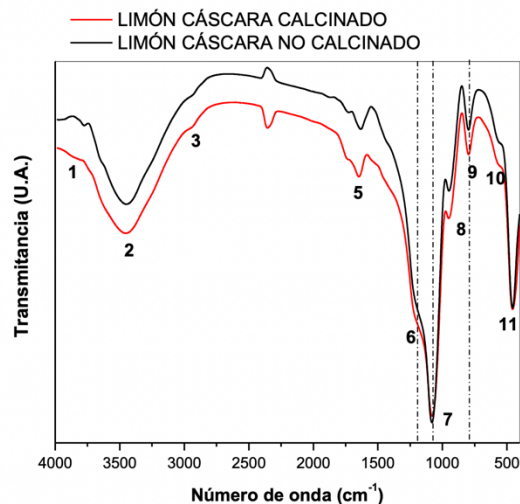


Figura 5. Espectro FTIR de cáscaras de limón (Cordero, 2020)

3.2.2. Análisis indicadores de Hammet

En la Tabla 7 se observan los resultados obtenidos de la prueba de fuerza ácida realizadas sobre el catalizador sólido por medio de indicadores Hammet, en este caso se obtuvo un rango alto de fuerza ácida ya que se encuentra entre $0,8 \leq \text{pKa} < 1,6$, esta se debe a la presencia de silicio (Si) y fosfatos (PO_4 ⁻³) en la muestra, los cuales están presentes en su forma de óxidos generados

por la calcinación de la cáscara de limón. En presencia del silicio y otros compuestos minerales, se generan silicatos de hierros Fe_2SiO_4 , los cuales que generan una cantidad significativa de sitios activos ácidos en la superficie del catalizador sólido (Hirschler y Schneider,1961). Estos sitios ácidos que pueden ser tanto de tipo Brønsted o Lewis se dan debido a la sustitución isomorfa del silicio tetravalente por magnesio trivalente en una red de sílice (Tanabe, 2012).

En cuanto a la fuerza básica del catalizador sólido podemos observar los resultados obtenidos en la Tabla 8, para esta prueba se obtuvo un rango de basicidad media alta $15 \leq pKb < 17,2$. En este caso los sitios activos básicos dentro de la superficie se da por la presencia de minerales como lo son el magnesio (Mg) y el calcio (Ca). Por medio de la calcinación a $800^\circ C$ se generan óxidos de magnesio y calcio MgO y CaO respectivamente. La presencia de estos sitios básicos activos se genera por la absorción e intercambio de isotopos de CO_2 en óxido de magnesio en superficies parcialmente deshidratadas. Estos centros incluyen centros de O^{2-} que se transforman en $(CO_3)^{-2}$ durante el proceso de absorción, además se derivan sitios fuertemente básicos de los iones O^{2-} adyacentes a los grupos OH de la superficie del catalizador (Tanabe, 2012).

Tabla 7. Fuerza ácida con indicadores de Hammet

Indicador	pKa	Resultado
Azul de bromotimol	7.1	Viró
Rojo Neutro	6.8	Viró
Purpura de bromocresol	6.1	Viró
Verde de bromocresol	4.7	Viró
Azul de bromofenol	3.8	Viró
Naranja de metilo	3.5	Viró
Amarillo de metilo (dimetilo)	3.3	Viró
Azul de timol	1.6	Viró
Cristal violeta	0.8	No viró

Tabla 8. Fuerza básica con indicadores de Hammet

Indicador	pKb	Resultado
Azul de timol	8.8	Viró
Fenofaleína	9.3	Viró
Azul de nilo	10.1	Viró
Indigocarmin	12.2	Viró
2,4-dinitroanilina	15	Viró
4-cloro-2-nitroanilina	17.2	No viró

