

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS DE DIVERSOS MATERIALES EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

*Evaluation of the catalytic properties of various materials in the production
of biodiesel*

<https://doi.org/10.5281/zenodo.7262003>

AUTORES: **Hebert Molero** ^{1*}
 Karla Moyano ²
 Daniel Arias Toro ³

DIRECCIÓN PARA CORRESPONDENCIA: moleroh.molero@gmail.com

Fecha de recepción: 15/ 01 / 2022

Fecha de aceptación: 12 / 03 / 2022

RESUMEN

El biodiesel es una alternativa para sustituir el diésel mineral al poseer una huella ambiental más pequeña y contribuye directamente con la conservación del ambiente. La catálisis heterogénea es una alternativa tecnológica viable para producir biodiesel a partir de aceite vegetal. En este trabajo se utilizó el CaO como catalizador másico, y tres catalizadores soportados en alúmina con 3 % de potasio por el método de impregnación por humedad incipiente: KNO₃/Al₂O₃, KI/Al₂O₃ y KF/Al₂O₃. Se realizaron pruebas catalíticas, manteniendo fijas: temperatura, presión, cantidad de catalizador y relación molar metanol:aceite, y variando tiempo de reacción y tipo de catalizador, siguiendo un diseño

^{1*} Investigador independiente. Calle Murgeon. Quito. Pichincha. Ecuador
<https://orcid.org/0000-0002-3837-1080>

²Ladrón de Guevara E11-253 y Andalucía. Quito. Pichincha. Ecuador <https://orcid.org/0000-0002-0981-5869>
karla.moyano@epn.edu.ec

³Universidad Técnica de Babahoyo-Los Ríos-Ecuador <https://orcid.org/0000-0002-8167-2196>.
dariast70@gmail.com

experimental factorial 42. Se caracterizó el aceite vegetal empleado y el producto final, rigiéndose a las normas de calidad ecuatorianas. Los productos se analizaron mediante cromatografía de gases para determinar el contenido de ésteres metílicos, encontrando que, pasado el punto de máxima concentración de estos, se forman compuestos de mayor peso molecular, posiblemente resultado de reacciones secundarias. Entre los catalizadores estudiados, el CaO alcanzó el 99,29 % de ésteres metílicos a las 4 h de reacción y un rendimiento de 62,16%, mostrando la mayor actividad catalítica en la reacción de transesterificación, el orden de actividad fue: CaO > KNO₃/Al₂O₃ > KI/Al₂O₃ > KF/Al₂O₃. La calidad del biodiesel obtenido por el uso de CaO en su punto de máxima actividad presenta valores óptimos de densidad, viscosidad cinemática y punto de inflamación según la norma, obteniendo un producto de calidad adecuado para la comercialización.

Palabras clave: Biodiesel, Catálisis heterogénea, FAME, Transesterificación.

ABSTRAC

Biodiesel is an alternative to replace mineral diesel as it has a smaller environmental footprint and contributes directly to environmental conservation. Heterogeneous catalysis is a viable technological alternative to produce biodiesel from vegetable oil. In this work, CaO was used as mass catalyst, and three catalysts supported on alumina with 3% potassium by the incipient wetness impregnation method: KNO₃/Al₂O₃, KI/Al₂O₃ and KF/Al₂O₃. Catalytic tests were carried out, keeping fixed: temperature, pressure, amount of catalyst and methanol:oil molar ratio, and varying reaction time and type of catalyst, following a 42 factorial experimental design. The vegetable oil used and the final product were characterized. Adhering to Ecuadorian quality standards. The products were analyzed by gas chromatography to determine the content of methyl esters, finding that, after the point of maximum concentration of these, higher molecular weight compounds are formed, possibly the result of secondary reactions. Among the catalysts studied, CaO reached 99.29% of methyl esters at 4 h of reaction and a yield of 62.16%, showing the highest catalytic activity in the transesterification reaction, the order of activity was: CaO > KNO₃/Al₂O₃ > KI/Al₂O₃ > KF/Al₂O₃. The quality of the biodiesel obtained by the use of

CaO at its maximum activity point presents optimal values of density, kinematic viscosity and flash point according to the standard, obtaining a quality product suitable for marketing.

Keyword: Biodiesel, Heterogeneous Catalysis, FAME, Transesterification

INTRODUCCIÓN

El biodiesel es un biocombustible sintético líquido, que se obtiene de la reacción de aceites vegetales o grasas animales con un alcohol en la presencia de un catalizador, es un mono alquil éster de cadena larga de ácido graso (Veillette, Giroir-Fendler, Fauchoux, & Heitz, 2017). El metanol es el alcohol más usado para obtener metil éster de ácidos grasos (FAMEs) con glicerol como sub producto (Esonye, Dominic, & Uwaoma, 2018). El biodiesel ha ganado popularidad al ser considerados sostenible, rentable, renovable y amigable con el ambiente (Nguyen, et al., 2021). Ha recibido gran atención internacional por sus propiedades técnicas y ambientales: Es compatible con los motores diésel que actualmente se emplean en el mercado, es eficiente como combustible, reduce la emisión de gases invernaderos porque al ser usado en los motores se produce menos CO₂, NO₂ y SO₂ (Llanes, Rocha-Hoyos, Salazar, & Atray, 2017).

¿Por qué producir biodiesel?

La situación energética mundial es compleja especialmente en estos momentos donde la guerra entre Rusia y Ucrania ha creado una inestabilidad energética importante, al punto que no es posible predecir o estimar que los precios de los combustibles fósiles a corto, mediano y largo plazo (Wagner, 2022). Por otro lado, y particularmente en Europa la tendencia hacia el uso de los biocombustibles está recibiendo una importante atención y apoyo por parte de los gobiernos para ser usados como medios para reducir el impacto

ambiental, afianzándose como parte de una transición limpia en el marco de un paradigma de movilidad basado en la combustión interna. Según Ganesan, et. al. (Ganesan, et al., 2021) el aumento de la demanda por combustibles fósiles no renovables es una de las posibles causas de los problemas de abastecimiento. Por su parte (Nisar, et al., 2021) señalan que los biocombustibles son una alternativa a los combustibles fósiles que cada día son más costosos, escasos y dejan una huella ambiental muy grande, presentando a los biocombustibles como una alternativa limpia y sostenible. Debido al alza mundial del precio del petróleo y la inestabilidad del mismo, desde los 69 USD durante la pandemia de COVID-19 hasta 120 USD por la guerra en Ucrania, le ha dado un respiro al negocio petrolero, fortaleciendo el desarrollo de nuevas tecnologías en exploración y producción impulsando un constante aumento de las reservas de petróleo a nivel mundial, figura 1.

