

**PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DE MEZCLAS DE ACEITE DE  
PALMA (RBD) CON ACEITES USADOS DE COCINA (AUC), UTILIZANDO COMO  
CATALIZADOR  $\text{CaO-SiO}_2$  y  $\text{CaO-S-SiO}_2$**

**PRODUCTION OF BIODIESEL FROM OIL MIXTURES  
PALM (RBD) WITH USED KITCHEN OILS (AUC), USING AS CATALYST  $\text{CaO-SiO}_2$   
and  $\text{CaO-S-SiO}_2$**

RAFAEL EDUARDO CASTAÑEDA CRUZ  
MAYERLY TERESA RAMÍREZ SALAMANCA



UNIVERSIDAD DE BOGOTÁ JORGE TADEO LOZANO  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES E INGENIERÍA  
INGENIERÍA QUÍMICA  
BOGOTÁ D.C.

2017

**PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DE MEZCLAS DE ACEITE DE PALMA  
(RBD) CON ACEITES USADOS DE COCINA (AUC), UTILIZANDO COMO  
CATALIZADOR  $\text{CaO-SiO}_2$  y  $\text{CaO-S-SiO}_2$**

**PRODUCTION OF BIODIESEL FROM OIL MIXTURES  
PALMA (RBD) WITH USED KITCHEN OILS (AUC), USING AS CATALYST  $\text{CaO-}$   
 $\text{SiO}_2$  and  $\text{CaO-S-SiO}_2$**

RAFAEL EDUARDO CASTAÑEDA CRUZ  
MAYERLY TERESA RAMÍREZ SALAMANCA

TRABAJO DE GRADO COMO REQUISITO PARA OPTAR AL TITULO DE  
INGENIERIA QUIMICA

DIRECTOR:  
Prof. EDGAR MAURICIO VARGAS SOLANO

UNIVERSIDAD DE BOGOTÁ JORGE TADEO LOZANO  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES E INGENIERÍA  
INGENIERÍA QUÍMICA  
BOGOTÁ D.C.

2017

## CONTENIDO

	pág.
<b>RESUMEN</b> .....	<b>4</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>5</b>
<b>1. METODOLOGÍA</b> .....	<b>9</b>
<b>1.1. DISEÑO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO</b> .....	<b>9</b>
<b>1.2. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>9</b>
1.2.1. MATERIALES.....	9
1.2.2. MEDICIÓN DE PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LAS MEZCLAS DE RBD-AUC.....	9
1.2.3. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	9
1.2.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	11
1.2.5. PROCESO DE PRODUCCIÓN DE FAMES.....	11
1.2.6. CUANTIFICACIÓN DE FAMES.....	12
1.2.7. REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR.....	14
<b>2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>15</b>
<b>2.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS RBD-AUC</b> .....	<b>15</b>
<b>2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES</b> .....	<b>15</b>
2.2.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ANÁLISIS POR ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX).....	15
2.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	18
2.2.3. ESPECTROMETRÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	19
2.2.4. ANÁLISIS DE SUPERFICIE (BET).....	19
2.2.5. INDICADORES DE HAMMETT.....	21
<b>2.3. PROCESO DE PRODUCCIÓN DE FAMES</b> .....	<b>21</b>
<b>3. CONCLUSIONES</b> .....	<b>24</b>
<b>4. RECOMENDACIONES</b> .....	<b>25</b>
<b>5. AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>25</b>
<b>6. BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>25</b>
<b>7. ANEXOS</b> .....	<b>26</b>

## LISTA DE ILUSTRACIONES

<b>FIGURA 1.</b> Reacción de producción de biodiesel transesterificación	8
<b>FIGURA 2.</b> Reacción de producción de biodiesel por esterificación con metanol	9
<b>FIGURA 3.</b> Proceso homogéneo de dos pasos Vs Proceso Heterogéneo con catalizador Bifuncional	10
<b>FIGURA 4.</b> Montaje de reacción para producción de biodiesel	14
<b>FIGURA 5.</b> Esquema de separación después de la reacción de producción de biodiesel	15
<b>FIGURA 6.</b> Cromatógrafo SHIMADZU G-C 2014	15
<b>FIGURA 7.</b> SEM del catalizador CaO a) 1000x b) 6000x	18
<b>FIGURA 8.</b> SEM del catalizador SiO <sub>2</sub> a) 50x (2) a 1000x	18
<b>FIGURA 9.</b> SEM del catalizador CaO-SiO <sub>2</sub> a) 1000x b) 6000x	19
<b>FIGURA 10.</b> SEM del catalizador CaO-S-SiO <sub>2</sub> a) 1000x b) 3000x	19
<b>FIGURA 11.</b> SEM del catalizador CaO-SiO <sub>2</sub> a) EDX Presencia de óxido de calcio 5000x b) EDX Presencia de óxido de silicio a 5000x	20
<b>FIGURA 12.</b> EDX del catalizador CaO-S-SiO <sub>2</sub> a) 2000x b) 3000x	20
<b>FIGURA 13.</b> SEM-EDX del catalizador CaO-S-SiO <sub>2</sub> a) Presencia de óxido de calcio b) Presencia de sulfatos	20
<b>FIGURA 14.</b> Difracción de Rayos X a) CaO b) CaO-SiO <sub>2</sub> c) CaO-S-SiO <sub>2</sub>	21
<b>FIGURA 15.</b> FTIR de CaO-SiO <sub>2</sub> Y CaO-S-SiO <sub>2</sub>	22
<b>FIGURA 16.,</b> Ejemplo Cromatograma de FAMES (Mezcla 3 RBD:AUC 50:50 10% catalizador CaO-SiO <sub>2</sub> ), relación molar metanol:aceite 9:1)	25
<b>FIGURA 17.</b> Ejemplo Cromatograma de FAMES (Mezcla 3 RBD:AUC 50:50 10% catalizador CaO-S-SiO <sub>2</sub> ), relación molar metanol:aceite 9:1)	25
<b>FIGURA 18.</b> Rendimiento a FAMES para diferentes mezclas y catalizadores	26
<b>FIGURA 19.</b> Rendimiento a FAMES para la M3 con catalizadores CaO-SiO <sub>2</sub> ; CaO-S-SiO <sub>2</sub> ;CaO; SiO <sub>2</sub>	26
<b>FIGURA 20.</b> Rendimiento a FAMES para la M3 con reúso de catalizadores R-CaO-SiO <sub>2</sub> y R-CaO-S-SiO <sub>2</sub>	27
<b>FIGURA 21.</b> Conversión de ácidos grasos libres respecto a la M3 con catalizadores CaO-SiO <sub>2</sub> ; SiO <sub>2</sub>	28

## LISTA DE TABLAS

pág.

<b>TABLA 1.</b> Diseño experimental del proyecto.....	11
<b>TABLA 2.</b> Indicadores de Hammett básico utilizados en la caracterización cualitativa y cuantitativa básica .....	13
<b>TABLA 3.</b> Indicadores de Hammett ácido utilizados en la caracterización cualitativa y cuantitativa ácida.....	14
<b>TABLA 4.</b> Resultados del análisis físico-químico de mezclas RBD-ACU.....	17
<b>TABLA 5.</b> Área superficial, volumen de poro y diámetro de poro para cada catalizador.....	23
<b>TABLA 6.</b> Indicadores cualitativos Hammett básico para las muestras CaO-SiO <sub>2</sub> y CaO-S-SiO <sub>2</sub> .....	24
<b>TABLA 7.</b> Indicadores cualitativos Hammett ácido para las muestras CaO-SiO <sub>2</sub> y CaO-S-SiO <sub>2</sub> .....	24
<b>TABLA 8.</b> Cantidad de sitios básicos de los catalizadores.....	24
<b>TABLA 9.</b> Análisis de varianza ANOVA .....	28
<b>TABLA 10.</b> Prueba de múltiples rangos para el rendimiento de la reacción por el tipo de catalizador y el tipo de mezcla utilizada.....	29

**PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DE MEZCLAS DE ACEITE DE PALMA (RBD) CON ACEITES USADOS DE COCINA (ACU), UTILIZANDO COMO CATALIZADOR CaO-SiO<sub>2</sub>**

**PRODUCTION OF BIODIESEL FROM OIL MIXTURES PALMA (RBD) WITH USED KITCHEN OILS (ACU), USING AS CATALYST CaO-SiO<sub>2</sub>**

Mayerly teresa Ramírez Salamanca, Rafael Eduardo Castañeda Cruz y Edgar M. Vargas S

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

**RESUMEN**

En el presente trabajo se evaluó la producción de biodiesel (rendimiento) a partir de 5 mezclas entre aceite de palma refinado (RBD) y aceite de cocina usado (ACU) en relaciones másicas RBD:ACU 100:0, 75:25, 50:50, 25:75 y 0:100, usando metanol y como catalizadores heterogéneos óxidos de calcio (CaO), óxidos silicio (SiO<sub>2</sub>) e impregnados con silicato de sodio (CaO-SiO<sub>2</sub>) y ácido sulfúrico (CaO-S-SiO<sub>2</sub>). A las mezclas oleosas se les midió el índice de saponificación, humedad, densidad, viscosidad cinemática, valor ácido; mientras que los catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), energía dispersiva de rayos X (EDX), difracción de rayos X (DRX), espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), análisis de superficie (BET) y el método de indicadores de Hammett. La reacción de esterificación y transesterificación se realizó a una temperatura de 60°C durante 3 horas empleando una relación molar metanol: aceite 9:1 y una cantidad de catalizador 10% m/m respecto al aceite. Adicionalmente, se estudió el reúso de los catalizadores durante tres ciclos con un tratamiento tradicional de activación. Los resultados muestran el catalizador CaO-S-SiO<sub>2</sub> tiene mayor actividad que el CaO-SiO<sub>2</sub> alcanzando para el primero rendimientos cercanos al 70% y para el segundo cercanos al 40 % utilizando un 10% de cantidad de catalizador y una relación molar 9:1 para la mezcla RBD: ACU 75:25 (M2). Por otra parte se obtuvieron conversiones altas de los ácidos grasos libres (AGL) para todas las mezclas mencionadas cercanas al 90 %. Sin embargo es importante mencionar los catalizadores perdieron actividad en el tiempo, comprobado al realizar los reusos ya que alcanzaron rendimientos mayores 90% para la mezcla 3.

**Palabras clave:** Biodiesel, aceite usado de cocina, aceite de palma refinado, oxido de calcio, esterificación y transesterificación.

**ABSTRACT**

In the present work, the production of biodiesel (yield) was evaluated from 5 mixtures between refined palm oil (RBD) and used cooking oil (ACU) in mass ratios RBD: ACU 100: 0, 75:25, 50: 50, 25:75 and 0: 100, using methanol and heterogeneous catalyst calcium oxide (CaO), silicon oxides (SiO<sub>2</sub>) and impregnated with sodium silicate (CaO-SiO<sub>2</sub>) and sulfuric acid (CaO-S-SiO<sub>2</sub>). To the oily mixtures the saponification index, humidity, density, kinematic viscosity, acid value were measured; While the

synthesized catalysts were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray dispersive energy (EDX), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), surface analysis (BET) and The Hammett indicator method. The esterification and transesterification reaction was carried out at a temperature of 60 ° C for 3 hours using a 9: 1 molar ratio of methanol: oil and a quantity of catalyst 10% m / m with respect to the oil. In addition, the reuse of the catalysts during three cycles with a traditional activation treatment was studied. The results show that the CaO-S-SiO<sub>2</sub> catalyst has higher activity than CaO-SiO<sub>2</sub>, reaching for the first near 70% yields and for the second near 40% using a 10% catalyst quantity and a 9: 1 molar ratio For the mixture RBD: ACU 75:25 (M2). On the other hand, high free fatty acid (FFA) conversions were obtained for all the above-mentioned 90% mixtures. However, it is important to mention that the catalysts lost activity over time, verified when performing the reuses and that they reach 90% greater yields for the mixture.

**Key words:** Biodiesel, waste cooking oil, palm oil, calcium oxide, esterification and transesterification.

## INTRODUCCIÓN

Uno de los principales problemas que afrontan todos los países es el alto grado de contaminación. Debido a las explotaciones de combustibles fósiles principalmente el petróleo, gas natural y carbón la contaminación de suelo es la más preocupante; ya que dejan graves consecuencias ambientales y de salud, como por ejemplo la disminución de vida del ser humano. (José maría Silios Rodríguez, 2008).

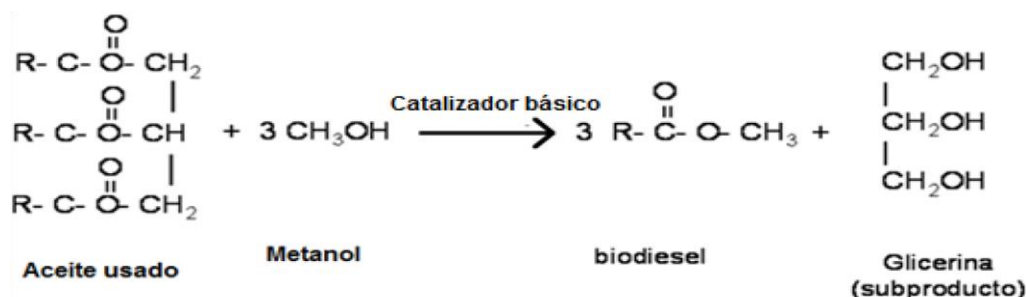
Por otra parte en los últimos años se ha visto el déficit que se presenta en la cantidad de petróleo extraído en Colombia, por lo cual su autosuficiencia se establece aproximadamente para 6,4 años, valor establecido por Bristish Petroelum (BP), por lo tanto Colombia se sigue considerando como el país de América Latina con el indicador más bajo (Rojas, 2015). Este valor se calcula con base a la producción actual, suponiendo que no se encuentren nuevos hallazgos (Rojas, 2015). Para abordar esta problemática se han investigado energías alternativas que sean renovables, como el biodiesel. La mezcla aprobada es del 5 al 10 % de biodiesel a base de palma y 90 al 95% restante de diésel del petróleo. Sin embargo, los palmicultores aseguran que de acuerdo a las 300.000 hectáreas de cultivo en producción con las que se cuenta podrían llegar a abastecer al país con una mezcla del 15%. (Asopalmar, 2012).

