

Publicación anticipada

El comité editorial de la revista *Ingeniería y Competitividad* informa que este artículo fue aprobado para publicación en el volumen 23 número 2 teniendo en cuenta los requisitos editoriales y los conceptos emitidos por los pares evaluadores. Por lo tanto, se publica anticipadamente para su consulta, descarga y citación provisional, aclarando que esta puede diferir de la versión final, ya que no ha completado las etapas finales del proceso editorial (corrección de estilo, traducción y diagramación) y solo los títulos, datos de autores, palabras clave y resúmenes corresponden a la versión final del artículo.

Como citar:

Ramírez AE, Imbachí YC, Miranda CD. Transesterificación de aceite de palma (*Elaeis guineensis* x *Elaeis oleifera*) empleando catalizadores ácidos heterogéneos y agitación ultrasónica. INGENIERÍA Y COMPETITIVIDAD, 23(2), In press 2021. <https://doi.org/10.25100/iyc.v23i2.11287>.

Article in press

The editorial committee of the Journal *Ingeniería y Competitividad* informs that this article was approved for publication in volume 23 number 2, considering the editorial requirements and the concepts of the peer reviewers. Therefore, the preliminary version of this article is published for consultation, download and provisional citation purposes, clarifying that this version may differ from the final document, since it has not completed the final stages of the editorial process (proof-editing, translation and layout) and only the titles, authorship, keywords and abstracts will remain unchanged the final version of the article.

How to cite:

Ramírez AE, Imbachí YC, Miranda CD. Transesterification of palm oil (*Elaeis guineensis* x *Elaeis oleifera*) using heterogenic acid catalysts and ultrasonic agitation. INGENIERÍA Y COMPETITIVIDAD, 23(2), In press 2021. <https://doi.org/10.25100/iyc.v23i2.11287>.



Transesterification of palm oil (*Elaeis guineensis* x *Elaeis oleifera*) using heterogenic acid catalysts and ultrasonic agitation

INGENIERÍA QUÍMICA

Transesterificación de aceite de palma (*Elaeis guineensis* x *Elaeis oleífera*) empleando catalizadores ácidos heterogéneos y agitación ultrasónica

Alfonso E. Ramírez^{1§}, Yudi C. Imbachi¹, Cristian D. Miranda¹

¹Universidad del Cauca, Departamento de Química, Grupo de investigación en Catálisis, Popayán, Colombia

§aramirez@unicauca.edu.co, ycimbachi@unicauca.edu.co, cdmiranda@unicauca.edu.co

Recibido: 14 de diciembre de 2021 – Aceptado: 19 de mayo de 2021

Abstract

This study reports the results of the transesterification of palm oil (*Elaeis guineensis* x *Elaeis oleifera*) using heterogeneous acid catalysts such as sulfated zirconia (ZS), sulfonated reduced graphene oxide (OGrS), Amberlyst 15 (A15) and beta zeolite. (Zβ). The solids were characterized by X-ray diffraction, surface area, and Brønsted-Lewis' acidity. Reaction parameters such as: temperature, reaction time, percentage by weight of the catalyst load and the molar ratio of oil methanol were evaluated for the production of biodiesel. Furthermore, mechanical, and ultrasonic agitation were compared, where the latter was the most efficient agitation medium. The best percentages of reaction yield were obtained using a temperature of 40°C, 4 hours of reaction, 3% by weight of the catalyst with respect to the total volume of the mixture, a 1:30 molar ratio of palm oil: methanol and ultrasonic stirring. Regarding the stability of the catalysts, the performance of the reaction with reuse was evaluated, where the solids ZS and OGrS decreased 8% and 35%, while with A15 and Zβ it was reduced to 25% and 5% respectively.

Keywords: Biodiesel, Brønsted and Lewis' acidity, Graphene oxide, Heterogeneous acid catalysts, Sonication.

Resumen

En este estudio se reportan los resultados de la transesterificación del aceite de palma (*Elaeis guineensis* x *Elaeis oleifera*) utilizando catalizadores ácidos heterogéneos como la zirconia sulfatada (ZS), óxido de grafeno reducido sulfonado (OGrS), Amberlyst 15 (A15) y zeolita beta (Zβ). Los sólidos fueron caracterizados mediante el uso de difracción de rayos X, área superficial, y acidez de Brønsted - Lewis. Se evaluaron parámetros de reacción tales como: temperatura, tiempo de reacción, el porcentaje en peso de carga de catalizador y la relación molar de aceite metanol

para la producción de biodiesel. Adicionalmente, se comparó la agitación mecánica y la ultrasónica, donde la segunda fue el medio de agitación más eficiente. Los mejores porcentajes de rendimiento de reacción fueron obtenidos empleando 40°C de temperatura, 4 horas de reacción, 3% en peso del catalizador respecto al volumen total de la mezcla, una relación molar 1:30 de aceite de palma: metanol y agitación ultrasónica. En cuanto a la estabilidad de los catalizadores, se evaluó el rendimiento de la reacción con la reutilización, en donde los sólidos ZS y OGrS disminuyeron 8 % y 35 %, mientras que con A15 y Zβ, se redujo a 25 % y 5 % respectivamente.

Palabras clave: Acidez Brønsted y Lewis, Biodiésel, Catalizadores ácidos heterogéneos, Óxido de grafeno, Ultrasonido.

1. Introduction

El biodiesel es un combustible que se obtiene a partir de lípidos como aceites vegetales o grasas animales a través de procesos de transesterificación con alcoholes y catalizadores que aceleran la reacción ⁽¹⁾. La transesterificación, también llamada alcoholólisis, es la reacción catalizada entre un aceite o grasa con un alcohol para formar ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) y glicerol (Figura 1). Esta reacción consta de tres etapas reversibles consecutivas: i). conversión de triglicérido en diglicérido, ii) diglicérido en monoglicéridos y iii) monoglicéridos en ésteres grasos (biodiésel) y glicerol.

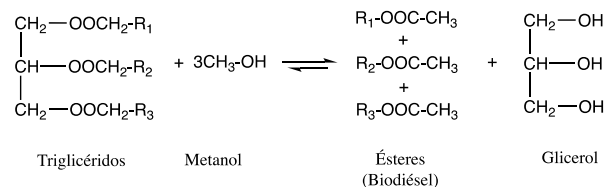


Figura 1. Reacción de transesterificación.

El biodiesel es una alternativa a los combustibles fósiles tradicionales al generar una menor emisión de gases contaminantes como CO_x, SO_x y compuestos particulados ⁽²⁾.

En la transesterificación se han empleado convencionalmente diferentes tipos de aceites vegetales como materia prima, en su gran mayoría aceites extraídos de plantas oleaginosas, especialmente girasol, soja y colza ⁽³⁾. Sin embargo, se considera que cualquier materia prima que contenga triglicéridos puede utilizarse para la producción de biodiésel (aceites de fritura usado, sebo de vaca, grasa de pollo y de pescado, etc.) ^(4,5). Una alternativa de materia de partida

oleaginoso puede ser la utilización del aceite de palma ⁽⁶⁾.