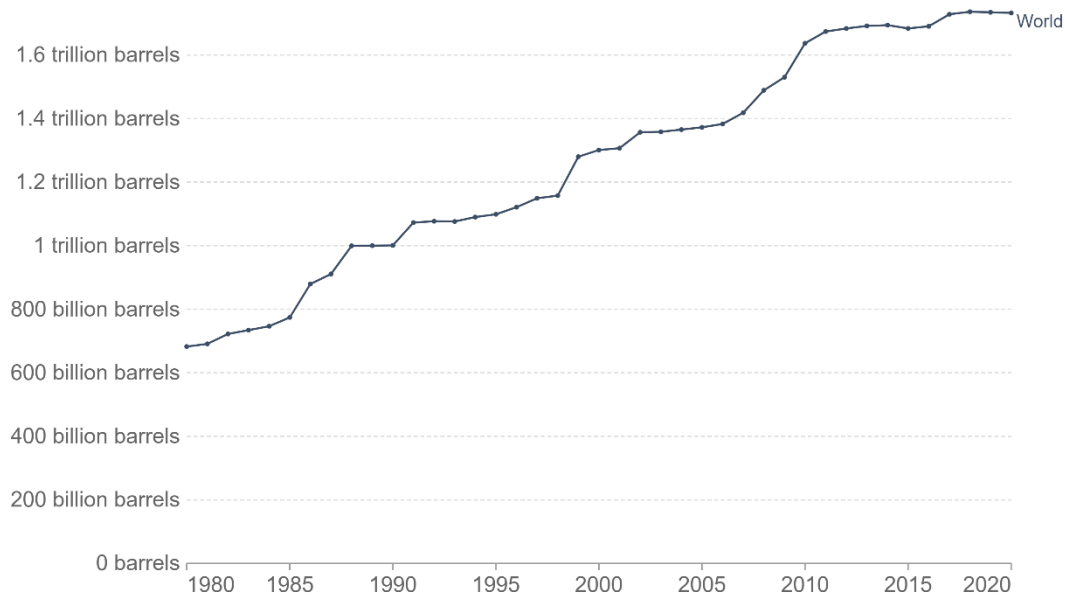


Figura 1. Evolución de las reservas probadas (pueden ser extraídas en un futuro bajo las condiciones económicas y operativas actuales) de petróleo en el mundo 1980-2020. Es importante que el efecto de consumo de petróleo está incluido en esta figura. Fuente: Statistical Review of World Energy – BP (2022) https://ourworldindata.org/grapher/oil-proved-reserves?tab=chart&time=earliest..2020&country=~OWID_WRL

Aunque se observa una desaceleración en la tasa de incremento de las reservas mundiales de petróleo en los últimos años que puede ser atribuido al incremento en el uso de energías renovables, que cada vez se hacen más eficientes y confiables.

Materia prima para la producción de biodiesel

Actualmente se utilizan los aceites vegetales, grasas animales o aceite de microalgas para producir biodiesel o FAMES. El aceite vegetal es considerado como una fuente comercial sostenible en comparación a los destilados de petróleo (Yahya, Muhamad Wahab, & Harun, 2020).

Con la introducción del motor de combustión interna a diésel desarrollado por Rudolf Diesel alimentado con aceite vegetal en 1893 (Ganesan, et al., 2021) se abrió el camino a fuentes alternativas de energía. El principal constituyente del aceite vegetal son los triglicéridos, entre 90 y 98%, pequeñas cantidades de mono-, di-glicéridos y también poseen fosfolípidos ácidos grasos libres (FFAs), agua, odorizantes y otras impurezas (Niju, et al., 2020). Entre las ventajas que se puede resaltar al usar el aceite vegetal como materia prima para la producción de biodiesel son: el bajo contenido de azufre, es renovable, bajo contenido de aromáticos, portabilidad y biodegradable. Por otro lado, entre las desventajas de usar aceite vegetal como materia prima para la obtención de biodiesel se pueden señalar: mayor viscosidad que el diésel mineral obtenido de la destilación del petróleo, baja volatilidad y baja reactividad de las cadenas de hidrocarburos insaturados (Sahu, 2021).

El uso de aceite vegetal obtenido de oleaginosas comestible, tales como aceite de algodón, aceite de soya, aceite de coco, aceite de corsa, aceite de soya entre otros ha creado problemas adicionales que van desde el aumento del precio de estos (Renzaho, Kamara, & Toole, 2017) y por la alta demanda para producir biodiesel en ocasiones ocurren

disrupciones en el suministro de los mismos (Cao, et al., 2021). Adicionalmente se ha generado un debate o discusión “moral” sobre si es aceptable el uso de alimentos para producir energía (Searchinger, Edwards, Mulligan, & Heim, 2015). Una solución a éstos inconvenientes es aumentar el uso de aceites vegetales que no sean de primera generación, ni comestibles, sino promover el uso de fuentes de aceite vegetal de segunda, tercera, cuarta generación y aceite vegetal usado o aceite de cocina (AVU) (Manaf, et al., 2019). Por ejemplo, la *Jatropha* o Piñón (Woo, Joshi, Park, & Jeon, 2021), aceite de Mahua (Nisar, et al., 2021), Karanja oil (*P. pinata*) (Bojaraj, Sai Bharadwaj, Khadhar Mohamed, & Narayanan, 2021), Aceite de semilla de Caucho (Sai, Niju, Begum, & Anantharaman, 2019), aceite vegetal usado o de cocina, aceite de Higuera o de castor (Naveenkumar & Baskar, 2021) y aceite de Neem (Noreen, et al., 2021), en la figura 2 se muestra un resumen grafico de las diferentes materias primas utilizadas para producir biodiesel (Rezania, et al., 2019). El principal inconveniente del uso de estas fuentes de materia prima es la disponibilidad de los mismos (Onukwuli, Ezeugo, Ude, & Nwosu-Obieogu, 2020).

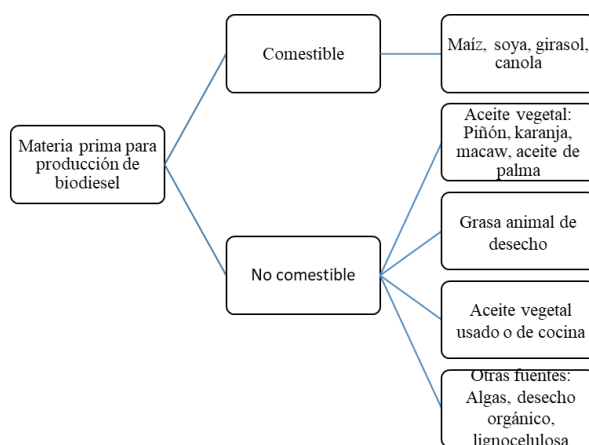


Figura 2. Diferentes materias primas empleadas en la producción de biodiesel. Fuente: (Rezania, et al., 2019).

Desde el punto de vista técnico la viscosidad del biodiesel obtenido a partir de aceites vegetales es mayor que el diésel mineral y los sistemas de inyección de los motores diésel modernos son sensibles a cambios de viscosidad (Yusuff, Bhonsle, Bangwal, & Atray, 2021). Una solución a este inconveniente es mezclar el biodiesel con diésel mineral, de esta manera es posible modificar la viscosidad para satisfacer los requerimientos de los sistemas de inyección modernos y aumentar la volatilidad del biodiesel sin modificar la estructura molecular de los mismos (Bastos, et al., 2020).