3.2.3. Tamaño de partícula

Para la preparación de los pellets se realizaron diferentes pruebas para determinar el tamaño de partícula. Esto con el fin de tener la consistencia adecuada y generar de manera uniforme los pellets utilizados durante las pruebas realizadas. Se procesaron diferentes cenizas y se llegó a la conclusión de que el tamaño de partícula ideal para el procedimiento se encontraba entre 75mm y 63mm en una malla 200. En la figura 6 se observan las partículas que conforman el catalizador, este diámetro se obtuvo del promedio de varias partículas. Cabe recalcar que el diámetro es inversamente proporcional al área superficial (s), esto significa que a menor diámetro el área superficial será mayor, lo que genera una mayor exposición del catalizador en la operación llevando a que se generen mejores rendimientos en la producción de biodiésel (McCabe y Smith, 1991).

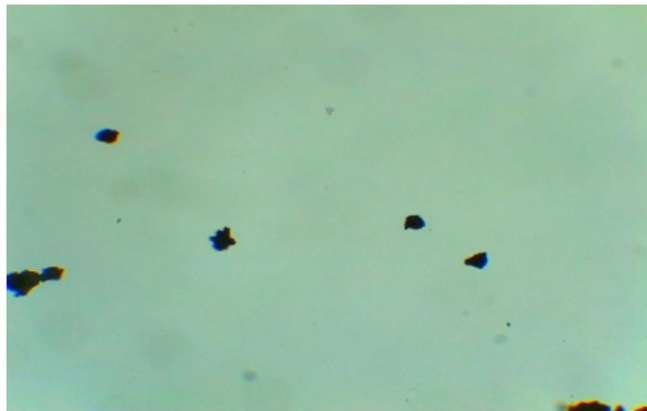


Figura 6. Partículas de catalizador sólido

3.3. Cuantificación de FAME

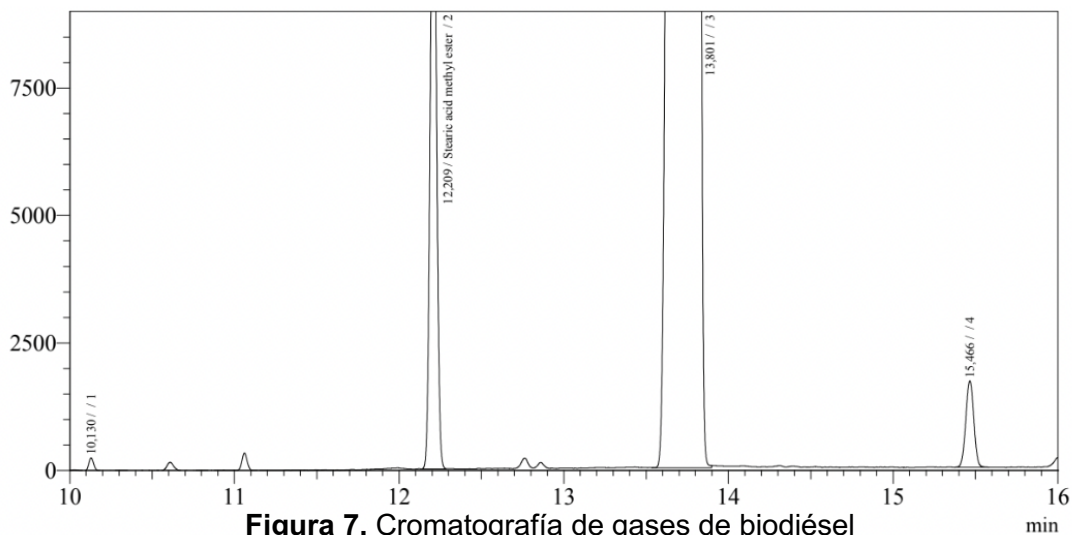


Figura 7. Cromatografía de gases de biodiésel

En la Figura 7 se pueden observar los picos que son hallados por medio de la técnica analítica de cromatografía de gases, la cual cuantifica la cantidad de FAME que se encuentran presentes en el biodiésel obtenido en los ensayos realizados. Cada compuesto es representado por un tiempo de retención específico, por ejemplo, el miristato se encuentra en el minuto 10,144, el palmitato que proviene del RBD está en el minuto 12,228, el heptadecanoato de metilo que es usado como patrón estándar interno se encuentra en el minuto 13,792, el estearato se en el minuto 15,496, por otro lado, el oleato está en el minuto 16,305. Tanto el linoleato como el araquidato son derivados del AUC y se encuentran en el minuto 17,849 y 20,296, respectivamente.