Respecto al uso de catalizadores, tradicionalmente se emplea NaOH y KOH, quienes a pesar de presentar buenas velocidades de reacción pueden generar jabones (reacciones de saponificación) que conllevan a tener dificultades en los procesos de separación del biodiésel y la glicerina al ser catalizadores homogéneos ⁽⁷⁾. En este sentido, se ha propuesto como alternativa el uso de catalizadores ácidos heterogéneos en vez de los catalizadores alcalinos homogéneos, debido a la fácil separación de productos, recuperación y reutilización del catalizador; de esta manera, se reducen los efectos ambientales y el costo del proceso al suprimir lavados o etapas de purificación ^(8,9).

Cardeno, F. et al. ⁽¹⁰⁾ reportan el empleo de un catalizador ácido heterogéneo tipo resina de poliestireno sulfonada en la reacción de transesterificación del aceite de palma, y la obtención de porcentajes de conversión superiores al 87% ⁽¹⁰⁾. Así mismo, Conceição, et al. ⁽¹¹⁾ emplean catalizadores ácidos (óxidos mixtos, resinas de intercambio iónico, zirconia sulfatada y zeolitas) para la transesterificación del aceite de palma y obtuvieron porcentajes de rendimiento de 99% con el catalizador óxido de niobio sulfonado; este alto rendimiento se atribuyó a la acidez del catalizador (2.764 mmol H⁺/g) ⁽¹¹⁾.

Por otro lado, se reporta que la agitación puede llegar a influir en la obtención de biodiésel. Por ejemplo, Meher, et al. ⁽¹²⁾ estudiaron la influencia de la velocidad de agitación mecánica a 180, 360

y 600 revoluciones por minuto (rpm), y encontraron que a 180 rpm se da una reacción incompleta y, que al emplear 300 y 600 rpm, el rendimiento de biodiésel fue mayor con un valor de 89% ⁽¹²⁾. En el estudio de Stavarache, et al. ⁽¹³⁾ se reporta el uso de la agitación ultrasónica con frecuencias entre 28 y 40 kHz, con NaOH como catalizador; los resultados sugieren que se ve favorecida la transferencia de masa por este tipo de agitación ⁽¹³⁾. Las principales ventajas de emplear ultrasonido son la disminución de los tiempos de reacción, aumento en la producción de los ésteres alquílicos (principalmente metílicos y etílicos) y disminución de la cantidad de catalizador requerida. Jookjantra, et al. ⁽¹⁴⁾ indican que los métodos asistidos por ultrasonido para la producción de biodiésel son más rápidos, más simples, más sencillos y necesitan de condiciones de reacción más suaves ⁽¹⁴⁾.

Teniendo en cuenta que hasta la fecha no se encuentran reportes de la obtención de biodiésel mediante la combinación del ultrasonido con catálisis ácida heterogénea, en el presente estudio, se compara la agitación mecánica con la ultrasónica mediante el empleo de catalizadores ácidos heterogéneos como Amberlyst 15, zeolita beta, zirconia sulfatada y óxido de grafeno sulfonado en la transesterificación del aceite de palma (*Elaeis guineensis x Elaeis oleifera*).

2. Metodología

La naturaleza del estudio requiere inicialmente la consecución de los catalizadores y del aceite de palma, la caracterización respectiva, el montaje de reacción y la cuantificación de los productos de la transesterificación. En este orden, es presentada la metodología a continuación.

2.1 Materiales

Para los catalizadores empleados, se adquirió Amberlyst 15 seco de Acros Organics, mientras que la zeolita beta (CP-811 BL-25), fue

suministrada por PQ Zeolites B.V. Para la zirconia sulfatada y el óxido de grafeno reducido-sulfonado, se describe su preparación en el siguiente apartado. El aceite de palma (AP), fue suministrado por la empresa Palmeiras Colombia S.A., ubicada en Tumaco, departamento de Nariño. Este aceite fue obtenido a partir de los frutos de *Elaeis Guineensis x Elaeis Oleifera*.

2.2 Preparación

2.2.1 Zirconia sulfatada (ZS)

Para la síntesis de zirconia sulfatada se empleó la técnica sol-gel desarrollada por Morterra, C., et al ⁽¹⁵⁾. La preparación consta de la síntesis de $Zr(OH)_4$ partiendo de 16.5 mL de butanol (Aldrich, 99.7 %) a 0°C, posterior adición de 0.5 mL agua, 0.7 mL de ácido nítrico (Fisher Scientific, 69.3%) y 7.0 mL de alcohol isopropílico (Merck, 99%), bajo agitación mecánica durante 1 hora a 25°C; esta mezcla se deja en añejamiento a 40°C por 24 horas y finalmente se seca a 150°C. Para terminar la preparación, se adicionó 0,9 mL de sulfato de amonio (Merck, 99.5%) con agitación mecánica por 2 horas, con un posterior secado a 100°C por 12 horas y una calcinación a 650°C por 2 horas ⁽¹⁵⁾.

2.2.2 Óxido de grafeno reducido sulfonado (OGrS)

La síntesis de este catalizador se realizó en dos etapas, según la metodología descrita por Oger, N, et al. ⁽¹⁶⁾ y Nongbe et al. ⁽¹⁷⁾.

(a) Síntesis de óxido de grafeno: se llevó a cabo por el método Húmmers modificado con pre-oxidación de 5.0 g de grafito mezclado con 15.0 mL ácido sulfúrico (Merck, 70 %), 2.5 g de persulfato de potasio (Sigma Aldrich, 99 %) y 2.5 g pentóxido de fósforo (Merck, 98 %). Esta mezcla fue calentada a 80°C durante 2 horas y el sólido obtenido fue separado por centrifugación. Posteriormente, el sólido fue lavado con 100 mL de agua desionizada, 200 mL metanol (Merck, 99.9 %) y 200 mL etanol

(Fisher Scientific, 96 %). Finalmente, el sólido lavado fue secado a 40°C durante 12 horas. Una vez seco el material, se adicionó 55.0 mL de ácido sulfúrico (Merck, 70%) a 0°C y 7.5 g de permanganato de potasio (Mallinckrodt, 99%); esta mezcla se agitó a una temperatura de 35°C por 2 h y luego se enfrió a 0°C. Posteriormente, se adicionaron 6.0 mL de peróxido de hidrógeno (Penical, 30%) en 80.0 mL de agua desionizada. La mezcla se centrifugó a 4000 rpm, durante 20 min con posterior eliminación de la fase líquida. Se añadió 50 mL de agua desionizada y la suspensión resultante se centrifugó a 4000 rpm, durante 15 minutos; este paso se realizó tres veces. Se llevó a cabo el mismo procedimiento con metanol y etanol. Por último, el sólido obtenido (óxido de grafeno) se secó a 40°C al vacío por 12 horas.

