



Trabajo de Grado

Optimización del Proceso de Transesterificación de Aceite de Palma empleando la Técnica basada en Ultrasonido

Programa de Química

**Facultad de Ciencias Básicas, Tecnología e
Ingeniería**

Universidad Nacional Abierta y a Distancia

Junio de 2018



Trabajo de Grado

Modalidad: Proyecto Aplicado

Optimización del Proceso de Transesterificación de Aceite de Palma empleando la Técnica basada en Ultrasonido

Presentado por

Alfonso Enrique Ramírez Sanabria

Dirigido por

Mara Isabel Orozco

Programa de Química

Facultad de Ciencias Básicas, Tecnología e Ingeniería

Universidad Nacional Abierta y a Distancia

CEAD Palmira

Junio de 2018

Nota de aceptación

Qca. Claudia M. Marin, UNAD

Jurado

Dra., Mara I. Orozco, UNAD

Directora

Dedicatoria

*A la memoria de mi tío Alfonso
“Hasta siempre comandante Che Guevara”*

Q.E.P.D.

Abril 4 de 2018

Agradecimientos

Son muchas las personas que hicieron que este sueño fuera posible, algunas de ellas:

En primer lugar a mi familia, mi esposa *Patricia* y mis dos hijos, *Jacobo* y *Rafael*, pues el tiempo dedicado a obtener este grado, fue tiempo que tuve que dejar de dedicarles, su amor incondicional fueron el combustible para seguir adelante.

A mi madre, a mi hermano, a mis sobrinas, a don Antonio, dona Margarita.

A tod@s los funcionarios de la UNAD (CEAD: Palmira, Popayan y Bogota), pero muy en especial a:

La profe Mara, por creer en mi sin ningún reparo y por ser la persona que la vida me permitió conocer para poder sacar este trabajo de grado y este grado adelante!.

Al profe Johnny Roberto, director del programa de Química a nivel Nacional quien siempre estuvo cerca de mi proceso de formación y siempre interesado en que lograra finalizar con éxito la meta!

Al profe Jose Luis Montano, director del CEAD de Palmira por su apoyo profesional y personal.

Al profe Luis Enrique Escobar T., líder de la Escuela en Ciencias Básicas, Tecnología e Ingeniería del CEAD de Palmira.

A tod@s los profesores de la UNAD, con quienes a lo largo de este proceso tuve la fortuna de compartir, sus enseñanzas me permitieron crecer.

A la profe Claudia M. Marin, jurado de este trabajo de grado, por su tiempo y dedicación en la lectura del actual manuscrito.

A la gente del Laboratorio de CaTaLiSiS de la Universidad del Cauca donde se desarrolló la parte experimental de este trabajo, en especial a Daniel O., Omar S., Carolina I., Cristian M.; por sus valiosos aportes en la parte experimental.

A Lucho, Sonia, German, Johnny y otros colegas sin los cuales las asignaturas hubieran sido aún más difíciles!

Tabla de Contenido

pag.

Resumen	
Abstract	
Introducción	1
1. Marco conceptual	2
1.1 Generalidades del aceite de palma	3
1.1.1 <i>Composición de triglicéridos, ácidos grasos y vitaminas del aceite de palma</i>	3
1.1.2 <i>Aceite de palma alto oleico</i>	4
1.2 Biocombustibles	4
1.2.1 <i>Biodiesel</i>	4
1.2.2 <i>Biodiesel con asistencia de Ultrasonido</i>	6
1.3 Ultrasonido	6
2. Sección Experimental	10
2.1 Materiales y Metodos	11
2.1.1 <i>Aceite de Palma –AP-</i>	11
2.1.1.1 <i>Análisis fisicoquímico del AP</i>	11
<i>Densidad</i>	11
<i>Índice de saponificación</i>	11
<i>Índice de refracción</i>	11
<i>Índice de ácidos grasos libres (AGL)</i>	11
<i>Índice de peróxidos</i>	11
2.1.2 Ultrasonido	12
2.2 Catalizadores	12
2.3 Diseño experimental	12
2.3.1 Reacción de transesterificación	12
3. Resultados y discusión	17
3.1 Análisis Fisicoquímico del Aceite de Palma	18
3.2 Reacciones de transesterificación	20
3.2.1 <i>Efecto de las condiciones reacción en la transesterificación</i>	20
3.2.1.1 <i>En ausencia de catalizador</i>	20
3.2.1.2 <i>Sin asistencia de US</i>	21
3.2.1.3 <i>En presencia de catalizador y con asistencia de US</i>	22