3.3.1. Optimización del proceso: Modelo de regresión y análisis estadístico

Los resultados experimentales fueron predichos a partir del modelo de regresión encontrado por medio de la ecuación 5 para cada condición de operación los cuales son mostrados en la Tabla 9. La correlación que fue hallada en forma de ecuación cuadrática polinomial fue desarrollada para predecir la concentración de FAME basada en variables dependientes (metanol: aceite y tiempo) y sus interacciones mostradas en la ecuación 3. Los resultados para el modelo cuadrático polinomial son mostrados en la Tabla 10 los cuales fueron obtenidos por medio del programa estadístico ANOVA, donde podemos observar que el modelo tiene gran ajuste a los datos experimentales ya que se obtuvo un R^2 de 0,986 lo cual nos indica que el modelo predice un 98,6% de respuesta de variabilidad. Además de que el modelo obtiene un p-valor $< 0,005$ y alto valor de F- valor de 2288.45 corroborando de esta manera que el modelo es estadísticamente significativo. Por otro lado, los valores para Pred R^2 y Adj R^2 los cuales se pueden observar en la Tabla 9, son consistentes ya que su diferencia es de menor a 0,2 lo cual confirma que el modelo de regresión predice de forma satisfactoria los efectos de la relación molar metanol: aceite y el tiempo de residencia en el reactor en la producción de FAME, los cuales son acordes con (Vargas et al., 2021) en su trabajo de peletización de cenizas volantes para la producción de FAME.

Tabla 9. Resultados experimentales y predichos por el modelo de regresión polinomial

Ensayo	Tiempo [min]	Metanol/aceite [mol/mol]	Concetración de FAME [%]	
			Predicho	Experimental
1	30	6	26,65%	26,16%
2	30	9	34,03%	35,25%
3	30	12	43,53%	43,53%
4	60	6	33,15%	34,36%
5	60	9	50,01%	46,88%
6	60	12	72,01%	72,49%
7	90	6	44,23%	43,25%
8	90	9	60,00%	61,96%
9	90	12	79,83%	79,27%

Tabla 10. ANOVA para el modelo de regresión.

Variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F - value	p - value
Model	7884,94	8	985,62	2288,45	< 0,0001
A-time	3217,68	2	1608,84	3735,48	< 0,0001
B-MetOH	4208,7	2	2104,35	4885,96	< 0,0001
AB	458,56	4	114,64	266,28	< 0,0001
Pure Error	7,75	18	0,4307		
Cor Total	7892,69	26			
	R²	Adj	Pred	C.V.	S.D.
	0,9886	0,9986	0,9976	1,33	0,6563

$$Y = 49,24 - 14,26 X_A + 2,01 X_A^2 - 14,65 X_B - 1,21 X_B^2 + 5,83 X_A X_B - 2,23 X_A^2 X_B + 1,48 X_A X_B^2 - 3,15 X_A^2 X_B^2$$

Ecuación (5)

Donde Y es la respuesta variable, en este caso la concentración de FAME, X_A es el tiempo de residencia expresado en minutos, X_B es la relación molar metanol:aceite, los cuales son los factores estudiados. En la tabla 11 se observan los coeficientes estimados. Los signos positivos de los coeficientes demuestran un efecto sinérgico mientras que los signos negativos muestran el efecto opuesto en las variables que influyen en la concentración de FAME (Ping et al., 2014). La estimación de coeficientes representa los cambios por unidad en el valor del factor cuando los demás factores se mantienen constantes. Por otro lado, la intersección es la respuesta promedio a todas las corridas en un diseño ortogonal mientras que los coeficientes se ajustan