(b) Reducción y sulfonación del óxido de grafeno OGrS: El óxido de grafeno sintetizado en la etapa anterior se sonicó en 500 mL de agua desionizada durante 2 horas, luego se mezcló con 3.0 g de carbonato de sodio (Carlo Erba, 99.5 %), 30.0 g de diclorhidrato de hidracina (Merck, 99 %) y se dejó en reflujo por 24 h a 25°C. La solución se centrifugó y se lavó con 100 mL agua desionizada, 200 mL de metanol y 200 mL de etanol. En la etapa final, el sólido se sonicó por 2 horas con 80 mL de agua desionizada, con posterior adición de 1.9 g de nitrito de sodio (Merck, 99%) y 1.6 g de ácido sulfanílico (Mallinckrodt, 98%) esta mezcla se agitó por 24 h a 25°C. La solución se centrifugó y se lavó con 100 mL HCl (Fisher Scientific, 37%) y 300 mL de acetona (Merck, 99.8%) el sólido obtenido (OGrS) se secó por 12 h a 40°C y su apariencia fue un polvo de color negro que finalmente se secó por 12 horas a 40°C.

2.3 Caracterización

2.3.1. Difracción de rayos X

La determinación estructural de los catalizadores Z β , ZS y OGrS se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) empleando un

difractómetro PANalytical MPD X'Pert Pro, equipado con tubos de rayos X de Cu. La forma principal de trabajo fue con longitud de onda K α (k: 0.418 nm), junto con un X'Cellerator múltiple en tiempo real y un detector de longitud activa = 2.122° 2 θ .

2.3.2. Área superficial

El área superficial se determinó mediante la técnica de adsorción empleando la ecuación BET a las isothermas de fisisorción de nitrógeno, mediante un equipo TriStar II plus a -196°C. Inicialmente las muestras de los catalizadores fueron desgasificadas durante 12 h a 3 mTorr y 150°C antes del análisis.

2.3.3. IR con adsorción de piridina

Los espectros infrarrojos-piridina para Z β , ZS y A15 se registraron en un espectrómetro Nicolet Magna 550-FT-IR. Las muestras se prensan hasta formar una pasta y con pre-tratamiento desde temperatura ambiente hasta 450°C, en una celda IR conectada a una línea de vacío. La adsorción de piridina tuvo lugar a 150°C, posteriormente la celda se evacua a 350°C para eliminar todas las especies fisisorbidas. La cantidad de piridina adsorbida en los sitios de Brønsted y Lewis se determina integrando las áreas de banda a respectivamente 1545 cm⁻¹ y 1454 cm⁻¹ y utilizando los siguientes coeficientes de extinción: $\epsilon_{1545}=1.13$ y $\epsilon_{1454} = 1.28$ cm.mol⁻¹ ⁽¹⁸⁾.

2.3.4. Análisis elemental

La acidez del óxido de grafeno reducido sulfonado se realizó por análisis elemental cuantitativo (AE), empleando un equipo NA2100 protein Thermoquest Instruments. Este análisis elemental se refiere a la determinación de la fracción de masa de carbono, hidrógeno, nitrógeno y heteroátomos tales como azufre o halógenos de una muestra; en este caso se está relacionando el contenido de azufre como el responsable de la acidez de Brønsted que se

expresa en términos de $\mu\text{mol/g}$ ⁽¹⁹⁾.

2.3.5. Caracterización del aceite

Se realizaron pruebas de análisis fisicoquímico del aceite como densidad (NTC-336), índice de saponificación (NTC-335), índice de refracción (AOCS CC7-25), índice de ácidos grasos libres (NTC-218), índice de peróxidos y rancidez (AOCS CD 8-53), guiados por la norma UNE-EN ISO 14103:2020⁽²⁰⁾.

2.4 Reacción de transesterificación

Para llevar a cabo la reacción de transesterificación se utilizó un reactor de vidrio tipo semi-batch, el cual consiste en un balón acoplado a un condensador dentro de un baño ultrasónico marca Branson 2510 (frecuencia de 42 KHz). Para el acondicionamiento de la reacción se emplearon temperaturas de 40, 55 y 65°C, tiempos de 4 y 8 horas, porcentaje de catalizador de 1, 3 y 5%, relación aceite: metanol 1:10, 1:20 y 1:30. Después de completar la reacción de transesterificación, el biodiésel se separó a través de centrifugación. El rendimiento del biodiésel producido a partir de aceite de palma se calculó mediante la Ec.1:

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

La composición de los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME/biodiésel) se analizó por cromatografía de gases mediante un equipo Shimadzu GC-14A bajo las condiciones cromatográficas descritas en el método EN 14103⁽²⁰⁾.

2.5 Determinación de la actividad de los catalizadores

Se estudió la actividad de los catalizadores, para ello se calcularon los valores TOF de acuerdo con la Ec.2:

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

3. Resultados y discusión

De acuerdo con la metodología planteada, los resultados de la caracterización fisicoquímica del aceite y de los sólidos, son inicialmente presentados. Posteriormente, se correlacionan dichas propiedades con los resultados obtenidos en la transesterificación del aceite de palma para la obtención del biodiésel.

3.1. Caracterización del aceite de palma

En la Tabla 1 se muestran los resultados de la caracterización fisicoquímica del aceite de palma híbrido *Elaeis Guineensis x Elaeis Oleifera*.

Tabla 1. Resultado de análisis de AP híbrido con AP NTC431.

Propiedad	Muestra	NTC431
Densidad (g/mL 25°C)	0.908	0.892- 0.899
Índice de refracción (25°C)	1.47	1.46-1.50
Índice de saponificación (mg KOH/g aceite)	165.38	190-209
Índice de ácidos grasos libres (mg KOH/g aceite)	3.40	5
Índice de peróxidos (meqO ₂ /kg aceite)	0	-
Rancidez	Negativa	-

La caracterización del aceite de palma *Elaeis Guineensis x Elaeis Oleifera*, demuestra que al encontrarse densidad y el índice de refracción cercanos o dentro del rango referenciado en la norma NTC 431, este aceite puede ser considerado como material apto para la potencial obtención de biodiésel.

En cuanto al parámetro de índice de saponificación (Tabla 1), los resultados indican que el aceite de la especie *Elaeis guineensis*, presenta una alta cantidad de moléculas de bajo peso molecular. Esto permitiría una mayor interacción de estos triglicéridos con el catalizador y que dependiendo de las condiciones de reacción,

podría actuar positiva o negativamente en el porcentaje de rendimiento ⁽¹⁾.

El valor de ácidos grasos libres calculado, comparado con la norma (5 mg KOH/g aceite) indica menor presencia en el AP híbrido (Tabla 1), es importante que haya un valor bajo de ácidos graso-libres debido a que se puede llevar a cabo reacciones de esterificación, y disminuir la posibilidad de producir biodiésel. Se espera que, al ser una reacción catalizada por sitios ácidos con mayor cantidad de triglicéridos, predomine la transesterificación ⁽²¹⁾.

Respecto al valor de índice de peróxido, se puede inferir que la muestra de AP presentó buena estabilidad ante la oxidación lo cual es importante debido a que predominan las insaturaciones en el aceite ⁽²²⁾.