<i>Efecto del tiempo de reacción</i>	25
<i>Efecto del porcentaje de catalizador</i>	26
<i>Efecto de la relación molar aceite:alcohol</i>	28
4. Conclusiones	30
5. Bibliografía	32

Lista de Figuras

	pag.
Figura 1. Reacción de transesterificación	5
Figura 2. Producción mundial de Biodiesel	6
Figura 3. Reacción de transesterificación empleando US	13
Figura 4. Diagrama de árbol, reacciones de transesterificación.....	14
Figura 5. Efecto del uso de agitación US en la reacción de transesterificación catalizada por sólidos básicos. 1. CaO. 2. MgCO ₃ . 3. Na ₂ CO ₃ . 4. K ₂ CO ₃	22
Figura 6. Etapas del ciclo por catálisis heterogénea.....	23
Figura 7. Efecto del tiempo en la reacción de transesterificación catalizada por sólidos básicos y en presencia de US	25
Figura 8. Efecto del % de catalizador en la reacción de transesterificación catalizada por sólidos básicos en presencia de agitación US 1. CaO. 2. MgCO ₃ . 3. Na ₂ CO ₃ . 4. K ₂ CO ₃	26
Figura 9. Mecanismo Langmuire-Hinshelwood (LH) para la transesterificación de TG con alcohol. Tomado y adaptado de Endalew, 2011.....	28

Lista de Tablas

	pág.
Tabla 1. Obtención de Biodiesel empleando catálisis y asistencia con US	9
Tabla 2. Diseño factorial 2^3	14
Tabla 3. Combinaciones de los factores a determinar su efecto sobre la reacción de transesterificación	15
Tabla 4. Perfil de ácidos grasos para AP rico en oleico (Mozzon <i>et al.</i> 2013) ..	17
Tabla 5. Análisis fisicoquímico para AP rico en oleico	17
Tabla 6. Influencia del US en la reacción de transesterificación	20
Tabla 7. Influencia del catalizador en la reacción de transesterificación	20
Tabla 8. Influencia del US en la reacción de transesterificación catalizada por sólidos básicos	21
Tabla 9. Influencia del US en la reacción de transesterificación catalizada por sólidos básicos. Efecto del tiempo de reacción.....	24
Tabla 10. Influencia del US en la reacción de transesterificación catalizada por sólidos básicos. Efecto del porcentaje de catalizador.....	25

Abreviaturas

AP Aceite de Palma

APAO Aceite de Palma Alto Oleico

US Ultrasonido

AG Ácidos Grasos

AGL Ácidos Grasos Libres

OGM Organismo Genéticamente Modificado

RESUMEN

En el actual de trabajo de grado, se muestran los resultados del proceso de transesterificación de aceite de palma alto en oleico empleando la técnica de Ultrasonido en combinación con el uso de catalizadores heterogéneos. Inicialmente se realizó una caracterización físico-química del aceite previo a las reacciones de transesterificación, que permitió determinar que su calidad correspondía a un aceite óptimo para realizar el proceso de transesterificación. Luego se procedió a evaluar el efecto, de forma separada, de la asistencia de US y del catalizador; posteriormente, se evaluó la obtención de Biodiesel empleando la combinación de US y catalizadores del tipo: TiO_2 , CaO , MgCO_3 , Na_2CO_3 y K_2CO_3 , pero el primero fue descartado por su baja actividad. Con el resto de los sistemas se consiguen mejores rendimientos en la obtención de Biodiesel y una disminución de los tiempos de reacción, pero es el Na_2CO_3 quien proporciona los mejores resultados generando un 71% de conversión a 12h y en una relación de 1:6 aceite:alcohol.

ABSTRACT

In this work, the results about the transesterification palm oil process by heterogenous catalysis with sonication were showed. First, a characterization of palm oil was made that allowed to determine that its quality corresponded to an optimum oil to carry out the processes of transesterification. The effect of sonication and catalysts presence was evaluated separately. After, the transesterification palm oil by TiO_2 , CaO , MgCO_3 , Na_2CO_3 y K_2CO_3 , but TiO_2 was discarded due the low activity. With the others solids in combination with sonication the reaction shows a decrease in the time and an increase of yield percentage in Biodiesel and the Na_2CO_3 was the better solid giving a 71% at 12h in a 1:6 oil:alcohol ratio.