Situación del aceite de palma en Ecuador

En Ecuador el aceite vegetal de mayor producción es el aceite de palma, convirtiéndose en el primer candidato a ser materia prima para la producción masiva de biodiesel. El aumento de la producción de aceite de palma ha sido continuo por casi 20 años desde 1999, ver figura 3. Durante todos estos años de aumento continuo de la producción de

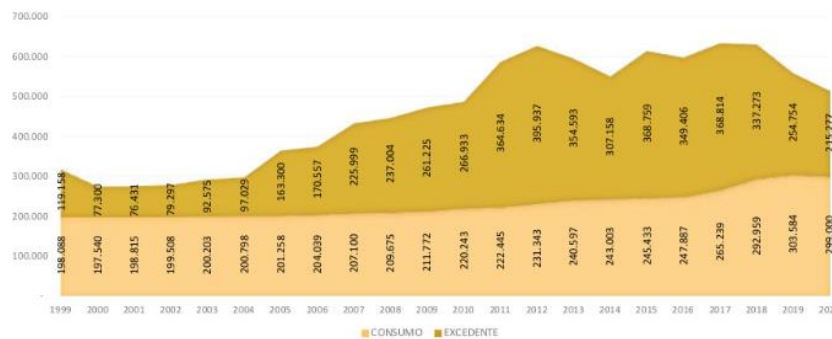


Figura 3. Evolución del consumo nacional y excedentes de aceite de palma – TM. Fuente: <https://propalmaec.com/anuario-2020/>.

aceite de palma el consumo interno del mismo ha ido creciendo también, ver figura 3, aunque en menor medida permitiendo el aumento de la exportación del excedente. En los últimos 3 años esta tendencia se ha visto interrumpida por la plaga de pudrición de cogollo que ha perjudicado a los productores de la palma en Ecuador, esto se puede observar

claramente en la Figura 4, donde la producción del año 2021 es de alrededor de un 46% menos que el año 2018, donde se produjo la mayor cantidad de aceite de palma con 358.700 toneladas métricas.

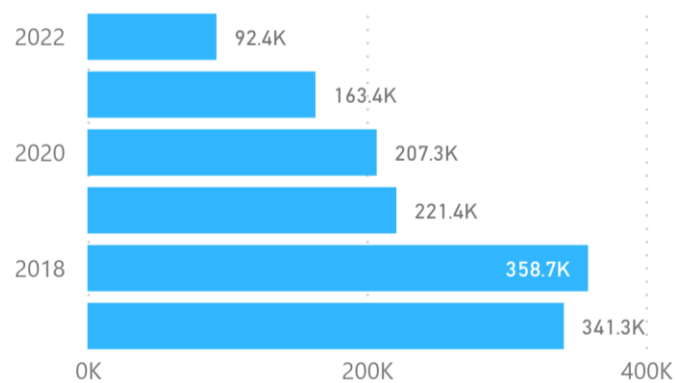


Figura 4. Producción acumulada por año de aceite de palma en MM T.

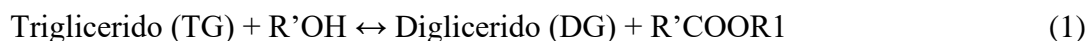
Por otro lado, la cultura del reciclaje o reuso del AVU es baja, terminando principalmente en los cuerpos de agua del país, esta situación se ha ido revirtiendo lentamente al aparecer diferentes gestores ambientales que recolectan este aceite usado para ser reutilizado con diferentes fines, uno es la alimentación de chanchos -esta práctica no es buena porque los subproductos del uso del aceite vegetal para cocinar son toxinas que se forman por efectos del calor al cocinar, que de alguna manera terminan en los consumidores de la carne de estos chanchos- otro uso más perjudicial es hacerle una “limpieza” al AVU para mejorarle las propiedades organolépticas -sin modificar su molecularidad mantenido intactas las toxinas dañinas- otro uso es exportarlo para producir biodiesel, especialmente a Europa, es por esta razón que es necesario que se desarrolle en Ecuador la infraestructura necesaria y/o que exista la voluntad política necesaria para la producción del biodiesel, aun cuando Ecuador ha participado internacionalmente en acuerdos para la producción de biodiesel los cuales no ha cumplido, existe un decreto presidencial (Ecuador, 2012) que ordena el uso de

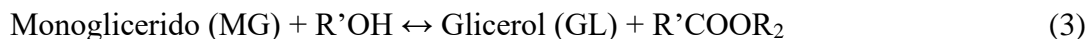
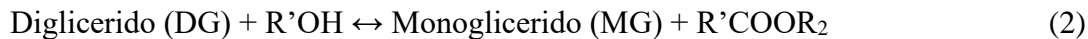
biodiesel en diferentes proporciones en el diésel consumido en el país, delegando al INEN la normativa con respecto a la calidad y a PETROECUADOR como la empresa comercializadora del mismo, esto tampoco ha sido cumplido, este tema es ampliado y discutido en otro artículo (Molero & Arias, 2022).

¿Qué es biodiesel, cómo se produce y el rol de la catálisis heterogénea en su producción?

Hay una variedad relativamente amplia de métodos para producir biodiesel a partir de aceite vegetal (Jalalmanesh, Kazemeini, Rahmani, & Zehtab Salmasi, 2021), entre los métodos de producción podemos resaltar: microemulsión que consiste en mezclar al aceite vegetal con un líquido no miscible en presencia de un surfactante que provoca la formación de microemulsiones con un diámetro entre 1 a 150 μm ; el método pirolítico que consiste en calentar a altas temperaturas el aceite en ausencia de oxígeno; el método enzimático que como su nombre lo indica consiste en usar enzimas para descomponer los triglicéridos presentes en el aceite vegetal para obtener FAMES, y por último la transesterificación que usa un alcohol pequeño para craquear los triglicéridos para obtener esteres de ácidos grasos y glicerina como sub producto.

La transesterificación consiste en tres reacciones sucesivas del triglicérido con un alcohol para producir un diglicérido y un éster, reacción 1, el diglicérido reacciona nuevamente para producir un monoglicérido y una molécula de éster, reacción 2, finalizando el proceso con otra reacción para obtener una molécula de glicerina y otro éster, reacción 3 (Betiku, et al., 2016), al final se obtienen tres esteres y una molécula de glicerina. Las siguientes reacciones describen el proceso de transesterificación de triglicéridos.





El proceso es exotérmico y la calidad del producto mejora al remover eficientemente la glicerina formada como subproducto (Veillette, Giroir-Fendler, Faucheux, & Heitz, 2017). Existen parámetros de calidad que deben ser satisfechos por el producto final según la norma NTE INEN 2482 (INEN S. E., 2209) para que pueda ser empleado por los motores de combustión interna que usan diésel. Estas normas fueron aplicadas al producto obtenido en el presente trabajo y serán discutidas en detalle posteriormente.

Catálisis para producir metil éster de ácidos grasos (FAMEs)

Para que la reacción de transesterificación ocurra favorablemente en términos de velocidad y conversión es necesario el uso de un catalizador. El catalizador reduce la energía de activación de las reacciones para acelerar la velocidad de reacción del proceso químico y al final teóricamente quedar disponible para continuar con su trabajo contribuyendo para que la reacción sea viable comercialmente (Khatibi, Khorasheh, & Larimi, 2021). La composición del catalizador, la actividad, la desactivación, la selectividad y la capacidad de regeneración son factores que se emplean en el diseño y desarrollo de catalizadores (Mares, et al., 2021). Para la transesterificación de TG para obtener FAMEs se pueden emplear catalizadores homogéneos y catalizadores heterogéneos (Li, et al., 2021).

La catálisis homogénea recibe este nombre porque el catalizador tiene la misma fase que los reactantes, en el caso de la transesterificación la fase de la reacción es líquida, Este proceso tiene varias desventajas entre las cuales podemos señalar la separación de los productos y reactantes que es compleja, así como remover el agua que se produce durante la reacción que tiende a producir jabones. Esto incluye pasos adicionales como el lavado

con agua y purificación que hace el proceso más costoso (Mansir, Teo, Mijan, & Taufiq-Yap, 2021).