3.2. Caracterización de los catalizadores

3.2.1. Zeolita Beta Z β

En la Figura 2 se observa unas señales en 8°, 13.4°, 14.4°, 21.2°, 22.3° y 43.5°, las cuales son características de la zeolita beta. Las señales a $2\theta = 8^\circ$ y a 22.3°, presentan una máxima intensidad con picos estrechos y bien definidos, característicos de este mismo tipo de zeolita ⁽²³⁾.

3.2.2. Zirconia sulfatada (ZS)

El difractograma obtenido para la zirconia sulfatada, muestra picos a 30°, 34.6°, 35°, 50°, 59.2°, 60° y 64° (Figura 3), los cuales corresponden a la fase tetragonal (ICSD 066787) ^(24,25), la cual fue formada y favorecida por la calcinación realizada a más de 600°C ⁽²⁶⁾.

3.2.3. Óxido de grafeno reducido sulfonado OGrS

En la Figura 4 se puede observar los difractogramas para el grafito, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido sulfonado. Respecto al grafito (material de partida), presenta un pico muy pronunciado a 26.5°, el cuál es característico de

este material. Después de realizar el proceso de oxidación sobre el grafito descrito en la sección 2.2.2, se evidencia la aparición de un nuevo pico a 10°, que corresponde a la presencia de especies oxigenadas como grupos hidroxilo, epóxidos y carbonilos. El tratamiento con diclorhidrato de hidracina promueve la reducción de algunas de estas especies ⁽¹⁹⁾, con lo cual se puede inferir que se logra realizar una reducción parcial. Esto es corroborado por el difractograma obtenido para el sólido OGrS, en el que se logra apreciar un pico a 13° que correspondería a grupos carbonilos e hidróxidos en su mayoría. El proceso de la sulfonación no altera la estructura del óxido de grafeno reducido.

En la Tabla 2, se muestra el área superficial del Amberlyst 15, zeolita beta, zirconia sulfatada y óxido de grafeno reducido sulfonado.

Tabla 2. Resultados del área superficial de los catalizadores.

Muestra	A15	Z β	ZS	OGrS
Área superficial BET (m ² /g)	53	577	57	6

El valor de área superficial entre los catalizadores es muy variada; el A15 tiene un área superficial de 53 m²/g, comparado con 42.5 m²/g reportado en la literatura ⁽²⁷⁾. Esto se debe a que el Amberlyst 15 es una resina macro reticular poco porosa ⁽²⁸⁾. El área superficial de la zeolita beta (577 m²/g) corresponde al valor reportado en la para este sólido comercial de gran porosidad ⁽²⁹⁾.

El área superficial para la zirconia sulfatada obtenida (57 m²/g), corresponde a la cristalización de este sólido en fase tetragonal, la cual fue favorecida por la calcinación a temperaturas superiores a 600°C efectuada durante la síntesis ⁽²⁶⁾. Finalmente el catalizador OGrS presenta el menor valor de área superficial BET, 6 m²/g comparado con 2700 m²/g ⁽³⁰⁾ reportado para las láminas completamente aisladas de grafeno, posiblemente debido al colapso de las

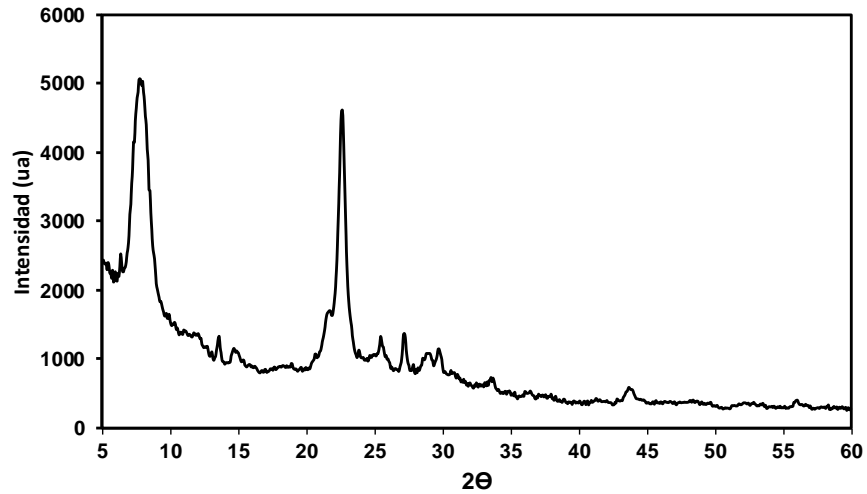


Figura 2. Difractograma de la zeolita beta (Zβ).

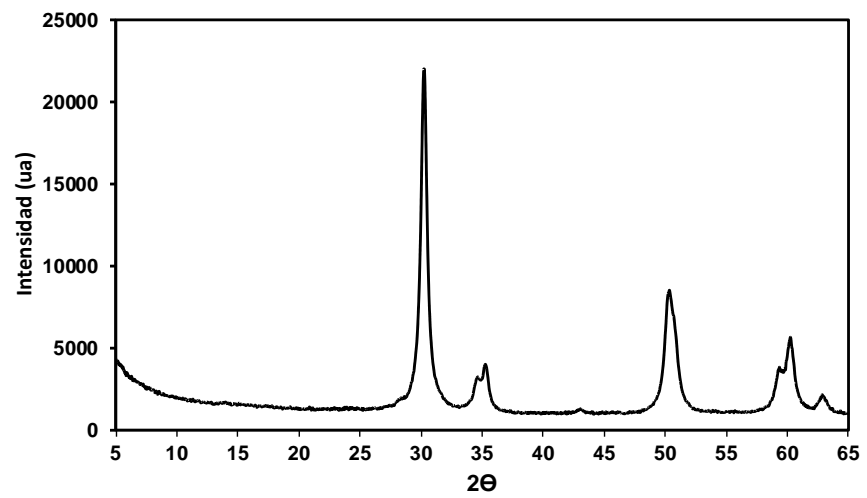


Figura 3. Difractograma para zirconia sulfatada (ZS).

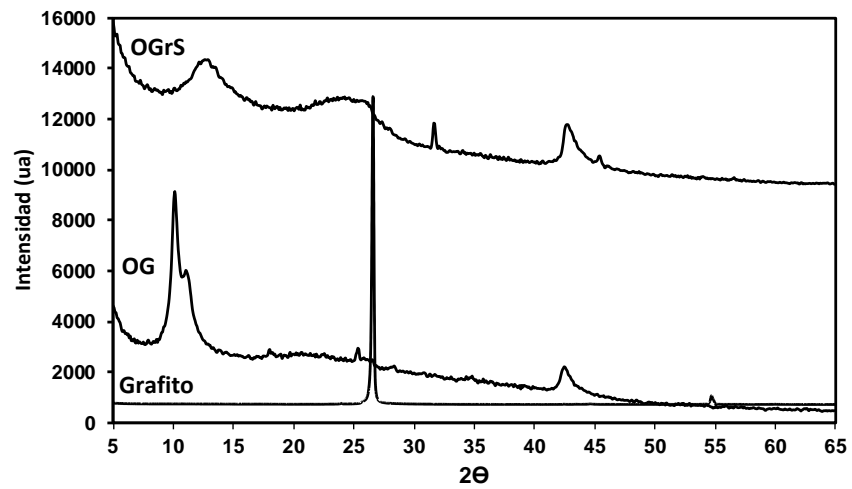


Figura 4. Difractogramas: grafito, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido sulfonado.

nanolaminas y a la formación de agregados relativamente grandes y densos al secarse ⁽³¹⁾.