INTRODUCCIÓN

En el tema de los biocombustibles y más específicamente el biodiesel que emplea en su síntesis un aceite de origen natural, un catalizador y un alcohol de cadena corta, es necesario que sus precursores tengan ciertas características; es así como las técnicas convencionales para el acondicionamiento del aceite emplean comúnmente catalizadores ácidos homogéneos y para la reacción de transesterificación bases homogéneas. La utilización de estos catalizadores presenta desventajas técnicas y ambientales, debido a la necesidad de procesos de neutralización y de filtración para retirar las sales formadas, lo que genera costos adicionales en la separación y purificación de los productos finales ¹.

En los últimos años, los trabajos reportados (W.W.S. Ho, 2016; Vlada B. Veljkovic, 2012) que involucran el desarrollo de catalizadores heterogéneos para las reacciones de transesterificación han sido bastante extensos, mostrándose de manera clara la tendencia de reemplazar los homogéneos; contribuyendo esto a la eliminación de etapas adicionales del proceso y mejora la economía del mismo.

En este sentido, en el presente trabajo se muestran los resultados del uso de un equipo de ultrasonido utilizado como homogenizador para la producción de biodiesel a partir de aceite de palma crudo mediante la implementación de catalizadores heterogéneos.

El documento ha sido concebido para que en un primer capítulo se muestren los antecedentes que explican el origen del trabajo. Seguidamente en el capítulo dos, se presenta la metodología empleada para abordar el trabajo. El capítulo tres detalla los diferentes resultados obtenidos en el trabajo para luego en un cuarto capítulo detallar las conclusiones y recomendaciones a que hubo lugar con la investigación. Finalmente en el capítulo de bibliografía se presentan las citas bibliográficas que sustentan el trabajo.

¹ www.readlcy.org

1. Marco Conceptual

1.1 Generalidades del aceite de palma

El aceite de palma se extrae del mesocarpio del fruto de la semilla de la palma africana *Elaeis guineensis jacq.* a través de procedimientos mecánicos. Está constituido por una mezcla de ésteres de glicerol (triglicéridos) y es fuente natural de carotenos y vitamina E. Gracias a su versatilidad, dada por su composición de ácidos grasos saturados e insaturados y su aporte nutricional, el aceite de palma y las fracciones líquida (oleína) y sólida (estearina) son empleadas en la elaboración de mezclas de aceites y margarinas para mesa y cocina, grasas de repostería y confitería, entre otras. Con base en el aumento significativo de su producción a nivel mundial, se han diversificado sus usos en otros campos como el de combustibles, detergentes, cosméticos, plásticos, farmacéuticos entre otros, ya que cumple con las especificaciones de productos requeridas en estos sectores. Lo anterior hace del aceite de palma una materia prima de gran interés para el desarrollo industrial.

1.1.1 Composición de triglicéridos, ácidos grasos y vitaminas del aceite de palma

Los ácidos grasos insaturados que constituyen los triglicéridos (TG) del aceite de palma son el oleico (36-44%) y el linoleico (9-12%) que tienen configuración *cis*. También posee los ácidos grasos saturados palmítico (39,3-47,5%) y esteárico (3,5-6%). Dichos triglicéridos se caracterizan porque el ácido oleico se encuentra en mayor proporción, lo que proporciona una mejor biodisponibilidad de ácidos grasos monoinsaturados. La importancia de la biodisponibilidad de los ácidos grasos insaturados oleico y linoleico radica en que estos son hipocolesterolemiantes, y por tanto disminuyen las concentraciones de colesterol LDL (fracción perjudicial del colesterol que en exceso se deposita en la paredes arteriales originando la formación de ateromas), y potencian las acciones beneficiosas del colesterol HDL (encargado de recolectar el colesterol libre desde los tejidos del cuerpo hasta el hígado, donde es descompuesto y eliminado del cuerpo por medio de la bilis) (Stanley, 2008).

Además, como el aceite de palma posee una mínima cantidad de los ácidos grasos láurico (carotenos y la vitamina E (tocoferoles y tocotrienoles). Los primeros son el β -caroteno (62%) y el α -caroteno (38%), ambos precursores de la vitamina A. Por su parte, los tocotrienoles componen más del 80% del total de la vitamina E en el aceite de palma, que es el único aceite vegetal

comestible que la contiene. Los tocotrienoles no se limitan a servir como antioxidantes, al parecer también tienen un efecto inhibitor de la β -hidroxi- β -metil glutaril CoA reductasa, lo cual influye en la disminución del nivel de colesterol endógeno y la agregación de plaquetas (Stanley, 2008; Edem, 2002). Ello explica por qué el consumo de aceite de palma en humanos puede disminuir el colesterol sérico total (Corredor, 2002). Así mismo, estudios recientes revelan que los tocotrienoles son mejores agentes químicos que los α -tocoferoles en el tratamiento de enfermedades degenerativas, como el cáncer (Teruo, 2009).

