

**PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DE MEZCLAS DE ACEITE DE PALMA (RBD)  
CON ACEITES USADOS DE COCINA (ACU), UTILIZANDO COMO CATALIZADORES  
CARBONES ACTIVADOS SULFONADOS A PARTIR DE CUESCO DE CACAO Y PET**

**BIODIESEL PRODUCTION FROM PALM OIL (RBD) AND WASTE COOKING OIL  
(ACU) MIXTURES, USING SULPHONATED ACTIVATED CARBONS FROM COCOA  
SHELL AND PET AS CATALYSTS**

**PRESENTADO POR:**

**LUZ ANGÉLICA SÁNCHEZ RODRÍGUEZ  
PAOLA ANDREA ROJAS HUERTAS**



**UNIVERSIDAD DE BOGOTÁ JORGE TADEO LOZANO  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES E INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA  
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BOGOTÁ, JULIO DE 2017**

**PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DE MEZCLAS DE ACEITE DE PALMA (RBD)  
CON ACEITES USADOS DE COCINA (ACU), UTILIZANDO COMO CATALIZADORES  
CARBONES ACTIVADOS SULFONADOS A PARTIR DE CUESCO DE CACAO Y PET**

**BIODIESEL PRODUCTION FROM PALM OIL (RBD) AND WASTE COOKING OIL  
(ACU) MIXTURES, USING SULPHONATED ACTIVATED CARBONS FROM COCOA  
SHELL AND PET AS CATALYSTS**

**PRESENTADO POR:  
LUZ ANGÉLICA SÁNCHEZ RODRÍGUEZ  
PAOLA ANDREA ROJAS HUERTAS**

**TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE INGENIERA QUÍMICA**

**DIRECTOR:**  
Mg. IQ. Edgar Mauricio Vargas Solano  
Director Departamento de Ingeniería



**UNIVERSIDAD DE BOGOTÁ JORGE TADEO LOZANO  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES E INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA  
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BOGOTÁ, JULIO DE 2017**

## Tabla de contenido

GLOSARIO.....	5
RESUMEN.....	6
INTRODUCCIÓN.....	7
1. METODOLOGÍA.....	10
1.1. Diseño experimental y análisis estadístico.....	10
1.2. Materiales y métodos.....	11
1.2.1. Materiales .....	11
1.2.2. Preparación de las mezclas RBD-ACU .....	11
1.2.3. Medición de las propiedades fisicoquímicas del aceite .....	11
1.2.4. Preparación del catalizador.....	12
1.2.4.1. Preparación del blanco CA-CC (carbón activado de cuesco de cacao).....	12
1.2.4.2. Preparación del blanco CA-PET (carbón activado de PET).....	12
1.2.4.3. Preparación del catalizador CA-CC-S (carbón activado de cuesco de cacao sulfonado).....	12
1.2.4.4. Preparación del catalizador CA-PET-S (carbón activado de PET sulfonado).....	13
1.2.5. Método turbidimétrico para detección iones sulfato.....	13
1.2.6. Caracterización del catalizador .....	13
1.3. Proceso de esterificación y transesterificación.....	14
1.4. Cuantificación de FAMEs.....	14
1.5. Reutilización del catalizador .....	16
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	16
2.1. Caracterización de las mezclas RBD – ACU.....	16
2.2. Caracterización de los catalizadores.....	18
2.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	18
2.2.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	20
2.2.3. Espectrometría infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	21
2.2.4. Isotermas de adsorción.....	23
2.2.5. Indicadores de Hammett .....	24
2.2.5.1. Hammett Básico.....	24
2.2.5.2. Hammett Ácido .....	24
2.2.6. Análisis proximal de carbones.....	25
2.3. Proceso de producción de FAMEs.....	25

2.4. Análisis Estadístico.....	28
3. CONCLUSIONES.....	28
4. RECOMENDACIONES.....	28
AGRADECIMIENTOS.....	29
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	30

## GLOSARIO

ACU:	aceite de cocina usado
AGL:	ácidos grasos libres
BET:	Bruner-Emmett-Teller
CA-CC:	Carbón Activado de Cuesco de Cacao
CA-CC-S:	Carbón Activado Sulfonado de Cuesco de Cacao
CA-PET:	Carbón Activado de PET
CA-PET-S:	Carbón Activado Sulfonado de PET
FAMEs:	ésteres metílicos de ácidos grasos (biodiésel)
FID:	detector de ionización de llama
FTIR:	espectrometría infrarroja con transformada de Fourier
PET:	polietileno tereftalato (botellas plásticas de agua y gaseosas)
RBD:	aceite de palma refinado, blanqueado y desodorizado.
SEM:	microscopía electrónica de barrido

## RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó la producción de biodiésel a partir de mezclas de aceite de palma y aceite de cocina usado con metanol y como catalizadores heterogéneos carbones activados sulfonados de cuesco de cacao y PET (polietileno tereftalato). Inicialmente, se midieron propiedades fisicoquímicas de las mezclas, tales como acidez, índice de acidez, índice de saponificación, viscosidad y humedad; mientras que los catalizadores sintetizados se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), Brunauer, Emmet y Teller (BET), espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), análisis proximal de carbones e indicadores Hammett. Posteriormente, los catalizadores se evaluaron en las distintas mezclas RBD-ACU (100% RBD, 75% RBD, 50%RBD, 75% ACU, 100% ACU), una mezcla de AGL (M6) y otra de ACU enriquecida con AGL (M7). La reacción se llevó a cabo por tres horas a 60°C, agitación de 600 rpm, relación molar metanol:aceite 12:1 y relación másica catalizador/aceite de 6 %; adicionalmente, se estudió el reuso del catalizador de PET durante tres ciclos, cuantificando para cada caso el contenido de metil ésteres mediante cromatografía de gases. Los resultados experimentales muestran que el método de sulfonación proporciona un catalizador con mayor actividad, permitiendo alcanzar un rendimiento máximo de 95% con la mezcla M6.

**Palabras clave:** biodiésel, PET, sulfonación, esterificación, aceites usados de cocina.

## ABSTRACT

The present work evaluated the biodiesel production from palm oil and waste cooking oil mixtures with methanol, and sulphonated activated carbons from cocoa shell and PET as heterogeneous catalysts. Initially, physicochemical properties of the mixtures were measured, such as acidity, acidity index, saponification index, viscosity and humidity; while the synthesized catalysts were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Brunauer, Emmet and Teller (BET), Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR), Proximal Coal Analysis, and Hammett Indicators. Subsequently, the catalysts were evaluated in the different RBD-ACU mixtures (100% RBD, 75% RBD, 50% RBD, 75% ACU, 100% ACU), a mixture of AGL (M6) and other of ACU improved with AGL (M7). The reaction was carried out for three hours at 60° C and 6000 rpm, 12:1 methanol:oil molar ratio and mass ratio catalyst/oil of 6 %; additionally, the reuse of the PET catalyst was studied for three cycles, quantifying in each case the methyl esters content by gas chromatography. The experimental results show that the sulphonation method provides a catalyst with higher activity, allowing a maximum yield of 95% with mixture M6.

Key words: biodiesel, PET, sulphonation, esterification, waste cooking oil.

## INTRODUCCIÓN

Los hidrocarburos, especialmente el gas, el carbón y el petróleo han sido fundamentales para el progreso de la sociedad, siendo este último en particular el hidrocarburo que más dependencia ha creado, de éste se extraen productos tan importantes como la gasolina y el diésel. No obstante, como consecuencia de la creciente demanda energética mundial, la reducción significativa de las reservas de petróleo (Demirbas, 2007) y las consecuencias ambientales que acarrea su uso, se hace evidente la búsqueda de nuevas fuentes de energía que sean renovables, eficientes y ambientalmente sostenibles.

Por este motivo, en las últimas décadas el país ha incursionado en la era de los biocombustibles, combustibles de origen biológico obtenidos a partir de recursos renovables a partir de restos orgánicos los cuales prometen ser no solamente una alternativa amigable con el medio ambiente sino un impulso para el sector agrario (Calderón y García, 2012). Una de las apuestas más importantes en la actualidad consiste en el biodiésel, alcanzado producciones de 550.000 toneladas/año, siendo el tercer mayor productor de Suramérica (FedeBiocombustibles, 2016). Éste es un biocombustible producido a partir de grasas y aceites vegetales extraídos de materias primas tales como soya, habas, girasol, colza, y palma, siendo esta última de particular interés considerando las 499.497 hectáreas sembradas (SISPA, 2015).

Los biocombustibles presentan múltiples ventajas en comparación con los combustibles convencionales, el biodiésel en particular tiene un muy bajo efecto contaminante, permite una mayor duración y lubricidad de los motores, posee condiciones de almacenamiento y transporte seguras e incentiva la generación de empleo en el sector agrario (BioSC, 2016). A pesar de ello, la implementación de este combustible es demasiado costosa, como consecuencia del alto valor de sus materias primas (aceites y químicos), lo que incrementa el precio de venta del biocombustible, actualmente el precio del galón de biodiésel es de \$9709.78 (FedeBiocombustibles, 2016), mientras que el valor del diésel de petróleo es de \$4037.17 (FedeBiocombustibles, 2016).

En la actualidad se buscan nuevas maneras de optimizar el proceso de obtención del biocombustible, implementando nuevas materias primas, diferentes tipos de catalizadores y reactivos.

Una de las alternativas más eficaces para la reducción de costos consiste en la implementación de nuevas materias primas tales como aceites vegetales usados; de los cuales se producen alrededor de 4.5 millones de galones anuales tan solo en la capital y se recogen aproximadamente 320 ton/mes (Secretaría Distrital de Ambiente, 2008) y mezclas de aceites usado con RBD (Aceite de palma refinado blanqueado y desodorizado), debido al gran contenido de ácidos libres y triglicéridos presentes en estos materiales, el biodiésel se obtiene mediante esterificación y transesterificación, haciendo necesario el empleo de catalizadores tanto ácidos como alcalinos.

Los catalizadores heterogéneos pueden disminuir los costos del proceso de producción de biodiésel ya que son insolubles en los alcoholes, por lo cual se pueden recuperar mediante filtración al final del proceso y se pueden reutilizar en un siguiente ciclo, lo que genera una reducción en los costos, etapas de separación y menor impacto ambiental (Lles, Pires y Royo, 2008); además son más económicos que los procesos supercríticos, catálisis homogénea alcalina y catálisis homogénea ácida y reducen la huella hídrica del producto (West, Posarac y Ellis, 2008). En el grupo de catalizadores sólidos ácidos se

destacan los de carbones activados impregnados con diferentes ácidos fuertes (ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico entre otros); estos carbones usualmente se obtienen de material carbonizable de residuos agroindustriales.

En Colombia el cuesco de la semilla de cacao es considerado como residuo agrícola, la industria cacaotera produce alrededor de diez toneladas de cuesco de cacao por cada tonelada de grano seco (Ardila y Carreño, 2011), FEDECACAO estima que se producen más de 30000 toneladas de cuesco anuales, generando la acumulación de residuos sólidos. Sin embargo, debido a su gran contenido lignocelulósico es considerado un excelente precursor del carbón activado haciéndolo un residuo potencialmente aprovechable.

Otra problemática referente a la acumulación de residuos, reside en las botellas de PET (tereftalato de polietileno), ya que de las 60.000 toneladas de botellas de PET producidas para el año 2009, solo se recicló el 28% (Dinero, 2009), como consecuencia de la estructura molecular ordenada de este material, se pueden obtener carbones activados de gran área superficial (Almazan y Domingo, 2007)

El presente trabajo pretende hacer un estudio comparativo en la producción de biodiésel utilizando como catalizadores carbones activados impregnados con ácido sulfúrico obtenidos a partir de cuesco de cacao y botellas PET, empleado como materia prima metanol y mezclas entre aceite de palma refinado RBD y aceites de cocina usados ACU.