La alta contaminación que se produce con el diésel del petróleo, es lo que más preocupa a las autoridades ambientales, por lo cual se ha enfatizado en la producción de biodiesel a base de aceite de palma para contrarrestar y/o disminuir la contaminación actual generada por el diésel, debido a que el biodiesel es un combustible que proviene de recursos naturales renovables y se degrada de 4 a 5 veces más rápido que el diésel de petróleo, por ende lo hace ser amigable con el medio ambiente. (NULLVALUE, 2006)

En Colombia se cuenta con ocho empresas productoras de biodiesel, siendo BioD, Ecodiesel de Colombia S.A. y Aceites Manuelita, las empresas con mayor capacidad en el país (120.000 Toneladas/año cada una) (FedeBiocombustibles, 2014), su producción total está estimada en 546 mil toneladas al año. (NextFuel, 2010), ocupando el puesto 11 a nivel mundial y el 4 a nivel Americano (USA, Brasil y Argentina).

La producción de biodiesel se puede efectuar mediante diversas reacciones como: la transesterificación, la esterificación o una combinación de ambas (proceso en dos

pasos), para aceites vegetales con bajo valor ácido (<1% de ácidos grasos libres) la reacción más común es la transesterificación que consiste en una serie de reacciones consecutivas catalizadas por bases, los triacilglicéridos (aceites vegetales o las grasas animales) se convierten paso a paso en moléculas más pequeñas (diglicéridos y monoglicéridos) hasta por último llegar ésteres metílicos, alcohol usado y glicerina. (G.Castellar, E.R.Angulo, B.M.Cardozo, 2014).

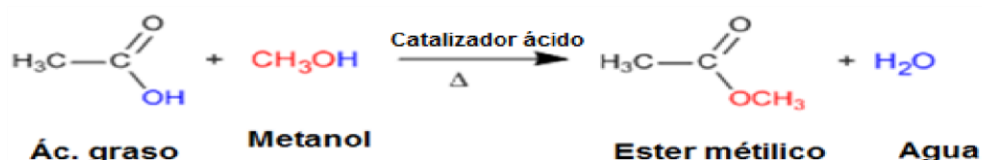


**Figura 1.** Reacción de producción de biodiesel por transesterificación (G.Castellar, E.R.Angulo, B.M.Cardozo, 2014)

Usualmente esto se lleva acabo con catalizadores homogéneos como hidróxido de sodio (NaOH) o hidróxido de potasio (KOH) que presenta mayor disponibilidad, bajos costos, mayor rendimiento en condiciones de trabajo más accesibles (Lam et al., 2010). No obstante estos catalizadores presentan falencia como el no poder ser reutilizados y además de tener un consumo excesivo de agua (huella hídrica) en el procesos de su separación del producto (Borges & Díaz, 2012). Se conoce la huella hídrica global (agrícola e industrial) para la producción de Biodiesel es de cerca de 10000 m<sup>3</sup> agua/ton biodiesel producido.

Los catalizadores básicos homogéneos como hidróxido de sodio (NaOH) o hidróxido de potasio (KOH) restringen la reacción de la transesterificación cuando la cantidad de ácidos grasos libres (AGL) presentes en el aceite es alta (superior a 1mg KOH/g en el aceite) (Lam et al., 2010) ya que es posible que se presenten reacciones adversas a la transesterificación como son la saponificación y la hidrolisis; por ende los aceites usados de cocina no son posibles de usar pues su composición presenta altos valores de ácidos grasos libres y humedad (Banerjee & Chakraborty, 2009) y se usan aceites comestibles de altas calidades como aceites de palma, girasol o soya los cuales son muy costosos.

La esterificación es otro de las reacciones usadas y es catalizada por ácidos, donde mediante el uso de un alcohol, los ácidos grasos libres (AGL) son transformados a alquil ésteres (Biodiesel) y agua como subproducto.



**Figura 2.** Reacción de producción de biodiesel por esterificación con metanol (G.Castellar, E.R.Angulo, B.M.Cardozo, 2014).



Las materias primas más usadas cuando se usa la esterificación son aceites de fritura, grasas animales y aceites no comestibles que tiene valores ácidos altos, generalmente se usan catalizadores ácidos homogéneos como ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), HF,  $H_3PO_4$ , HCl y ácido p-tolueno sulfónico pero al ser muy corrosivos y peligrosos se ha dejado de usar por los altos costos en los materiales de construcción de los equipos (Borges & Díaz, 2012).

Por otro lado también existen los catalizadores heterogéneos (sólidos) que en el tiempo ha empezado a tener más incidencia ya que disminuyen los costos de procesos de producción, separación y purificación, disminuyendo la cantidad de agua utilizada y los costos asociados a estos procesos; además en cuanto a los disminuye el tamaño (Zhang et al., 2010) ya que estos catalizadores tienen las mismas propiedades ácidas, básicas o bifuncionales.

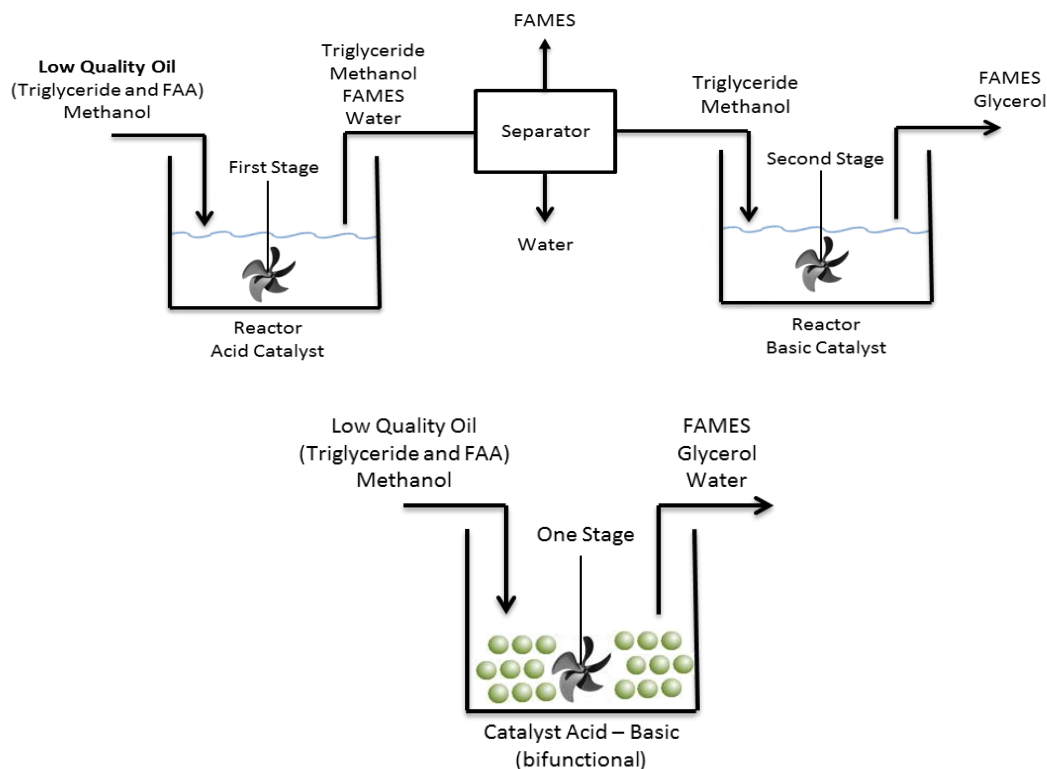
El catalizador heterogéneo básico se enfoca a reacciones de transesterificación de aceites de muy buena calidad (al igual que el catalizador homogéneo); son reconocidos principalmente por la reducción o minimización del riesgo en cuanto a reacciones secundarias no deseadas, estos catalizadores se pueden retirar mediante métodos físicos una vez se ha terminado la reacción, permitiendo de esta manera disminuir la generación de efluentes contaminantes y los costos asociados a la separación. Algunos de los catalizadores básicos heterogéneos más utilizados para la producción de biodiesel son los que se producen a partir de impregnación de bases o las sales respectivas sobre soportes como óxidos de calcio, óxidos de magnesio, óxidos de silicio o alúmina entre otros. Dichos catalizadores son muy utilizados debido a su alto rendimiento en la producción de biodiesel con un rango entre (81-96%) obteniendo tiempos de reacción mayores a 2 horas, usando relaciones molares metanol: aceite entre 12:1 a 20:1 (Luis Alberto Rios, 2009).

El catalizador heterogéneo ácido se enfoca en la reacción de esterificación de aceites de baja calidad (alto acidez), para la obtención metil éster y agua. Algunos de los catalizadores ácidos heterogéneos más utilizados para la producción de biodiesel son los que se producen a partir de impregnación de ácidos fuertes (ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico entre otros) sobre soporte como óxidos de silicio, óxidos de zirconio, estaño, tungsteno o zinc. Dichos catalizadores son muy usados con materias primas de baja calidad llegando a rendimientos de FAMES cercanos al 90 % con temperaturas por encima de los 120 °C y altas relaciones de metanol: aceites (M.E. Borges, 2012) (Sarma, 2011)

En los últimos años la investigación en catalizadores heterogéneos con características bifuncionales se han estado desarrollando y se enfocan en las reacciones simultáneas de esterificación y transesterificación en el mismo catalizador, lo que tiene como resultado un aumento de la producción de FAMES; ya que los triglicéridos y los ácidos grasos libres se transformarían a Biodiesel, disminuyendo el número de procesos (primero esterificar y luego transesterificar) y por ende los costos asociados a éstos. Los catalizadores tiene técnicas de preparación especiales y compuestos de muy alto valor con son el titanio, zirconio y manganeso (Sarma, 2011).

No obstante el catalizador que se propone en este trabajo se clasifica como bifuncional, permitiendo así el uso de materias primas de bajo costo como son los aceites con valor ácido alto (Mezclas de RBD con ACU). Es importante mencionar que al ser un catalizador heterogéneo bifuncional puede reutilizarse y separarse con facilidad reduciendo los costos tanto económicos como ambientales asociados al proceso; además reemplazaría los procesos convencionales de dos pasos cuando los aceites tienen valores ácidos altos, primero la esterificación con catalizadores homogéneos ácidos y segundo una transesterificación con catalizadores homogéneos

básicos que conllevan mayor número de equipos y costos de tanto de energía como de capital (mayor número de equipos de materiales costosos debido a los pH usados en los dos procesos). Como se ve en la figura 3.



**Figura 3.** Proceso homogéneo de dos pasos Vs Proceso Heterogéneo con catalizador Bifuncional.

En conclusión, el presente trabajo busca evaluar catalizadores de bajo costo (Cascara de huevo impregnadas con silicio y ácido sulfúrico) en la producción de biodiésel, utilizando como materia prima mezclas de aceite refinado y blanqueado de palma (RBD) con aceite de cocina usado (ACU), reduciendo el costo de la materia prima oleosa que representa el 75 % de los costos de producción.

## 1. METODOLOGÍA

### 1.1. DISEÑO EXPERIMENTAL Y ANALISIS ESTADISTICO

Para el diseño experimental se planteó un diseño 5X2. El primer factor (k1) son las relaciones de mezcla RBD-ACU (reportando para cada mezcla el valor ácido (VA) en mg KOH/g) y el segundo factor (k2), los dos tipos de catalizador preparados (CaO-SiO<sub>2</sub> y CaO-S-SiO<sub>2</sub>) (ver tabla 1), empleando una relación molar metanol:aceite 9:1 (Guanyi Chen, Rui Shan, Shangyao Li, Jiafu Shi. 2015), una cantidad de catalizador de 10% m/m respecto al aceite, un tiempo de 3 horas y una temperatura de 60°C (Correia et al., 2015; Ngamcharussrivichai et al., 2010), con lo que se obtienen 10 ensayos. Se realizaron dos blancos o controles, el primero fue con el catalizador óxido de calcio obtenido de las cascara de huevo (CaO), y el segundo con óxido de silicio obtenido a partir de silicato de sodio (SiO<sub>2</sub>); ambos evaluados a las mismas condiciones.

Por último, para los reúsos se realizaron 6 pruebas a las mismas condiciones únicamente con la mezcla 3 RBD: ACU 50:50. A excepción de los reúsos, los demás

ensayos se efectuaron por triplicado, con lo que se obtuvieron 42 corridas experimentales en total (36 debido a mezclas, catalizadores y reúsos, + 6 de blancos).

El análisis estadístico que se llevó a cabo, incluyó un cálculo de la desviación estándar y el coeficiente de variación de los resultados obtenidos junto con un análisis de varianza (ANOVA) multifactorial realizado en el programa Statgraphics Centurion XVI versión 16.1.11.

**Tabla 1.** Diseño experimental del proyecto

<b>Porcentaje máscico RBD:ACU (k1) Tipo de catalizador (k2)</b>	<b>M1 100:0 VA: 0.3073</b>	<b>M2 75:25 VA: 1.2498</b>	<b>M3 50:50 VA: 2.4582</b>	<b>M4 25:75 VA: 3.8736</b>	<b>M5 0:100 VA: 4.9345</b>
<b>CaO-SiO<sub>2</sub></b>	x1 (100:0; Cat 1)	x2 (75:25; Cat 1)	x3 (50:50; Cat 1)	x4 (25:75; Cat 1)	x5 (0:100; Cat 1)
<b>CaO-S-SiO<sub>2</sub></b>	x6 (100:0; Cat 2)	x7 (75:25; Cat 2)	x8 (50:50; Cat 2)	x9 (25:75; Cat 2)	x10 (0:100; Cat 2)

<b>Porcentaje máscico RBD:ACU (k1) Tipo de catalizador (k2)</b>	<b>M3 50:50 VA: 2.4582</b>
<b>CaO-SiO<sub>2</sub></b>	X11 (R-M3; Cat 1)
<b>CaO-S-SiO<sub>2</sub></b>	X12 (R-M3; Cat 2)
<b>CaO</b>	x13 (M3; Cat 3)
<b>SiO<sub>2</sub></b>	X14 (M3; Cat 4)

## 1.2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 1.2.1. MATERIALES

Se recolectaron cáscaras de huevo de gallina producto de los residuos domésticos; se utilizó silicato de sodio proveniente la empresa Jadesi S.A., se empleó aceite de palma refinado (aceite palmali), obtenido de la empresa Intergrasas Ltda.; aceite usado de cocina adquirido de la empresa BiOil, hexano HPLC marca SIGMA-ALDRICH, heptadecanoato de metilo (99,98%) y sulfato de sodio anhídrido (99%) junto con metanol grado analítico (99,95%) marca Panreac.