Este aceite tiene aplicaciones a nivel alimentario y no-alimentario. Para el segundo tipo de aplicación, se destaca de manera especial la fabricación de productos oleoquímicos, como los ácidos grasos, ésteres grasos, alcoholes grasos, compuestos de nitrógeno graso y glicerol, elementos esenciales en la producción de jabones, detergentes, lubricantes para pintura, barnices, gomas y tinta. Pero además, viene tomada fuerza su utilización en la producción de biocombustibles, siendo el biodiésel es una nueva alternativa para el empleo del aceite de palma como materia prima de otros productos (Cenipalma, 2013).

1.1.2 Aceite de Palma alto oleico

El APAO es un híbrido no-OGM de *Elaeis guineensis* (Palma africana) y de *Elaeis oleifera* (Palma americana) que presenta un mejor perfil nutricional que la palma tradicional debido a que presenta un mayor contenido en β -caroteno, en tocotrienoles y tocoferoles, en vitamina E y presenta bajo contenido en ácidos grasos trans. Para Colombia y Ecuador se tenía una plantación a 2015 de 76,700 hectareas y se espera a 2020 tener 153,400 (Satinga, 2014).

1.2 Biocombustibles

Dos grandes tipos de biocombustibles se pueden mencionar: i) el etanol, empleado por vehículos con motor a “gasolina” y ii) biodiésel, que químicamente corresponden a ésteres metílicos de aceites vegetales, empleados por vehículos con motor tipo “Diesel” (Ramírez, 2006).

1.2.1 Biodiésel

Diferentes tipos de aceites pueden emplearse para la obtención de Biodiesel, Palma, girasol, Soya, Colza, etc. La reacción es un proceso de

transesterificación en donde el aceite (trieste) es transformado a otro (éster metílico) por medio de un catalizador que puede ser de tipo básico o ácido (Figura 1).

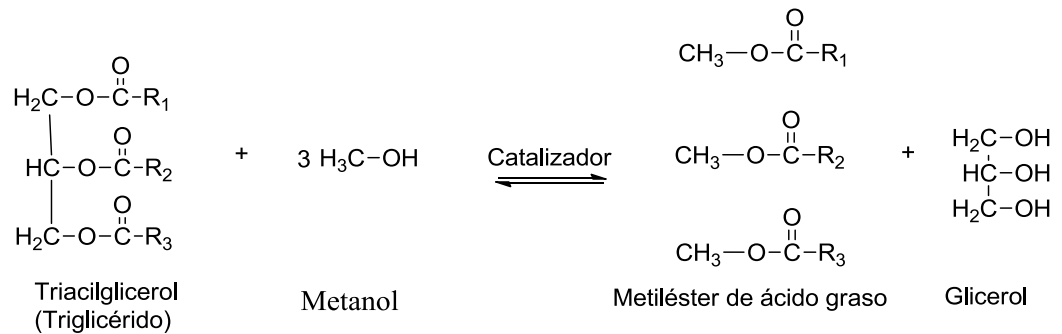


Figura 1. Reacción de transesterificación

Las variables con mayor consideración en la reacción de transesterificación son: la relación molar alcohol/aceite, porcentaje de catalizador y la temperatura, siendo su efecto evaluado mediante estudios cinéticos y pocos utilizando diseños estadísticos. La relación molar alcohol/aceite varía desde 0.1:1 - 24:1. La concentración del catalizador varía desde 0.25% - 6% en peso con respecto al aceite. Las temperaturas encontradas en su mayoría se fijan en 60 °C, pero los intervalos están entre 37 °C - 75 °C. Los estudios en su totalidad se enfocan en reacciones controladas en laboratorio en reactores por lotes con pequeños volúmenes de reacción (500 mL - 3 L) (Ortiz, 2016).