según las configuraciones de los factores del diseño, en este caso la relación metanol:aceite y el tiempo de residencia. Todas las variables son estadísticamente significativas de diferentes maneras en la concentración de FAME ya que el p-valor del modelo y de sus interacciones son menores a 0.05. En la Figura 8 podemos observar la influencia de los coeficientes dentro del diseño ya que los rendimientos son mayores cuando el tiempo de residencia y la relación molar aumentan llegando a rendimientos cercanos al 80%, esto demuestra que las variables estudiadas en el presente trabajo son significativas ya que afectan directamente la concentración de FAME.

Tabla 11. Coeficientes del modelo de regresión

Parámetros	Coefficiente estimado
Intercepto	49.24
X_A	-14,26
X_A^2	2,01
X_B	-14,65
X_B^2	-1,21
$X_A X_B$	5,83
$X_A^2 X_B$	-2,23
$X_A X_B^2$	1,48
$X_A^2 X_B^2$	-3,15

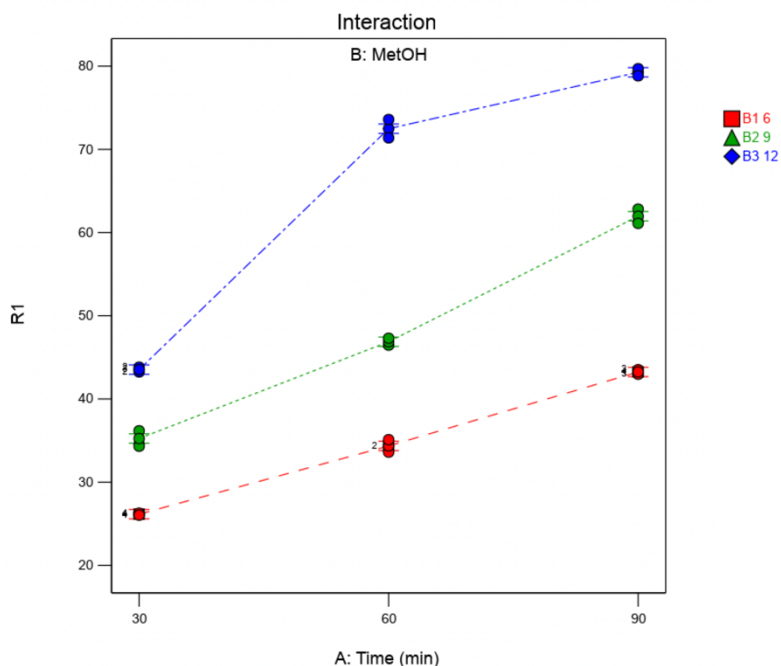
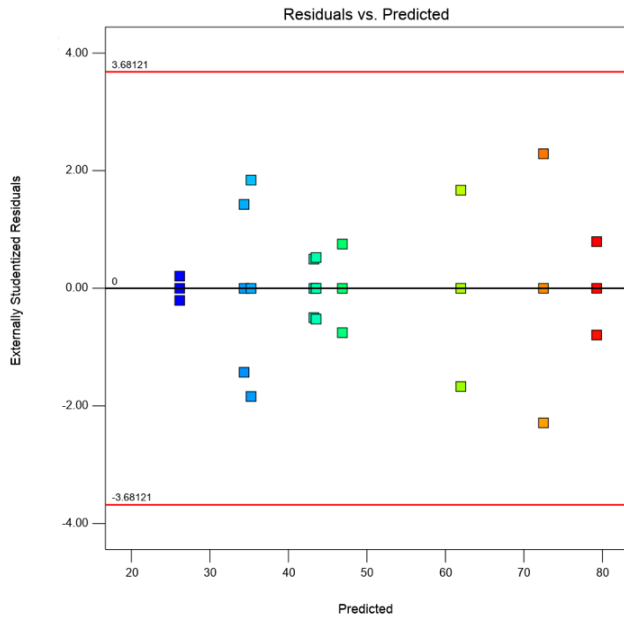