En el caso del proceso catalítico heterogéneo, el catalizador y los reactantes poseen diferentes fases, este proceso es más sencillo que la catálisis homogénea ya que evita los pasos de proceso señalados en el párrafo anterior (Onukwuli, Ezeugo, Ude, & Nwosu-Obieogu, 2020).

METODOLOGÍA

El aceite vegetal utilizado fue el aceite de palma producido por la empresa DANEC bajo el nombre comercial de Danolin. En la tabla 1 se observan algunas especificaciones del aceite empleado.

Tabla 1
Especificación del aceite de palma empleado.

PARÁMETRO	UNIDADES	VALOR
Ácidos grasos libres	%	0,07 máx.
Humedad e impurezas	%	0,10 máx.
Índice de peróxidos	Meq O ₂ /Kg	1,0 máx.
Índice de yodo	cg/g	59,0 min
Punto de nube	°C	8,0 máx.

Fuente: Información suministrada por DANEC.

A nivel molecular el aceite de palma de la marca Danolín está compuesto por triglicéridos formados por ácidos grasos como: ácido oleico, ácido linoleico, ácido laúrico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido linolénico, y ácido esteárico, con diferentes porcentajes, en la tabla 2 se reporta el contenido promedio de ácidos grasos que presenta el aceite empleado y el peso molecular de cada uno.

Tabla 2

Contenido de ácidos grasos del aceite de palma empleado.

Ácido Graso	Número de carbonos: Número de insaturaciones	Peso molecular	% Ácido Graso
Laúrico	C12:0	200,3178	0,2
Mirístico	C14:0	228,3709	1,1
Palmítico	C16:0	256,4241	41
Esteárico	C18:0	284,4772	4,3
Oleico	C18:1	282,4614	43
Linoleico	C18:2	280,445	10
Linolénico	C18:3	278,43	0,4

Fuente: Información autoría de los autores.

Como alcohol se empleó metanol al 99,8%.

Los sólidos utilizados como catalizadores, deben presentar una basicidad lo suficientemente fuerte y sitios básicos suficientes para mostrar actividad en la transesterificación de triglicéridos para producir FAMES, se utilizan regularmente los óxidos de metales alcalinos, mezcla de óxidos y metales alcalinos soportados (Veillette, Giroir-Fendler, Faucheux, & Heitz, 2017).

Uno de los sólidos empleados como catalizador másico, fue el óxido de calcio (CaO) obtenido comercialmente.

Los otros catalizadores se prepararon, empleando tres sales precursoras de K: Nitrato de potasio (KNO₃), Fluoruro de potasio (KF) y Yoduro de potasio (KI), que fueron soportadas sobre α -alúmina (Da Costa, Duarte, Di Souza, & Souza, 2016).

El método para la preparación de los catalizadores fue el método de humedad incipiente, el cual consiste en determinar el volumen de poro del soporte, para esto se coloca 1 g de

alúmina y gota a gota se le agrega agua destilada, mezclando con una espátula hasta que se “licua” la alúmina formando una pasta, que se comporta como líquido y sólido dependiendo de la manipulación a la que se someta, en este punto se mide el volumen de agua destilada usada hasta este momento, este es el volumen de poro por gramo de soporte, este volumen se usa para preparar una solución con la cantidad deseada de metal contenido en la sal, en nuestro caso se empleó 3% p/p de K para todos los catalizadores. Posteriormente la mezcla se seca toda la noche a unos 60°C para finalizar calcinando la mezcla seca a una temperatura unos 10°C por encima de la temperatura de descomposición de las sales por unas 5 horas para asegurar completa descomposición de la sal.

Se usó el método del picnómetro, descrito en la norma INEN NTE 035 (INEN, Grasas y aceites comestibles. Determinación de la densidad relativa., 1973) para determinar la densidad relativa 25/25°C del aceite fresco. Se determinó la humedad del aceite fresco cumpliendo con el procedimiento descrito en la norma NTE INEN 39 (Normalización, Grasas y Aceites Comestibles. Determinación de la Pérdida por Calentamiento, 1973), este es decisivo al momento de seleccionar la materia prima para la producción de biodiesel mediante la transesterificación, ya que el agua presente en el aceite durante la reacción produce jabón disminuyendo apreciablemente el rendimiento a FAMES, además de aumentar la complejidad del proceso durante la separación de los productos por la presencia de jabón al final de la reacción.

El índice de acidez se determinó mediante la norma NTE INEN 38 (Normalización, Grasas y Aceites Comestibles. Determinación de la Acidez, 1973), es necesario tener valores por debajo del 2% para ser usado como materia prima sin más acondicionamiento (Ganesan, et al., 2021), la acidez es una medida de la cantidad de ácidos grasos libres (AGL) que hay

presentes en el aceite, si hay una acidez muy alta los AGL reaccionan con el catalizador básico en la catálisis homogénea y con los sitios básicos o sitios activos en la catálisis heterogénea disminuyendo la conversión a FAMEs.

Los parámetros empleados en la reacción fueron: Temperatura 65 °C, una relación molar metanol:aceite de 6:1 para asegurar un equilibrio de la reacción hacia los productos, una cantidad de catalizador 3 % en peso y a presión atmosférica, valores reportados como óptimos para la reacción de transesterificación mediante la catálisis heterogénea. Los parámetros variables empleados para desarrollar el diseño experimental fueron el tiempo de reacción y los sólidos empleados como catalizadores determinándose el rendimiento de la reacción.

En la tabla 3 se puede apreciar el diseño experimental del tipo factorial 4^2 que se aplicó.

Tabla 3

Diseño experimental del tipo factorial 4^2 que se aplicó en este trabajo.

N° de experimento	Tipo de catalizador	Tiempo de reacción (h)
1	Óxido de calcio	2
2	Fluoruro de potasio/alúmina	2
3	Nitrato de potasio/alúmina	2
4	Yoduro de potasio/alúmina	2
5	Óxido de calcio	4
6	Fluoruro de potasio/alúmina	4
7	Nitrato de potasio/alúmina	4
8	Yoduro de potasio/alúmina	4
9	Óxido de calcio	6
10	Fluoruro de potasio/alúmina	6

11	Nitrato de potasio/alúmina	6
12	Yoduro de potasio/alúmina	6
13	Óxido de calcio	8
14	Fluoruro de potasio/alúmina	8
15	Nitrato de potasio/alúmina	8
16	Yoduro de potasio/alúmina	8

Fuente: Información autoría de los autores.

Las reacciones se realizaron de la siguiente manera: Se calienta el aceite a 40 °C en un reactor de 3 bocas, separadamente se agregan 22,598 g de metanol (cantidad necesaria para satisfacer la condición metanol:aceite de 6:1), 3 g de catalizador; es decir, 3 % en peso con respecto a la cantidad de aceite empleado, esta mezcla se calienta a 40 °C, se mezcla todo en el balón de tres bocas y se incrementó la temperatura a 65 °C y se dejó reaccionar durante el tiempo establecido para cada ensayo.

Finalizada la reacción el producto se colocó en un embudo de separación durante 2 horas o hasta que se separen 2 fases, la glicerina junto al catalizador queda en el fondo del embudo y en la parte superior se tienen los FAMEs.