Los procesos de producción de biodiesel pueden ser por lotes o continuos. Los primeros, han sido ampliamente estudiados tanto a nivel de laboratorio como industrial y los procesos continuos pueden emplear bien sea reactores de tanque agitado CSTR (*continuous stirred tank reactor*) como tubulares PFR (*plug flow reactor*). (Zapata, 2007) y la misma ha tenido un incremento mantenido y sustancial a lo largo de los años, lo que implica buscar nuevas alternativas para su obtención y/o mejorar los actuales procesos (Figura 2).

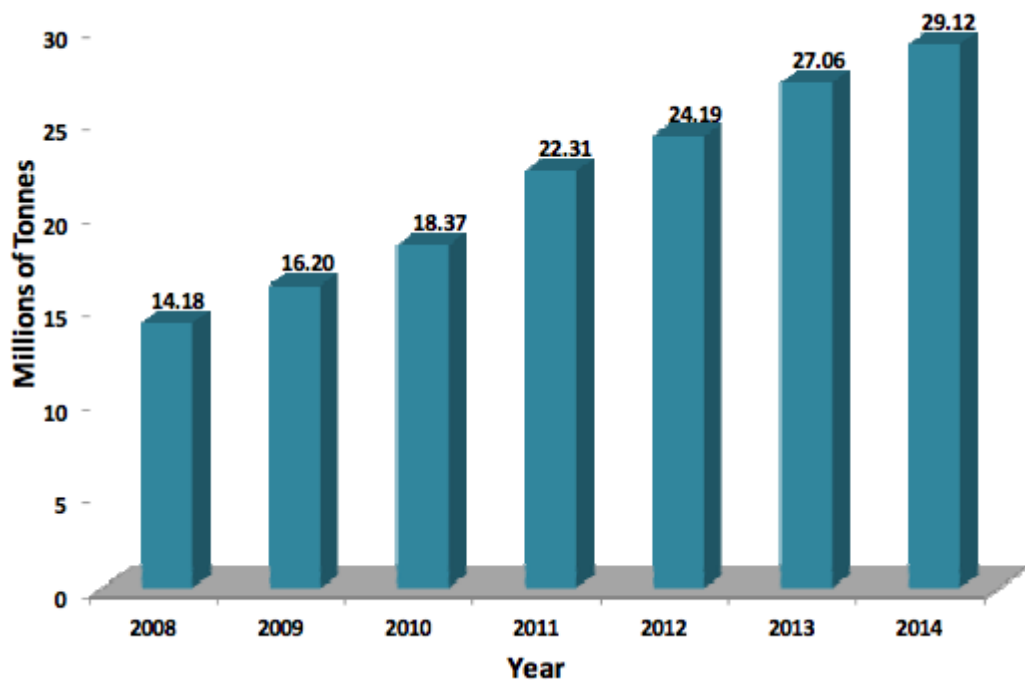


Figura 2. Producción mundial de Biodiesel. Tomado de <http://www.oilworld.biz/app.php?ista=0a0e7303d37d176cd9ccb2b2050af918>

1.2.2 Biodiesel con asistencia de Ultrasonido

La aplicación de las microondas (MW) en la química ha permitido acelerar las reacciones, mediante un calentamiento más rápido y eficiente, con ahorro en el tiempo de procesamiento, incremento en la productividad, bajos niveles contaminación, procedimientos reproducibles; sin embargo las microondas no interactúan de la misma forma con todos los materiales y puede existir el riesgo de explosiones por sobrecalentamiento. La aplicación de ultrasonido incrementa la transferencia de masa y la velocidad de las reacciones químicas (Berrio, 2017).

1.3 Ultrasonido

El Ultrasonido es una onda acústica con una frecuencia mayor al límite superior de escucha por el oído humano (cerca de los 20.000 Hz) lo cual es generado por una variación local de la densidad o presión de un medio continuo, lo cual es transmitido desde un lugar a otro a través de cualquier sustancia que posea propiedades elásticas (Luque, 2007).

El US aumenta las características de transferencia de masa, trayendo consigo la reducción de los tiempos de reacción por lo que se considera que su implementación potencialmente disminuiría los costos de producción de Biodiesel.

La propagación de las ondas de ultrasonido a través de un líquido causa transmisión acústica en la misma dirección que la onda de propagación debida a que el gradiente de presión de la radiación resultante a partir de la atenuación del sonido. La transmisión acústica consiste tanto de una expansión (presión negativa) y compresión (presión positiva). Además, un alto poder ultrasónico genera cavitación ultrasónica, un fenómeno que es definido como la formación, crecimiento y colapso periódico de burbujas microscópicas. El colapso implosivo de las burbujas durante la compresión adiabática trae como resultado la formación de una alta temperatura local y puntos de presión, denominados, "puntos calientes". Además, el colapso y/o formación de las burbujas de cavitación causa la formación de "microchorros" de alta velocidad lo que incrementa los fenómenos de transferencia de masa y de calor en los líquidos.