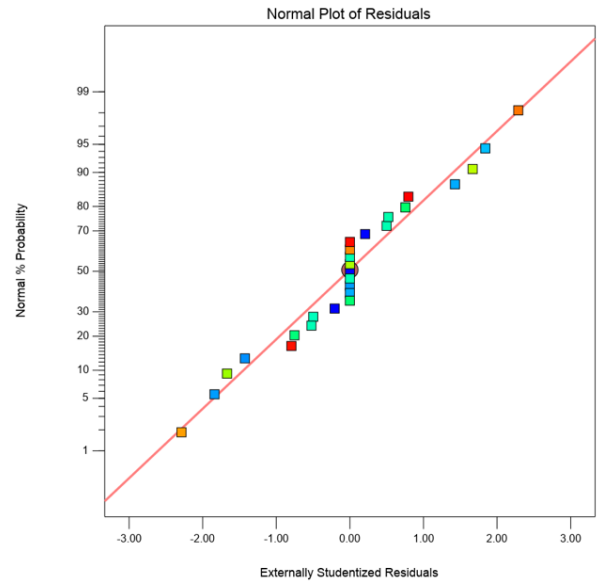
Figura 8. Interacción entre el tiempo de residencia y relación molar (metanol:aceite)

Las gráficas residuales que son mostradas en la figura 9 fueron usadas para validar el modelo de regresión. La figura 9a muestra los valores predichos vs residuales la cual cuenta con tres líneas horizontales, una central y dos más que se encuentran en un umbral de ± 3.00 , lo que quiere decir que hay tres desviaciones estándar presentes para definir la presencia de datos atípicos, que encierran el conjunto de datos los cuales son distribuidos aleatoriamente con igual número de puntos en ambas regiones (Noshadi et al., 2012). La figura 9b muestra la probabilidad normal de puntos residuales, lo cual corresponde a la diferencia entre los valores experimentales y los predichos por el modelo; como se puede observar en la figura, los puntos se encuentran distribuidos en línea recta y por lo tanto siguen una distribución normal (Hajamini et al., 2016). Los datos predichos por el modelo vs los datos experimentales de concentración de FAME se

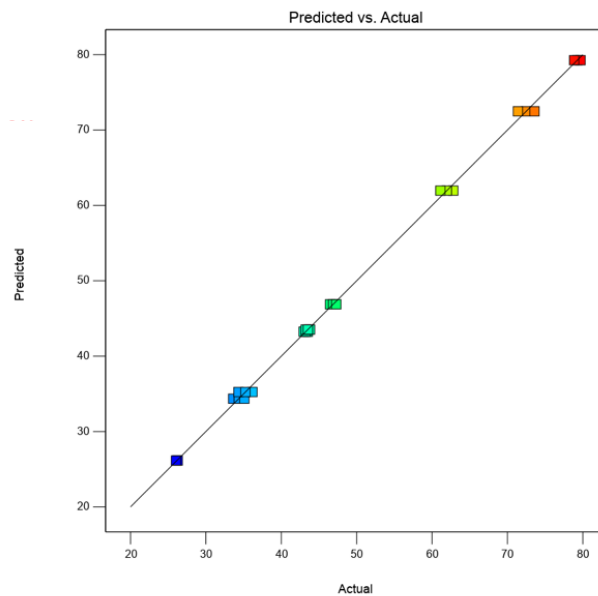
pueden observar en la figura 9c, esto corrobora el correcto desarrollo y efectividad del modelo de regresión propuesto y en base a esto se define la efectividad y precisión del modelo propuesto previamente.