En la Tabla 3 se observan los resultados de la acidez de Brønsted-Lewis, determinados para el Amberlyst 15, zeolita beta, zirconia sulfatada y el óxido de grafeno reducido sulfonado.

Tabla 3. Resultados de la acidez de los catalizadores

Muestra	A15	Zβ	ZS	OGrS
Acidez Brønsted (μmol/g) *	2370	463	162	1960
Acidez Lewis (μmol/g) *	0	352	90	0

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

En el caso del Amberlyst 15, la presencia de los grupos sulfónicos en la superficie de la resina, generan acidez de tipo de Brønsted, Figura 5.

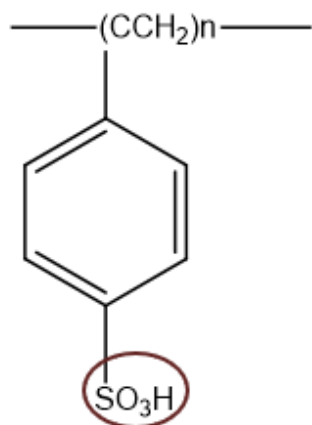


Figura 5. Acidez de Brønsted presente en el Amberlyst 15.

Por su parte, en la zeolita beta se presenta los dos tipos de acidez: Lewis (352 μmol/g) relacionada con la presencia de aluminio y acidez de Brønsted (463 μmol/g) ocasionada por la presencia de iones hidroxilo, Figura 6.

El catalizador zirconia sulfatada también presenta dos tipos de acidez: tipo Brønsted (162 μmol/g) por la presencia de iones hidronio y tipo Lewis (90 μmol/g) dada por la presencia del zirconio (Zr), Figura 7.

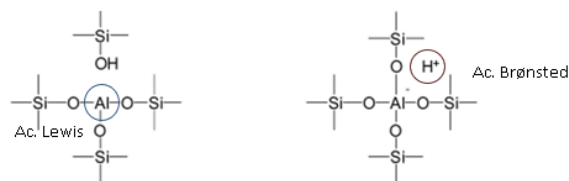


Figura 6. Acidez de Brønsted y de Lewis presentes en la zeolita beta.

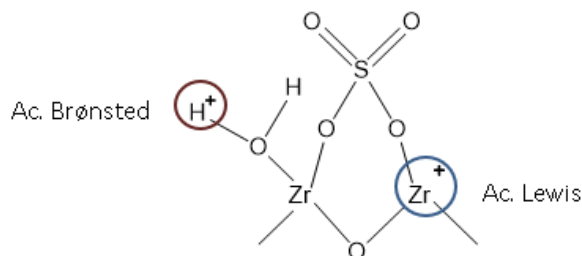


Figura 7. Estructura de puente bidentado del ion sulfato de superficie unido al óxido de circonio ⁽³²⁾.

El tipo de acidez que presenta el OGrS es netamente acidez de Brønsted (1960 μmol/g) debido a la presencia de grupos sulfónicos en su estructura, Figura 8.

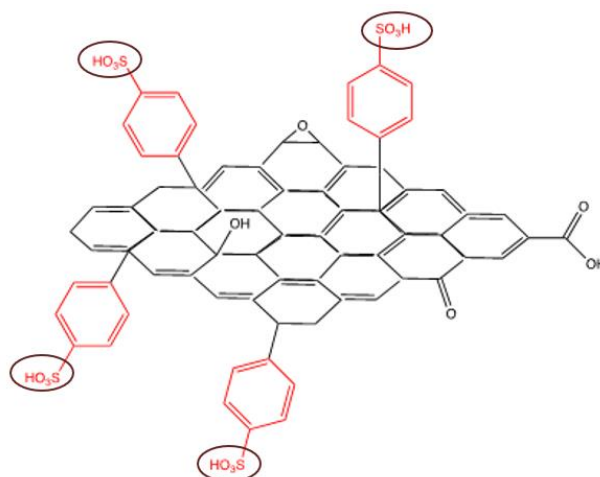


Figura 8. Acidez de Brønsted en el óxido de grafeno reducido sulfonado

3.3. Evaluación de los parámetros de reacción

Teniendo en cuenta que el catalizador que presentó mayor valor de acidez fue el Amberlyst

15, este fue empleado en el acondicionamiento de la reacción de transesterificación determinando las mejores condiciones (mayor rendimiento) al evaluar la temperatura, tiempo, cantidad de catalizador y relación aceite-metanol.

Para la identificación de los productos de reacción (biodiésel), se emplearon cuatro patrones de FAME (los ésteres metílicos de: ácido oleico, ácido palmítico, ácido linoleico y ácido esteárico), ya que son los productos de los ácidos grasos mayoritarios en el aceite de palma según la norma NTC431 ⁽²⁰⁾. La identificación se realizó mediante la interpretación de los cromatogramas, y a partir de la relación de áreas se calculó el porcentaje de rendimiento (Ec.1). Para el acondicionamiento de la reacción se emplearon las condiciones mencionadas en la Tabla 4.

Tabla 4. Valores experimentales para la reacción de transesterificación del aceite de palma.

Parámetro	Valores experimentales
Temperatura (°C)	40; 55; 65
Tiempo (h)	4; 8
% catalizador	1.0; 3.0; 5.0
Relación molar (aceite-metanol)	1-10
	1-20
	1-30
Agitación	Ultrasonido- 42 kHz

En la Figura 9 se muestran los resultados del acondicionamiento realizado. De acuerdo con los resultados, el mejor rendimiento hacia los ésteres metílicos de ácidos grasos, se obtienen empleando una temperatura de 40°C, 4 horas de reacción, 3.0% de catalizador (respecto a los reactivos) y una relación aceite-metanol de 1-30.

Empleando las mejores condiciones de reacción, se procedió a evaluar los catalizadores zeolita beta, zirconia sulfatada y el óxido de grafeno reducido sulfonado. En la Tabla 5 se presentan los resultados.

Tabla 5. Valores de porcentaje de rendimiento para los catalizadores empleados.

Catalizadores	% Rendimiento (x10 ⁻²)
Amberlyst 15	67
Zeolita Beta	18
Zirconia sulfatada	13
Óxido de grafeno reducido sulfonado	56

Un primer resultado demuestra que los porcentajes de rendimientos más altos, es decir para A15 (67%) y OGrS (56%) corresponde a los catalizadores con mayor valor de acidez de tipo Brønsted (A15: 2370 $\mu\text{mol/g}$ y OGrS: 1960 $\mu\text{mol/g}$) (Tabla 3). Por el contrario, los catalizadores ZS y Z β son los que reportan menor valor de acidez de Brønsted, y únicos valores de acidez de Lewis.