Con base en los estudios realizados en el campo de los catalizadores a base de carbón activado utilizados para producción de biodiésel, se encuentra que el mejor es el carbón activado obtenido de residuos de tereftalato de polietileno (PET) por Fadhil *et al.*, en el cual se utiliza como materia prima el aceite de semilla de *Silybummarianum* L, más conocido como cardo mariano, y con el que se obtiene una conversión de FFA de 96.98%, mediante una carbonización (450°C) y activación por vapor de agua (750°C), con una reacción a 60°C durante 3 h, una carga de catalizador del 6% en peso y relación molar metanol:aceite 15:1, con posibilidad de reutilizar el catalizador por 6 ciclos (Fadhil *et al.*, 2016), este rendimiento fue mayor a los obtenidos por otros autores (Hajamini *et al.*, 2016; Konwar *et al.*, 2014; Konwar *et al.*, 2016; Hidayat *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2015; Zu *et al.*, 2011; Dhawane *et al.*, 2016; Lou *et al.*, 2008). Con el fin de comparar la capacidad catalítica de los catalizadores previos a este estudio, las condiciones obtenidas por el catalizador de Fadhil *et al.*, serán tomados como punto de referencia a lo largo de esta sección. Para facilitar la comparación, se dividirán los estudios previos en tres niveles de rendimiento: 93-100% alto, 86-93% medio y 79-86% bajo.

En el nivel de alto rendimiento se encuentran dos catalizadores, el carbón activado sulfonado extraído de la torta de semillas de *Mesuaferrea* y *Jatropha curcas* desarrollado por Konwar *et al* en 2014 el cual utiliza como materia prima aceite de las mismas semillas extraído por soxhlet y se obtiene una conversión de 99%. La calcinación se llevó a cabo a 500°C durante 1 hora, la sulfonación se realizó con sulfonato de 4-bencenodiazonio, la reacción se hizo a 80°C por 8 horas con una carga de catalizador de 0.5% en peso y una relación molar metanol:aceite 43:1 (Konwar *et al.*, 2014). Se evidencia que el rendimiento es mayor respecto al catalizador de PET, sin embargo, la materia prima no se encuentra con facilidad en el país, el tiempo de reacción es mucho mayor y el metanol es casi tres veces el utilizado por el catalizador de PET; y el desarrollado por Zu *et al* en el utilizaron óxido de calcio soportado sobre carbón para transesterificar aceite de soja y generar un rendimiento mayor al 97%. La calcinación se hace a 350°C más que en Fadhil *et al.*, por 6



horas, la reacción se lleva a cabo a la temperatura de referencia y una hora menos con 16 mL de aceite, 13.3 mL de metanol y 0.42 g de catalizador, con posibilidad de reusarlo por 4 ciclos. (Zu *et al.*, 2011) en este caso, el rendimiento supera al de referencia, sin embargo, se debe tener en cuenta que ésta es una reacción de transesterificación, en la que se puede producir saponificación y para reusar el catalizador es necesario una gran cantidad de metanol para lavado y una calcinación posterior, lo que lo hace muy tedioso y costoso.

Entre los catalizadores con un nivel de rendimiento medio se encuentran los desarrollados por Lou *et al.*, Konwar *et al.*, Dhawane *et al.* y Hajamini *et al.* Lou *et al.* propusieron un catalizador ácido a base de carbón derivado de almidón, teniendo como materia prima ACU, la calcinación se hace a 50°C menos por 15 horas y la sulfonación a 150°C por 15 horas, la reacción de esterificación se hace a 20°C más por 8 horas con una carga de catalizador 10% en peso y una relación molar metanol:aceite del doble, con lo cual se obtuvo una conversión del 92% (Lou *et al.*, 2008), siendo éste menor al obtenido por los autores de referencia. Por otro lado, Konwar *et al.* propusieron utilizar carbón activado sulfonado obtenido de las semillas de *pongamiagalabra*, para esterificar y transesterificar simultáneamente el aceite extraído de *mesua férrea* obteniendo un rendimiento del 91%. Para la preparación del catalizador se realizó el mismo proceso que en Konwar *et al.* en 2014, y la reacción se llevó a cabo por 24 horas a 120°C con 5% en peso de carga del catalizador y 20:1 relación molar metanol:aceite. (Konwar *et al.*, 2016) siendo este rendimiento más bajo que el logrado por Fadhil *et al.* Dhawane *et al.* realizan transesterificación de aceite de semilla de caucho *Hevea brasiliensis* utilizando carbón activado a base de las vainas de la misma planta. La calcinación se hizo a 50°C más respecto a la referencia por una hora y la reacción se lleva a cabo por un tercio del tiempo y 5°C menos con la misma relación metanol:aceite y una carga de catalizador de 3.5% en peso, el cual puede realizar la mitad de reciclos. Obteniendo un rendimiento del 89.81% (Dhawane *et al.*, 2016), que es mucho menor al de referencia, sin contar que se produce una reacción de transesterificación. Por último, Hajamini *et al.* proponen utilizar un catalizador de carbón activado sulfonado por ultrasonido a base de aserrín para esterificar aceite de pescado usado con una conversión del 88%, para lograrlo se calcina a 100°C por 4 horas y se sulfona por ultrasonido (20 Hz) a 155°C por 15 horas; la reacción se lleva a cabo por una hora a 55°C, carga de catalizador 11.4% en peso y una relación molar metanol:aceite de 14.87:1, muy similar a la referencia. (Hajamini *et al.*, 2016) aunque la temperatura y tiempo de reacción es menor al de referencia, el rendimiento disminuye en un 9,3%.

Para rendimientos de 79-86% se encuentran los trabajos de Hidayat *et al.* en 2015 y Zhang *et al.* en 2015. Hidayat *et al.* esterifican aceite de palma utilizando carbón activado a base de cascarilla de coco. La reacción se hace a la misma temperatura de referencia por una hora menos, con relación molar metanol:aceite de 12:1 y una carga de catalizador de 10% en peso, con este proceso se obtiene una conversión del 82% y el catalizador no se puede reusar (Hidayat *et al.*, 2015), mientras que Zhang *et al.* esterifican aceite con alto índice de acidez usando carbón mesoporoso a partir de SBA-15, el cual es carbonizado a 600°C por 3 horas y sulfonado a 160°C por 10 horas; la reacción tarda el mismo tiempo que la referencia a 6°C por encima con una relación metanol:aceite 18:1 y una carga de catalizador de 0.5% en peso, el cual puede utilizarse en 8 ciclos y es reciclado sólo por filtración, con lo que se obtiene una conversión mayor al 80%. (Zhang *et al.*, 2015) el

proceso de obtención del catalizador es muy largo, costoso, tedioso y el rendimiento es bajo comparado con el de referencia.

## 1. METODOLOGÍA

### 1.1. Diseño experimental y análisis estadístico

A continuación se presenta la Tabla 1 en la cual se describe la composición de cada una de las mezclas utilizadas.

**Tabla 1.** Ensayos para los dos tipos de catalizadores evaluados con cada mezcla

MEZCLAS	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
<b>COMPOSICIÓN</b>	100%RBD	75%RBD 25%ACU	50%RBD 50%ACU	25%RBD 75%ACU	100%ACU	43% Ácido oleico 18% Ácido linoleico 16% Ácido palmítico 8% Ácido palmitoleico 6% Ácido esteárico 5% Ácido mirístico 4% Ácido linolénico	78.6% ACU 10.1% M6 11.3% ácido esteárico

En el diseño experimental se varían las relaciones de mezcla RBD-ACU (reportando para cada mezcla el valor ácido (VA) en mg KOH/g aceite) para los dos tipos de catalizadores preparados, uno de carbón activado sulfonado partir de cuesto de cacao (CA-CC-S) y el otro de carbón activado sulfonado a partir de polietileno tereftalato (PET) obtenido de botellas plásticas (CA-PET-S); se empleó una relación molar metanol:aceite (12:1), una cantidad de catalizador 6% m/m (respecto al aceite), un tiempo de reacción de 3 horas y una temperatura de 60°C (Fadhil, Aziz y Al-Tamer, 2016), para un total de 30 ensayos (Ver Tabla 2). Se realizaron también dos blancos con los catalizadores sin sulfonar. Para los reúsos se realizaron 3 ciclos para el catalizador CA-PET-S y se evaluó en la mezcla de 50% de RBD y 50 % de ACU (M3) (Ver Tabla 3). También se realizaron ensayos adicionales en mezclas con mayor porcentaje de acidez, como lo son la mezcla de AGL (M6) y la Mezcla enriquecida con AGL (M7) y para evaluar el potencial del catalizador CA-PET-S en la reacción de esterificación.

Todos los ensayos se efectuaron por triplicado con lo que se obtienen 48 corridas experimentales (30 debido a mezclas y los catalizadores + 6 debido a los reúsos del catalizador CC-PET-S + 6 de blancos + 3 de mezcla enriquecida con AGL + 3 de CC-PET-S con Mezcla de AGL).

**Tabla 2.** Ensayos para los dos tipos de catalizadores evaluados con cada mezcla.

	M1 – 0.3074	M2 – 1.2497	M3 – 2.4582	M4 – 3.8736	M5 – 4.9345	M6 – VA	M7 – 46.4865
<b>CA-CC-S</b>	1(M1-CA-CC-S) 2(M1-CA-CC-S) 3(M1-CA-CC-S)	1(M2-CA-CC-S) 2(M2-CA-CC-S) 3(M2-CA-CC-S)	1(M3-CA-CC-S) 2(M3-CA-CC-S) 3(M3-CA-CC-S)	1(M4-CA-CC-S) 2(M4-CA-CC-S) 3(M4-CA-CC-S)	1(M5-CA-CC-S) 2(M5-CA-CC-S) 3(M5-CA-CC-S)		1(M7-CA-CC-S) 2(M7-CA-CC-S) 3(M7-CA-CC-S)
<b>CA-PET-S</b>	1(M1-CA-PET-S) 2(M1-CA-PET-S) 3(M1-CA-PET-S)	1(M2-CA-PET-S) 2(M2-CA-PET-S) 3(M2-CA-PET-S)	1(M3-CA-PET-S) 2(M3-CA-PET-S) 3(M3-CA-PET-S)	1(M4-CA-PET-S) 2(M4-CA-PET-S) 3(M4-CA-PET-S)	1(M5-CA-PET-S) 2(M5-CA-PET-S) 3(M5-CA-PET-S)	1(M6-CA-PET-S) 2(M6-CA-PET-S) 3(M6-CA-PET-S)	1(M7-CA-PET-S) 2(M7-CA-PET-S) 3(M7-CA-PET-S)

**Tabla 3.** Ensayos catalizadores blancos y reúsos

	CA-CC	CA-PET	CA-PET-S-R1	CA-PET-S-R2
<b>M3</b>	1(M3-CA-CC)	1(M3-CA-PET)	1(M3-CA-PET-S)	1(M3-CA-PET-S)
	2(M3-CA-CC)	2(M3-CA-PET)	2(M3-CA-PET-S)	2(M3-CA-PET-S)
	3(M3-CA-CC)	3(M3-CA-PET)	3(M3-CA-PET-S)	3(M3-CA-PET-S)

Para comparar estadísticamente los resultados obtenidos los ensayos se realizó un Análisis de Varianza multifactorial (ANOVA) mediante uso del programa Statgraphics Centurion XVI, con el fin de determinar si el tipo de catalizador y tipo de mezcla influyen en el rendimiento de la reacción, adicionalmente, para verificar la existencia de diferencias entre los niveles de cada factor del rendimiento, se realiza una prueba de múltiples rangos usando el Test HSD de Tukey.

## **1.2. Materiales y métodos**

### **1.2.1. Materiales**

Se recolectaron botellas de PET producto de los residuos generados a diario en cafeterías de la universidad, cuesco de cacao que se obtuvo de la Empresa Nacional de Chocolates, el aceite de Palma RBD de marca Palmalí fue comprado a la Empresa Intergrasas Ltda y los ACU a la empresa BioOil (empresa dedicada la recolección y venta de aceites usados de cocina).