Generalmente, el ultrasonido causa efectos físicos y químicos en los sistemas de reacción heterogéneos a través de las burbujas de cavitación. Los efectos físicos emulsifican el líquido inmiscible por la microturbulencia generada debido al movimiento radial de las burbujas de cavitación. Sin embargo, los efectos químicos están relacionados con la producción de radicales libres durante el corto periodo de colapso de la burbuja de cavitación. El incremento en el área interfacial entre los reactivos inmiscibles aumenta la velocidad de reacción y los radicales libres formados inducen y/o aceleran las reacciones químicas (Veljkovic, 2012).

La gran parte de los estudios de producción de Biodiésel asistida por US está enfocada a la transesterificación con catalizadores homogéneos, siendo Stavarache (2003) quien primero realizó reacciones de transesterificación usando NaOH como catalizador, empleando frecuencias de radiación que oscilan entre 28 y 40 kHz. Las principales consecuencias de emplear US son la disminución de los tiempos de reacción, aumento en la producción de los ésteres alquílicos (principalmente metílicos y etílicos), disminución de la cantidad de catalizador.

Varios artículos de revisión presentan un estado del arte del uso de ultrasonido en la producción de Biodiésel a partir de diferentes materias primas usando catalizadores ácidos, básicos y enzimas (W.W.S. Ho, 2016; Vlada B. Veljkovic, 2012). La Tabla 1 resume algunos ejemplos de la utilización de Ultrasonido en la obtención de Biodiésel. Sáez (2016) resume los diferentes procesos que emplean catalizadores heterogéneos y US en la producción de Biodiésel y en ellos se puede examinar que los carbonatos de Mg, Na y K no se han empleado ni el TiO_2 , además que el APAO tampoco, como puede observarse además en la Tabla 1. Si bien el sólido CaO se ha empleado como catalizador, el estudio fue realizado con aceite de soya, lo que muestra la importancia y originalidad del actual trabajo.

Tabla 1. Obtención de Biodiesel empleando catálisis y asistencia con US

Aceite	Condiciones de reacción	Catalizador	Resultados	Referencia
Palma	Frecuencias de 28 - 40 kHz y la relación aceite:alcohol es de 1:6.	K_2CO_3	Se reduce el tiempo de reacción,	P. Mazo, 2007
Canola	20 kHz, la relación aceite:alcohol estuvo entre 4-12, la temperatura osciló entre 45-60°C.	CaO, dolomita calcinada y diglyceroxido de calcio (CaDG)	Porcentajes en Biodiesel de 98.7%, 95.9% and 86.3%	Korkut, 2018
Mezcla de Jatrofa (15%), de Castor (25%), de caucho (20%), Algodón (25%) y desechos de fritura (15%)	20 kHz, la relación aceite:alcohol fue de 10.62, la temperatura fue de 62.5°C.	Cu_2O		R. Malani, 2017
Desechos de fritura	20 kHz, la relación aceite:alcohol fue de 1:4 y 1:8, la temperatura entre 40-60°C, tiempo de irradiación entre 6-10 min.	KOH	Conversiones del 97%	M. Aghbashlo, 2017
Desechos de fritura	20 kHz, la relación aceite:alcohol fue de 1:15, la temperatura fue de 57°C, tiempo de irradiación fue de 60 min.	Hidrotalcita	Producción de 76.45 % de biodiesel	M. Anuar, 2016
Soya	20 kHz, la relación aceite:alcohol fue de 1:3, la temperatura entre 30-90°C, % de catalizador 0.2-0.6%.	KOH	Disminución de los tiempos de reacción	F. Pinheiro, 2009
Canola y Linaza	20 kHz, la relación aceite:alcohol fue de 1:6 y 1:8, la temperatura entre 65°C, tiempo de irradiación entre 15-30 min.	KOH	Rendimiento máximo de 83.4	M. Fuentes, 2016.
Moringa	20 kHz, la relación aceite:alcohol fue de 1:5 a 1:1:7, la temperatura entre 40-50°C, tiempo de reacción de 60 min, concentración del catalizador de 1-1.5%.	KOH	La temperatura óptima de reacción es cercana a los 50°C a 1.5% de catalizador	M. Cano, 2015
Ricino	20 kHz, la relación aceite:alcohol fue de 1:3 a 1:1:7, la temperatura fue de 42°C, tiempo de reacción de 90 min.	$KOCH_3$	Disminución de los tiempos de reacción y buenos porcentajes de rendimiento	Ortega, 2016