3.3.1. Efecto del tipo de acidez

De acuerdo con los resultados, la conversión del AP se ve favorecida por la presencia de sitios ácidos de Brønsted más que por los sitios ácidos de Lewis. En este sentido, la Figura 10 muestra una correlación entre la conversión y la acidez. Esto sugiere que la transesterificación catalizada por sólidos ácidos está influenciada por la presencia de una alta densidad de sitios ácidos en la superficie ⁽³³⁾. Por otro lado, tanto el A15 como el OGrS al ser materiales basados en carbono, pueden presentar hidrofobicidad que previene la adsorción de moléculas con grupos O-H (como el glicerol), lo cual permite que los sitios activos estén disponibles ⁽³³⁾.

3.3.2. Actividad catalítica

Para la determinación de la actividad catalítica de los cuatro catalizadores estudiados, Amberlyst 15, zeolita beta, zirconia sulfatada y óxido de grafeno reducido sulfonado a través del TOF (Figura 11), se aplicó la Ec. 2 empleando la acidez de tipo Brønsted como los sitios ácidos activos en esta reacción ⁽³⁴⁾.

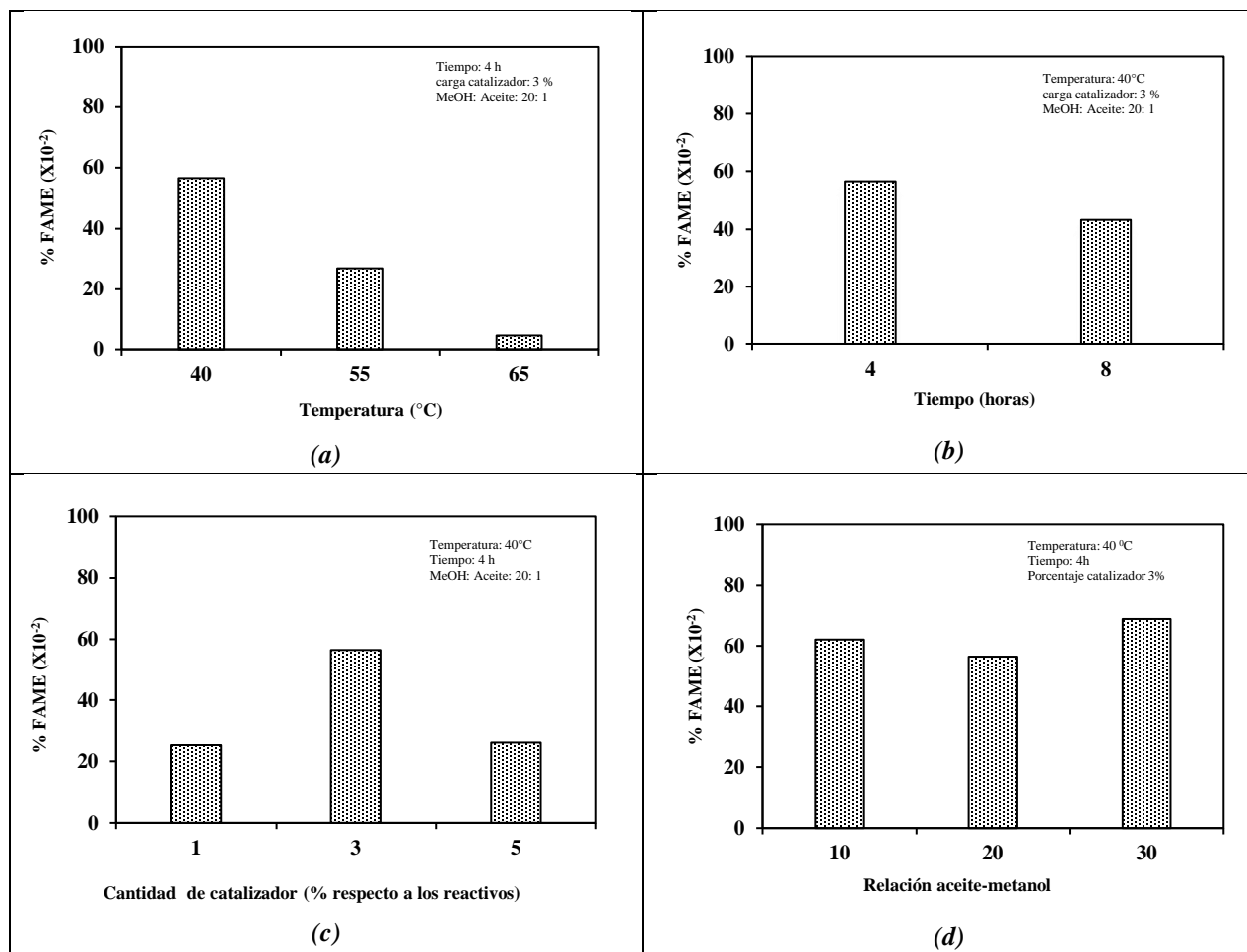


Figura 9. Acondicionamiento de la transesterificación del aceite de palma empleando A15: (a) temperatura, (b) tiempo, (c) cantidad de catalizador, (d) relación molar aceite-metanol.

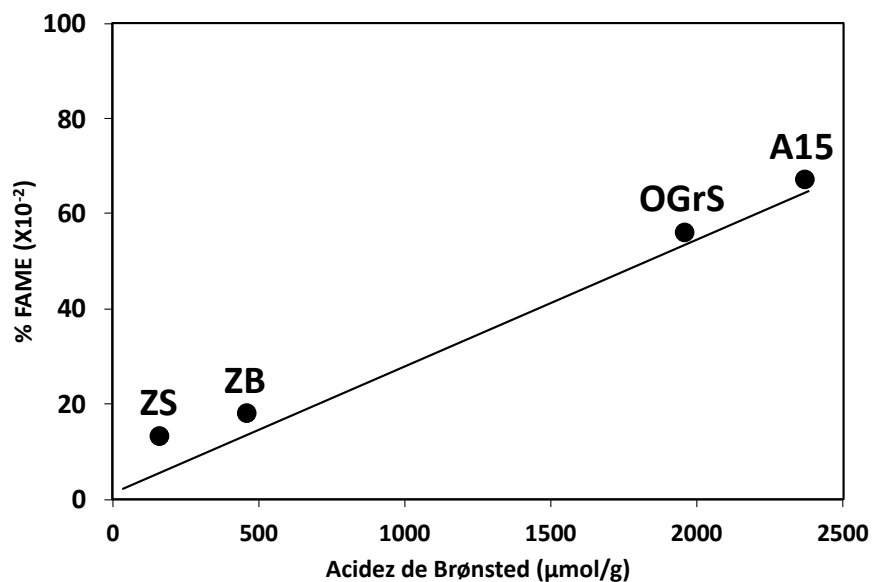


Figura 10. Correlación entre el rendimiento de reacción y la acidez de Brønsted.