Posteriormente se lava el biodiesel con agua destilada a 35 °C. Se repite el proceso de lavado hasta que el agua esté transparente. El producto final se seca a 103 °C durante 3 horas en la estufa.

La cuantificación de los FAMEs obtenidos se realizó mediante cromatografía de gases, la densidad se determinó siguiendo las indicaciones de la norma ASTM D 1298 (ASTM, ASTM D 1298, 2017), la viscosidad mediante la norma ASTM D 445 (ASTM, ASTM D445, 2021) y el flash point o punto de inflamación usando la norma ASTM D 93 o la NTE INEN 1 493:2005 que se fundamenta en la señalada inicialmente (INEN, NTE INEN

1493:2005, 2005), los resultados se compararon con los rangos establecidos en la Norma NTE INEN 2482 y garantizar su calidad del biodiesel obtenido.

La prueba de catálisis homogénea se realizó a 55 °C de temperatura, presión atmosférica, tiempo de reacción 1 h, 0,5% de NaOH como catalizador y relación metanol:aceite, 6: 1.

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Caracterización del aceite de palma

La densidad relativa medida del aceite vegetal fresco fue de 0,9133, este valor está dentro de las especificaciones para ser usada para producir biodiesel, la pérdida de masa por calentamiento a 103 °C es 0,040 %, un valor menor a 0,05%, por lo tanto cumple con la norma de calidad. La acidez se encuentra por debajo del límite establecido en la norma NTE INEN 38, con un valor de 0,068 %, es decir, el contenido de ácidos grasos libres es bajo y está bajo el límite máximo de 0,2% indicado en la norma respectiva para aceite vegetal comestible. Además de ser menor a 2% que se ha establecido como límite máximo para ser usado como materia prima para producir biodiesel evitando la formación de jabones durante la transesterificación (Ganesan, et al., 2021) evitando un proceso previo de acondicionamiento.

Estos resultados indican que el aceite usado en este trabajo satisface los requerimientos mínimos de calidad para ser usado como materia prima para producir FAMES vía transesterificación.

Determinación de las masas de metanol y catalizador en la reacción

Se utilizaron 100 g de aceite como base para realizar los cálculos, a partir de lo cual se determinaron las cantidades requeridas de metanol y de catalizador que satisficieron las condiciones de reacción dadas en la metodología.

La cantidad de metanol usado en cada ensayo se calculó mediante la Ecuación 1; la cantidad de metanol utilizada es el doble de la necesaria estequiométricamente para completar la reacción, de esta manera se asegura el equilibrio hacia los productos siguiendo el principio de Lechetelier, por lo que, se multiplica por 2:

$$M_m = 2 \times \frac{M_{ac} \times E_m \times PM_m}{PM_{ac} \times E_{ac}} \quad (1)$$

Donde,

M_m : Masa de metanol, g.

M_{ac} : Masa de aceite, g.

E_m : Coeficiente estequiométrico del metanol en la reacción de transesterificación.

PM_m : Peso molecular del metanol, g/mol.

PM_{ac} : Peso molecular del aceite, g/mol.

E_{ac} : Coeficiente estequiométrico del aceite en la ecuación de transesterificación.

El peso molecular del aceite se obtuvo con la Ecuación 2, tomando en cuenta que es una mezcla de triglicéridos formados por ácidos grasos en diferentes porcentajes, tal como se indica en la tabla 2. Se obtiene un promedio del peso molecular de los ácidos grasos, que es la sumatoria de las contribuciones de cada ácido graso, resultado de la multiplicación de cada peso molecular por su respectivo porcentaje; a este nuevo peso se resta un hidrógeno, que será reemplazado por un carbono; y a este resultado se multiplica por 3, debido a que cada triglicérido está formado por 3 ácidos grasos; finalmente se suman 41 g/mol, correspondientes al peso de los carbonos que se enlazan y unen a los ácidos grasos.

$$PM_{ac} = 3(PM_{ag} - 1) + 41 \quad (2)$$

donde,

PM_{ac} : Peso molecular del aceite de palma, g/mol.

PM_{ag} : Peso molecular promedio de los ácidos grasos contenidos en el aceite, g/mol.

Los resultados obtenidos muestran que los ácidos grasos presentes en mayor cantidad son el oleico y el palmítico, tal como se puede observar en la tabla 4.

Tabla 4

Contribuciones de los ácidos grasos al peso molecular.

Ácido Graso	Fracción Ácido Graso	Peso molecular (g/mol)	Contribución al peso molecular promedio (g/mol)
Laúrico	0,002	200,3178	0,4006
Mirístico	0,011	228,3709	2,5121
Palmítico	0,410	256,4241	105,1339
Esteárico	0,043	284,4772	12,2325
Oleico	0,430	282,4614	121,4584
Linoleico	0,100	280,445	28,0445
Linolénico	0,004	278,43	1,1137
		Promedio	270,8957

Fuente: Información autoría de los autores.

Estimación del rendimiento de la reacción

El rendimiento de metil-ésteres se obtuvo utilizando la Ecuación 3, que relaciona la masa real de metil-ésteres contenida en el producto de cada experimento, con la cantidad que debió obtenerse estequiométricamente.

$$\text{Rendimiento}(\%) = \frac{\text{masa de metilésteres}}{\text{masa que debe obtenerse}} \times 100 \quad (3)$$

La cantidad real del producto obtenido se midió al final del proceso, los cromatogramas reportan la presencia de otros compuestos que no corresponden a metil-ésteres; por lo tanto, a la cantidad de líquido obtenido se multiplicó por la fracción correspondiente a los FAMES, obteniendo un nuevo valor para la masa del producto final, que contempla sólo metil ésteres, este valor se usó para calcular el rendimiento.

La tabla 5 muestra los parámetros de reacción y los resultados obtenidos para las reacciones según el diseño experimental propuesto para el catalizador másico CaO. Se realizaron tablas análogas a esta para cada sólido probado y por motivos de espacio no se muestran.

Tabla 5
Rendimiento para el CaO a diferentes tiempos de reacción.

Catalizador	CaO			
	2	4	6	8
Tiempo de reacción (h)				
Área FAMES (Cromatogramas)	3464096777	3697781173	1448638006	950252627
Área otras especies químicas	27224297,6	26623683,8	207545613	278473192
Área total	3491321074	3724404857	1656183619	1228725819
% FAMES	99,22	99,29	87,47	77,34
% Otros	0,78	0,71	12,53	22,66
Masa aceite inicial (g)	99,3	99,158	99,09	99,552
Peso molecular aceite (g/mol)	850,6871	850,6871	850,6871	850,6871
Peso molecular biodiesel (g/mol)	284,8957	284,8957	284,8957	284,8957
Masa que debe obtenerse según estequiometria (g)	99,7669	99,6242	99,5559	100,0201
Masa obtenida (g)	47,449	62,374	17,309	12,674
Masa metilésteres (g)	47,079	61,928	15,140	9,802
Rendimiento (%)	47,19	62,16	15,21	9,80

Fuente: Información autoría de los autores.

En la figura 5 se muestra la concentración de metil ésteres obtenidos en la fracción de productos correspondientes. La máxima pureza en términos de FAMES fue de 99,29 % para la prueba con CaO y para tiempos de reacción de 2 y 4 horas, luego de alcanzado este máximo la concentración de FAMES disminuye conforme la reacción avanza hasta un valor cercano al 80 % a 8 horas de reacción, esto es una indicación que los metil ésteres siguen reaccionando hacia moléculas diferentes disminuyendo la calidad del biodiesel obtenido.