### **1.2.2. Preparación de las mezclas RBD-ACU**

El RBD se calentó aproximadamente a una temperatura de 60 °C y se mezcla con los aceites de cocina usados ACU previamente filtrados y calentados en las proporciones másicas reportadas en la Tabla 1; luego se midieron las propiedades fisicoquímicas de las mezclas, posteriormente éstas se mantuvieron refrigeradas en recipientes sellados y rotulados para su posterior uso.

### **1.2.3. Medición de las propiedades fisicoquímicas del aceite**

Una vez adquirido el aceite de palma refinado, se llevaron a cabo mediciones de valor ácido, densidad, índice de yodo y humedad; esto debido a que dichas propiedades inciden notablemente durante la reacción de esterificación.

Para ello, teniendo en cuenta que la norma técnica colombiana (NTC) define el valor ácido (VA) como el contenido de ácidos grasos libres AGL y el índice de acidez como la cantidad requerida de hidróxido de sodio o potasio para neutralizar 1 g de aceite; (ICONTEC, 2011) se hicieron dichas mediciones por medio de titulaciones, siguiendo el procedimiento definido en la NTC 218, en la cual el aceite es mezclado con tolueno, etanol y fenoltaleína antes de ser titulado utilizando una solución titulante de una base fuerte (KOH o NaOH) de concentración 0.05 M y un potenciómetro calibrado.

Se entiende por humedad como la pérdida en masa de aceite, cuando este es calentado a 103 °C ± 2 °C; tal propiedad se mide de acuerdo a la metodología establecida en la norma NTC 287, la cual define la técnica de Karl Fisher, se emplea un equipo Metrohm (728 Stirrer) (ICONTEC, 2002).

Referente a la densidad, definida por la norma técnica colombiana como relación de la masa (de una grasa) en aire con su volumen a una temperatura (ICONTEC, 2002). Se estipula dicho valor siguiendo el método descrito en la norma NTC 336. Se utiliza un picnómetro Gay Lussac, al cual se le corrige el volumen por dilatación utilizando agua destilada a dos temperaturas de calibración (calculando el coeficiente medio de expansión cúbica) y se procede a medir las masas respectivas con una precisión de  $\pm 0.1$  mg.

Con respecto al índice de yodo, la norma técnica colombiana lo define como la determinación del índice de instauración de una grasa, expresado como el número de gramos de yodo absorbido por 100 gramos de muestra (ICONTEC, 2012), para medir el índice de yodo de la materia prima se sigue el procedimiento descrito en la NTC 283, la cual establece que la muestra debe ser mezclada con el reactivo de Wijis, éste último en exceso, dejando el tiempo necesario para que reaccionen, al final de este tiempo se adiciona yoduro de Potasio, agua y se titula con Tiosulfato de Sodio 0.1N.

#### **1.2.4. Preparación del catalizador**

##### **1.2.4.1. Preparación del blanco CA-CC (carbón activado de cuesco de cacao)**

El cuesco de cacao se muele y se tamiza a una malla de 6 mm, se toma el material y se impregna con ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) al 98% en una relación  $H_2SO_4$ :cuesco 1.5:1 molar, se calienta a  $150^\circ C$  por 2 horas, se lava y se deja secar a  $120^\circ C$  por 6 horas, después se lleva a un reactor de acero y se calienta desde temperatura ambiente hasta  $450^\circ C$  bajo una atmósfera de nitrógeno con una velocidad de calentamiento de  $10^\circ C$  por minuto hasta que no halla formación de gases (2 h). El producto se tritura y tamiza hasta un tamaño de  $140\ \mu m$ . El CA-CC se seca a  $105^\circ C$  por 24 horas y se mantiene en un recipiente sellado para su posterior evaluación y uso.

##### **1.2.4.2. Preparación del blanco CA-PET (carbón activado de PET)**

Los residuos de PET se cortan en pequeños trozos ( $<1\text{cm}^2$ ), se lleva a un reactor de acero y se calienta desde temperatura ambiente hasta  $450^\circ C$  bajo una atmósfera de nitrógeno con una velocidad de calentamiento de  $10^\circ C$  por minuto hasta que no halla formación de gases (2 h), después se toma el material y se impregna con ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) al 98% en una relación  $H_2SO_4$ :PET 1.5:1 molar, se calienta a  $150^\circ C$  por 2 horas, se lava y se deja secar a  $120^\circ C$  por 6 horas. El producto se tritura y tamiza hasta un tamaño de  $140\ \mu m$ . El CA-PET se seca a  $105^\circ C$  por 24 horas y se mantiene en un recipiente sellado para su posterior evaluación y uso.

##### **1.2.4.3. Preparación del catalizador CA-CC-S (carbón activado de cuesco de cacao sulfonado).**

Para acidificar el sólido se utiliza el CA-CC, se sulfona usando ácido sulfúrico fumante de la siguiente forma: 10 g del carbón activado se mezclan con ácido sulfúrico fumante en una relación 1:5 w/v (CA/ácido) en un balón de 250 ml de fondo redondo. El balón con la mezcla se sumerge en un baño de aceite a  $150^\circ C$  por 10 horas con reflujo y en atmósfera de nitrógeno. Se deja enfriar el sistema hasta temperatura ambiente y la suspensión se vierte con cuidado en agua destilada, se agita y se filtra. El catalizador sólido se lava repetidamente con agua destilada caliente hasta que no se detectan impurezas de iones sulfatos (usando el método turbidimétrico) en el agua de lavado. El catalizador ácido de

carbón (CA-CC-S) se seca a 105°C por 24 horas y se mantiene en un recipiente sellado para su posterior evaluación y uso (Fadhil, Aziz y Al-Tamer, 2016).

#### 1.2.4.4. Preparación del catalizador CA-PET-S (carbón activado de PET sulfonado).

Para acidificar el sólido se utiliza el CA-PET, se sulfona usando ácido sulfúrico fumante de la siguiente forma: 10 g del carbón activado se mezclan con ácido sulfúrico fumante en una relación 1:5 w/v (CA/ácido) en un balón de 250 ml de fondo redondo. El balón con la mezcla se sumerge en un baño de aceite a 150°C por 10 horas con reflujo y en atmósfera de nitrógeno. Se deja enfriar el sistema hasta temperatura ambiente y la suspensión se vierte con cuidado en agua destilada, se agita y se filtra. El catalizador sólido se lava repetidamente con agua destilada caliente hasta que no se detectan impurezas de iones sulfatos (usando el método turbidimétrico) en el agua de lavado. El catalizador ácido de carbón (CA-PET-S) se seca a 105°C por 24 horas y se mantiene en un recipiente sellado para su posterior evaluación y uso.

#### 1.2.5. Método turbidimétrico para detección iones sulfato

La detección de iones sulfato se lleva a cabo siguiendo el procedimiento establecido en la NTC 4708, en esta técnica, el ion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) se precipita en un medio de ácido acético con cloruro de Bario ( $\text{BaCl}_2$ ) para formar cristales de sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ). La absorbancia de la luz de la suspensión de  $\text{BaSO}_4$ , se mide con un fotómetro y la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  se determina mediante comparación de la lectura con la curva estándar. (ICONTEC, 1999)

#### 1.2.6. Caracterización del catalizador

Para la caracterización de los catalizadores se usan las siguientes técnicas: la morfología de la superficie se determina por medio de SEM, el análisis de la textura superficial se realiza mediante la técnica de Bruner-Emmett-Teller (BET), la estructura mediante DRX, fuerza ácida y básica de la superficie de los sólidos por indicadores de Hammett (ver tabla 4 y 5) y FTIR para determinar grupos funcionales. Cabe resaltar que esta caracterización, también se lleva a cabo para los catalizadores utilizados como blanco (sin sulfonar).

**Tabla 4.** Indicadores de Hammett fuerza 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 bromotimol	7.2	Rojo-azul
Fenoltaleína	9.3	Incoloro-fucsia
Índigo carmín	12.2	Azul-verde
2,4 – dinitroanilina	15.0	Amarillo-rojo

**Tabla 5.** Indicadores de Hammett fuerza ácida (Salinas, 2013).

Indicador Hammett	pH	Cambio de color (básico a ácido)
Azul de bromotimol	+7.1	Amarillo
Rojo neutro	+6.8	Rojo

Púrpura 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

### 1.3. Proceso de esterificación y transesterificación

Las reacciones de esterificación y transesterificación se llevaron a cabo en un balón de dos bocas de 250 mL de capacidad, ubicado sobre una plancha de calentamiento con agitación magnética marca CORNING, con un termómetro de mercurio de 0 a 100°C anclado a la boca lateral y un condensador espiral en la boca principal para hacer el reflujo del metanol, la agitación se realiza con un agitador magnético de 3 cm de longitud. Se emplean mezclas de RBD con ACU, metanol y los catalizadores preparados anteriormente; la temperatura de reacción es de 60°C durante 3 horas (Fadhil, Aziz y Al-Tamer, 2016), relación molar metanol:aceite de 12:1, relación catalizador/aceite de 6% m/m (respecto al aceite) y con agitación de 600 RPM. Para llevar a cabo la reacción, se debe preparar inicialmente una mezcla a 60°C de metanol con catalizador, la cual es adicionada a las diferentes mezclas (80 ml) las cuales también se encuentran a 60°C.

Una vez culminado el tiempo de reacción, se realiza una evaporación, centrifugación, solidificación y una sedimentación, con el fin de separar el metanol que no reaccionó, el catalizador y los productos obtenidos en la esterificación (FAMES y agua). La evaporación se lleva a cabo a 45°C en un rotoevaporador durante 20 minutos, la centrifugación a 600 rpm durante 10 minutos (Fadhil, Aziz y Al-Tamer, 2016), la solidificación a temperatura ambiente por 12 horas y la sedimentación en embudos de decantación durante 72 horas (Niño, Roncancio, y Vargas, 2014; Ortiz, Vargas, y Hernández, 2014)

### 1.4. Cuantificación de FAMES

La cuantificación se lleva a cabo mediante cromatografía de gases empleando el cromatógrafo SHIMADZU G-C 2014, equipado con un detector de ionización llama (FID) y una columna SGE BP-20 de 60m de largo, 25 mm de diámetro interno, 25 µm de espesor de película y con fase estacionaria de polietilenglicol. Como gas de arrastre se emplea helio a un flujo de 16.7mL/min y una presión de 36.1psi. El inyector (AOC-20i) trabaja a una temperatura de 200°C, usando un volumen de inyección de 2.0µL y un modo de inyección Split. La temperatura del horno inicia en 130°C y se mantiene por 0.5 minutos, luego incrementa a 180°C (15°C/min) y finalmente a 255°C (9°C/min), manteniéndose en esta temperatura durante 4 minutos. Asimismo, se emplea heptadecanoato de metilo y hexano como patrón interno y solvente, respectivamente.

Para la preparación de la muestra de biodiésel que se inyecta en el cromatógrafo, se toma aproximadamente 1.5 mL de biodiésel en un tubo eppendorf, se seca con sulfato de sodio anhidro en proporción másica 10:1, se centrifuga a 6000rpm (centrífuga Hettich mikro 185) durante 5 minutos, se filtra en membranas para jeringa Thermo Scientific Nalgene de

13mm PTFE 0.2µm y se pesan aproximadamente 0.010 g de biodiésel, los cuales se llevan a 10mL con hexano en un balón aforado. Por último, en un vial de 1.5mL, se toman 500µL de la solución de biodiésel, 200µL de solución de heptadecanoato de metilo en hexano (0.010g/10mL) y 800µL de hexano, los cuales se agitan vigorosamente y se llevan al cromatógrafo. Para calcular el rendimiento a FAMES se usaron las siguientes ecuaciones de la norma europea EN 14103 para cuantificación por cromatografía de gases. (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 y mide la cantidad de FAMES producidos.

La *conversión* mide la cantidad de AGL que se convierten a productos y mide directamente la reacción de esterificación, se utiliza la siguiente ecuación (Wan y 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 2 y  $VA_f$  es el valor ácido de las muestras al finalizar la reacción.