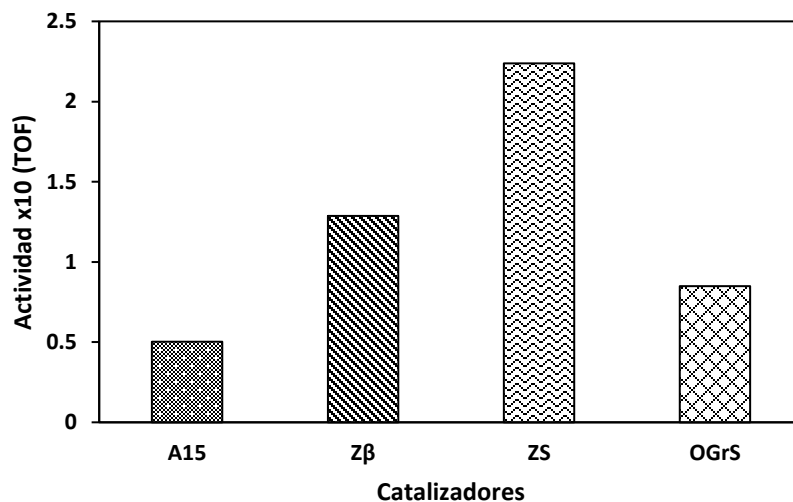


Figura 11. Actividad catalítica de A15, ZB, ZS y OgrS.

Los resultados demuestran que la zirconia sulfatada fue la que presentó un mayor TOF, es decir, aunque es la de menor acidez de tipo Brønsted fue el catalizador que mejor aprovechó los sitios activos de Brønsted. Esto probablemente podría estar relacionado con una alta dispersión de los sitios ácidos, permitiendo generar una mayor velocidad en el proceso de la adsorción-desorción.

3.3.3. Comparación de agitación mecánica versus ultrasónica

En la reacción de transesterificación del aceite de palma y el metanol catalizado por sólidos ácidos, es fundamental garantizar que los reactivos se dirijan hasta la superficie del catalizador (etapa de difusión) para la transformación a ésteres metílicos. La difusión además de ser realizada mediante agitación magnética puede ser promovida con el uso del ultrasonido⁽³⁵⁾. En este sentido, se comparó la agitación mecánica con agitación ultrasónica empleando el catalizador A15 en la transesterificación del aceite de palma con metanol.

Los resultados de la agitación mecánica (800 rpm), mostraron un porcentaje de rendimiento de

39%, mientras que con la agitación ultrasónica se alcanzó un 67% (Tabla 5). Esta diferencia de rendimiento se debe a que en el ultrasonido hay formación de burbujas cavitacionales asimétricas, las cuales implosionan generando energía que no solo tiene efectos mecánicos, sino también químicos⁽³⁵⁾. Otro efecto del ultrasonido, es que permite que se emulsifique mejor la mezcla de los reactivos y la materia prima⁽³⁶⁾.

3.3.4. Estabilidad de los catalizadores

Con el fin de comprobar si existe regeneración de los sitios ácidos de Brønsted, se probó la estabilidad de los catalizadores en cuanto a su reúso (Figura 12).

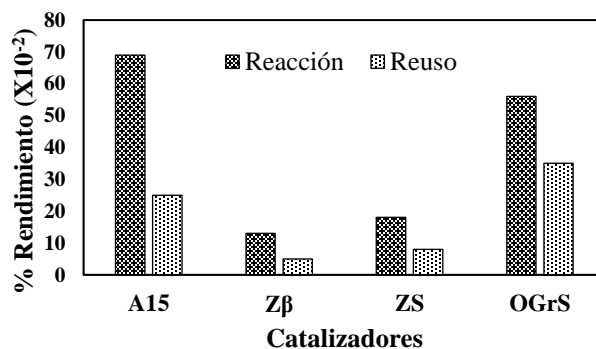


Figura 12. Porcentaje de rendimiento con un reúso del catalizador A15.

Conclusiones

El presente estudio demostró que es posible llevar a cabo la reacción de transesterificación del aceite de palma híbrido (*Elaeis Guineensis x Elaeis Oleifera*) empleando catalizadores ácidos heterogéneos. Al estudiar los resultados de porcentaje de rendimiento del biodiesel respecto a cada uno de los catalizadores que presentaban diferentes valores de acidez, se puede concluir que la transesterificación se ve favorecida cuando se emplean catalizadores que tengan una alta densidad de sitios de Brønsted. En cuanto al tipo de agitación, se encontró que el ultrasonido genera un mayor porcentaje de rendimiento (67%), respecto a la agitación mecánica que apenas alcanzó un 39% en la producción del biodiesel utilizando el Amberlyst 15 como catalizador heterogéneo.

4. Agradecimientos y declaración de financiación

Al grupo de investigación en Catálisis de la Universidad del Cauca, por el apoyo para el desarrollo y socialización del presente trabajo de investigación. Para este artículo no se recibió financiación de ninguna institución.

5. Referencias

- (1) Montpetit A, Tremblay AY. A Quantitative Method of Analysis for Sterol Glycosides in Biodiesel and FAME Using GC-FID. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2016;93(4):479–87. <https://doi.org/10.1007/s11746-016-2798-5>
- (2) Simsek, S. Effects of biodiesel obtained from Canola, safflower oils and waste oils on the engine performance and exhaust emissions. *Fuel.* 2020;265:1170262. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117026>
- (3) Santos, E. Principales características de las materias primas utilizadas en la producción de biodiesel: la influencia del contenido y la concentración de los ácidos grasos. *Ingenium.* 2020;13(25), 53-61.
- (4) Kumar, M, Sharma MP. Selection of potential oils for biodiesel production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016;56:1129–38. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.032>
- (5) Olutoye MA, Hameed BH. Production of biodiesel fuel by transesterification of different vegetable oils with methanol using Al₂O₃ modified MgZnO catalyst. *Bioresour Technol.* 2013;132:103–8. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.171>
- (6) Fontalvo Gómez M. *et al.* El aceite de palma africana *elae guineensis*: Alternativa de recurso energético para la producción de biodiesel en Colombia y su impacto ambiental. *Prospectiva.* 2014;12(1):90. <https://doi.org/10.15665/rp.v12i1.155>
- (7) Yan S, Kim M, Salley SO, Ng KYS. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum. *Appl Catal A Gen.* 2009;360(2):163–70. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.03.015>
- (8) Mahmoud HR, El-Molla SA, Ibrahim MM. Biodiesel production via stearic acid esterification over mesoporous ZrO₂/SiO₂ catalysts synthesized by surfactant-assisted sol-gel auto-combustion route. *Renew Energy.* 2020;160:42–51. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.06.005>