### 1.2.2. MEDICIÓN DE PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS MEZCLAS DE RBD-AUC

Una vez adquirido el aceite de palma refinado (RBD) y el aceite usado de cocina (ACU) se realizaron las mezclas descritas anteriormente y se llevaron a cabo mediciones de índice de saponificación, humedad, densidad, viscosidad cinemática, valor ácido; esto debido a que dichas propiedades inciden notablemente durante la reacción de transesterificación y esterificación.

Cumpliendo con lo establecido en la NTC 335, se procedió hacer la medición del índice de saponificación teniendo en cuenta que este es la cantidad de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para saponificar 1 g de grasa o aceite. se usó una solución de KOH con una concentración 0.5 mol/L y una solución titulante de HCl con una concentración de 0.5 mol/L. Luego se calculó el peso molecular promedio del aceite y el índice de saponificación para cada mezcla.

Para el valor ácido y, teniendo en cuenta que la norma técnica colombiana (Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación ICONTEC, 2011a) define el valor ácido como el contenido de ácidos grasos libres que se mide a través de la cantidad

requerida de hidróxido de sodio o potasio para neutralizar 1g de aceite; se tomó mediciones por medio de titulaciones, siguiendo el procedimiento descrito en la NTC 218, la cual usa un potenciómetro calibrado y una solución titulante de base fuerte (KOH o NaOH) con una concentración de 0.05 M. El aceite es mezclado con tolueno, etanol y fenolftaleína antes de ser titulado.

En cuanto a la humedad, se determinó por medio de la técnica de Karl Fisher (Coulometer) empleando el equipo Metrohm (728 stirrer) realizado en la Universidad de Aveiro en Portugal. Se logró medir la densidad gracias al seguimiento de la NTC 336, la densidad se define como la relación de la masa de una grasa o aceite con su volumen a una temperatura dada. Para su determinación se utilizó un picnómetro Gay Lussac, al cual se le corrigió el volumen por dilatación utilizando agua destilada a dos temperaturas de calibración (calculando el coeficiente medio de expansión cúbica) y se procedió a medir las masas respectivas con una precisión de  $\pm 0.1$ mg.

Por último, se midió la viscosidad cinemática para cada una de las mezclas, utilizando un viscosímetro de Ostwald que se sumergió en el aceite a 60 °C ( $\pm 1$ °C) realizando mediciones a lo largo del tiempo, tanto para el aceite como para el agua destilada.

### 1.2.3. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Inicialmente las cáscaras de huevo fueron lavadas con agua de la llave hasta remover la mayoría de las impurezas presentes en la superficie, posteriormente se lavaron con agua desionizada y se secaron en una estufa de aire de convección natural marca BINDER a 105 °C durante 24 horas. Seguidamente, se trituraron en un molino de aspas Cyclotec 1093 marca Foss hasta obtener partículas finas, donde finalmente, se tamizaron en un tamiz serie ASTM E 11-87, malla No. 60 con abertura de 250  $\mu$ m, obteniendo de esta manera un rendimiento de aproximadamente 80% respecto a las cáscaras de huevo.

**CaO:** Se tomó todo el polvo obtenido del tamizado, se llevó a calcinación a una temperatura de 800 °C durante 4 horas.

**SiO<sub>2</sub>:** Se tomaron 120 ml de silicato de sodio (imagen 4) (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) 12.1M, los cuales se llevaron a un proceso de secado a 120 °C durante 3h y finalmente se calcinaron a una temperatura 800 °C durante 4h.

**CaO-SiO<sub>2</sub>:** Se tomaron aproximadamente 1500g del polvo obtenido y se añaden a 15 litros de una solución acuosa de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> con una concentración de 0,4M a un pH de 8, seguido de esto se mezcló continuamente a 500 rpm durante 4 horas, luego se secó a 100 °C durante toda la noche y posteriormente se calcino a 800 °C por 4 horas a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Finalmente el catalizador se almacena al vacío para su posterior uso.

**CaO-S-SiO<sub>2</sub>:** Se tomaron 500 g del catalizador preparado de CaO-SiO<sub>2</sub>, luego se agregó una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con una concentración 2M hasta obtener una buena disolución. El sólido precipitado se filtró y calcinó a 500 °C a una velocidad de 10 °C/min durante 4 horas.

Los catalizadores CaO y SiO<sub>2</sub> se usaron como blancos de comparación.

### 1.2.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Para los cuatro catalizadores es necesario determinar sus características principales, se llevaron a cabo varios procesos que determinaron la morfología de la superficie por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) y el análisis por energía dispersa de rayos X (EDX), empleando el microscopio FEG-SEM Hitachi S4100 que funcionaba a 25 kV y un HR-FESEM Hitachi SU-70 que funciona a 15 kV equipado con

un sistema Bruker Quantax 400 EDS, los datos de difracción de rayos X (DRX) se cuantificaron por medio de un difractómetro de rayos X empíreo analítico PAN equipado con fuente de radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) a 45 kV / 40 mA y el área superficial, el volumen de poro y el diámetro de poro se calcularon por medio de la determinación de las isotermas de adsorción en el equipo Micromeritics Instrument Corp, utilizando el método BET. Estas caracterizaciones fueron realizadas en la Universidad de Aveiro, Portugal. Además, se evidenciaron los grupos funcionales pertenecientes a cada catalizador por medio de una caracterización de espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), empleando el equipo Agilent CARY 630, en la Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano, Colombia.

Finalmente, para determinar la caracterización de la fuerza básica, ácida y la cantidad de sitios básicos y ácidos se realizó por medio de la prueba de Hammett, donde para esta se usaron los indicadores descritos en la tabla 2, en el cual se adicionaron a un tubo de ensayo 2mL de tolueno, 0.5mL de metanol y 10 gotas de una solución en metanol de los indicadores presentados en la tabla 2, se agitó vigorosamente y se añadió 0.1g de catalizador; se agitó nuevamente y se esperó el cambio de color (si se presenta) de los indicadores. Lo mismo se realizó para la determinación de la prueba ácida usando los indicadores que se mencionan en la tabla 3, donde para cada indicador se necesitó de 0,1 g de catalizador. A partir de los resultados obtenidos en la prueba de Hammett básico, se realizaron pruebas cuantitativas, empleando únicamente el último indicador en el cual viró cada uno de los catalizadores; se realizó el procedimiento anterior y se tituló en Hammett básico con una solución de ácido benzoico en tolueno 0.02M hasta observar el cambio de color a su respectivo ácido conjugado (Salinas, 2013).

**Tabla 2.** Indicadores de Hammett básico utilizados en la caracterización cualitativa y cuantitativa básica (Salinas, 2013).

Indicador Hammett	H <sub>o</sub> pK <sub>BH</sub>	Cambio de color (ácido a básico)
Azul de timol	2.0	Rojo-amarillo
Rojo neutro	6.8	Rojo-amarillo
Azul de bromotímol	7.2	Rojo-azul
Fenolftaleína	9.3	Incoloro-fucsia
Índigo carmín	12.2	Azul-verde
2,4 – dinitroanilina	15.0	Amarillo-rojo

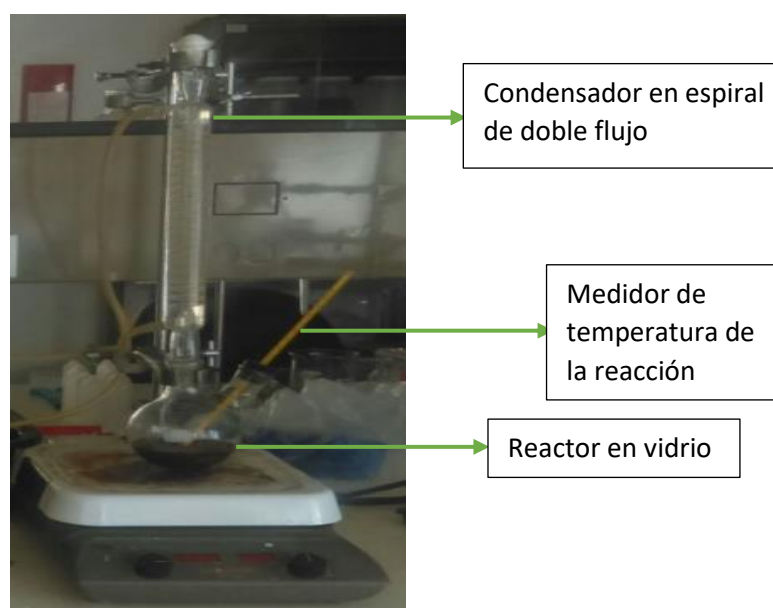
**Tabla 3.** Indicadores de Hammett ácido utilizados en la caracterización cualitativa ácida. (Salinas, 2013).

Indicador Hammett	pH	Cambio de color (básico a ácido)
Azul de bormotimol	+7.1	Amarillo
Rojo neutro	+6.8	Rojo
Purpura de bromocresol	+6.1	Amarillo
Verde de bromocresol	+4.7	Amarillo
Azul de bromofenol	+3.8	Amarillo
Naranja de metilo	+3.5	Rojo
Amarillo de dimetilo	+3.3	Rojo
Azul de timol	+1.6	Rojo

Crystal violeta	+0.8	Amarillo
Dicinamalacetona	-3.0	rojo

### 1.2.5. PROCESO DE PRODUCCIÓN DE FAMES

La reacción de producción de biodiesel se llevó a cabo mediante un montaje a escala laboratorio, donde se utilizó un condensador, una plancha, un agitador un balón redondo de dos bocas y un termómetro. Luego se emplearon las mezclas de aceite junto con el metanol y los catalizadores preparados anteriormente en la cual se usaron la condiciones de reacción 60°C durante 3 hora con una velocidad de agitación de 600 rpm con la relación molar fija metanol: aceite varió entre: 9:1, mientras que la cantidad de catalizador fue de 10% m/m (respecto al aceite). Para llevar a cabo la reacción, se adicionaron al reactor 80mL de aceite previamente calentado a 60°C, y posteriormente una mezcla de metanol con catalizador en sus respectivas cantidades. En la figura 4 se puede ver el sistema de reacción utilizado.



**Figura 4.** Montaje de Reacción para producción de biodiesel

Una vez culminado el tiempo de reacción, se procede a realizar la separación de los productos (metanol, glicerina, catalizador y FAMES); la cual consistió en centrifugar, rotaevaporar y decantar. La condiciones de rotaevaporación fueron a 40°C y 250 mmHg durante 30 minutos (Tokyo Rikakikai modelo OSB-2100), la centrifugación empleada para separar el catalizador se llevó a condiciones de 6000 rpm durante 10 minutos (Hettich modelo 1206-01), luego la decantación se realizó por medio de embudos durante 72 horas para así realizar una última centrifugación de 5 minutos a 6000 rpm, para terminar de separar el biodiesel y obtener un producto más limpio; como se ve en la figura 5.



**Figura 5.** Esquema de Separación después de la reacción de producción de biodiesel

### 1.2.6. CUANTIFICACIÓN DE FAMES

Para la cuantificación de FAMES realizó por cromatografía de gases con un cromatógrafo SHIMADZU G-C 2014, equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna SGEBP-20 de 60 m de largo, 25 mm de diámetro interno, 25  $\mu\text{m}$  de espesor de película y con fase estacionaria de poli etilenglicol que se ve en la figura 6. Como gas de arrastre se empleó helio a un flujo de 16,7 ml/min y una presión de 36,1 psi. El inyector (AOC-20i) trabajó a una temperatura de 200°C, usando un volumen de inyección de 2,0  $\mu\text{L}$  y un modo de inyección Split. La temperatura del horno inició en 130 °C y se mantuvo por 0,5 minutos, luego incrementó a 180 °C (15 °C/min) y finalmente a 255 °C (9 °C/min), manteniéndose en esta temperatura durante 4 minutos. Asimismo, se emplearon heptadecanoato de metilo y hexano como patrón interno y solvente, respectivamente.



**Figura 6.** Cromatógrafo SHIMADZU G-C 2014

El biodiesel obtenido después de la reacción se secó con sulfato de sodio anhidro en proporción másica 10:1, se centrifugó a 6000 rpm durante 5 minutos, a continuación se filtró en membranas PTFE Thermo Scientific Nalgene de 13 mm de diámetro y 0,2  $\mu\text{m}$  de abertura, y se procedió a pesar aproximadamente 10 mg de biodiesel, Luego fueron aforados en balones de 10 ml con hexano. Así mismo, se realizó la misma solución con heptadecanoato de metilo y hexano. Finalmente se llevó a un vial de 1,5 ml donde se tomaron alícuotas de 500  $\mu\text{L}$  de la solución de biodiesel, 200  $\mu\text{L}$  de la solución de heptadecanoato y 800  $\mu\text{L}$  de solvente, los cuales fueron agitados vigorosamente y llevados al cromatógrafo.

Para la cuantificación, se lograron identificar hasta 5 de los picos de ésteres metílicos presentes en mayor proporción en las mezclas de RBD-ACU (palmitato, palmitoleico, estearato, oleato y linoleato de metilo) empleando soluciones realizadas con patrones comerciales. De acuerdo al tiempo de retención de cada éster, se identificó cada pico y el área del mismo, mediante la ecuación (1) se calculó el contenido de metil ésteres presente en el vial, expresado como un porcentaje en masa de acuerdo a la norma española UNE-EN14103 (AENOR, 2011).

$$C = \frac{\sum A - A_{EI}}{A_{EI}} * \frac{W_{EI}}{W} * 100 \quad (\text{Ecuación 1})$$

En donde:

C= Contenido de metil éster expresado como un porcentaje de masa (masa de FAMES/masa de productos de reacción).