## 1.5. Reutilización del catalizador

Con las condiciones previamente establecidas se evaluó el reúso del catalizador seleccionado durante 3 ciclos. Después de terminar cada ciclo, el catalizador se separa de los productos por centrifugación (600 rpm por 10 minutos) se alimenta a un equipo de Soxhlet y se lava con una mezcla de hexano y acetona por 3 horas hasta remover los restos de glicerol, ácidos grasos libres, aceite y demás moléculas adheridos a la superficie del material. Subsecuentemente debe ser secado.

## 2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 2.1. Caracterización de las mezclas RBD – ACU

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en las pruebas de caracterización realizadas a las seis mezclas, según los parámetros establecidos en la NTC correspondiente para cada caso.

En la Tabla 6 se enuncian los resultados correspondientes a los análisis de índice de saponificación, humedad, densidad, viscosidad cinemática, valor ácido y porcentaje de ácidos grasos libres realizados a cada una de las mezclas RBD-ACU

**Tabla 6.** Resultados de los análisis físico-químicos de mezclas RBD-ACU

	<b>M1</b>	<b>M2</b>	<b>M3</b>	<b>M4</b>	<b>M5</b>	<b>M7</b>
<b>Índice de saponificación (mg KOH/g)</b>	201.023 ±9.522 *1.129%	192.322 ±10.285 *1.175%	194.797 ±9.206 *1.066%	196.727 ±3.698 *0.432%	196.196 ±4.014 *0.468%	198.665 ±2.964 *1.361%
<b>Peso molecular (g/mol)</b>	847.246 ±16.416 *19.37%	855.503 ±3.699 *4.32%	875.173 ±10.285 *11.75%	847.223 ±9.208 *10.87%	857.823 ±4.013 *4.68%	774.477 ±2.904 *3.75%
<b>% Humedad (w/w)</b>	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%	0.201 ±0.013 *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%	0.9056 ±0.009 *0.782%
<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%	16.678 ±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%	6.876 ±0.862 *1.78%
<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%	5.898 ±0.294 *1.78%

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

\*Coeficiente de variación

Con respecto al índice de saponificación, el valor encontrado para la M1 (RBD) pertenece al rango reportado para este aceite en la literatura de 190 a 209 mg KOH/g (ICONTEC, 2011; Rincón y Martínez, 2009). Así mismo el valor obtenido para la mezcla M5 (ACU) también se encuentra dentro de los límites establecidos para aceites usados reportado en trabajos previos de 190 a 206 mg KOH/g (Predojević, 2008). Siguiendo la misma



tendencia las mezclas M2, M3 y M4 presentan índices de saponificación dentro de los rangos estipulados para este tipo de materia prima, en el caso la M7 a pesar de contener ácido oleico (190 mg KOH/g) y esteárico (200 mg KOH/g) presenta un índice de saponificación bastante similar al de M5; posiblemente por estar compuesta en su mayoría por ésta. Es válido recordar que a partir de los datos arrojados se calculó el peso molecular promedio de cada mezcla, con respecto a este se evidencia que conforme el porcentaje de RBD presente en las mezclas aumenta, el peso molecular promedio de las mismas también lo hace, lo anterior corresponde con la presencia de triglicéridos en el aceite de palma (FEDNA, 2002)

En cuanto al porcentaje de humedad, los valores máximos permitidos para aceites refinados son de 0.07% y 0.1%, respectivamente (ICONTEC, 2011), el valor encontrado para la mezcla M1 concuerda con la información suministrada por el fabricante Intergrasas Ltda y se encuentra dentro de los límites aceptables .

Se observa que conforme aumenta la proporción presente de ACU en la mezcla el contenido de agua incrementa de la misma manera, puesto que el contenido total de agua debe ser de 0.1 a 0.3% o menos, se recomienda que el alcohol así como el catalizador sean esencialmente anhidros de lo contrario se promoverá la hidrólisis de los ésteres alquílicos en AGL y consecuentemente se presentará la formación de jabones dificultando la separación de compuestos. (Loteró, Yijun y Lopez, 2005)

Referente a la densidad los datos encontrados para la mezcla M1 son bastantes cercanos a los reportados en la literatura de entre 0.881-0.885 g/mL (FAO, 1997), los cuales fueron medidos a la mismas condiciones que el dato experimental. Para la mezcla M5 los valores reportados en trabajos previos a 20°C medidos oscilan entre 0.920 y 0.929 g/mL (Herrera y Vélez, 2008; Predojević, 2008), estos no obstante son bastantes similares a los encontrados experimentalmente a 60°C

Los valores de literatura encontrados para la viscosidad del aceite de palma se encuentran entre 39.6 y 39.4 mm<sup>2</sup>/s a una condición de 40°C (Leung et al., 2010; Shahbazi et al., 2012); mientras que en el caso ACU los valores reportados están alrededor 32.20 y 48.47 mm<sup>2</sup>/s; valores superiores a los medidos, esto como consecuencia de la diferencia de las condiciones de temperatura a las cuales se llevó la medición experimental.

La acidez de las mezclas con un contenido más alto de ACU es superior en comparación a aquellas en las que el RBD es mayoritario en su composición, el anterior fenómeno es un claro indicio de la presencia de ácidos grasos libres en el aceite usado. De igual manera se observa un incremento significativo en este valor para la M7, la cual contiene un porcentaje importante de ácidos grasos con alto índices de acidez como el esteárico. (Manrique, 2002)

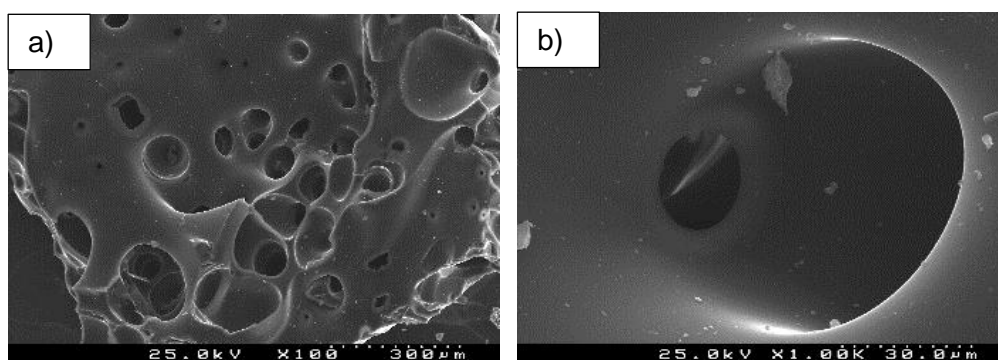
El alto porcentaje de ácidos grasos libres AGL presente en las mezclas hace que el rendimiento a biodiesel vía transesterificación sea poco eficiente, debido a que estos desactivan los sitios básicos del catalizador. Por tanto para catálisis heterogénea básica siempre las cargas oleosas deben tener niveles de AGL bajos (<1.0 wt%). Cuando las cargas oleosa tiene valores altos de AGL, lo que se usa industrialmente es primero

realizar una reacción de esterificación (catalizadores ácidos) para disminuir la acidez de la carga y luego una transesterificación con catalizador básico para aumentar el rendimiento a FAMES (Pisarello et al., 2010), este es llamado proceso en dos pasos y es realizado en dos reactores en serie (Da Conceição et al., 2016). De igual manera se ha encontrado que los catalizadores ácidos pueden producir directamente biodiesel a partir de materias primas lipídicas de bajo coste con una AGL igual o superior 6% (Loterio, Yijun y López, 2005) como por ejemplo en la mezcla M7 pero duran mucho tiempo para lograr rendimiento importantes a biodiésel.

## 2.2. Caracterización de los catalizadores

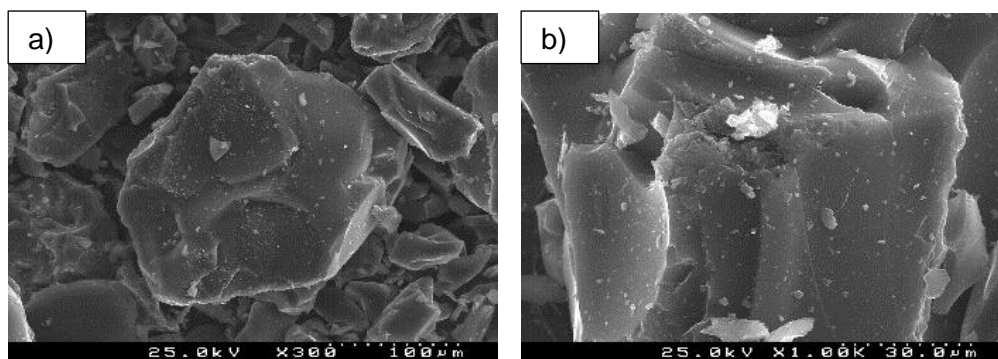
### 2.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la figura 1 se observa para la muestra C-PET una estructura porosa característica por la presencia de cavidades que se formaron debido al proceso de pirólisis.

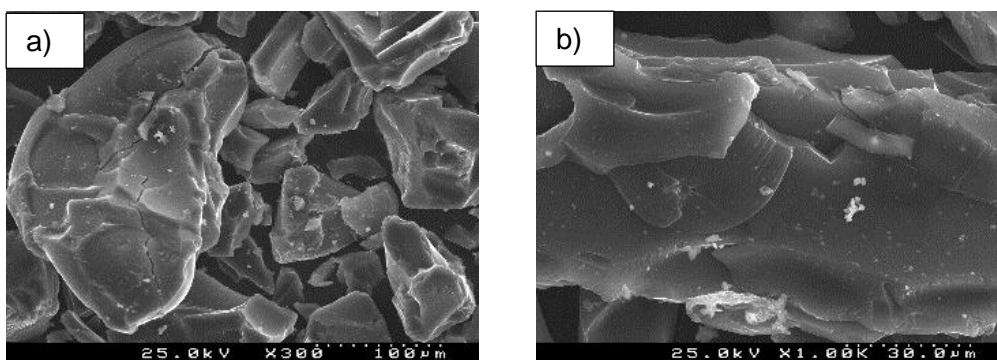


**Figura 1.** Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) C-PET a) 100x b) 1000x

En las figuras 2 y 3, se muestra la microscopía electrónica de barrido (SEM) para los catalizadores CA-PET-S y su correspondiente blanco CA-PET, en donde el proceso de activación química llevado a cabo con  $H_2SO_4$  produce un material con una morfología homogénea que se caracteriza por la presencia de partículas con superficies planas, en las cuales la porosidad no es muy perceptible. La comparación de ambas muestras permite inferir que el proceso de sulfonación no genera mayor diferencia en la morfología del material.

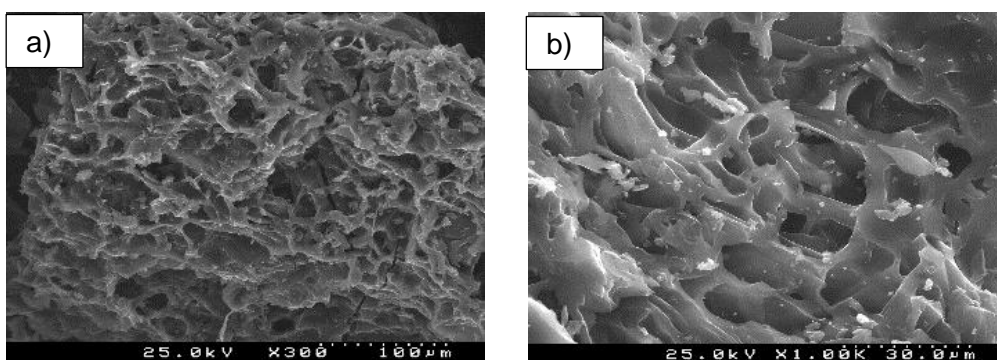


**Figura 2.** Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) CA-PET a) 300x b) 1000x



**Figura 3.** Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) CA-PET-S a) 300x b) 1000x

En la figura 4 se observa para el catalizador CA-CC una morfología superficial heterogénea e irregular, con una estructura porosa más significativa y mejor desarrollada que en las muestras a base de PET.