(a)



(b)



(c)

Figura 9. (a) Residual vs respuesta predicha, (b) Probabilidad residual normal, (c) valores predichos vs experimentales

3.3.2. Condiciones de operación óptimas

Tabla 12. Condiciones óptimas de operación para la producción de FAME

Solución	TR [min]	Relación molar MetOH:aceite	Rendimiento [%]
1	60	12	71,39
2	90	9	62,81
3	90	12	80,5

En la figura 10 se puede observar los rendimientos de FAME variando los factores estudiados en el trabajo desarrollado, los cuales son el tiempo de residencia y la relación molar metanol:aceite, en la barras rojas se observa la variación con respecto al tiempo de residencia siendo 30 min, en la verdes para 60 min y por último las azules para 90 min. La optimización del proceso para alcanzar la máxima concentración de FAME es uno de los principales objetivos del trabajo desarrollado. El modelo desarrollado muestra dos posibles combinaciones, las cuales se encuentran en la tabla 12, para alcanzar el nivel más alto de concentración FAME, las cuales son mostradas en la tabla 8. La primera combinación cuenta con un tiempo de residencia de 60 min y una relación molar de metanol:aceite de 12:1 obteniendo de esta manera un rendimiento de 71.39%; por otro lado tenemos la combinación con un tiempo de residencia de 90 min y una relación molar metanol:aceite de 12:1 con el máximo rendimiento de 80.5%. Siendo la mejor la primera opción de combinaciones ya que es la que menor tiempo de residencia posee sin dejar de obtener altas concentraciones de FAME. La concentración experimental de FAME fue de 79.27% la cual es cercana a la predicha por el modelo, con un 3.29% de error confirmando el ajuste del modelo encontrado. Estos altos rendimientos son reportados en literatura por catalizadores básicos que tengan una fuerza básica en un rango ente $9.3 \leq pK_b < 15$ alcanzando rendimientos dentro del 80% y 90% en producción de FAME a través de triglicéridos (Becerra et al., 2010).

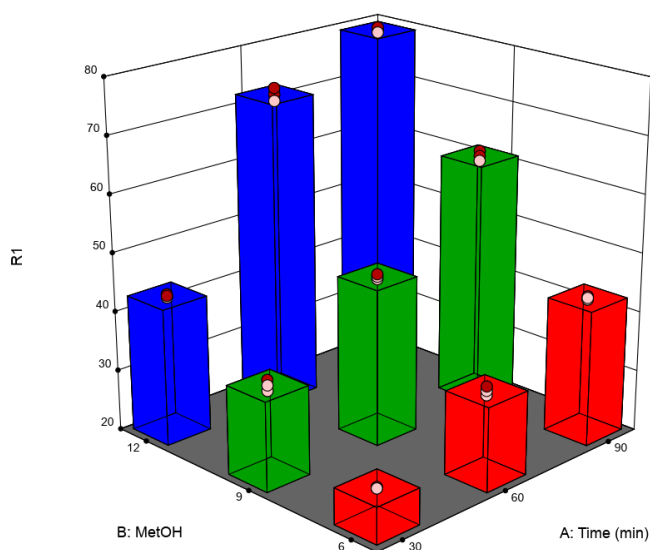


Figura 10. Concentración de FAME experimental, variando el tiempo de residencia y la relación metanol: aceite

4. Conclusiones

El uso de materias primas de segunda generación como lo son las cáscaras de limón y el aceite usado de cocina, nos permiten tener procesos eficientes que pueden ayudar al mejoramiento y remplazo de los procesos de producción de biodiésel implementados actualmente en la industria, los cuales impactan negativamente al ambiente.

Los aceites de cocina usados nos plantean una alternativa altamente viable para la producción de biodiésel sin afectar la seguridad alimentaria. Como fue demostrado en el trabajo de (Vargas et al., 2021) en el cual se obtuvieron rendimientos de 92% con un tiempo de residencia de 180 min y relación 12:1 metanol/aceite. Además, los catalizadores bifuncionales de segunda generación permiten el desarrollo de nuevos equipos en los que se pueden llevar a cabo las reacciones de esterificación y transesterificación simultáneamente, disminuyendo la huella hídrica del proceso.