$\sum A$ = Área total de los 5 picos identificados.

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

$W_{EI}$  = Peso en miligramos del heptadecanoato de metilo utilizado como patrón interno en la solución de 1.5mL.

$W$  = Peso en miligramos de la muestra de biodiésel en la solución de 1.5mL.

Cabe aclarar que el heptadecanoato de metilo es un patrón establecido por la norma, utilizado para una calibración interna; es decir, un patrón interno de pureza conocida, distinto a los analitos de la muestra pero de naturaleza similar a los mismos, y que puede resolverse completamente de los demás picos sin producir ningún efecto interferente (AENOR, 2011).

Luego de calcular esta concentración y, conociendo el volumen de biodiésel obtenido al finalizar la reacción, se calcula el rendimiento de la misma de la siguiente forma:

$$\% \text{ Rendimiento FAMES} = \frac{C * \text{Masa de de productos de reacción}}{\text{Masa de aceite al inicio de la reacción}} * 100 \quad (\text{Ecuación 2})$$

En donde el rendimiento está expresado como masa de FAMES/Masa de aceite inicial.

Para calcular la conversión de ácidos grasos libres (AGL) en la reacción, directamente gobernada por la reacción de esterificación, se utiliza la siguiente ecuación (Wan Omar & Amin, 2011):

$$\text{Conversión de AGL (\%)} = \left(1 - \frac{VA_f}{VA_i}\right) * 100 \quad (\text{Ecuación 3})$$

En donde  $VA_i$  es el valor ácido de las mezclas de aceite en mg KOH/g reportado en la tabla 3 y  $VA_f$  es el valor ácido de las muestras al finalizar la reacción.

### 1.2.7. REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Se usó la mezcla 3 para evaluar la estabilidad de los catalizadores, realizando con cada uno tres ciclos de re-usos y entre cada ciclo lavando y calcinado (R-CaO-SiO<sub>2</sub>) y (R-CaO-S-SiO<sub>2</sub>). Para el lavado se utilizó un montaje soxhlet en el cual el catalizador se limpió continuamente con acetona y tolueno, se secó en la estufa a 120 °C durante 3 horas y se calcinó (Boro, Thakur, & Deka, 2011).

## 2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 2.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS RBD-AUC

Con el objetivo de caracterizar las mezclas RBD-ACU, en la tabla 4 se observan los resultados de las mediciones de las propiedades tales como: el índice de saponificación, humedad, densidad, viscosidad cinemática, valor ácido y porcentaje de ácidos grasos libres.

**Tabla 4.** Resultados del análisis físico-químico de mezclas RBD-ACU

Propiedad/ Tipo de mezcla	M1	M2	M3	M4	M5
Índice de saponificación (mg KOH/g)	201.023±9.522 *1.129%	192.322±10.28 5 *1.175%	194.797±9.206 *1.066%	196.727±3.698 *0.432%	196.196±4.014 *0.468%
% Humedad (w/w)	0.067 ±0.010 *15%	0.141±0.017 *12%	0.170±0.003 *2%	0.180±0.012 *7%	0.200±0.012 *6%



<b>Densidad (g/mL)</b>	0.8843±0.008 *0.835%	0.8841±0.004 *0.421%	0.8896±0.010 *1.116%	0.8813±0.007 *0.730%	0.8820±0.003 *0.282%
<b>Viscosidad cinemática (mm<sup>2</sup>/s)</b>	14.902±0.193 1.30%	17.069±0.137 *0.8%	17.122±0.123 *0.70%	17.717±0.150 0.85%	16.568±0.294 *1.78%
<b>Valor ácido (mg KOH/g)</b>	0.3073±0.004 *1.76%	1.2498±0.061 *4.89%	2.4582±0.082 *3.34%	3.8736±0.048 *1.25%	4.9345±0.056 *1.13%
<b>% Ácidos grasos libres (m/m)</b>	0.272±0.0048 *1.76%	0.722±0.0512 *7.11%	1.440±0.012 *0.9%	2.017±0.048 *2.40%	2.753±0.056 *2.03%

Densidad y viscosidad a 60°C temperatura de la reacción.

\*Coeficiente de variación para cada propiedad y mezcla.

El índice de saponificación para el aceite de palma se reporta entre 190 y 209 mg KOH/g (Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación ICONTEC, 2011b; Rincón M & Martínez C, 2009). Para el ACU, en la literatura se tienen valores entre 190 y 206 mg KOH/g (Predojević, 2008). Estos valores son similares a los encontrados en las mezclas preparadas en este trabajo; es importante resaltar que con esta propiedad se calculó el peso molecular promedio.

Para el caso de la mezcla M1, el porcentaje de humedad es acorde con lo reportado por la empresa fabricante (Intergrasas Ltda., 2015) y por la NTC 262 (Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación ICONTEC, 2011b), en donde, el valor máximo permitido es de 0.07% y 0.1%, respectivamente; lo que indica que la humedad calculada es cercana a la establecida por estos reportes. Para el valor ácido, la empresa fabricante expresa un máximo de 0.07mg KOH/g y la norma ICONTEC presenta un dato de 0.1mg KOH/g estos, siendo los valores de la tabla 3, óptimos para este aceite.

Para la densidad se encontraron valores en la literatura medidos a 60 °C entre 0.881-0.885 g/mL (FAO & OMS, 1999) y entre 0.891- 0.899 g/mL (Rincón M & Martínez C, 2009), los cuales concuerdan con la literatura. Para el caso del ACU se reportan valores medidos a 20 °C los cuales están entre 0.920 y 0.929 g/mL (Herrera & Vélez, 2008; Predojević, 2008), similares a los encontrados.

Para la viscosidad en el aceite de palma, se encontró en la literatura valores medidos a 40°C entre 39.6 y 39.4 mm<sup>2</sup>/s como lo muestran Leung et al., y Shahbazi et al., respectivamente (Leung et al., 2010; Shahbazi et al., 2012); para ACU los valores reportados están entre 32.20 y 48.47 mm<sup>2</sup>/s; los cuales son mayores a los calculados en este trabajo debido a que se midieron a una temperatura menor a la que se indica en este trabajo. El aumento de la viscosidad en el ACU se debe a la reacción de polimerización que se da durante la fritura (Mora Lizcano, 2007).

Para el caso de las mezclas con ACU se encontraron algunos datos de literatura, por ejemplo porcentajes de humedad de 0.1046 (Ordoñez et al., 2013) y 1.257 (Herrera & Vélez, 2008) y valores ácidos entre 1.86 y 3.31 mg KOH/g (Predojević, 2008), sin embargo, estos datos son diferentes respecto a los valores medidos para estas muestras puesto que estas propiedades dependen de las características del ACU utilizado en estos trabajos, por ende estas propiedades varían de acuerdo al uso que se le da a cada aceite.

Las propiedades de acidez y de humedad en los aceites son determinantes para la reacción de transesterificación. Por ejemplo, la cantidad de AGL (ácidos grasos libres) debe ser menor al 1% para mantener la actividad de los catalizadores básicos; si se tiene valores superiores disminuye la conversión debido a la producción de reacciones indeseables, lo mismo sucede con el porcentaje de humedad (Herrera & Vélez, 2008; Meher et al., 2006). Es importante resaltar que los ACU suelen tener porcentajes de AGL altos y la catálisis alcalina no trabajará muy bien, por lo tanto se requerirá de la catálisis ácida para esterificar dichos AGL a biodiésel y mejorar el rendimiento global

del proceso que será la suma de la transesterificación de los triglicéridos más la esterificación de AGL (da Conceição et al., 2016).

Al observar los resultados y compararlos con la literatura se ve una similitud importante entre ellos; además al aumentar la cantidad de ACU en las mezclas, la calidad de la materia prima disminuye debido al aumento tanto de la humedad como del valor ácido; es importante resaltar que cuanto más ACU se adicione a la mezcla, esta disminuye su valor monetario, lo cual es importante para la economía del proceso.

## 2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

### 2.2.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ANÁLISIS POR ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX)

En la figura 7 y 8 se muestra la microscopía electrónica de barrido para los catalizadores CaO y SiO<sub>2</sub> (blancos), se observa que para cada uno de estos catalizadores la morfología es diferente. En la figura 7a y 7b se ven estructuras esféricas, aglomeradas y bien distribuidas debido a la presencia de óxido de calcio, mientras que en la figura 8a y 8b se presentan estructuras irregulares y menos aglomeradas debido a la presencia de óxidos de silicio.

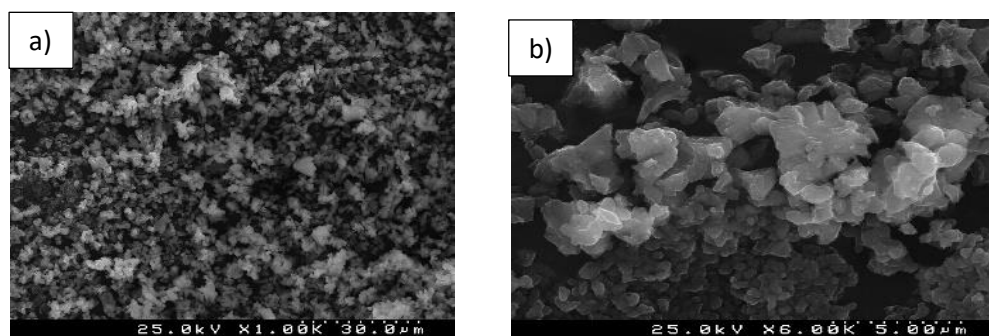


Figura 7. SEM del catalizador CaO a) 1000x b) 6000x

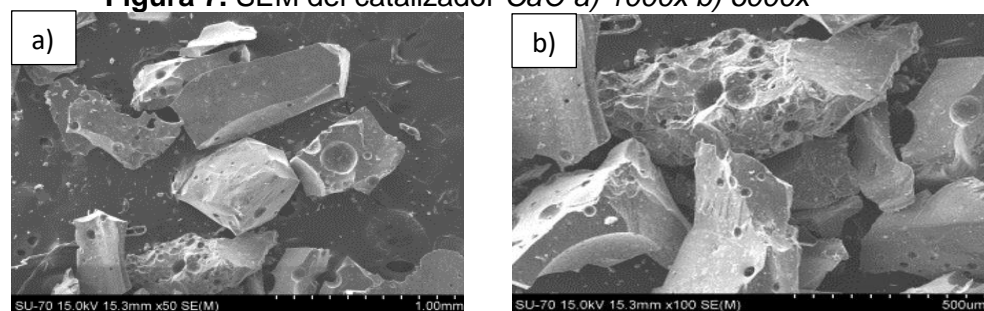
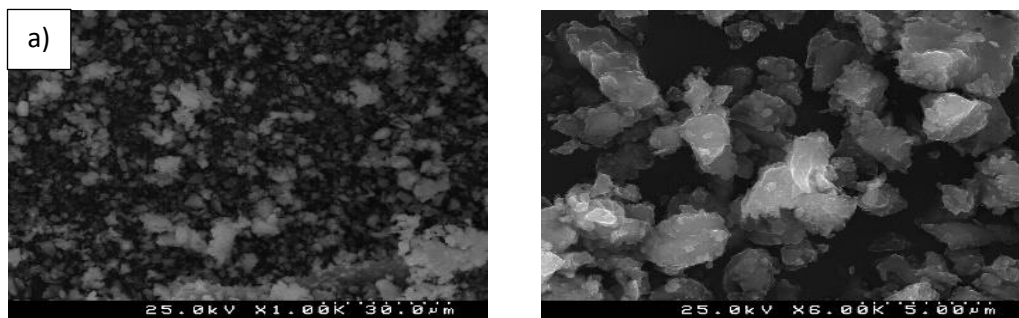


Figura 8. SEM del catalizador SiO<sub>2</sub> a) 50x b) 1000x

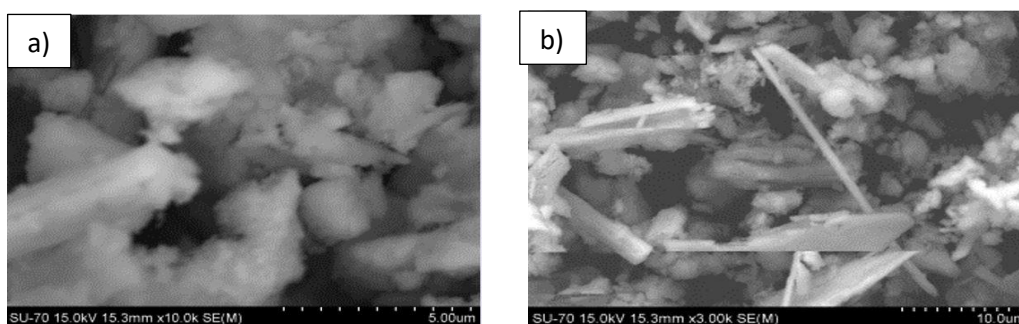
En la figura 9 se observa el catalizador CaO-SiO<sub>2</sub>, al compararlo con el catalizador de CaO (blanco), se observa que existen varias similitudes en cuanto a su estructura ya que ambas presentan aglomeraciones esféricas (morfologías similares) pero con un distanciamiento mayor entre sus partículas para el catalizador CaO-SiO<sub>2</sub>. Sin embargo, se observa que a pesar que este catalizador contiene silicio no presenta formas irregulares, posiblemente debido a la formación del silicato de calcio (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) como lo menciona Rehab M. Ali1 y luego confirmado del DRX (hexagonal).

b)



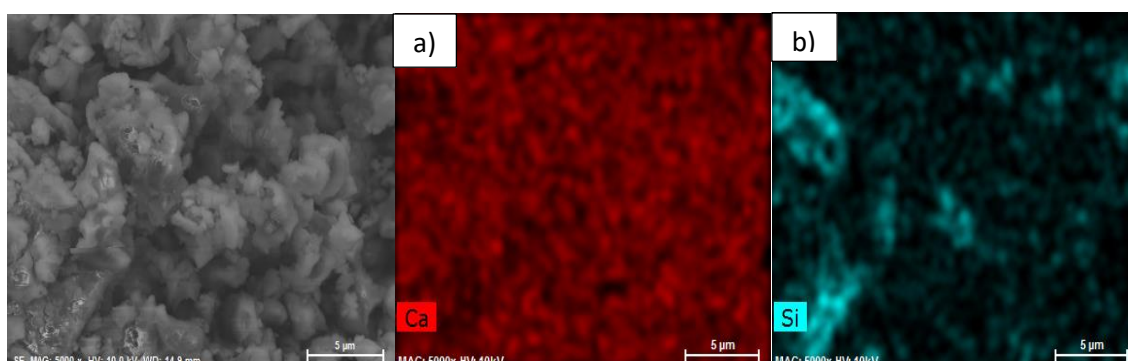
**Figura 9.** SEM del catalizador CaO-SiO<sub>2</sub> a) 1000x b) 6000x

La figura 10 presenta la estructura del catalizador sulfonado (CaO-S-SiO<sub>2</sub>), el cual al ser comparado con el catalizador sin sulfonar (CaO-SiO<sub>2</sub>), se evidencia que el catalizador sulfonado presenta una morfología diferente con cristales de forma ortorrómbica atribuidos a los sulfuros, como lo menciona Istadi et al. Y luego confirmado de DRX.