**Figura 4.** Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) CA-CC a) 300x b) 1000x

Los anteriores resultados permiten inferir que a pesar de la matriz compleja del PET, la activación química constituye un tratamiento altamente severo que posiblemente colapsa la estructura porosa del material y en contraste se recomendaría una activación física o el contacto con un ácido menos fuerte.

Puesto que en el caso del cuesco con una matriz mucho más vulnerable, la impregnación con ácido se realizó antes de proceso de carbonización no se destruyó la estructura porosa del material y por el contrario disminuyó la formación de cenizas durante el proceso de pirólisis.

La estructura porosa altamente desarrollada para la muestra CA-CC, podrían concederle a este material buenas propiedades adsorbentes y se debería evaluar esta posibilidad. En cuanto a las propiedades de los carbones como soporte catalíticos se busca de igual manera que los materiales posean una estructura porosa importante, puesto que el aumento del área superficial del mismo permite aumentar la exposición de grupos sulfónicos activos en la reacción de esterificación.

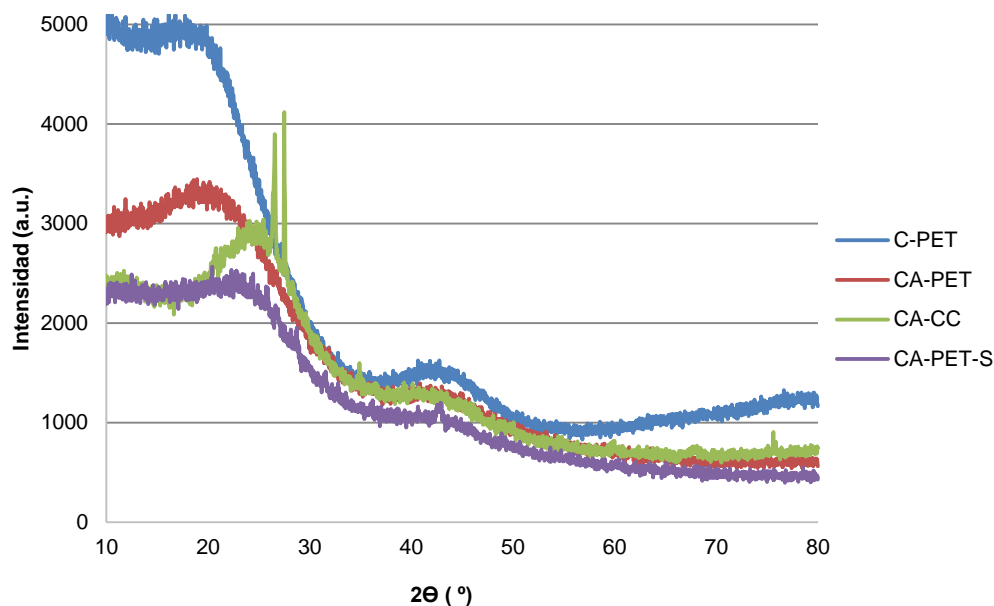
Así mismo la accesibilidad del ácido durante el proceso de sulfonación aumenta dando como resultados carbones activados con mayores concentraciones de carbonos unidos covalentemente al grupo  $\text{SO}_3\text{H}$ . Como resultado de lo anterior la hidrofiliidad del material

aumenta mejorando la incorporación de grandes cantidades de grupos hidrófilos y por lo tanto del metanol. (Fadhil, Aziz y Al-Tamer, 2016)

Igualmente, las moléculas de reactantes hidrófobos como AGL y triglicéridos podrán entrar más fácilmente y reaccionar con los sitios ácidos interiores del catalizador. Sin embargo las propiedades catalíticas de éstos no dependen únicamente de la morfología del mismo sino que deben estudiarse las interacciones y modificaciones de la química superficial del mismo (fuerza ácida y cantidad de sitios ácidos), que pueden atribuirse a los procesos de carbonización y activación por interacción de radicales libres de la superficie del carbón con átomos como oxígeno y nitrógeno provenientes del precursor o de la atmósfera. (Carvalho, 2016)

### 2.2.2. Difracción de Rayos X (DRX)

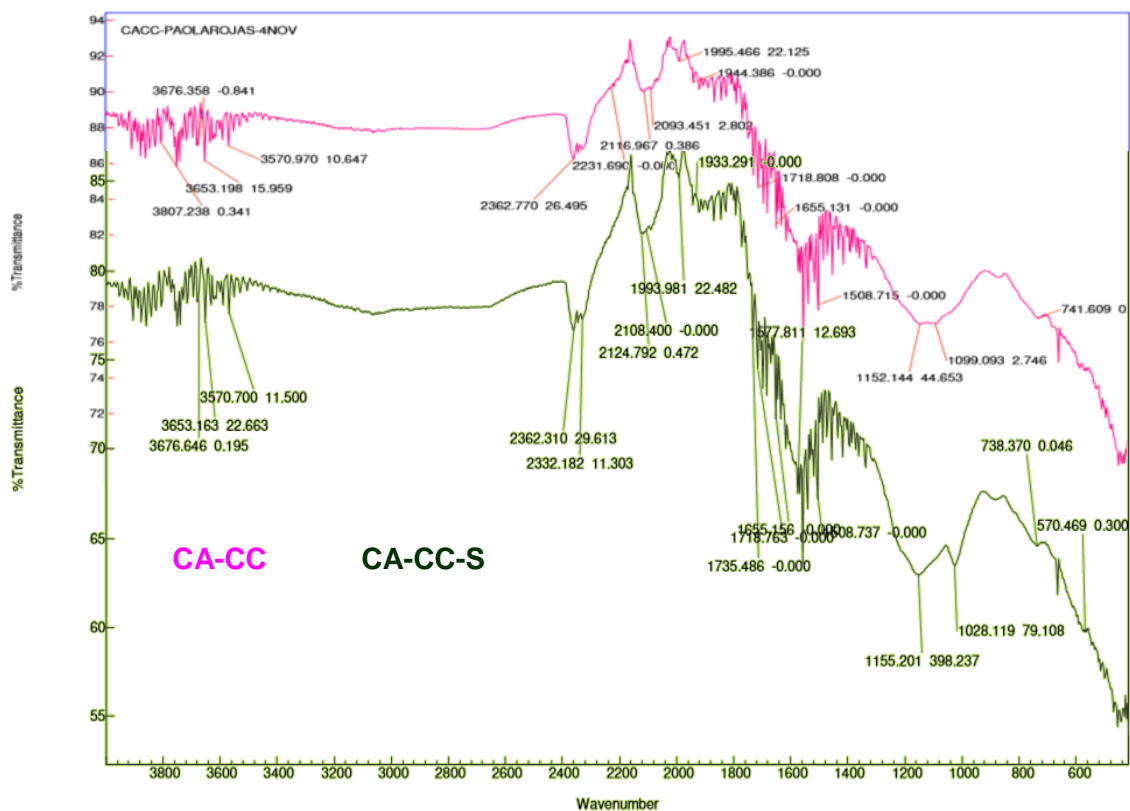
El difractograma de la Figura 5 muestra claramente la presencia de una estructura completamente amorfa, ya que no se presentan máximos claramente definidos, propiedad intrínseca de los carbones activados. No obstante para las muestras provenientes de PET se observa un pico de difracción amplio ( $2\theta = 10-34^\circ$ ) que se atribuye a C (0 0 2), así como un pico débil a ( $2\theta = 43-56^\circ$ ) que se asigna a C (1 0 1). La presencia de estos picos indica que el carbono amorfo que se compone de la forma aleatoria orientada láminas. (Fadhil, Aziz y Al-Tamer, 2016)



**Figura 5.** DRX para los diferentes catalizadores carbonosos

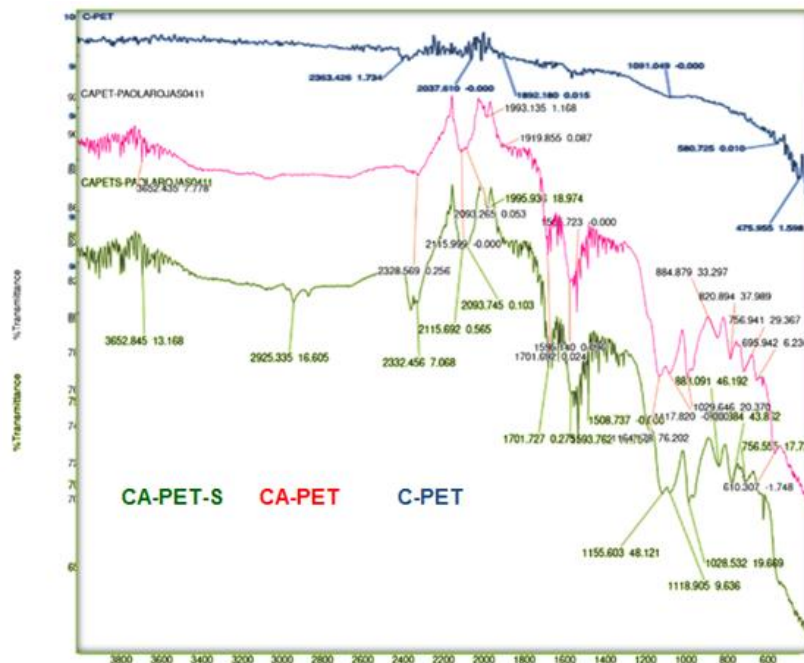
### 2.2.3. Espectrometría infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de infrarrojo con Transformada de Fourier de los materiales carbonosos Figuras 6 y 7, exceptuando la muestra C-PET activados analizados son muy similares, estos espectros con bandas regulares entre  $(1350-1180) \text{ cm}^{-1}$  (Universidad Nacional Autónoma de México, 2012) son característicos de sólidos con cadenas largas y grupos polares terminales de igual forma se observa la presencia de grupos ácidos, sulfónicos, halógenos y alquinos.



**Figura 6.** FTIR para los catalizadores elaborados con Cuesco de Cacao

La banda localizada en el número de onda en el rango de  $1725-1700 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra asociada a la presencia de ácidos carboxílicos, presente en las cuatros muestras de carbonos activados no obstante tiene una mayor intensidad para los carbonos activados sulfonados (CA-PET-S y CA-CC-S) como consecuencia del proceso de sulfonación.



**Figura 7.** FTIR para los catalizadores elaborados con PET.

Otra evidencia de la presencia de grupos azufrados se encuentra asociada a la señal presente en los carbones activados sulfonados de la banda a  $3449\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la vibración del estiramiento de los grupos (-OH) que podrían estar de la forma  $(-\text{S}=\text{O})_2(\text{OH})$  (Fadhil, Aziz y Al-Tamer, 2016)

De igual manera las vibraciones de la bandas localizada en el rango de número de onda  $1070\text{-}1010\text{ cm}^{-1}$  presentes en los carbones activados y sulfonados se encuentra relacionadas con la presencia de enlaces  $\text{S}=\text{O}$ , puesto que la intensidad de esta es mayor en los carbones sulfonados podría ser un posible indicio indicando que  $\text{SO}_3\text{H}$  están unidos a la superficie de carbono en forma de  $\text{C-O-SO}_3\text{-H}$  (Fadhil, Aziz y Al-Tamer, 2016)

El modo de estiramiento C -C de tipo aromático en el esbozo poliaromático se evidencia por la presencia de las bandas a  $1638\text{ cm}^{-1}$  y  $1384\text{ cm}^{-1}$  de los carbones activados y sulfonados, esto prueba la incorporación de los grupos funcionales  $\text{SO}_3\text{H}$  en la matriz carbonosa.