Por medio de los análisis de Hammett y FTIR se demostró el carácter bifuncional de catalizador de cáscaras de limón, para la primera de las pruebas se demostró un rango de acidez alto $0,8 \leq pK_a < 1,6$ gracias a la formación de óxidos durante la calcinación que poseen silicatos y fosfatos, generando silicatos ferrosos que contienen sitios altamente ácidos. Para la fuerza básica se obtuvo un rango de $15 \leq pK_b < 17.$, siendo responsables de esto los óxidos de magnesio y calcio,

MgO y CaO respectivamente, provenientes de la calcinación. Corroborando esto por medio del FTIR que los grupos fosfatos, silicatos y carbonatos se encuentran presentes en el catalizador sólido.

Se realizó la evaluación de un catalizador peletizado de cáscara de limón para la producción de FAME con mezcla de RBD y AUC y por medio de una modelo de repuesta de superficie para la optimización del proceso. Los resultados experimentales se ajustaron de manera correcta por medio de un modelo de regresión cuadrática siendo un modelo estadísticamente significativo ya que tiene un p- valor $< 0,0001$ prediciendo de esta manera diferentes comportamientos en el experimento variando los factores de estudio como lo son la relación molar metanol:aceite y el tiempo de residencia.

La condición óptima de operación para mezclas con 50% RBD y 50% AUC es una relación metanol: aceite de 12:1 con un tiempo de residencia de 90 min obteniendo un rendimiento de FAME de 80,5%. Demostrando que el catalizador posee un carácter bifuncional por lo que es capaz de catalizar reacciones de transesterificación y esterificación al mismo tiempo.

El modelo de regresión tiene un gran ajuste a los datos obtenidos experimentalmente ya que cuenta con un $R^2 = 0,9886$ y un $Adj R^2 = 0,9986$ donde la fiabilidad y precisión fueron confirmados.

5. Agradecimientos

Principalmente quiero agradecer a Dios por permitirme llevar a cabo este proyecto y que se diera de la mejor manera. Gracias a mi familia que también hicieron parte de este proyecto durante todo su desarrollo, gracias por el apoyo que siempre me brindaron y la paciencia que tuvieron a lo largo de este camino. Gracias al Ingeniero Edgar Vargas por el apoyo, los conocimientos y la confianza que depositó en mí día tras día para el desarrollo de este proyecto. Gracias a la universidad Jorge Tadeo Lozano y a su convocatoria de investigación No. 21-2021, quien financio este proyecto. Infinitas gracias al Ingeniero Duván Villamizar, quien me transmitió todo su conocimiento, me escucho y ayudo en los momentos en los que sentía que no podía más. Por su orientación y comprensión. Por último, pero no menos importante gracias a todos los monitores de los laboratorios y del CIPI que siempre estuvieron y me ayudaron en todo lo posible.

6. Referencias

- AENOR. UNE-EN 14103 (2011). Productos derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación de los contenidos de éster y de éster metílico del ácido linoléico. <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=norma-une-en-14103-2020-n0064990>
- Barraza, G., De la rosa, L., Martínez, A., Castillo, H., Cotte, M., & Alvarez, E. (2013). La microespectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIRM) en el estudio de sistemas biológicos. *Rev. Latinoam. Quím*, 41,126-148.
- Becerra M, Centeno A, & Giraldo S. (2010) .Búsqueda de catalizadores sólidos básicos para la producción de biodiésel. *Información tecnológica* 21:57-66.
- Castellar G, Angulo E, Cardozo B. (2014)Transesterification vegetable oils using heterogeneous catalysts. *Prospect*,12, 90-104. DOI:10.15665/rp.v12i2.293
- Chattopadhyay S, Sen R. (2013). Development of a novel integrated continuous reactor system for biocatalytic production of biodiesel. *Bioresour Technology*, 147, 395–400. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.023>.
- Cordero, A. (2020). Nuevos materiales utilizados para la obtención de eco catalizadores a partir de bio-residuos (Tesis doctoral) Universidad nacional de la plata.
- Hajamini Z, Sobati MA, Shahhosseini S, Ghobadian B. (2016). Waste fish oil (WFO) esterification catalyzed by sulfonated activated carbon under ultrasound irradiation. *Appl Therm Eng*, 94,1–10. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.10.101>.
- Hirschler A, Schneider A. (1961). Acid Strength Distribution Studies of Catalyst Surface. *J. Chem. Eng. Data* 6, 313-318 <https://doi.org/10.1021/je60010a038>
- ICONTEC (2016) - Instituto Colombiano de Normas Técnicas. Grasas y aceites animales y vegetales. método de la determinación de la densidad (masa por volumen convencional).Colombia.
- ICONTEC (2011) - Instituto Colombiano de Normas Técnicas. Grasas y aceites vegetales y animales .Determinación del índice de acidez y de la acidez. Colombia.
- Índex Mundi (s.f). Área cosechada de aceite de palma por país. Recuperado el 24 de agosto de 2023, de <https://www.indexmundi.com/agriculture/?producto=aceite-de-palma&variable=area-cosechada&l=es>
- Janati S, Beheshti H, Feizy J, Khoshbakht N. (2012). Chemical Composition of Lemon (Citrus Limon) and Peels Its Considerations as Animal Food. *GIDA* 37, 267-271.