**Figura 10.** SEM del catalizador CaO-S-SiO<sub>2</sub> a) 1000x b) 3000x

En la figura 11 se logra identificar la presencia de óxido de calcio y óxido de silicio en el catalizador CaO-SiO<sub>2</sub>, esto mediante la caracterización de la microscopía electrónica de barrido (SEM) y de energía dispersa de rayos x (EDX); se observa en la figura 11a la presencia de óxidos de calcio de color rojo en mayor proporción y la presencia de óxidos de silicio de color aguamarina en la figura 11b en menor proporción, la formación de estos óxidos es debida al proceso de calcinación de los carbonatos de CaO y SiO<sub>2</sub>. Estos óxidos son fases activas para la reacción de transesterificación de los aceites (Correia et al., 2015).

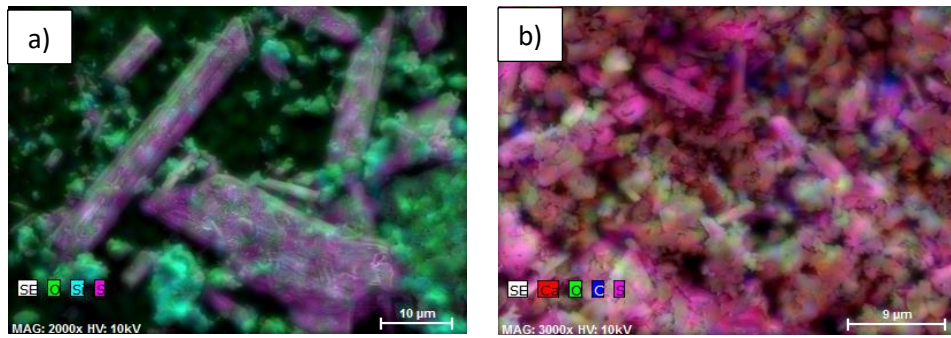


**Figura 11.** SEM del catalizador CaO-SiO<sub>2</sub> a) EDX presencia de óxido de calcio 5000x b) EDX presencia de óxido de silicio a 5000x

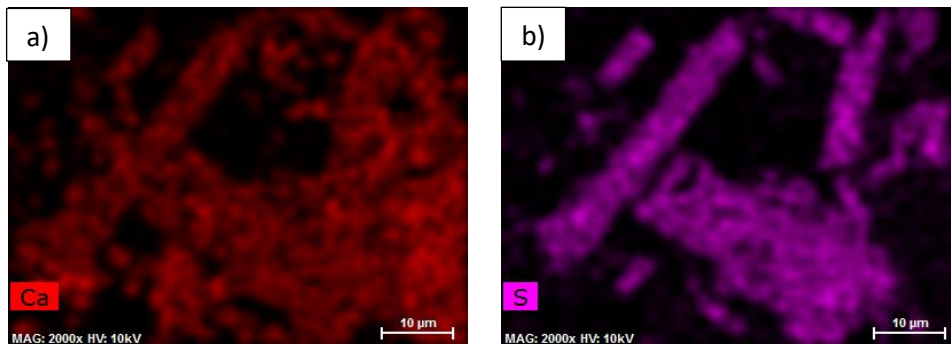
Analizando el catalizador sulfonado CaO-S-SiO<sub>2</sub> de la figura 12, observa que su morfología cambia al compararla con la del catalizador CaO-SiO<sub>2</sub>, esto puede ser debido a la impregnación de ácido sulfúrico que al calcinarse forma sulfato de calcio.

En la figura 12a se ven compuestos sulfato de calcio (cristales alargados ortorrómbicos) de color púrpura y silicatos de calcio (cristales esféricos hexagonales) de color agua marina, mientras que en la figura 12b se identifican compuestos como hidróxido de calcio de color rojo, óxidos de diferentes compuesto de color verde, carbonato de calcio de color azul y compuestos sulfurados de color púrpura.

En las figuras 13a y 13b se observa que los cristales alargados son sulfatos de calcio y los esféricos son carbonato o hidróxidos de calcio; lo que se confirma también con DRX.

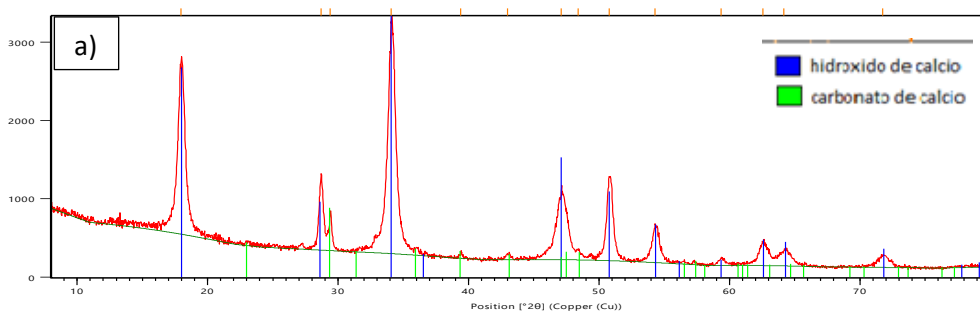


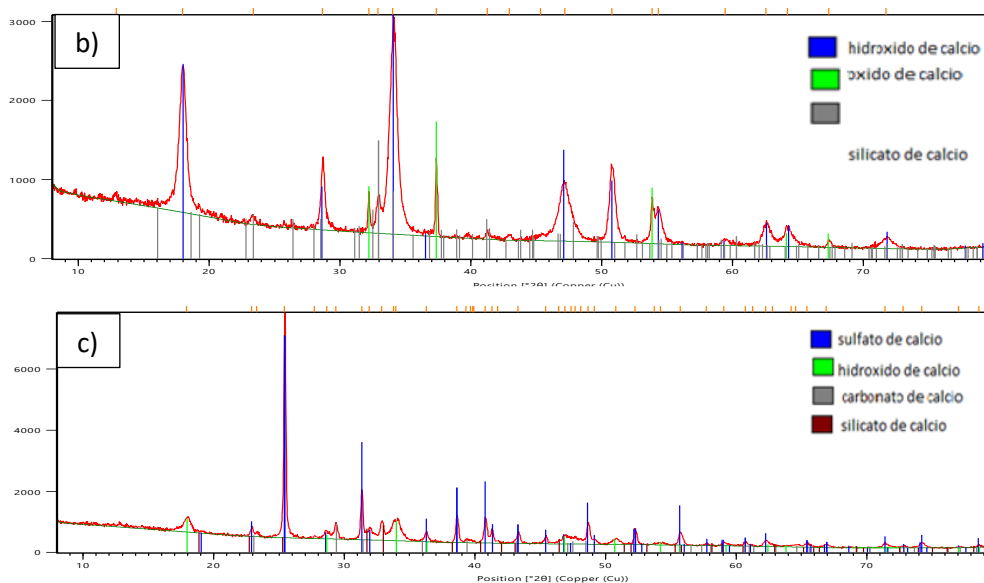
**Figura 12.** EDX del catalizador  $\text{CaO-S-SiO}_2$  a) 2000x b) 3000x



**Figura 13.** SEM-EDX del catalizador  $\text{CaO-S-SiO}_2$  presencia de sulfato de calcio

### 2.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)





**Figura 14.** Difracción de Rayos X a) CaO b) CaO-SiO<sub>2</sub> c) CaO-S-SiO<sub>2</sub>

En la figura 14 se muestra el estudio DRX donde se obtienen los cambios composicionales y de estructura química para cada catalizador, para la figura 14a se reporta una estructura romboédrica con presencia en picos pertenecientes al carbonato de calcio (  $\text{Ca}(\text{CO}_3)$  ) los cuales son ( $\theta=23^\circ, 29.4^\circ, 31.5^\circ, 36.6^\circ, 39^\circ, 43^\circ, 47, 47.5, 48.5, 56.5^\circ, 57.5^\circ, 58.8^\circ, 60.9, 61^\circ, 61.5^\circ, 63, 65, ^\circ66^\circ, 69^\circ, 71^\circ, 77^\circ$ ) con un porcentaje de 14%, Por otro lado, se observa que el hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) tiene un porcentaje mayoritario de 86%, este se cristaliza de forma hexagonal y se reporta con picos en:  $2\theta = 19^\circ, 28.5^\circ, 34^\circ, 36.5^\circ, 51^\circ, 47^\circ, 54^\circ, 56^\circ, 59^\circ, 62^\circ, 72^\circ, 78^\circ$  y  $79^\circ$  por lo que al comparar con la literatura se obtienen resultados similares a los reportados por Ziku Wei. Cabe resaltar que la gran presencia de hidróxido de calcio se atribuye a un cambio de la estructura de catalizador que podría resultar de la reacción entre  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CaO}$ , debido a que contienen una pequeña cantidad de agua el catalizador (Ziku Wei, 2009).

En la figura 14b se evidencia que algunos picos de hidróxido de calcio desaparecen, sin embargo, sigue siendo uno de los compuestos mayoritarios con un 43% en masa con picos reportados en  $2\theta = 18^\circ, 28^\circ, 36^\circ, 47^\circ, 56^\circ, 63^\circ, 74^\circ$  y  $79^\circ$ . Los óxidos de calcio forman cristales cúbicos con un 17% de los compuestos mayoritarios con picos en  $2\theta=32^\circ, 37^\circ, 54^\circ, 64^\circ, 67^\circ$  y  $79^\circ$  y finalmente, el silicato de calcio ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) contiene un porcentaje del 40% con estructura ortorrómbica presenta de picos en:  $2\theta=16, 18, 17, 23, 23.5, 26, 27, 31.5, 33, 34, 36, 38, 40, 41, 43, 44, 45, 47, 48, 40, 5f$ .

En la figura 14c se observa el hidróxido de calcio con formación de cristales de estructura hexagonal en 5% y presentan nuevos picos en  $2\theta = 18, 28.8, 34, 36.2, 46.7, 50.7, 54.3, 55.6, 59.2, 62.4, 63.8, 71.5, 77$  y  $78.5$  de igual forma para el silicato de calcio con estructura hexagonal y con un 5% en su composición presenta picos en  $2\theta= 18.9, 22.8, 25.3, 32.2, 33, 38.3, 40.5, 42, 43.1, 46.5, 51.2, 51.9, 53.1, 55.1, 55.6, 58.1, 58.9, 60.5$  entre otros y de la misma manera para el sulfato de calcio  $\text{Ca}(\text{SO}_4)$  con estructura ortorrómbica contiene el 86,1% de composición y lo picos se presentan con los datos reportados en  $2\theta=19, 22.9, 25.5, 31, 31, 36.5, 38.6, 40.8, 41.3, 43, 45, 47.3, 48.8, 49.1$ . Además se evidencia que al hacer la sulfonación al catalizador disminuye el porcentaje en masa tanto del hidróxido de calcio como del silicato de calcio reportados con porcentajes de 5% siendo así el porcentaje mayoritario para el sulfato de calcio



con un valor de 86%, también que por medio análisis EDX se reafirma la presencia de sulfato de calcio como componente mayoritario.

### 2.2.3. ESPECTROMETRÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

La figura 15 presenta los resultados obtenidos del espectro FTIR para los catalizadores  $\text{CaO-SiO}_2$  y  $\text{CaO-S-SiO}_2$ . Donde para el catalizador sulfonado  $\text{CaO-S-SiO}_2$  se observa el espectro de color fucsia, este evidencia un pico característico de un estiramiento asimétrico el cual se da por la presencia de grupos funcionales derivados de sulfuros a una longitud de onda entre 1000 y 1200  $\text{cm}^{-1}$ , como lo reportan Enrique Pando Ramos y María Carmen Martín Madero.

Por otra parte para el catalizador  $\text{CaO-SiO}_2$  se observa el espectro de color verde, en una longitud de onda de 3600-3500  $\text{cm}^{-1}$  se tiene un pico el cual pertenece a la frecuencia que absorbe el grupo funcional OH, así como también se logra identificar un pico característico de un estiramiento asimétrico del grupo CaO en una longitud de onda de 500 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , y para el grupo funcional  $\text{CO}_3^{2-}$  en una longitud de onda entre 1600-1400, típico de la materia prima utilizada (Boro et al., 2011; Sharma, Singh, & Korstad, 2010; Suryaputra, Winata, Indraswati, & Ismadji, 2013).