Debido a que las señales anteriores se encuentran presentes en todos los materiales que tuvieron algún tipo de tratamiento ácido e inclusive se intensifican en aquello que tuvieron doble tratamiento (sulfonación), es indicio de la modificación de la química superficial del carbón como consecuencia de los proceso de activación química y sulfonación (Carvalho, 2016)

Al comparar los espectros de los catalizadores CA-PET-S y CA-CC-S se observa que estos difieren principalmente en la región comprendida entre  $(600\text{-}1000)\text{ cm}^{-1}$ , en donde para la muestra CA-PET-S se observa una serie de vibraciones asociadas a grupos azufrados, especialmente para la señales a la longitud de onda  $850\text{-}880\text{ cm}^{-1}$  atribuida a

la presencia de enlaces  $(\text{HSO}_4)^{-2}$ , de igual manera para la señal a  $660\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  (Universidad Nacional Autónoma de México, 2012) relacionada con la presencia de enlaces  $(\text{S}_2\text{O}_3)^{-2}$ , debido a esto la fuerza acida presente en este catalizador probablemente es mayor que en la muestra CA-CC-S, resultado que concuerda con la actividad de ambos catalizadores

#### 2.2.4. Análisis de Superficie (BET)

Los resultados de área superficial, diámetro de poro y volumen del poro para los diferentes catalizadores se presentan en la tabla 5.

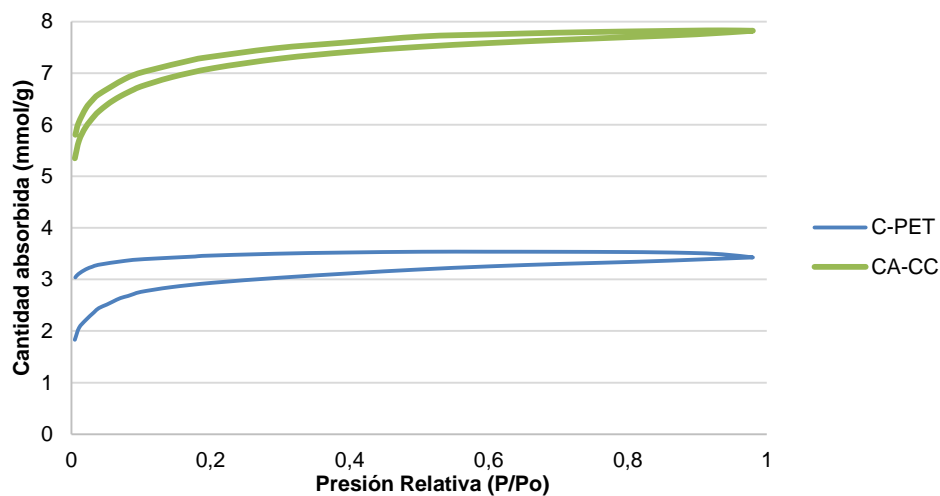
**Tabla 7.** Análisis de superficie

Catalizador	Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volumen de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diámetro de poro (Å)
CA-CC	562.0806	0.092103	25.093
C-PET	234.4107	0.070373	25.351

Las muestras CA-CC y C-PET presentan porosidades del orden de los meso poros ( $20\text{-}500\text{ Å}$ ) lo que probablemente dificulta su actividad catalítica en presencia de moléculas de gran tamaño tales como los triglicéridos. Al comparar los valores de área superficial entre las muestras C-PET y CA-CC se observa un gran diferencia entre estos valores, la cual puede atribuirse principalmente al proceso de activación química (Fadhil, Aziz y Al-Tamer, 2016)

#### 2.2.5. Isotermas de adsorción

En la Figura 8 se muestran los de Isotermas Adsorción-Desorción para las muestra de C-PET y CA-CC, debido a la forma que éstas presentan (Tipo I) se puede inferir que los catalizadores son microporosos en donde el límite de adsorción está determinado principalmente por el volumen accesible de poro y no por el tamaño del mismo (Departamento de Química Física Universitat de València, 2008).



**Figura 8.** Isotermas Adsorción-Desorción para los catalizadores preparados

## 2.2.6. Indicadores de Hammett

### 2.2.6.1. Hammett Básico

La tabla 8 muestra un resumen de los resultados obtenidos para cada uno de los catalizadores preparados.

**Tabla 8.** Resultados cualitativos prueba de Hammet Básico.

Catalizador	Azul de Timol (H <sub>0</sub> = 2.0)	Rojo Neutro (H <sub>0</sub> = 6.8)	Azul de bromotimol (H <sub>0</sub> = 7.2)	Fenolftaleína (H <sub>0</sub> = 9.8)	Índigo carmín (H <sub>0</sub> = 12.2)
CA-CC	x	x	x	x	x
CA-CC-S	x	x	x	x	x
CA-PET	x	x	x	x	x
CA-PET-S	x	x	x	x	x
x No hubo Viraje					
✓ Si hubo viraje					

Se puede observar que ninguno de los catalizadores preparados presenta sitios básicos de ninguna fuerza apreciable, ya que la superficie del sólido no logró hacer virar ninguno de los indicadores básicos de Hammett utilizados. (Yamanaka y Tanabe, 1975).

### 2.2.6.2. Hammett Ácido

**Tabla 9.** Resultados cualitativos prueba de Hammett ácido)

Catalizador	Azul de bromotimol (pH= +7.1)	Rojo neutro (pH = +6.8)	Purpura de bromocresol (pH = +6.1)	Verde de bromocresol (pH = +4.7)	Azul de bromofenol (pH = +3.8)
CA-CC	✓	x	x	x	x
CA-CC-S	✓	✓	x	x	x
CA-PET	✓	x	x	x	x
CA-PET-S	✓	✓	✓	✓	x
x No hubo Viraje					
✓ Si hubo viraje					

Los resultados anteriores muestran que el proceso de sulfonación aumenta de la fuerza ácida para el catalizador elaborado con PET (CA-PET-S), logrando un cambio de color de hasta azul de bromofenol +4.7<pH<+3.8, en comparación el catalizador elaborado de cuesto de cacao (CA-CC-S) que presenta una fuerza ácida menor, logrando un cambio de color solo hasta rojo neutro 6.1<pH<+6.8, resultado coherente con la actividad de los catalizadores como se discutirá más adelante.



### 2.2.7. Análisis proximal de carbones

En la tabla 10 se ven los resultados de la determinación de la humedad, materia volátil y ceniza.

**Tabla 10.** Análisis proximal de los catalizadores preparados

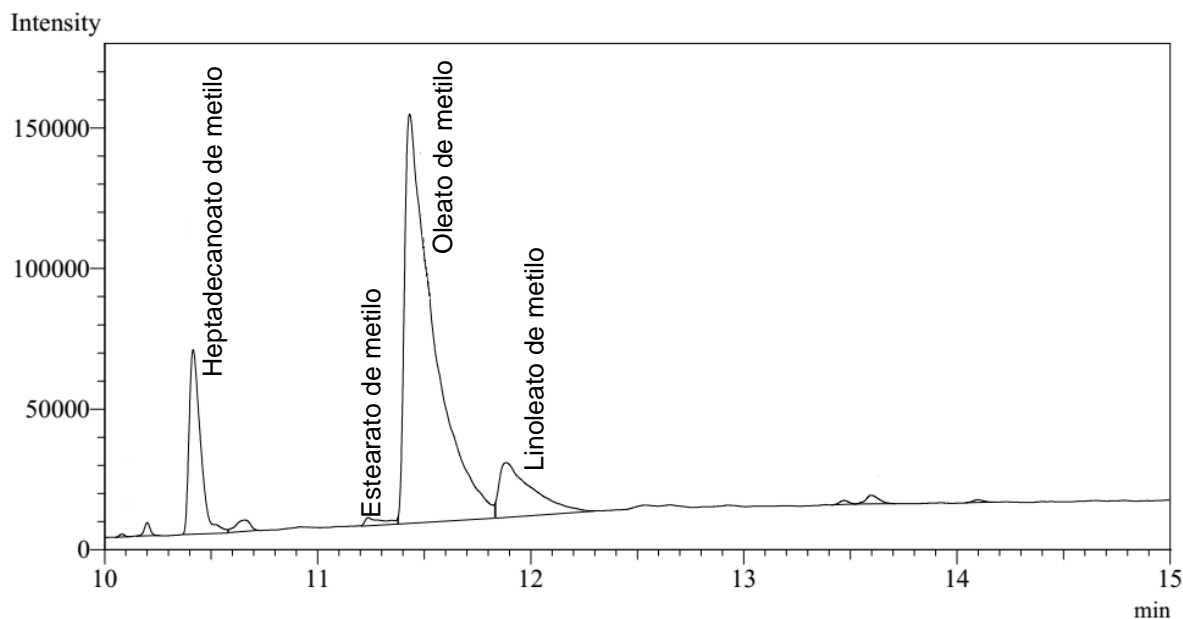
	CA-PET-S	CA-CC-S	CA-PET	CA-CC
<b>Humedad</b>	16.44%	18.69%	6.84%	8.85%
<b>% masa perdida</b>	58.16%	63.48%	43.93%	51.40%
<b>Materia volátil</b>	41.72%	44.79%	37.08%	42.55%
<b>Cenizas</b>	2.11%	20.00%	0.56%	2.89%

Los porcentajes de humedad a pesar de ser relativamente altos se encuentran dentro del rango comercial de carbones activados (Uribe, Lopez y Gonzáles, 2013), no obstante, es recomendable reducir estos niveles con miras a optimizar el proceso de esterificación, puesto como se mencionó anteriormente el contenido total de agua debe ser de 0.1 a 0.3% de lo contrario se promoverá la hidrólisis de los ésteres alquílicos en AGL (Loteró, Yijun y López, 2005)

El porcentaje de cenizas para la muestra de CA-CC-S a pesar ser elevado se encuentra dentro de los límites para no representar problemas en el diseño del proceso (Grisales y Rojas, 2016)

### 2.3. Proceso de producción de FAMES

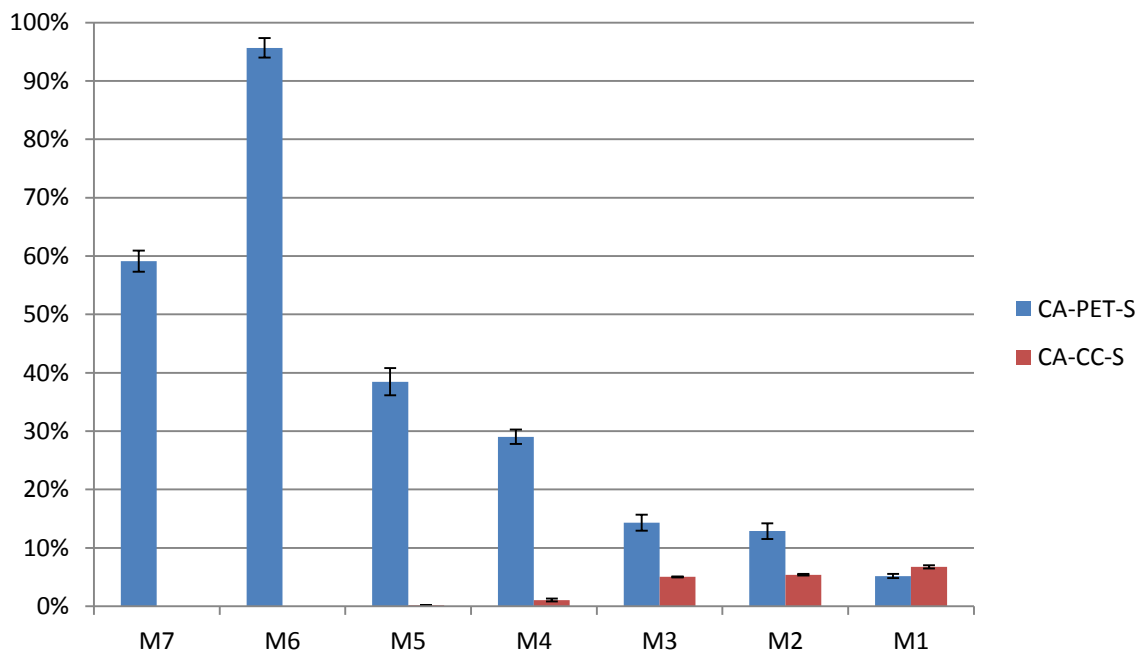
En la figura 9 se presentan los ésteres metílicos producidos por la reacción usando como catalizador CA-PET-S y las mezclas oleosas. Los tiempos de retención del palmitato, palmitolato, heptadecanoato, estearato, oleato, linoleato y linolenato de metilo, fueron de 9.56, 9.83, 10.41, 10.94, 11.43, 11.88 y 12.03 minutos respectivamente.