2. Sección Experimental

2.1 Materiales y Métodos

2.1.1 Aceite de Palma –AP-

Para este estudio se tomaron muestras de aceite de palma provenientes de frutos cosechados de la zona de Tumaco, Nariño; conocido como Aceite de Palma Alto Oleíco.

2.1.1.1 Análisis fisicoquímico del APAO

Densidad

Se determina la densidad del APAO por medición en picnómetro y se expresa en gramos por mililitro (g/mL). Método basado en la NTC-336.

Índice de saponificación

En él se determina el número de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para saponificar 1g de grasa bajo condiciones específicas (mg KOH/g grasa). Es una medida para calcular el peso molecular promedio de todos los ácidos grasos presentes. Método basado en la NTC-335.

Índice de refracción

El índice de refracción es una determinación física que está relacionada con el peso molecular de la sustancia, el grado de insaturación, el grado de conjugación de los componentes y la longitud de sus cadenas, que depende de la temperatura (Gunstone, 2002). Pequeñas variaciones se emplean para verificar la identidad, calidad y pureza del aceite y se emplea el método basado en AOCS Oficial Method CC 7- 25.

Índice de ácidos grasos libres (AGL)

Es actualmente la determinación química más importante, relacionada con la calidad del aceite de palma. Este valor es indicativo de las buenas prácticas llevadas a cabo durante el proceso de extracción y almacenamiento, así como el estado del fruto procesado. El contenido de AGL para el aceite de palma se expresa como meq de NaOH en 100g de muestra (meq NaOH/100g aceite). Método basado en la NTC-218.

Índice de peróxidos

En este se determinan todas las sustancias que bajo las condiciones del test, oxidan al ioduro de potasio (KI) y las expresa en términos de peróxidos por 1000g de muestra. Se asume que todas las sustancias son peróxidos u otros productos similares a la oxidación de grasas y aceites. Método basado en AOCS Cd 8-53/1963.

2.1.2 Ultrasonido

El equipo de ultrasonido utilizado (*transestereficasound*) fue desarrollado por Daniel Ortega del programa de maestría en Ingeniería Física de la Universidad del Cauca el cual permitió su uso con el fin de realizar las pruebas detalladas en este trabajo para la obtención de biodiésel a partir de aceite de palma alto oleico. Sus principales características son: Voltaje 120 V, Corriente 400 mA, Potencia 500 Watt.

2.2 Catalizadores

Se realizó este estudio utilizando los siguientes catalizadores sólidos (heterogéneos): $MgCO_3$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , TiO_2 y CaO . Cada catalizador fue llevado a reacción con metanol y el aceite de palma en porcentajes de 1% y 3% con respecto a la masa total con el fin de llevar a cabo la transesterificación de los triacilglicéridos del aceite de palma en metanol (relación molar 1:6) para la obtención de biodiesel utilizando el equipo de ultrasonido como medio homogenizador.

2.3 Diseño experimental

Para determinar la influencia de las variables de la reacción: tiempo, temperatura y ultrasonido en la velocidad de reacción se realiza un diseño de experimentos factoriales pues este permite estudiar simultáneamente dos o más factores y los experimentos se forman por la combinación de los diferentes niveles de cada uno de los factores (Montgomery, 2008). La cual ya ha sido empleada para este tipo de estudios (Ortega, 2016). Los experimentos se dividen en grupos y se realizan por duplicado: i) Determinación de la influencia sobre la velocidad de reacción de los factores: tipo de catalizador y radiación ultrasónica; ii) Determinación de la influencia sobre la velocidad de reacción de los factores: tiempo de reacción, porcentaje de catalizador y relación molar aceite:alcohol.