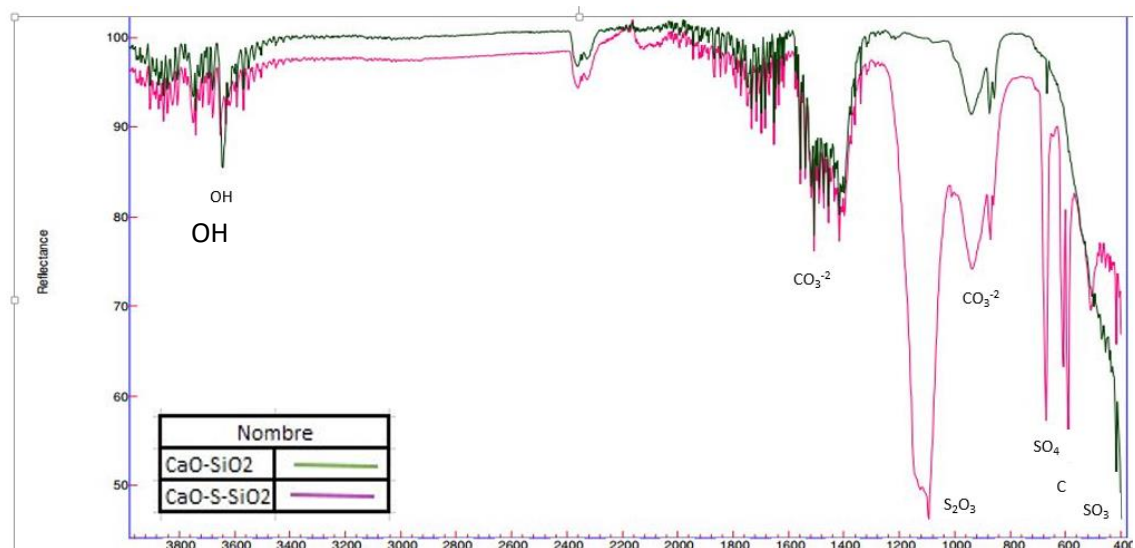


Figura 15. FTIR de  $\text{CaO-SiO}_2$  y  $\text{CaO-S-SiO}_2$

### ANÁLISIS DE SUPERFICIE (BET)

Tabla 5. Área superficial, volumen de poro y diámetro de poro para cada catalizador.

Catalizador	Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volumen de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diámetro de poro (Å)
CaO	10.4125	0.024576	73.627
SiO <sub>2</sub>	5.4745	0.003721	47.247
CaO-SiO <sub>2</sub>	6.6112	0.012854	56.874
CaO-S-SiO <sub>2</sub>	12.6773	0.043308	109.925

En la tabla 5 se evidencia que el catalizador sulfonado ( $\text{CaO-S-SiO}_2$ ) obtuvo mayor área superficial, diámetro de poro y volumen de poro debido a la adición de ácido sulfúrico y a la calcinación, lo cual produce cambios en la superficie del catalizador ya

que las partículas no se compactan y forman morfologías diferentes (da Conceição et al., 2016; Patel et al., 2013). El catalizador oxido de calcio (blanco) fue el segundo en obtener valores altos ya que este forma un material mesoporoso el cual se genera por la descomposición de los carbonatos a óxidos y los carbonatos a dióxido de carbono (Jaiyen et al., 2015; Sasaki, et al. 2013; Yoosuk et al., 2011). Para el catalizador CaO-SiO<sub>2</sub> se evidencia que al agregar el silicio al oxido de calcio hay una disminución de área superficial, diámetro de poro y volumen de poro. Finalmente se observa que el óxido de silicio es el catalizador que reporta valores bajos con respecto a los demás catalizadores.

Es importante saber que la molécula de un triglicérido tiene un diámetro de 58 Å, por lo que se infiere que todos los catalizadores pueden dar paso a la molécula en los procesos de absorción y reacción, sin embargo podría presentarse dificultad en el catalizador SiO<sub>2</sub> ya que este tiene un diámetro de poro de 47,247 Å (Jacobson et al., 2008).

#### 2.2.4. INDICADORES DE HAMMETT

En la tabla 6 y 7 se presentan los datos obtenidos de la caracterización de manera cualitativa a los dos catalizadores mediante el método de los indicadores de hammett básico y ácido respectivamente, Se determinó la fuerza básica para cada catalizador, el resultado dependió del cambio de viraje de cada indicador como se muestra en la tabla 6, se observa que para el catalizador (CaO-SiO<sub>2</sub>) se presenta una fuerza básica media de  $+7,2 < pK_B < +9,3$  el cual viro hasta el indicador azul de bromotimol, además para el catalizador (CaO-S-SiO<sub>2</sub>) se percibe un cambio ligero hasta la fenoltaleína  $+9.3 < pK_B < +12.2$  por lo que aparentemente de manera cualitativa tiene más fuerza básica el catalizador sulfonado.

Por otra parte se determinó la fuerza ácida para cada catalizador, el resultado dependió del cambio de viraje de cada indicador como se muestra en la tabla 7, observa que para el catalizador (CaO-SiO<sub>2</sub>) se presenta una fuerza ácida media de  $+4,7 < pK_a < +3,8$  el cual viro hasta el indicador verde de bromocresol, además para el catalizador (CaO-S-SiO<sub>2</sub>) se presenta una fuerza acida media de  $+7.1 < pK_a < +6,8$  donde se percibe un cambio ligero hasta azul de bromotimol por lo que aparentemente de manera cualitativa tiene menor fuerza ácida el catalizador sulfonado que el catalizador CaO-SiO<sub>2</sub>. Lo anterior coincide con lo encontrado en la prueba de Hammett básico.

**Tabla 6.** Indicadores cualitativos Hammett básico con los 4 catalizadores

Indicador	1	2	3	4	5	6
	Azul de timol	Rojo neutro	Azul de bromotimol	Fenoltaleína	Índigo carmí	4Cloro-2nitroanilina
coloración	Rojo a amarillo	Rojo a Ocre/naranja	Amarillo a azul	inoloro a fucsia	Azul a verde	Amarillo a Rojo
pK <sub>B</sub>	+2.0	+6.8	+7.2	+9.3	+12.2	+15.0
CaO-SiO <sub>2</sub>	✓	✓	✓	x	x	x
CaO-S-SiO <sub>2</sub>	✓	✓	✓	✓	x	x
CaO	✓	✓	✓	✓	x	x
SiO <sub>2</sub>	✓	✓	x	x	x	x

**Tabla 7.** Indicadores cualitativos Hammett ácido con los 4 catalizadores

Indicador	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Azul de bromotimol	Rojo Neutro	Purpura de bromocresol	Verde de bromocresol	Azul de bromofenol	Naranja de metilo	Amarillo de metilo	Dicina malace ton	Crystal Violeta	Dicinam alacetona
pK <sub>a</sub>	+7.1	+6.8	+6.1	+4.7	+3.8	+3.5	+3.3	+1.6	+0.8	-3.0
coloración	Amarillo	Rojo	Amarillo	Amarillo	Amarillo	Rojo	Rojo	Rojo	Amarillo	Rojo
CaO-SiO <sub>2</sub>	✓	✓	✓	✓	x	x	x	x	x	x
CaO-S-SiO <sub>2</sub>	✓	x	x	x	x	x	x	x	x	x
CaO	✓	x	x	x	x	x	x	x	x	x
SiO <sub>2</sub>	✓	✓	x	x	x	x	x	x	x	x

**Tabla 8.** Cantidad de sitios básicos de los catalizadores.

Catalizador	CaO	SiO <sub>2</sub>	CaO-SiO <sub>2</sub>	CaO-S-SiO <sub>2</sub>
Cantidad sitios básicos (mmol OH <sup>-</sup> / g catalizador)	0.4510 *0.0226	0.4145 *0.0021	0,949*0.0566	1.0665*0.0113

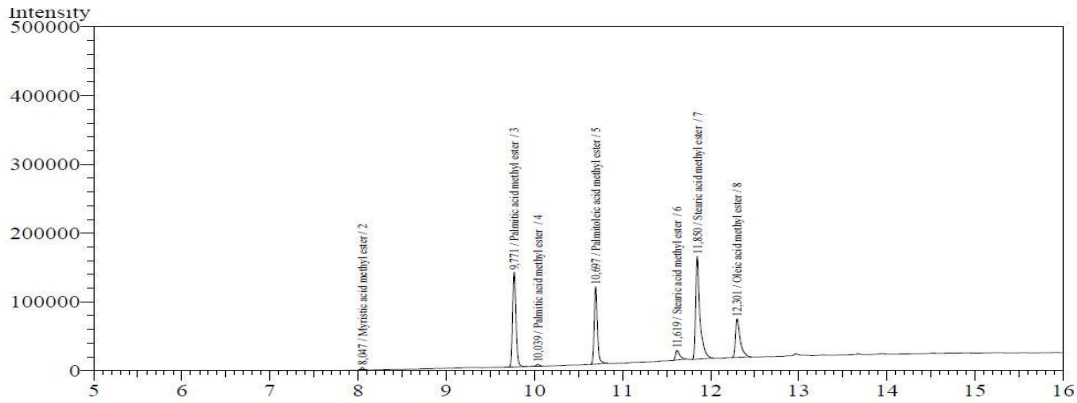
\*Desviación estándar para cada catalizador.

En la tabla 8 se reportan los resultados promedio por triplicado para la prueba cuantitativa de Hammett básico, donde se determinó que el catalizador con mayor cantidad de sitios básicos disponibles por gramo de catalizador fue CaO-S-SiO<sub>2</sub> (1.0665mmol OH<sup>-</sup>/g) mientras que para el catalizador sin sulfonar CaO-SiO<sub>2</sub> se obtuvo una cantidad de sitios básicos de (0.9049mmol OH<sup>-</sup>/ g). Por lo tanto el catalizador CaO-SiO<sub>2</sub> y CaO-S-SiO<sub>2</sub> tienen la misma cantidad de sitios básicos ya que estadísticamente no presentan diferencia significativa. Sin embargo, como se observa en la tabla 6 el catalizador CaO-S-SiO<sub>2</sub> tiene mayor fuerza básica que el catalizador CaO-SiO<sub>2</sub> luego esto es confirmado mediante la prueba de Hammett ácido ya que se observa que el catalizador con mayor fuerza ácida es el CaO-SiO<sub>2</sub> y con menor fuerza ácida el catalizador CaO-S-SiO<sub>2</sub>.

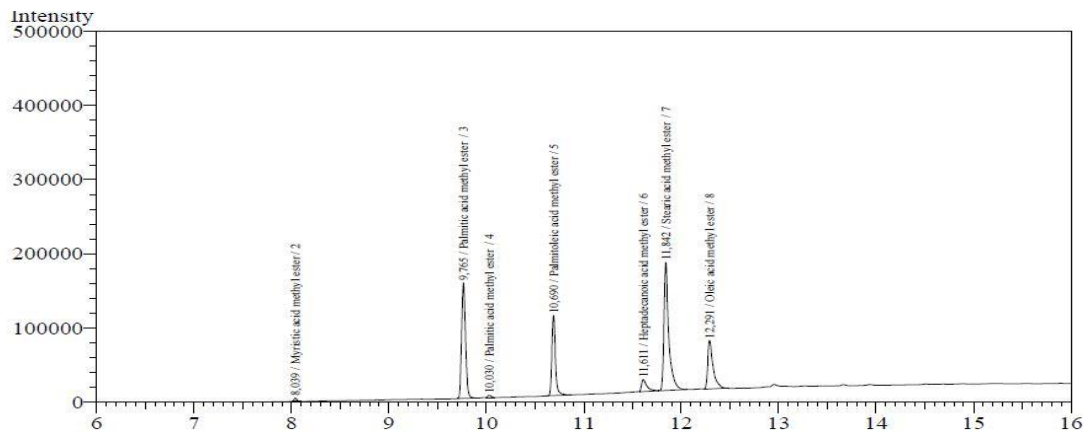
#### PROCESO DE PRODUCCIÓN DE FAMES

En la figura 16 y 17 se evidencian la presencia de los ésteres metílicos producidos por la reacción, usando la mezcla oleosa M3 y como catalizador CaO-SiO<sub>2</sub> y CaO-S-SiO<sub>2</sub> respectivamente. Los tiempos de retención del miristato de metilo, palmitato de metilo, estearato de metilo, oleato de metilo y linoleato de metilo, fueron de 9.771, 10.697, 11.619, 11.850 y 12.301 minutos, respectivamente. Se encontró que el linolenato de metilo se produce únicamente en las mezclas M3, M4 y M5; que son las mezclas en donde hay una cantidad significativa de aceite usado de cocina (ACU) (50%, 75% y 100% en masa, respectivamente); autores como Dogan y Maneerung et al. logran identificar el contenido de los ácidos palmítico, esteárico, oleico, linoleico y linoléico en los aceites usados de cocina (Dogan, 2016; Maneerung et al., 2016).





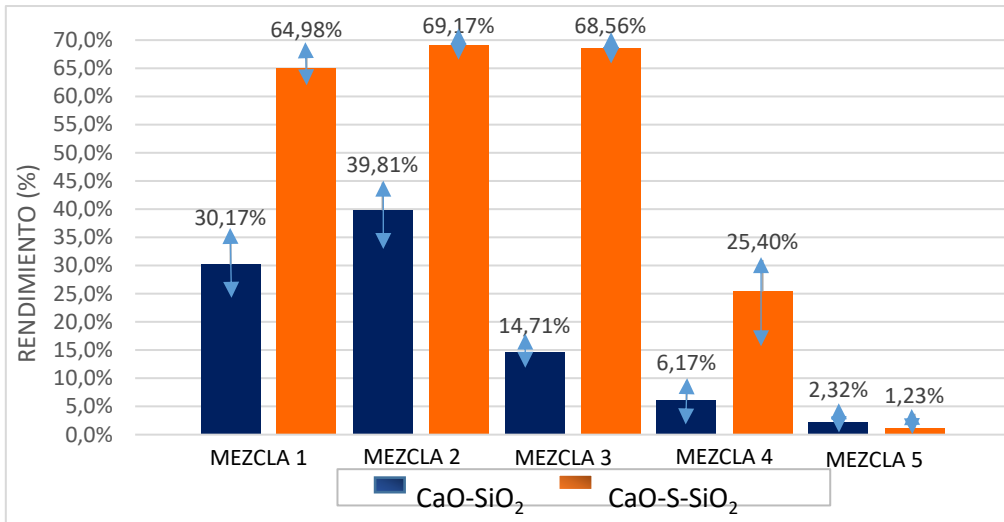
**Figura 16.** Ejemplo Cromatograma de FAMEs (M3, 10% catalizador CaO-SiO<sub>2</sub>, relación molar metanol:aceite 9:1).