**Figura 9.** FAMEs producidos en la reacción con CA-PET-S

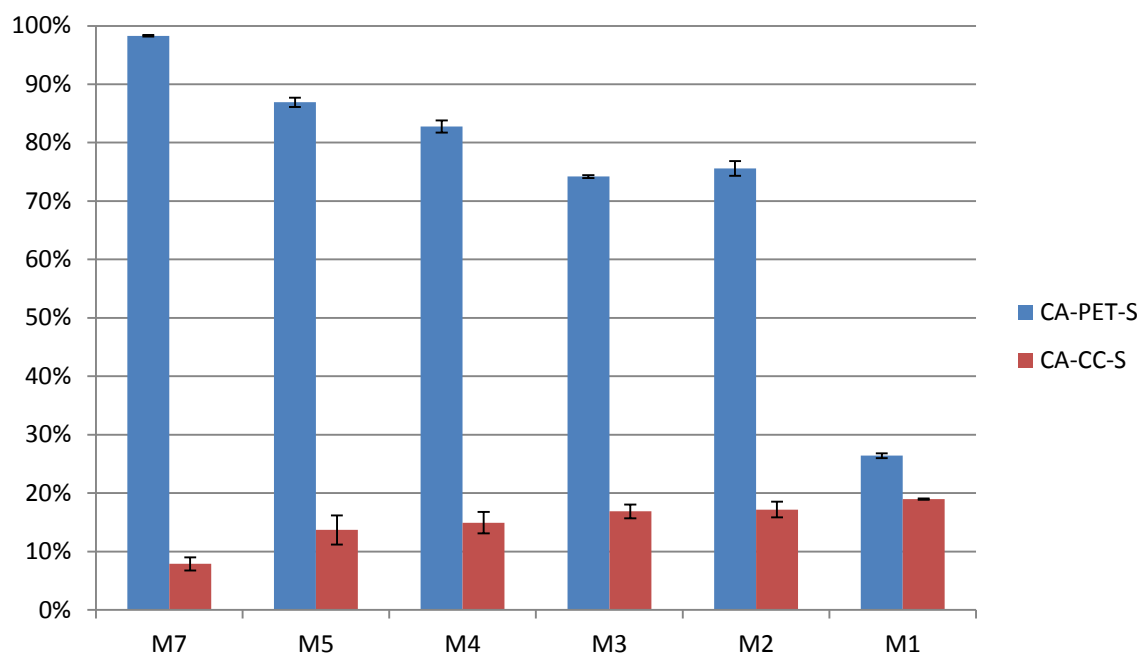
Como se puede observar en los cromatogramas, el catalizador CA-PET-S forma ésteres metílicos como oleato, linoleato y linolenato, en menor medida estearato de metilo.

De acuerdo a los resultados obtenidos mediante cromatografía de gases y acidez se obtiene el rendimiento a FAMEs y conversión de AGL respectivamente, los cuales se presentan en las figuras 10 y 11.



**Figura 10.** Rendimiento a FAMEs de los catalizadores preparados

En la figura 10 se puede observar que el catalizador CA-PET-S presentó mayor actividad que los otros catalizadores evaluados, se ve claramente que la sulfonación es la responsable al ser comparado con la actividad que presenta el catalizador CA-PET; además la actividad del catalizador sulfonado se incrementa con el aumento de los AGL debido al carácter ácido de su superficie (reacción de esterificación responsable del rendimiento a FAMEs partiendo de AGL) llegando a rendimiento cercanos al 95%. Es importante resaltar que a medida que disminuye los AGL en las mezclas hasta el llegar al RBD puro, la actividad del catalizar sulfonado disminuye, lo cual es debido a que no tiene en su superficie sitios básicos que fomenten la reacción de transesterificación, responsable del rendimiento a FAMEs, pero partiendo de los triglicéridos. Los catalizadores de cuesco de cacao no tuvieron actividad catalítica importante hacia la formación de FAMEs ya que su superficie no reportó fuerza básica ni ácidas con los indicadores utilizados, independiente que tenga mayor área superficial que los catalizadores elaborados con PET (Ofori-Boateng y Lee, 2013). Con los ACU (M5) el rendimiento a FAMEs para el catalizador CA-PET-S alcanza valores cercanos al 40% debido a que su acidez no es muy alta (4.93 mg KOH/g) y por lo tanto no hay suficientes AGL para esterificar; mientras con RBD (M1) su rendimiento es muy bajo y cercano al 5%.



**Figura 11.** Conversión de AGL de los catalizadores preparados

En la figura 11 se ratifica los resultados encontrados para el rendimiento utilizando para esto la conversión y siguen las mismas tendencias anteriormente encontradas. Se puede observar que el catalizador CA-PET-S esterifica los AGL casi en su totalidad a medida que aumentan su contenido en la mezcla, llegando a conversiones cercanas al 98% para la mezcla con mayor acidez. Para el catalizador CA-CC-S se observa una conversión muy baja debido posiblemente su poca fuerza ácida.

Adicional a estas pruebas, en la mezcla 3 se evaluó el rendimiento en los blancos CA-PET Y CA-CC, así como en el reuso del catalizador CA-PET-S, el cual se realizó por tres ciclos, estos resultados se presentan en la Tabla 11.

**Tabla 11.** Rendimiento de la reacción con catalizadores blancos y reusos

	CA-CC	CA-PET	CA-PET-S	CA-PET-S-R1	CA-PET-S-R2
<b>Rendimiento Promedio</b>	0.45% ±0.12%	9.11% ±0.28%	14.32% ±1.38%	11.65% ±0.48%	9.39%

En la Tabla 11 se observa que los catalizadores sin sulfonar no poseen potencial como catalizadores ácidos para esterificación de AGL, conservando la tendencia de producir mayor rendimiento el catalizador de PET comparado con el de cacao, por otro lado, el reuso del catalizador CA-PET-S no disminuye en gran medida el rendimiento de la reacción, disminuyendo en reacciones sucesivas 2.67% y 2.26%, lo cual indica que el catalizador puede reutilizarse por lo menos durante tres ciclos sin disminuir su desempeño considerablemente.

## 2.4. Análisis Estadístico

Los resultados de los análisis de varianza presentados en la tabla 12, realizados mediante uso del programa Statgraphics Centurion XVI, 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, ya que el valor-P es menor al 0.05 al usar como variable respuesta el rendimiento a FAMES. El análisis estadístico llevado a cabo incluye un cálculo de la desviación estándar y el coeficiente de variación, así como el análisis de varianza (ANOVA) multifactorial.

**Tabla 12.** Análisis de Varianza para Rendimiento - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Mezcla	24337.7	5	4867.55	113.58	0.0000
B:Catalizador	12602.9	3	4200.97	98.02	0.0000
RESIDUOS	1414.26	33	42.8563		
TOTAL (CORREGIDO)	47551.1	41			

De acuerdo con los datos obtenidos del Análisis de Varianza se resuelve realizar la prueba de múltiples rangos usando el test HSD de Tukey y así confirmar la existencia de una diferencia entre los niveles de cada factor sobre el rendimiento de la reacción.

En las tablas 13 y 14 se pueden observar los resultados del test de Tukey, donde \* es señal de una diferencia significativa con un nivel de confianza del 95%. Se evidencia que existe una amplia diferencia entre los dos catalizadores en cuanto a rendimiento, puesto que el catalizador CA-PET-S logró un rendimiento hasta del 95%, mientras que el CA-CC-S tiene rendimientos por debajo del 70%, esto puede ser consecuencia de que la fuerza ácida del CA-PET-S es mucho mayor, luego su comportamiento fue mejor que el del CA-CC-S, especialmente en las muestras extremo.

**Tabla 13.** Test HSD para el rendimiento de la reacción por el tipo de tipo de mezcla

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
M1 - M2	*	-41.3567	7.68969
M1 - M3	*	-48.1733	7.68969
M1 - M4	*	-60.4933	7.68969
M1 - M5	*	-72.9317	7.68969
M1 - M7	*	-79.0333	7.68969
M2 - M3		-6.81667	7.68969
M2 - M4	*	-19.1367	7.68969
M2 - M5	*	-31.575	7.68969
M2 - M7	*	-37.6767	7.68969
M3 - M4	*	-12.32	7.68969
M3 - M5	*	-24.7583	7.68969
M3 - M7	*	-30.86	7.68969
M4 - M5	*	-12.4383	7.68969
M4 - M7	*	-18.54	7.68969
M5 - M7		-6.10167	7.68969

\* indica una diferencia significativa.

**Tabla 14.** Test HSD para el rendimiento de la reacción por el tipo de catalizador

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
CA-CC - CA-CC-S	*	-56.2775	9.67598
CA-CC - CA-PET		-5.0	10.8749
CA-CC - CA-PET-S	*	-69.6225	9.67598
CA-CC-S - CA-PET	*	51.2775	9.67598
CA-CC-S - CA-PET-S	*	-13.345	4.43964
CA-PET - CA-PET-S	*	-64.6225	9.67598

\* indica una diferencia significativa.

### 3. CONCLUSIONES

- CA-PET-S es un catalizador muy promisorio para la producción de FAMEs (rendimiento cerca del 95%) cuando se usan mezclas de AGL y metanol como materia prima, esto se debe a la fuerza ácida en la superficie y la gran área superficial que posee el catalizador; lo que promueve la reacción de esterificación de AGL.
- El catalizador CA-PET-S, disminuye su rendimiento a FAMEs, con la disminución de los AGL en las mezclas, debido a que el catalizador no tiene en su superficie sitios básicos que fomenten la reacción de transesterificación, responsable del rendimiento a FAMEs, pero partiendo de los triglicéridos que son los de mayor concentración en estas mezclas.
- El catalizador CA-CC-S tiene una actividad catalítica muy bajo o nula para todas las mezclas evaluadas, debido a la poca o nula fuerza básica y ácida encontrada en su superficie, se debe recordar que estos sitios son los responsables de fomentar las reacciones de transesterificación y esterificación para producir biodiesel.
- El PET es muy buen material para elaborar catalizadores sulfonados para esterificación, lo que no ocurre con el cuesco de cacao.
- Los resultados de los análisis de varianza encontrados con un nivel del 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, FTIR, BET y Hammett, explican muy bien los efectos de actividad catalítica encontrada para los catalizadores evaluados.
- La sulfonación en los materiales carbonosos promueve las reacciones de esterificación de las AGL presentes en las mezclas oleosas.

### 4. RECOMENDACIONES

1. Evaluar la posibilidad de realizar activación física a los materiales carbonosos obtenidos de cuesco de cacao para evaluar si mejora la actividad catalítica de estos usando agentes activantes tales como vapor de agua, CO<sub>2</sub> y/o una mezcla de estos gases. Revisar también el uso de un ácido menos fuerte.
2. Utilizar aceites usados de cocina u otros aceites vegetales o animales con mayor contenido de AGL.
3. Valorar la efectividad del catalizador CA-PET-S por más de tres ciclos de reuso.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradecemos a nuestras familias por la comprensión y el apoyo que nos brindaron tanto en el desarrollo de este proyecto como en toda nuestra carrera, por motivarnos frente a las dificultades e impulsarnos a alcanzar nuestras metas.

Al profesor Édgar Vargas, nuestro director de Tesis, por su tiempo, paciencia, dedicación y por compartir sus conocimientos durante esta investigación.

A la Universidad Jorge Tadeo Lozano por las instalaciones y recursos destinados para nuestro proyecto.