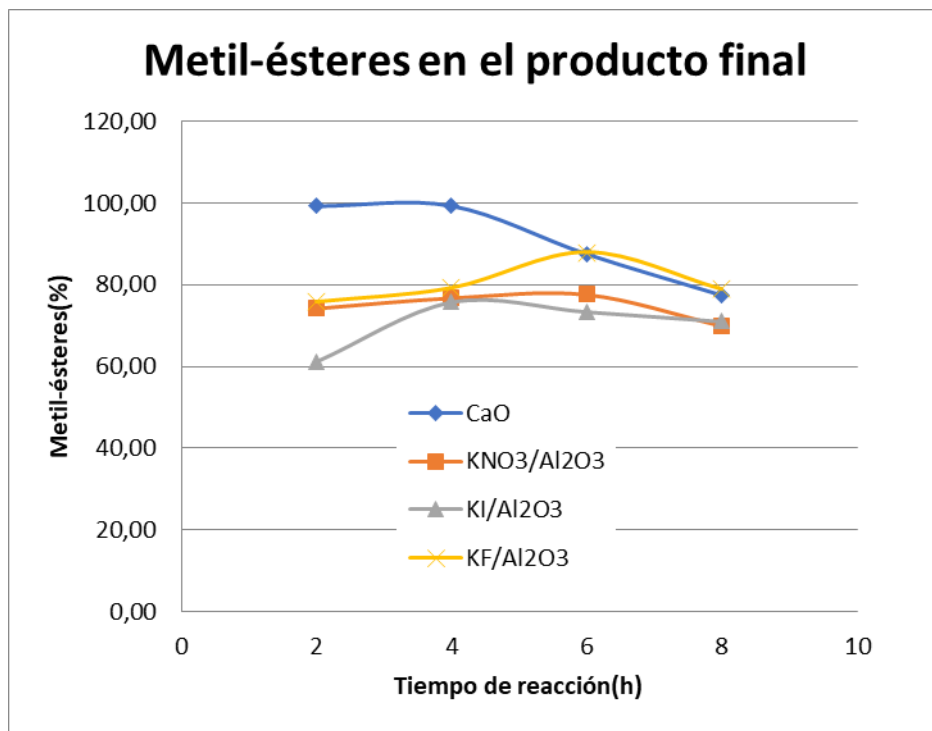


Figura 5. Porcentaje de metil-ésteres contenidos en el producto final.

De la misma figura 5, se observa que el catalizador $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ alcanza el máximo de concentración de FAME (88 %) a las 6 h de reacción, 79 %, esto es una indicación que los sitios activos de este sólido necesitan un tiempo inicial de activación hasta lograr su máxima actividad. Luego de estas 6 horas parte de los FAMEs obtenidos sufren alteraciones adicionales tal como en el caso del catalizador CaO .

Para los catalizadores $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{KI}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se obtuvieron concentraciones de FAMEs por debajo del 80 %, inferior a los obtenidos con los otros catalizadores, aunque no es despreciable. Es posible señalar que entre los sólidos probados estos dos últimos son los menos indicados para ser utilizados como catalizadores en la producción de biodiesel.

Es posible aseverar que el CaO es el sólido más activo, este comportamiento puede ser debido a una mayor cantidad de sitios básicos activos de este sólido, además de su durabilidad, se han reportado rendimientos de hasta 93,6 % usando la ceniza de la fibra de trigo (Gouran, Aghel, & Nasirmanesh, 2021). Por otro lado el catalizador menos activo es el preparado con yoduro de potasio como precursor, mientras los demás catalizadores tienen valores de FAMEs que están entre los obtenidos para el CaO y el $\text{KI}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

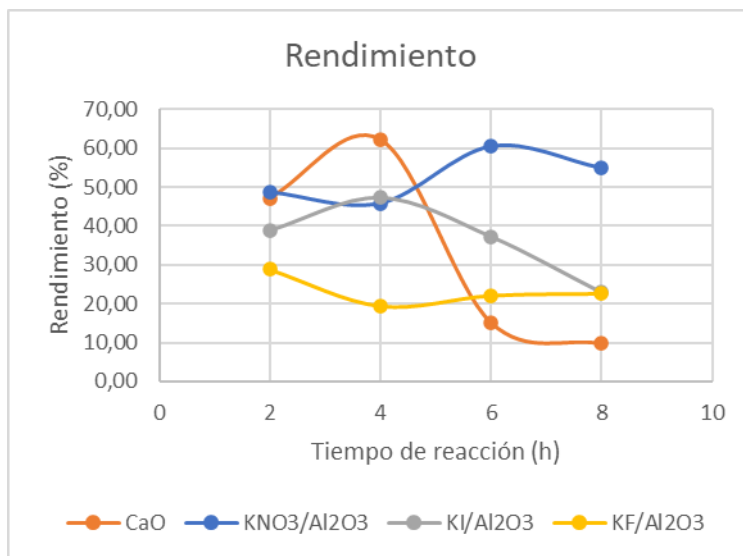


Figura 6. Rendimiento a FAMES de los diferentes catalizadores en función del tiempo de reacción.

En términos de rendimiento a FAMES de la reacción para los diferentes catalizadores, la figura 6 muestra que el CaO es el que posee el mayor rendimiento luego de 4 horas de reacción, 62,16 %. Es posible establecer la siguiente secuencia de mayor a menor actividad: CaO > KNO₃/Al₂O₃ > KI/Al₂O₃ > KF/Al₂O₃, en un trabajo previo se realizaron pruebas catalítica con sólidos similares donde se obtuvo la siguiente secuencia en términos actividad KI/Al₂O₃ > KF/Al₂O₃ > KOH/Al₂O₃ > KNO₃/Al₂O₃ > K₂CO₃/Al₂O₃ > KBr/Al₂O₃ (Benjapornkulaphong, Ngamcharussrivichai, & Bunyakiat, 2009). La actividad de estos catalizadores se presume por la formación de nuevas fases K₂O y/o Al-O-K debido a la descomposición térmica de las sales precursoras empleadas o por interacciones sal-soporte, para el primer y el segundo caso, respectivamente (Xie, Peng , & Chen, Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst, 2006), (Xie & Li, Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst, 2006), (Boz, Degirmenbasi, & Kalyon , 2009). Estas especies se forman sobre la superficie del catalizador causando un incremento de la basicidad del catalizador (da Costa Evangelista, Duarte Gondim, Di Souza, & Souza Araujo, 2016).

El mínimo rendimiento se reporta para el mismo CaO luego de 8 horas de reacción, este resultado se explica por la disminución de la concentración de FAMES en el producto, esto

se muestra en la figura 5 y se explicó por la posible modificación de las moléculas de metil esters obtenidas a tiempos más largos de reacción.

De la Figura 6 es posible inferir que los catalizadores $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se desactivan más rápidamente que los otros dos sólidos, aunque el catalizador $\text{KNO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ recupera algo de actividad a 6 horas decayendo posteriormente. Es posible que a las 2 horas el catalizador $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ se encontraba en la etapa de inducción o activación la cual finalizo en un punto intermedio entre las 4 y 6 horas de reacción alcanzando probablemente un máximo de actividad alrededor de las 6 horas de reacción, luego de este máximo los sitios activos fueron desactivados por envenenamiento o por modificación química de los sitios activos de este catalizador, en algunos casos se ha propuesto la lixiviación de los metales durante la reacción (Rocha, Oliveira, & Franca, 2019).