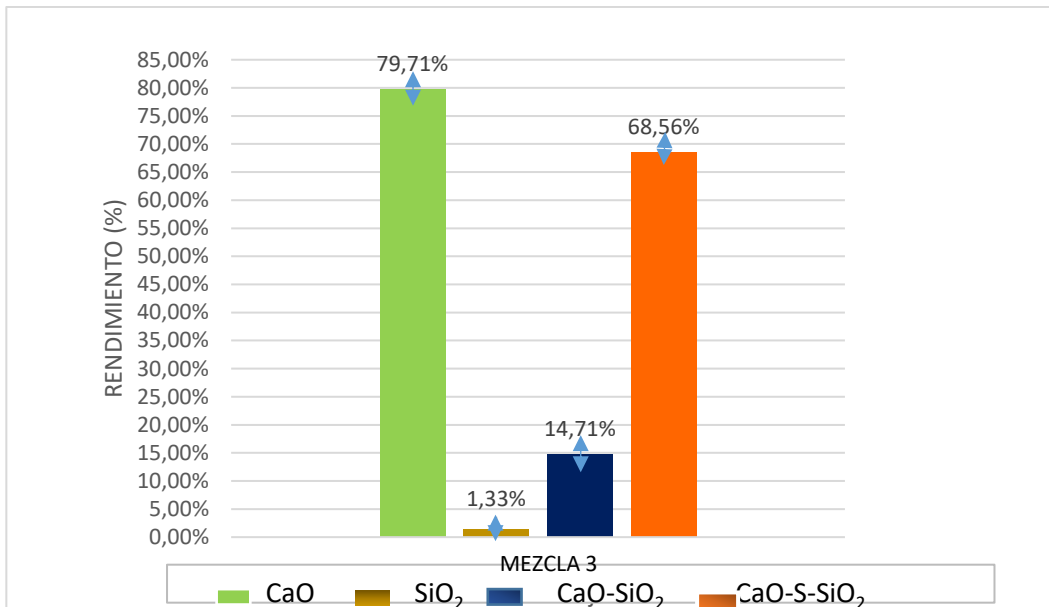
**Figura 17.** Ejemplo Cromatograma de FAMEs (M3, 10% catalizador CaO-S-SiO<sub>2</sub>, relación molar metanol:aceite 9:1).

En la figura 18 se presentan los rendimientos de las diferentes mezclas oleosas con los catalizadores evaluados (CaO-SiO<sub>2</sub> y CaO-S-SiO<sub>2</sub>), donde se aprecia que el catalizador CaO-S-SiO<sub>2</sub> tiene mayor actividad que el catalizador CaO-SiO<sub>2</sub>, posiblemente puede explicarse a la mayor fuerza básica del catalizador CaO-S-SiO<sub>2</sub> (+9.3 <math>pK\_{B\_{-}}</math> +12,2) comparada con la del catalizador CaO-SiO<sub>2</sub> (+7,2 <math>pK\_{B\_{-}}</math> +9,3); además el catalizador sulfonado contiene un porcentaje de sulfato de calcio del 86,1% lo cual hace que su superficie sea más básica con respecto al catalizador CaO-SiO<sub>2</sub>, lo cual está confirmado por FTIR, DRX y SEM. Por otra parte el catalizador sulfonado tiene un área superficial y tamaño de poro mayor de 12.6773 m<sup>2</sup>/g 109.925 Å que el catalizador CaO-SiO<sub>2</sub> que son de 6.6112 m<sup>2</sup>/g y 56.874 Å respectivamente; lo que hace que las moléculas de triglicérido que tienen diámetro de 58 Å, tenga dificultades de accesibilidad en la etapa de absorción para el último catalizador, lo cual se corrobora por BET.

Se observa también una tendencia que la actividad catalítica para los dos catalizadores va disminuyendo a medida que aumenta la humedad y el contenido de ácidos grasos libres en las mezclas, esto ocurre posiblemente debido a la acción neutralizadora de los AGL presentes sobre la superficie básica del catalizador (Borges & Díaz, 2012; Kouzu et al., 2008; Lam et al., 2010). Generalmente esto se presenta en aceites con un valor ácido mayor a 1 mg KOH/g (Kouzu et al., 2008; Lam et al., 2010). Es importante mencionar que estos ensayos de actividad se realizaron 45 días después de preparar los catalizadores, lo que pudo haber ocasionado una disminución de su actividad. Este resultado se comprobó al realizar los reusos de estos catalizadores como se verá posteriormente.



**Figura 18.** Rendimiento a FAMEs para diferentes mezclas y catalizadores.

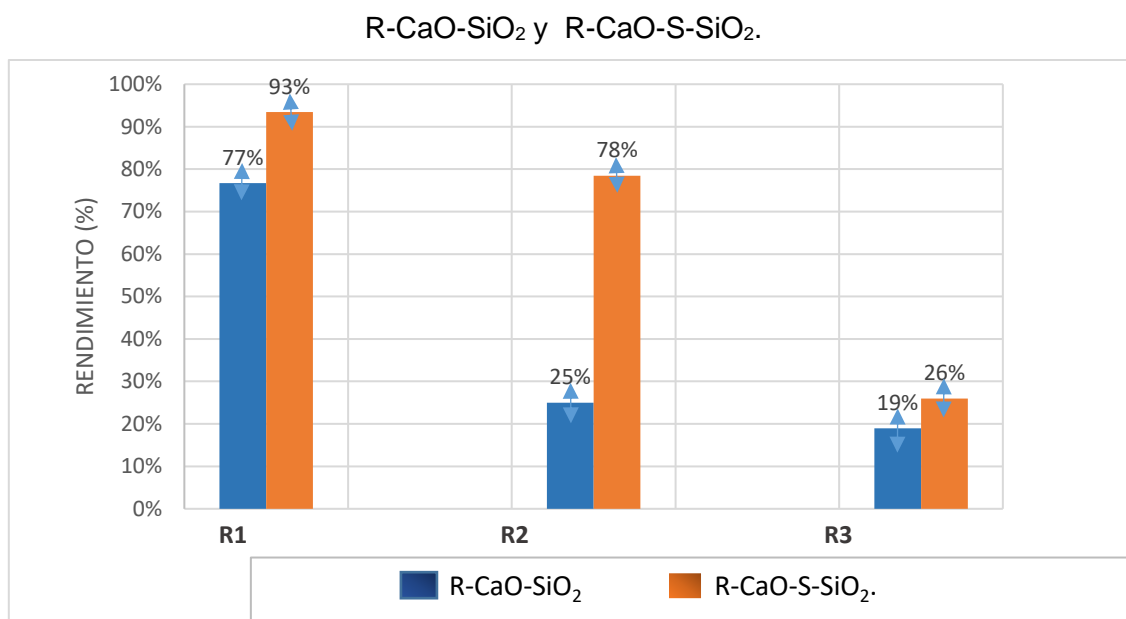


**Figura 19.** Rendimiento a FAMEs para la M3 con catalizadores CaO-SiO<sub>2</sub>; CaO-S-SiO<sub>2</sub>; CaO; SiO<sub>2</sub>.

En la figura 19 se observa para la mezcla 3 una comparación entre los catalizadores CaO-SiO<sub>2</sub> y CaO-S-SiO<sub>2</sub> con respecto a los blancos (CaO y SiO<sub>2</sub>), se evidencia que el catalizador con mayor actividad es el CaO posiblemente debido a tener dicho óxido como fase mayoritaria siendo este la fase activa y a tener diámetros de poro suficientemente grandes para la absorción de los triglicéridos (Nurul Saadia Lani, Norzita Ngadi, Noor Yahida Yahya, Roshanida Abd Rahman, 2016). Por otra parte se observa que al usar el catalizador SiO<sub>2</sub> (Blanco) se obtienen los más bajos rendimientos, lo que puede deberse a la baja acidez y basicidad encontrada en la superficie con los indicadores de Hammett (catalizador neutro); mientras que para el catalizador CaO (Blanco) su fuerza básica es bastante alta.

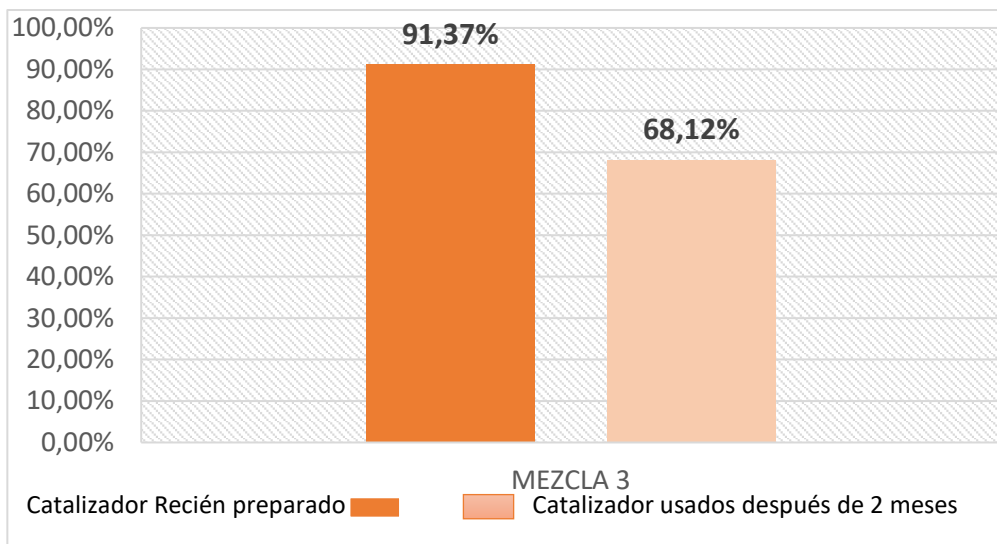
En la figura 20 se presentan los resultados obtenidos de rendimiento al momento de realizar los reusos para los catalizadores calcinados (R-CaO-SiO<sub>2</sub>) y (R-CaO-S-SiO<sub>2</sub>). Se observa un aumento de actividad como función del rendimiento a FAMEs al compararlos con los usados por primera vez mostrados en la figura 19 (usados luego

de 45 días de su preparación). Es importante mencionar que en los ensayos de reúsos se activó el catalizador nuevamente antes de probarse y para el caso de estos se utilizó inmediatamente en la reacción; esto indica que la actividad en la producción de FAMEs es alta y cercana al 93 % para el catalizador R-CaO-S-SiO<sub>2</sub> y del 77 % para el R-CaO-SiO<sub>2</sub>. Se observa también que a medida que se reúsa los catalizadores van perdiendo actividad, lo cual puede deberse a pérdida de fases activas por lixiviación hacia los producto de la reacción o cambio de fases activas en las re-calcinación.



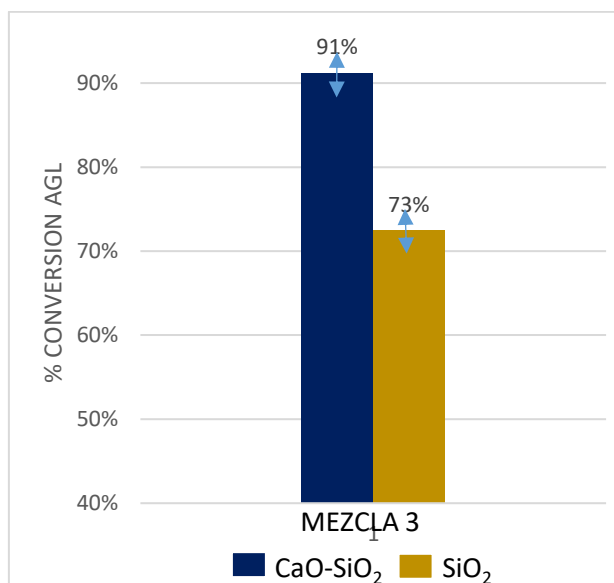
**Figura 20.** Rendimiento a FAMEs para la M3 con reuso de catalizadores R-CaO-SiO<sub>2</sub> y R-CaO-S-SiO<sub>2</sub>.

En la figura 22 se evidencia la pérdida de actividad del catalizador CaO-S-SiO<sub>2</sub> evaluado en la mezcla 3, donde para el catalizador recién preparado se evidencian rendimientos mayores al 90% y el catalizador que se usó después de cierto tiempo de preparación presenta rendimientos más bajos del 68% por lo que se observa que el catalizador se desactiva con el tiempo posiblemente debido a su forma de almacenamiento



**Figura 21.** Rendimiento a FAMEs para la M3 con catalizadores CaO-S-SiO<sub>2</sub> recién preparado y preparado con tiempo

En la figura 22 se puede observar los resultados obtenidos de conversión de ácidos grasos libres AGL para la mezcla 3, se evidencia que para el catalizador CaO-SiO<sub>2</sub> se obtiene conversiones superiores al 90 %, lo que es atribuido a la fuerza ácida medida ( $+3.8 < pK_A < +4.7$ ) por Hammett ácido, y es menor a la encontrada para el SiO<sub>2</sub> que fue de ( $+2 < pK_A < +6.8$ ). Es importante resaltar que para el primer catalizador se encontró también una fuerza básica en un rango de ( $+7,2 < pK_B < +9,3$ ), lo que indica que tiene un carácter bifuncional y puede fomentar las reacciones de transesterificación y esterificación simultaneas. Se debe recordar que la Mezcla 3 solo tiene 1.44 % de AGL que son la materia prima para la reacción de esterificación para la producción de FAMEs pero esta tiene más del 1% de AGL donde inicia la inhibición de la reacción de transesterificación, por esto solo alcanza rendimientos del cercanos al 70 % como se ve en la figura 18.



**Figura 22.** Conversión de ácidos grasos libres respecto a la M3 con catalizadores CaO-SiO<sub>2</sub>; SiO<sub>2</sub>.

Los resultados de los análisis de varianza presentados en la tabla 9, con un nivel de confianza del 95%, indican que el tipo de catalizador y tipo de mezcla, influyen significativamente en el rendimiento de la reacción, debido a que el valor -P es menor al 0.05 utilizando como variable respuesta el rendimiento a FAMES.