A nuestros compañeros Mayerly Ramírez y Rafael Castañeda por el trabajo conjunto que desarrollamos, apoyo incondicional y su disposición a colaborarnos en las actividades.

Finalmente agradecemos a los monitores de laboratorio, del CIPI, funcionarios del Centro de Control de Laboratorios, por brindarnos su colaboración y orientación en cada situación, en especial a Felipe Mendoza y Andrea Álvarez.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AENOR, A. E. (09 de 2011). 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 linoléico. Madrid, España.
- Almazan, M. D., & Domingo, M. (2007). *Patente nº WO 2007068778 A1*. España.
- Ardila Suárez, C., & Carreño Jerez, S. C. (2011). Aprovechamiento de la cáscara de la mazorca de cacao como adsorbente. Universidad Industrial de Santander.
- BioSC. (2016). *Los principales beneficios del Biodiesel*. Obtenido de [www.biosc.com.co/beneficios](http://www.biosc.com.co/beneficios)
- Calderón, H., & García, L. (2012). *Evaluación de la política de Biocombustibles en Colombia*. Obtenido de [www.fedesarrollo.org.co/wp-content/uploads/2011/08/Evaluaci%C3%B3n-de-la-pol%C3%ADtica-de-Biocombustibles-en-Colombia.pdf](http://www.fedesarrollo.org.co/wp-content/uploads/2011/08/Evaluaci%C3%B3n-de-la-pol%C3%ADtica-de-Biocombustibles-en-Colombia.pdf)
- Carvalho, R. (2016). *Universidad de extremadura*. Recuperado el 2017, de [http://dehesa.unex.es/bitstream/handle/10662/3965/TDUEX\\_2016\\_Carvalho\\_RC.pdf?sequence=1](http://dehesa.unex.es/bitstream/handle/10662/3965/TDUEX_2016_Carvalho_RC.pdf?sequence=1)
- Da Conceição, L. R. V., Carneiro, L. M., Rivaldi, J. D., y 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. <http://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.05.044>
- Demirbas, A. (2007). Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy*, 35(9), 4661-4670.
- Departamento de Química Física Universitat de València. (2008). *Universitat de València*. Recuperado el 2016, de [http://www.uv.es/tunon/pdf\\_doc/Superficies\\_Solidas\\_A.pdf](http://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Superficies_Solidas_A.pdf)
- Dhawane, S., Kumar, T. y Halder, G. (2016). Biodiesel synthesis from Heveabrsiliensis oil employing carbon supported heterogeneous catalyst: Optimization by Taguchi method. *RenewableEnergy*, 89, pp.506-514.
- Dinero. (2009). *La oportunidad está en la basura*. Recuperado el 5 de Marzo de 2016, de [www.dinero.com/green/seccion-patrocinios/articulo/la-oportunidad-esta-basura/84440](http://www.dinero.com/green/seccion-patrocinios/articulo/la-oportunidad-esta-basura/84440)
- Fadhil, A. B., Aziz, A. M. y Al-Tamer, M. H. (2016). Biodiesel production from Silybum marianum L. seed oil with high FFA content using sulfonated carbon catalyst for esterification and base catalyst for transesterification. *Energy Conversion and Management*, 108, 255-265.
- FAO. (1997). *FAO*. Obtenido de <http://www.fao.org/docrep/V4700S/v4700s09.htm>

- FedeBiocombustibles. (2 de Abril de 2016). *Inforación Estadística del Sector Biocombustibles*. Obtenido de [www.fedebiocombustibles.com/estadistica-mostrar\\_info-titulo-Biodiesel.htm](http://www.fedebiocombustibles.com/estadistica-mostrar_info-titulo-Biodiesel.htm)
- FEDNA. (2002). *Fundacion FEDNA*. Obtenido de [http://www.fundacionfedna.org/ingredientes\\_para\\_piensos/aceites-y-ole%C3%ADnas-de-origen-vegetal](http://www.fundacionfedna.org/ingredientes_para_piensos/aceites-y-ole%C3%ADnas-de-origen-vegetal)
- Grisales, A. y Rojas, W. (2016). *OBTENCION DE CARBON ACTIVADO A PARTIR DE ACTIVACIÓN QUIMICA*. Obtenido de <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/handle/11059/6965/628162G869.pdf?sequence=1>
- Hajamini, Z., Sobati, M., Shahhosseini, S. y Ghobadian, B. (2016). Waste fish oil (WFO) esterification catalyzed by sulfonated activated carbon under ultrasound irradiation. *Applied Thermal Engineering*, 94, pp.141-150.
- Herrera, J. A., y Vélez, J. (2008). *CARACTERIZACION Y APROVECHAMIENTO DEL ACEITE RESIDUAL DE FRITURAS PARA LA OBTENCION DE UN COMBUSTIBLE (BODIESEL)*. UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA.
- Hidayat, A., Rochmadi, Wijaya, K. y Budiman, A. (2015). Esterification of Free Fatty Acid on Palm Fatty Acid Distillate using Activated Carbon Catalysts Generated from Coconut Shell. *ProcediaChemistry*, 16, pp.365-371.
- ICONTEC, I. C. (1999). Norma Técnica Colombiana. NTC 4708. Calidad del Agua. Determinación de sulfato (SO<sub>4</sub>-2). Método turbidimétrico.
- ICONTEC, I. C. (2002). Norma Técnica Colombiana. NTC 287. Grasas y aceites animales y vegetales. Determinación del contenido de humedad y materia volátil.
- ICONTEC, I. C. (2002). Norma Técnica Colombiana. NTC 336. Grasas y aceites animales y vegetales. Método de la determinación de la densidad (masa por volumen convencional).
- ICONTEC, I. C. (2011). Norma Técnica Colombiana. NTC 218. Grasas y aceites vegetales y animales. Determinación del índice de acidez y de la acidez.
- ICONTEC, I. C. (2012). Norma Técnica Colombiana. Grasas y aceites vegetales y animales. Determinación del índice de yodo.
- Konwar, L., Das, R., Thakur, A., Salminen, E., Mäki-Arvela, P., Kumar, N., Mikkola, J. y Deka, D. (2014). Biodiesel production from acid oils using sulfonated carbon catalyst derived from oil-cake waste. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 388-389, pp.167-176.
- Konwar, L., Wärnå, J., Mäki-Arvela, P., Kumar, N. y Mikkola, J. (2016). Reaction kinetics with catalyst deactivation in simultaneous esterification and transesterification of acid oils to biodiesel (FAME) over a mesoporous sulphonated carbon catalyst. *Fuel*, 166, pp.1-11.



- Leung, D., Wu, X., y Leung, M. K. H. (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, 87(4), 1083–1095. <http://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.006>
- Lles Aliaga, M. J., Pires Ezquerro, E. y Royo Pascual, C. J. (2008). Estudio de catalizadores heterogéneos en la síntesis de biodiésel a partir de aceite de girasol. *Kalium: Revista de Ingeniería Industrial de la Escuela Universitaria Politécnica de Huesca*, 9, 63-64.
- Lotero, E., Yijun, L. y Lopez, D. (2005). Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *American Chemical Society*, 5353-5363. Obtenido de [http://www.virtualmaze.co.in/sample/Biofuels%20Info/BioFuels/biodiesel\\_via\\_acidCatalysis.pdf](http://www.virtualmaze.co.in/sample/Biofuels%20Info/BioFuels/biodiesel_via_acidCatalysis.pdf)
- Lou, W., Zong, M. y Duan, Z. (2008). Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts. *Bioresource Technology*, 99(18), pp.8752-8758.
- Manrique, G. (2002). *Facultad de Ingeniería Unicern*. Obtenido de [http://www.fio.unicen.edu.ar/usuario/gmanrique/images/Grasas\\_y\\_Aceites.pdf](http://www.fio.unicen.edu.ar/usuario/gmanrique/images/Grasas_y_Aceites.pdf)
- Niño, N., Roncancio, P. y Vargas, É. (2014). Efecto de la temperatura y de la concentración de grupos OH del catalizador heterogéneo MgO-KOH en la producción de biodiésel a partir de aceite de girasol. Universidad Jorge Tadeo Lozano.
- Ofori-Boateng, C. y Lee, K. T. (2013). The potential of using cocoa pod husks as green solid base catalysts for the transesterification of soybean oil into biodiesel: Effects of biodiesel on engine performance. *Chemical Engineering Journal*, 220, 395–401. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.046>
- Ortiz, N., Vargas, E. y Hernández, L. (2014). Estudio cinético de la transesterificación de aceite de girasol para la producción de biodiésel con KOH/MgO como catalizador. Universidad Jorge Tadeo Lozano.
- Pisarello, M., Costa, D., Mendow, G., Querini y C.A. (2010). Esterification with ethanol to produce biodiesel from high acidity raw material kinetic studies and analysis of secondary reaction. *Fuel processing Technology*, 1005-1014.
- Predojević, Z. J. (2008). The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps. *Fuel*, 87(17–18), 3522–3528. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.07.003>
- Rincón M, S. M. y 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.
- Salinas, D. A. (2013). Efecto del soporte en la actividad catalítica de óxidos metálicos para la producción de Biodiésel (Tesis de doctorado)., 174.

- Secretaría Distrital de Ambiente. (2008). *Gestión de los aceites usados*. Alcaldía Mayor de Bogotá. Bogotá: Secretaría Distrital de Ambiente. Obtenido de [ambientebogota.gov.co/c/document\\_library/get\\_file?uuid=58ceab21-3fea-423b-bc93-847a588957a8&groupId=10157](http://ambientebogota.gov.co/c/document_library/get_file?uuid=58ceab21-3fea-423b-bc93-847a588957a8&groupId=10157)
- Shahbazi, M., Khoshandam, B., Nasiri, M. y 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.
- SISPA, F. (31 de Enero de 2015). *Evaluación histórica de los rendimientos de fruto, aceite de palma y palmiste*. Obtenido de [sispaweb.fedepalma.org/SitePages/Home.aspx](http://sispaweb.fedepalma.org/SitePages/Home.aspx)
- Universidad Nacional Autónoma de México. (09 de Mayo de 2012). *Universidad Nacional Autónoma de México*. Obtenido de [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/TablasIR\\_15437.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/TablasIR_15437.pdf)
- Universidad Nacional de Colombia. (1999). Obtenido de [http://www.unalmed.edu.co/~ctcarbon/analisis\\_proximos.htm](http://www.unalmed.edu.co/~ctcarbon/analisis_proximos.htm)
- Uribe, L., Lopez, M. y Gonzáles, A. (2013). ACTIVACIÓN DE CARBÓN MINERAL MEDIANTE PROCESO FÍSICO EN HORNO TUBULAR HORIZONTAL Y ATMÓSFERA INERTE. *Revista Colombiana de Materiales*, 25-40. Obtenido de <https://aprendeenlinea.udea.edu.co/revistas/index.php/materiales/article/viewFile/15080/13159>
- Wan Omar, W. N. N., y Amin, N. A. S. (2011). Biodiesel production from waste cooking oil over alkaline modified zirconia catalyst. *Fuel Processing Technology*, 92(12), 2397–2405. <http://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.08.009>
- West, A. H., Posarac, D. y Ellis, N. (2008). Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS.Plant. *Bioresource Technology*, 99(14), 6587-6601.
- Yamanaka, T. y Tanabe, K. (1975). New determination of acid-base strength distribution of a common scale on solid surfaces. *The journal of physical chemistry*, 2409-2411.
- Zhang, M., Sun, A., Meng, Y., Wang, L., Jiang, H. y Li, G. (2015). High activity ordered mesoporous carbon-based solid acid catalyst for the esterification of free fatty acids. *Microporous and Mesoporous Materials*, 204, pp.210-217.
- Zu, Y., Tang, J., Zhu, W., Zhang, M., Liu, G., Liu, Y., Zhang, W. y Jia, M. (2011). Graphite oxide-supported CaO catalysts for transesterification of soybean oil with methanol. *Bioresource Technology*, 102(19), pp.8939-8944.