En términos de rendimiento el sólido $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ alcanza un máximo en rendimiento de 28,87 % a las 2 horas de reacción, aunque es posible que su máximo de actividad sea alcanzado antes de las 2 horas debido a un corto periodo de activación o inducción. Este solido es el menos atractivo para la producción de biodiesel además de obtenerse FAMES de baja pureza según se puede observar en los resultados mostrados en la Figura 5, donde se reportan purezas por debajo al 80 % a las 2 horas de reacción que representa su máximo de rendimiento, Figura 6.

Análisis estadístico de las variables estudiadas

Se realizó un análisis de la varianza para establecer las condiciones óptimas de reacción, se utilizó el software Statgraphics que analiza la significancia estadística de las variables estudiadas. El tipo de análisis fue multifactorial con un nivel de confianza del 95%, presentado en la Tabla 6.

Tabla 6

Tabla ANOVA para el rendimiento

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES	-	-	-	-	-
A:Catalizador	1749,42	3	583,141	2,99	0,0884
B:Tiempo de reacción (h)	632,831	3	210,944	1,08	0,4052
RESIDUOS	1756,06	9	195,117	-	-
TOTAL (CORREGIDO)	4138,31	15	-	-	-

Fuente: Información autoría de los autores.

El valor-P, tanto para el catalizador como para el tiempo de reacción, muestra que no existe una variación estadísticamente significativa en el rendimiento para estas variables.

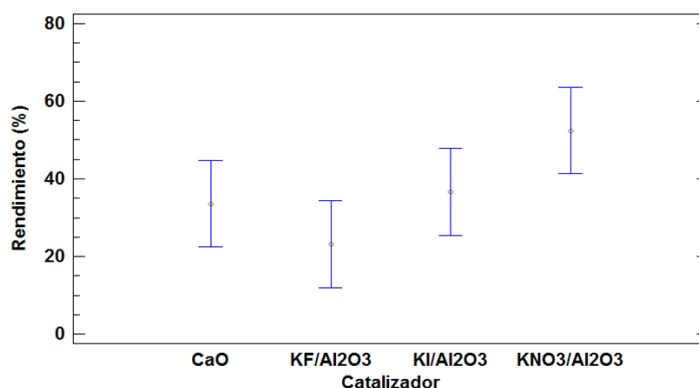


Figura 7. Gráfico de medias del rendimiento respecto al tipo de catalizador.

En las Figuras 7 y 8 se representan las medias de cada catalizador y tiempo de reacción, respectivamente, con un nivel de confianza del 95%. Se puede evidenciar que no existe significancia estadística en ninguna de las variables, lo que se asume cuando los intervalos se traslapan horizontalmente como es el caso.

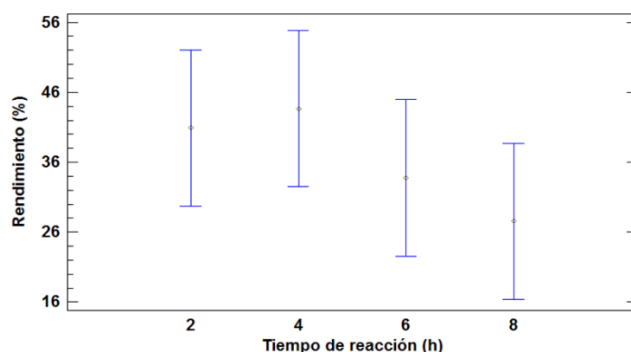


Figura 8. Gráfico de medias del rendimiento respecto al tipo de catalizador

Caracterización físico-química de los biodiesel obtenidos

Hay otros parámetros fisicoquímicos que son importantes que estén en los rangos permitidos según las normas de calidad, de esa forma se asegura el buen desempeño del motor donde se emplee el biodiesel producido.

Entre los parámetros para el biodiesel que se destacan están: la densidad, viscosidad y el punto de inflamación. Esto es de suma importancia para el buen desempeño de los motores diésel al momento de ser usado, mientras para el transporte y almacenamiento el parámetro de importancia es el punto de inflamación. En la tabla 7 se reportan los valores de densidad, viscosidad y punto de inflamación para el biodiesel obtenido en la reacción de transesterificación por catálisis homogénea, el cual posee una alta conversión y alta pureza en términos de la alta concentración de FAMES reportada en el cromatograma. El valor de densidad relativa obtenido fue de 889,5 kg/m³, este valor está dentro del rango permisible de calidad (860-900 kg/m³) según la norma ASTM D 1298 (XXXX). Mientras la viscosidad cinemática a 40 °C tiene un valor de 4,5322 mm²/s y el rango de calidad para el biodiesel es de 3,5 a 5,0 mm²/s según la norma ASTM D 445 (YYYYY).

Tabla 7.

Caracterización del biodiesel de referencia.

Área de metil-ésteres	Rendimiento (%)	Densidad (kg/m ³)	Viscosidad (mm ² /s)
5573680922	95,68	889,5	4,5322

Fuente: Información autoría de los autores.

El punto de inflamación según la ASTM D 93 debe estar por encima de los 120 °C y todos los productos obtenidos por catálisis heterogénea satisficieron esta norma.



Figura 9. Densidad relativa de los productos obtenidos para los catalizadores probados, se muestra el límite inferior y el superior permitidos según la norma ASTM.

En la figura 9 se muestran los resultados para la densidad relativa de los productos obtenidos para las reacciones con los sólidos probados, hay un par de líneas horizontales que señalan los valores permitidos según la norma ASTM D 1298. Es posible observar que los productos obtenidos con el CaO caen en el rango de calidad exigidos por la norma, además la densidad a 6 horas va en aumento hasta que a las 8 h la densidad sobrepasa el valor máximo permitido, es una indicación que los FAMEs se transforman a moléculas con propiedades fisicoquímicas que caen fuera del rango de calidad para el biodiesel, lo cual se soporta con la relativamente baja pureza, > 80 %, de los FAMEs reportados en la figura 5. Los otros resultados correspondientes al sólido KF/Al₂O₃ a las 4 y 6 horas de reacción caen en el rango de calidad permitido de densidad, figura 9, mientras la densidad de los productos para los sólidos KI/Al₂O₃ y KNO₃/Al₂O₃ caen fuera del rango permitido de calidad soportando el hecho antes resaltado de baja cantidad de FAMEs y un rendimiento no tan alto como para los otros sólidos.

En la figura 10 se reportan los valores para la viscosidad cinemática para todas las pruebas de transesterificación con catálisis heterogénea, se muestra un par de líneas azules que señalan el límite inferior y el límite superior según la norma de calidad correspondiente para el biodiesel. Como ya discutimos la densidad para las muestras correspondientes a una mayor concentración de FAMEs caen dentro del rango de calidad para el biodiesel, en el caso de la viscosidad cinemática es aún más sensible a la calidad o a la concentración de FAMEs en el biodiesel, justo hay solo dos muestras que caen por debajo del límite superior de calidad y estas corresponden a la catálisis desarrollada por el CaO y las reacciones a 2 y 4 horas de reacción, estas pruebas corresponden a los productos con mayor concentración de FAMEs, es posible indicar en una primera aproximación que existe una relación directa

en los valores de viscosidad cinemática y la pureza o concentración de FAMES presentes en el biodiesel. Es necesario realizar pruebas específicas para demostrar esta hipótesis propuesta.