- (9) Gryglewicz, S. *et al.* Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. *Bioresour. Technol.* 1999;70(3):249–53. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00042-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00042-5)
- (10) Cardeño, F. et al. Producción de biodiesel de aceite crudo de palma mediante catálisis heterogénea. *Revista Facultad De Ingeniería Universidad De Antioquia.* 2010;51(1):88-93.
- (11) da Conceição LRV, Carneiro LM, Rivaldi JD, de Castro HF. Solid acid as catalyst for biodiesel production via simultaneous esterification and transesterification of macaw palm oil. *Ind Crops Prod.* 2016;89:416–24. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.05.044>
- (12) Meher LC, Dharmagadda VSS, Naik SN. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel. *Bioresour Technol.* 2006;97(12):1392–7. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.07.003>
- (13) Stavarache C, Pocsan AM, Vinatoru M, Mason TJ. A comparison between the sonochemical and thermal reaction of 5H, 5Cl-Dibenz [a,d]cycloheptatriene with nitrobenzene. *Ultrason Sonochem.* 2003;10(1):49–53. [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(02\)00092-5](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(02)00092-5)
- (14) Jookjantra K, Wongwuttanasatian T. Optimisation of biodiesel production from refined palm oil with heterogeneous CaO catalyst using pulse ultrasonic waves under a vacuum condition. *Energy Convers Manag.* 2017;154:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.10.050>
- (15) Morterra C, Cerrato G, Pinna F, Signoretto M, Strukul G. On the acid-catalyzed isomerization of light paraffins over a ZrO₂/SO₄ system: The effect of hydration. *J Catal.* 1994;149(1):181–8. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1283>
- (16) Oger N, Lin YF, Labrugère C, Le Grogne E, Rataboul F, Felpin F-X. Practical and scalable synthesis of sulfonated graphene. *Carbon N Y.* 2016;96:342–50. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.082>
- (17) Nongbe MC, Ekou T, Ekou L, Yao KB, Le Grogne E, Felpin F-X. Biodiesel production from palm oil using sulfonated graphene catalyst. *Renew Energy.* 2017;106:135–41. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.01.024>
- (18) Miranda C, Urresta J, Cruchade H, Tran A, Benghalem M, Astafan A, et al. Exploring the impact of zeolite porous voids in liquid phase reactions: The case of glycerol etherification by tert-butyl alcohol. *J Catal.* 2018;365:249–60. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.07.009>
- (19) Miranda C, Ramírez A, Sachse A, Pouilloux Y, Urresta J, Pinard L. Sulfonated graphenes: Efficient solid acid catalyst for the glycerol valorization. *Appl Catal A Gen.* 2019;580:167–77. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.04.010>

- (20) AENOR; Asociación Española de Normalización y Certificación, Productos derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación de los contenidos de éster y de éster metílico de ácido linoleico, Designación UNE-EN ISO 14103:2020 [Internet]. Une.org. [citado el 24 de mayo de 2021]. 2020. Disponible en: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?Tipo=N&c=N0064990>.
- (21) Chen C, Cai L, Shangguan X, Li L, Hong Y, Wu G. Heterogeneous and efficient transesterification of *Jatropha curcas* L. seed oil to produce biodiesel catalysed by nano-sized $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$. *R Soc Open Sci.* 2018;5(11):181331. <https://doi.org/10.1098/rsos.181331>
- (22) Dobarganes MC, Marmesat S, Morales A, Velasco J, Ruiz-Méndez MV. Relationship between changes in peroxide value and conjugated dienes during oxidation of sunflower oils with different degree of unsaturation. *Grasas Aceites.* 2009;60(2):155–60. <https://doi.org/10.3989/gya.096908>
- (23) Mesa Espinal S, Arboleda J, Echavarría A. Synthesis and modification of beta zeolite for use in toluene disproportionation reaction. *Dyna (Medellin).* 2016;83(196):184–93. <http://dx.doi.org/10.15446/dyna.v83n196.51933>
- (24) Acevedo Campos JS, Garza Méndez FJ, Sánchez Cervantes EM, Aguirre Espinosa J. Zirconia sulfatada como un catalizador para la síntesis de biodiesel. *Química Hoy Chemistry Sciences.* 2014;4(1):23–9.
- (25) Negrón-Silva G, Hernández-Reyes C, Angeles-Beltrán D, Lomas-Romero L, González-Zamora E, Méndez-Vivar J. Comparative Study of Regioselective Synthesis of β -Aminoalcohols under Solventless Conditions Catalyzed by Sulfated Zirconia and SZ/MCM-41. *Molecules.* 2007;12(11):2515–32. <https://doi.org/10.3390/12112515>
- (26) Shi G, Yu F, Wang Y, Pan D, Wang H, Li R. A novel one-pot synthesis of tetragonal sulfated zirconia catalyst with high activity for biodiesel production from the transesterification of soybean oil. *Renew Energy.* 2016;92:22–9. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.01.094>
- (27) Kunin R, Meitzner EA, Oline JA, Fisher SA, Frisch N. Characterization of Amberlyst 15. Macroreticular sulfonic acid cation exchange resin. *IEC prod res dev.* 1962;1(2):140–4. <https://doi.org/10.1021/i360002a016>
- (28) Kun KA, Kunin R. The pore structure of macroreticular ion exchange resins: macroreticular ion exchange resins. *J Polym Sci C Polym Symp.* 1967;16(3):1457–69. <https://doi.org/10.1002/polc.5070160323>
- (29) Martínez-Franco R, Paris C, Martínez-Armero ME, Martínez C, Moliner M, Corma A. High-silica nanocrystalline Beta zeolites: efficient synthesis and catalytic application. *Chem Sci.* 2016;7(1):102–8. <https://doi.org/10.1039/C5SC03019F>

- (30) Sun Y, Wang X, Ai Y, Yu Z, Huang W, Chen C, et al. Interaction of sulfonated graphene oxide with U(VI) studied by spectroscopic analysis and theoretical calculations. *Chem Eng J*. 2017;310:292–9. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.122>
- (31) Antunes MM, Russo PA, Wiper PV, Veiga JM, Pillinger M, Mafra L, et al. Sulfonated graphene oxide as effective catalyst for conversion of 5-(hydroxymethyl)-2-furfural into biofuels. *ChemSusChem*. 2014;7(3):804–12. <https://doi.org/10.1002/cssc.201301149>
- (32) Miranda M. CD, Ramírez S. AE, Jurado SG, Vera CR. Superficial effects and catalytic activity of ZrO₂–SO₄²⁻ as a function of the crystal structure. *J Mol Catal A Chem*. 2015;398:325–35. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.12.015>
- (33) Shu Q, Gao J, Nawaz Z, Liao Y, Wang D, Wang J. Synthesis of biodiesel from waste vegetable oil with large amounts of free fatty acids using a carbon-based solid acid catalyst. *Appl Energy*. 2010;87(8):2589–96. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.03.024>
- (34) Kozuch S, Martin JML. “turning over” definitions in catalytic cycles. *ACS Catal*. 2012;2(12):2787–94. <https://doi.org/10.1021/cs3005264>
- (35) Hagenson LC, Doraiswamy LK. Comparison of the effects of ultrasound and mechanical agitation on a reacting solid-liquid system. *Chem Eng Sci*. 1998;53(1):131–48. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(97\)00193-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(97)00193-0)
- (36) Ramírez-Sanabria AE, López LL, Orozco MI. Optimización del proceso de transesterificación del aceite de palma usando la técnica basada en Ultrasonido. *Cienc desarro*. 2020;11(2):145–51. <https://doi.org/10.19053/01217488.v11.n2.2020.11142>