**Tabla 9. Análisis de varianza ANOVA**

<b>Fuente</b>	<b>Suma de Cuadrados</b>	<b>Gl</b>	<b>Cuadrado Medio</b>	<b>Razón-F</b>	<b>Valor-P</b>
EFECTOS PRINCIPALES					
A:Mezcla	5561,05	4	5561,05	147,88	0,0000
B:Catalizador	5561,05	1	3025,95	5910,67	0,0000
INTERACCIONES					
AB	2454,77	4	613,694	52,34	0,0000
RESIDUOS	234,482	20	11,7241		
TOTAL (CORREGIDO)	20354,1	29			

Debido a los resultados obtenidos en el ANOVA se decidió realizar una prueba de múltiples rangos utilizando el test HSD de Tukey, esto, con el fin de corroborar la diferencia entre los niveles de cada factor sobre el rendimiento de la reacción. En la tabla 10 se exponen los resultados de dicha prueba, en donde el asterisco (\*) indica una diferencia estadísticamente significativa, con un nivel de confianza del 95%.

En esta tabla se observa que entre los dos catalizadores existe una amplia diferencia; lo que se ve reflejado en los resultados presentados en la figura 19, en donde se obtuvieron rendimientos para la CaO-S-SiO<sub>2</sub> superiores al 70% y a para CaO-SiO<sub>2</sub> inferiores al 45%.

Entre los pares de mezclas se evidencia una diferencia significativa, excepto en las mezclas (M3-M2); (M3-M1) y (M2-M1), lo que indica que sin importar si hay 50% RBD, 75% RBD o 100% RBD en la mezcla, el rendimiento de la reacción no tendrá cambios significativos.

**Tabla 10. Prueba de múltiples rangos para el rendimiento de la reacción por el tipo de catalizador y el tipo de mezcla utilizada**

<b>Contraste</b>	<b>Sig.</b>	<b>Diferencia</b>	<b>+/- Límites</b>
CaO-SiO <sub>2</sub> - CaO-S-SiO <sub>2</sub>	*	27,23	17,1924
M5 – M4	*	-24,0133	21,6011
M5 – M3	*	-39,8567	21,6011
M5 – M2	*	-52,715	21,6011
M5 - M1	*	-45,8033	21,6011
M4 – M3	*	-25,8433	21,6011
M4 – M2	*	-38,7017	21,6011
M4- M1	*	-31,79	21,6011
M3 – M2		-12,8583	21,6011
M3- M1		-5,94667	21,6011
M2 – M1		6,91167	21,6011

### 3. CONCLUSIONES

- La CaO-S-SiO<sub>2</sub> es un catalizador promisorio para la producción de FAMES (rendimiento cerca del 70%) cuando se usa mezclas un mayor porcentaje de RBD. Lo anterior puede deberse a la formación de nuevas fases activas presentes en la superficie del catalizador, al alto valor tanto de la fuerza básica como del número de sitio básicos y la textura superficial del catalizador (área y tamaño de poros). Es importante decir que si el catalizador su hubiera utilizado

con tiempos más cercanos a su preparación, el rendimiento sería mayor (por encima de 90 %).

- La sulfonación del catalizador CaO-SiO<sub>2</sub> promueve las reacciones de transesterificación debido a la formación de nuevas fases cristalinas activas con es el sulfato de calcio.
- Al impregnar el SiO<sub>2</sub> al CaO, el catalizador CaO-SiO<sub>2</sub> disminuye el rendimiento de la reacción hacia la producción de FAMES al ser comparado con el CaO, lo cual puede ser debido a la disminución de la fuerza básica, el número de sitios básicos disponibles y la formación de sitios ácidos nuevos no activos para la reacción de transesterificación. Este catalizador presentó características bifuncionales corroboradas por los análisis con los indicadores de Hammett y la actividad hacia la esterificación con valores de conversión cercanos al 94 %.
- Los resultados de los análisis de varianza encontrados con un nivel de confianza del 95%, indican que el tipo de catalizador y tipo de mezcla, influyen significativamente en el rendimiento de la reacción a FAMES.
- La caracterización realizada a los catalizadores DRX, SEM, EDX, FTIR, BET y Hammett, explican bien los efectos de actividad catalítica encontrada para los catalizadores evaluados.
- Los catalizadores preparados y evaluados en este trabajo disminuyen su actividad catalítica en el tiempo, por tanto deben usarse rápidamente luego de su preparación.

#### 4. RECOMENDACIONES

- Evaluar los catalizadores preparados y evaluados en este trabajo con tiempos cercanos a su preparación para evitar su desactivación.
- Encontrar los tiempos en que se desactivan los catalizadores evaluados y la forma para que no se desactiven.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradecemos a Dios por ser el guía y permitirnos estar presentes en este momento de nuestras vidas. Igualmente, a nuestro director de tesis Edgar Mauricio Vargas, por su orientación, dedicación y colaboración; a la Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano junto con su personal de laboratorio por brindarnos los conocimientos, recursos y equipos necesarios para culminar este proyecto. A nuestros amigos y compañeros de laboratorio y carrera por su compañía y apoyo, por su paciencia y tolerancia en nuestros malos días.

#### 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AERNOR. Norma Española UNE-EN 14103. Productos derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación de los contenidos de éster y de éster metílico del ácido linolénico. (2011). Madrid.

Algoufi, Y. T., Kabir, G., & Hameed, B. H. (2016). Synthesis of glycerol carbonate from biodiesel by-product glycerol over calcined dolomite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 0, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.10.039>

A.P. Singh Chouhan, A.K. Sarma. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22: 2011.

Asopalmar. (06 de Noviembre de 2012). Asopalmar Comercializadora. Recuperado el 04 de Marzo de 2016, de <http://www.asopalmar.com/wp-content/uploads/2013/07/ficha-tecnica-Palma-RBD-091112.pdf>

Banerjee, A., & Chakraborty, R. (2009). Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production-A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 53(9), 490–497. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2009.04.003>

Bazargan, A., Kostic, M. D., Stamenkovic, O. S., Veljkovic, V. B., & McKay, G. (2015). A calcium oxide-based catalyst derived from palm kernel shell gasification residues for biodiesel production. *Fuel*, 150, 519–525. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.046>

Boro, J., Thakur, A. J., & Deka, D. (2011). Solid oxide derived from waste shells of *Turbonilla striatula* as a renewable catalyst for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, 92(10), 2061–2067. <http://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.06.008>

Chen et al., 2015a G.Y. Chen, R. Shan, J.F. Shi, B.B. Yan Transesterification of palm oil to biodiesel using rice husk ash-based catalysts *Fuel Process. Technol.*, 133 (2015), pp. 8–13 Article PDF (741 K) View Record in Scopus Citing articles (17)

Chen et al., 2015b G.Y. Chen, R. Shan, S. Li, J.F. Shi A biomimetic silification approach to synthesize CaO–SiO<sub>2</sub> catalyst for the transesterification of palm oil into biodiesel *Fuel*, 153 (2015), pp. 48–55

Correia, L. M., de Sousa Campelo, N., Novaes, D. S., Cavalcante, C. L., Cecilia, J. A., Rodríguez-Castellón, E., & Vieira, R. S. (2015a). Characterization and application of dolomite as catalytic precursor for canola and sunflower oils for biodiesel production. *Chemical Engineering Journal*, 269, 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.097>

da Conceição, L. R. V., Carneiro, L. M., Rivaldi, J. D., & de Castro, H. F. (2016). Solid acid as catalyst for biodiesel production via simultaneous esterification and transesterification of macaw palm oil. *Industrial Crops and Products*, 89, 416–424. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.05.044>

FAO, & OMS. Codex Standard for Named Vegetable Oils (CODEX-STAN 210 - 1999) (1999). N.A.

Galván, G., Romero, R., Ramírez, A., Martínez, S. L., Baeza-Jiménez, R., & Natividad, R. (2014). Biodiesel production from used cooking oil and sea sand as heterogeneous catalyst. *Fuel*, 138, 143–148. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.053>

G.Castellar, E.R.Angulo, B.M.Cardozo, “Transesterification vegetable oils using Heterogeneous catalysts”, *Prospect*, Vol 12, N° 2, 90-104, 2014.

Guanyi Chen, Rui Shan, Shangyao Li, Jiafu Sh, A biomimetic silicification approach to synthesize CaO–SiO<sub>2</sub> catalyst for the transesterification of palm oil into biodiesel, *Fuel* 153 (2015) 48–55

Herrera, J. A., & Velez, J. (2008). *CARACTERIZACION Y APROVECHAMIENTO DEL ACEITE RESIDUAL DE FRITURAS PARA LA OBTENCION DE UN COMBUSTIBLE (BIODIESEL)*. UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA. Retrieved from [http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/handle/11059/1059/6626H565.pdf;jsessi](http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/handle/11059/1059/6626H565.pdf;jsessionid=)

onid=B1C36329E3BEAE129B4DF309FF8E9C6A?sequence=1

Ho, W. W. S., Ng, H. K., Gan, S., & Tan, S. H. (2014). Evaluation of palm oil mill fly ash supported calcium oxide as a heterogeneous base catalyst in biodiesel synthesis from crude palm oil. *Energy Conversion and Management*, 88, 1167–1178. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.03.061>

Intergrasas Ltda. (2015). Aceite Palmali - Especificaciones Técnicas.

Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación ICONTEC. Norma técnica colombiana. NTC 262. Grasas y aceites comestibles vegetales y animales. Aceite de Palma. (2011). Bogotá, D.C.

Jacobson, K., Gopinath, R., Meher, L. C., & Dalai, A. K. (2008). Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 85(1–2), 86–91. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.07.005>

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>

Leung, D., Wu, X., & Leung, M. K. H. (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, 87(4), 1083–1095. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.006>

Luis Alberto Rios, A. F. (2009). Producción de biodiesel de aceite de palma con catalizadores básicos heterogéneos comparados con los homogéneos convencionales. Revista universidad Nacional De Colombia sede Medellín

Manual de lucha contra la contaminación por hidrocarburos, José maría Silios Rodríguez, (primera edición 2008). Universidad de Cádiz España.

M.E. Borges, L. D. (2012). recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. *el sevier*, 4.

Meher, L., Vidyasagar, D., & Naik, S. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10(3), 248–268. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.09.002>

Mora Lizcano, J. M. (2007). *EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA VARIACION DE LA VISCOSIDAD DE UN ACEITE DEGRADADO POR FRITURA EN INMERSION DE PAPAS*. UNIVERSIDAD DE PAMPLONA. Retrieved from [http://www.unipamplona.edu.co/unipamplona/hermesoft/portallG/home\\_1/recursos/tesis/contenidos/tesis\\_septiembre/05092007/efecto\\_de\\_la\\_temperatura.pdf](http://www.unipamplona.edu.co/unipamplona/hermesoft/portallG/home_1/recursos/tesis/contenidos/tesis_septiembre/05092007/efecto_de_la_temperatura.pdf)

Ordoñez, B. M., Chaves, L. C., & Rodríguez-pérez, W. (2013). Caracterización de biodiesel obtenido de aceite residual de cocina Characterization of Biodiesel obtained from waste cooking oil, *XV*(1), 61–70.

Pando E., Martín Madero M. (2013). Problemas de determinación estructural orgánica por espectroscopía IR pag. 34-37 [https://books.google.com.co/books?id=4AyooKsnYNwC&pg=PA17&dq=tablas+de+FTIR+de+longitud+de+onda+en+libros+de+quimica&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwiZjOrWhq\\_UAhVK5SYKHafjBBLIQ6AEIJDA#v=onepage&q=tablas%20de%20FTIR%20de%20longitud%20de%20onda%20en%20libros%20de%20quimica&f=false](https://books.google.com.co/books?id=4AyooKsnYNwC&pg=PA17&dq=tablas+de+FTIR+de+longitud+de+onda+en+libros+de+quimica&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwiZjOrWhq_UAhVK5SYKHafjBBLIQ6AEIJDA#v=onepage&q=tablas%20de%20FTIR%20de%20longitud%20de%20onda%20en%20libros%20de%20quimica&f=false)

Predojević, Z. J. (2008). The production of biodiesel from waste frying oils: A



comparison of different purification steps. *Fuel*, 87(17–18), 3522–3528. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.07.003>

Q. Shu J. Gao, Z. Nawaz, Y. Liao, D. Wang, J. Wang Síntesis de biodiésel a partir de aceite vegetal residual con grandes cantidades de ácidos grasos libres utilizando un catalizador ácido sólido a base de carbono.

Rehab M. Ali<sup>1</sup>, \*; Mona M. Abd El Latif<sup>1</sup>, Hassan A. Farag<sup>2</sup>. (2015, febrero9). *Preparation and characterization of CaSO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO/SO<sub>4</sub> 2- composite for biodiesel production*. American Journal of Applied Chemistry, 3-1, pp. 38-45.

Rincón M, S. M., & Martínez C, D. M. (2009). Análisis de las propiedades del aceite de palma en el desarrollo de su industria An Analysis of the Properties of Oil Palm in the Development of the its Industry Introducción, 30(2), 11–24.

Shahbazi, M. R., Khoshandam, B., Nasiri, M., & Ghazvini, M. (2012). Biodiesel production via alkali-catalyzed transesterification of Malaysian RBD palm oil - Characterization, kinetics model. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(4), 504–510.

Uzun, B. B., Kılıç, M., Özbay, N., Pütün, A. E., & Pütün, E. (2012). Biodiesel production from waste frying oils: Optimization of reaction parameters and determination of fuel properties. *Energy*, 44(1), 347–351. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.06.024>

Viriya-empikul, N., Krasae, P., Puttasawat, B., Yoosuk, B., Chollacoop, N., & Faungnawakij, K. (2010). Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts. *Bioresource Technology*, 101(10), 3765–3767. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.079>.

Wan Omar, W. N. N., & Amin, N. A. S. (2011). Biodiesel production from waste cooking oil over alkaline modified zirconia catalyst. *Fuel Processing Technology*, 92(12), 2397–2405. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.08.009>

Zhang, J., Chen, S., Yang, R., & Yan, Y. (2010). Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. *Fuel*, 89(10), 2939–2944. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.05.009>