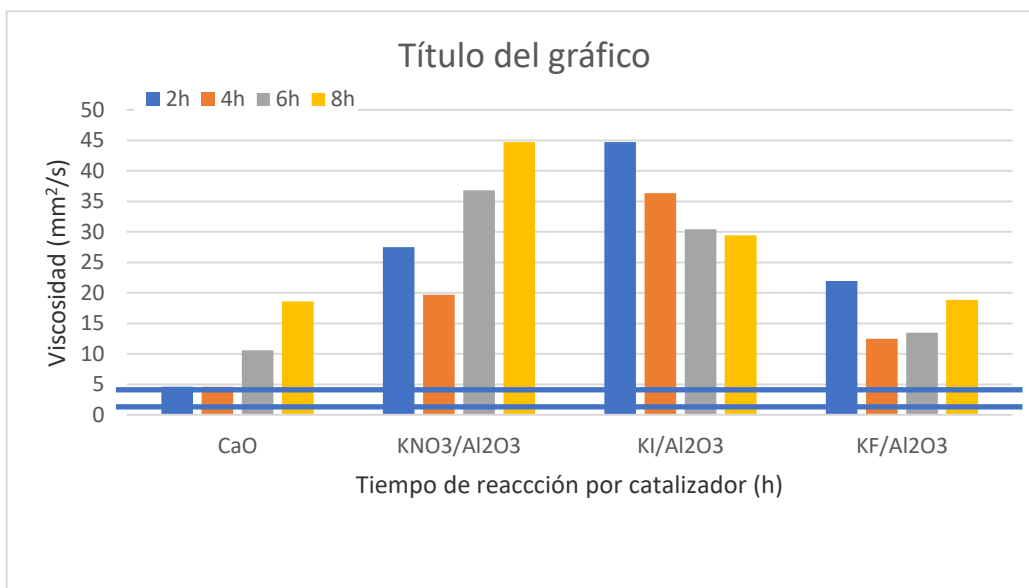


Figura 10. Resultados para la viscosidad cinemática para los productos obtenidos para los sólidos probados.

Los resultados de punto de inflamación están todos por encima de los 120 °C establecido por la norma, este resultado es de esperar porque el componente que provocaría valores por debajo de los 120 °C es el metanol usado en la reacción de transesterificación, este se separa del biodiesel en el proceso de decantamiento y el posible que queda en el biodiesel se remueve durante el proceso de lavado. Por lo tanto, no que dan residuos de metanol que podrían disminuir el punto de inflamación de los productos.

CONCLUSIÓN

El aceite empleado satisface los parámetros de calidad medidos.

Todos los sólidos probados poseen actividad catalítica para la reacción de transesterificación de aceite vegetal, el CaO, 62,16 %, posee la mayor actividad mientras el

KF/Al₂O₃ es el sólido con menor actividad de los probados, 30 % en su máximo de conversión.

Todos los catalizadores necesitan un tiempo de inducción antes de alcanzar un máximo de actividad, para luego desactivarse mostrando una disminución de actividad probablemente por envenenamiento de los sitios activos, es necesario ampliar más en este para concluir con mayor certeza.

Si la reacción se realiza por más tiempo luego de alcanzado el máximo de actividad los FAMES obtenidos tienden a descomponerse en otros compuestos degradando la calidad de los mismos, por lo tanto, es necesario detener la reacción una vez alcanzado el tiempo de reacción óptimo.

La calidad del biodiesel obtenido en los máximos de actividad es óptimo, la viscosidad cinemática es el parámetro fisicoquímico más sensible a la calidad del biodiesel obtenido.

Para los factores estudiados, se determinó que no existe variación estadísticamente significativa en el rendimiento, por lo que no es viable obtener un modelo matemático que describa su comportamiento. Debido a que las propiedades físicas y químicas de cada catalizador son diferentes.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTM. (2017). [astm.org](https://node1.123dok.com/dt02pdf/123dok_es/002/949/2949879.pdf.pdf?X-Amz-Content-Sha256=UNSIGNED-PAYLOAD&X-Amz-Algorithm=AWS4-HMAC-SHA256&X-Amz-Credential=7PKKQ3DUV8RG19BL%2F20220912%2F%2Fs3%2Faws4_reque). Recuperado el 10 de 9 de 2022, de chrome-extension://oemmndcblldboiebfnladdacbfmadadm/https://node1.123dok.com/dt02pdf/123dok_es/002/949/2949879.pdf.pdf?X-Amz-Content-Sha256=UNSIGNED-PAYLOAD&X-Amz-Algorithm=AWS4-HMAC-SHA256&X-Amz-Credential=7PKKQ3DUV8RG19BL%2F20220912%2F%2Fs3%2Faws4_reque
- ASTM. (20 de 12 de 2021). ASTM.org. Recuperado el 10 de 9 de 2022, de https://kupdf.net/queue/astm-d-445-06-viscosidad-cinematica_59fcba63e2b6f56c76a9d610_pdf?queue_id=-1&x=1663034047&z=MTkxLjk5LjE0MS4yMTY=
- Bastos, R., da Luz Corrêa, A., da Luz, P., da Rocha Filho, G., Zamian, J., & da Conceição, L. (2020). Optimization of biodiesel production using sulfonated carbon-based

- catalyst from an amazon agro-industrial waste. *Energy Convers. Manage*, 205, 112457-112469. doi:<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112457>
- Benjapornkulaphong, S., Ngamcharussrivichai, C., & Bunyakiat, K. (2009). Al₂O₃-supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil. *Chem Eng J*, 145, 468–75. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.008.04.036>
- Betikü, E., Odude, V., Ishola, N., Bamimore, A., Osunleke, A., & Okeleve, A. (2016). Predictive capability evaluation of RSM, ANFIS and ANN: a case of reduction of high free fatty acid of palm kernel oil via esterification process. *Energy Convers. Manage*, 124, 219–230. doi:[10.1016/j.enconman.2016.07.030](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.030)
- Bojaraj, D., Sai Bharadwaj, A., Khadhar Mohamed, M., & Narayanan, A. (2021). Conversion of Karanja oil to biodiesel using modified heterogeneous base catalyst. *Environ. Progr. Sustain. Energy*, 40(5), 13668. doi:[10.1002/ep.13668](https://doi.org/10.1002/ep.13668)
- Boz, N., Degirmenbasi, N., & Kalyon, D. (2009). Conversion of biomass to fuel: transesterification of vegetable oil to biodiesel using KF loaded nano-γ-Al catalyst. *Appl Catal B*, 89(3), 590–596. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.01.026>
- Cao, M., Peng, L., Xie, Q., Xing, K., Lu, M., & Ji, J. (2021). Sulfonated Sargassum horneri carbon as solid acid catalyst to produce biodiesel via esterification. *Bioresour. Technol.*, 324, 124614-124622. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124614>
- da Costa Evangelista, J., Duarte Gondim, A., Di Souza, L., & Souza Araujo, A. (2016). Alumina-supported potassium compounds as heterogeneous catalysts for biodiesel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 59, 887-894. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.061>