- Manríquez A, Molina N, Guamán C, Vélez J, Solorzano K, Rodríguez J, Riera M. (2020) Obtención de biodiésel a partir de aceite de coco. *Revista de iniciación científica*, 6, 2412-0464. <https://doi.org/10.33412/rev-ric.v6.1.2605>
- Mansir N, Taufiq Y, Rashid U, Lokman I. (2016). Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review. *Energy Conv and Management*. 141, 171-182. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.037>
- Medina I, Chávez N, Jáuregui J. (2012). Biodiesel, un combustible renovable. *Investigación y ciencia* 20, 62-70.
- Ministerio de agricultura. (2020). Cadena del cítrico Indicadores e instrumentos. Recuperado el 24 de Agosto de 2023 de <https://sioc.minagricultura.gov.co/Citricos/Documentos/2020-09-30%20Cifras%20Sectoriales.pdf>.
- Ministerio de minas y energía, ministerio de agricultura y desarrollo rural y ministerio de ambiente y desarrollo sostenible (2021). Ley 40111 de 2021.
- Noshadi I, Amin NAS, Parnas RS. (2012). Continuous production of biodiesel from waste cooking oil in a reactive distillation column catalyzed by solid heteropolyacid: Optimization using response surface methodology (RSM). *Fuel*, 94:156–64. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.018>.
- Patiño L, Alcántara V, Padilla E. (2021). Driving forces of CO2 emissions and energy intensity in Colombia. *Energy Policy*, 151, 112130. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2020.112130>
- Ping W, Liu X, Qu R. (2014). Design of an effective bifunctional catalyst organotriphosphonic acid-functionalized ferric alginate (ATMP-FA) and optimization by Box–Behnken model for biodiesel esterification synthesis of oleic acid over ATMP-FA. *Bioresource Technology* 172: 266-271. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.087>
- Ramírez A, Rodríguez S (2019). *Conveniencia de la Producción de Biodiesel en Colombia desde la Perspectiva del Desarrollo Sostenible*. [Tesis de pregrado, Universidad Católica de Colombia]. Repositorio Institucional Universidad Católica de Colombia – RIUCaC.
- Sun L, Liu X, Zhou H. (2015). Design and fabrication of mesoporous heterogeneous basic catalysts. *Chem. Soc. Rev*, 44, 5092. <https://doi.org/10.1039/C5CS00090D>
- Tanabe, K. (1972). *Solid acids and bases: their catalytic properties*. Elsevier.
- Mccabe, W., Smith, J. (1991). Operaciones básicas de ingeniería química. vol. 2. editorial Reverté.
- Vargas, E., Villamizar, D., Neves, C., & Nunes, M. (2021). Pelletized biomass fly ash for fame production: optimization of a continuous process. *Fuel* 293, 12045. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120425>