2.3.1 Reacción de transesterificación

Se mezcla el aceite de palma alto en oleico (125 g) con un exceso de metanol (25 g) para una relación molar de 1:6 y el catalizador (1% y 3% en masa), posteriormente la mezcla se homogeniza mediante el equipo de ultrasonido realizando pruebas de 6 y 12 minutos a temperatura de 42°C con posterior reposo de la solución con el fin de que se logre la separación tanto del biodiesel como de la glicerina producida a un tiempo mínimo de 48 horas y así

garantizar una separación total. Se espera la formación de 11.96 g de glicerol² al reaccionar la totalidad del aceite, que es valor de referencia para el cálculo del porcentaje de conversión de cada uno de los catalizadores comparándolos con la cantidad de glicerina producida en cada reacción (Ortega, 2016). Figura 3.

$$\% \text{ conversión} = \frac{\text{g glicerol obtenido} \times 100}{11.96 \text{ g}}$$



Figura 3. Reacción de transesterificación empleando US. Fuente. Propia

Diseño de los experimentos: Una vez determinadas la influencia del uso o no de: catalizador y US y descartanod el uso de aquello en donde el porcentaje de conversión es bajo (TiO_2) se procede a establecer tres factores que

² Para el cálculo se asume como PM de APAO 936,38 g/mol y 0,9615 g/mL su densidad. Lo que implica 125 mL de APAO (0,13 mol), 25 g de metanol (0,78 mol). 4.5 g de Catalizador (3%).

potencialmente causan variación en la eficiencia de la reacción y que son controlados en el experimento, con dos niveles (a1, a2) para el factor tiempo (A), dos niveles (b1, b2) para el porcentaje de catalizador (B) y dos niveles (c1, c2) para la relación molar aceite:alcohol (C), ver tabla 9, el número posible de combinaciones de acuerdo a los niveles (Montgomery, 2008) empleados se obtiene de la expresión: $2^3=8$.

Tabla 2. Diseño factorial 2^3 .

Factor	Niveles
A: Tiempo	a1: 6 min
	a2: 12 min
B: Porcentaje de catalizador	b1: 1 %
	b2: 3 %
C: Relación molar aceite:alcohol ³	c1: 1:6
	c2: 1:20

El diagrama de árbol presenta gráficamente las posibles combinaciones de los niveles de factores, Figura 4.

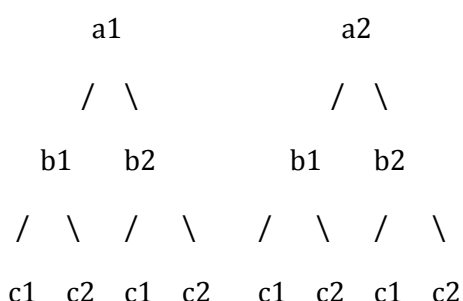


Figura 4. Diagrama de árbol, reacciones de transesterificación

Las combinaciones de los niveles de cada factor generan el número de pruebas establecidas en la Tabla 3.

³ Solo realizado con el mejor catalizador: K_2CO_3

Tabla 3. Combinaciones de los factores a determinar su efecto sobre la reacción de transesterificación

No. del experimento	Combinación	Pruebas	Efecto a determinar
1	a2.b1.c1	2	% de catalizador
2	a2.b2.c1	2	
3	a1.b2.c1	2	Tiempo de reacción
4	a2.b2.c1	2	
5	a2.b2.c1	2	Relación aceite:alcohol
6	a2.b2.c1	2	

Si bien no se realizaron todas las combinaciones posibles que ofrece el árbol pues se descarta en uso o no de algunos sistemas, si se hace el estudio para el sólido que mejor resultados ofreció a nivel de rendimiento, el K_2CO_3 .

3. Resultados y Discusión

3.1 Análisis Físicoquímico del Aceite de Palma

Un reciente estudio realizado por Mozzon *et al.* (2013) caracterizó detalladamente la composición y estructura de los ácidos grasos presentes en el aceite crudo de palma alto en oleico. Dichos se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Perfil de ácidos grasos para APAO (Mozzon *et al.* 2013)

Ácido graso	Porcentaje (%)
Laúrico C12:0	1.3 ± 0.7
Mirístico C14:0	0.8 ± 0.2
Palmítico C16:0	28.3 ± 0.1
Esteárico C18:0	2.8 ± 0.3
Oleico C18:1	54.6 ± 1.0
Linoléico C18:2	11.0 ± 0.5
Saturados	33.5 ± 0.5
Monoinsaturados	55.1 ± 1.1
Poliinsaturados	11.0 ± 0.5

A partir de los datos de la Tabla 4 se puede afirmar que el APAO posee mayor cantidad de ácidos grasos insaturados, principalmente ácido oleico, y menor cantidad de AG saturados, en especial ácido palmítico, además que presenta mayor predominio de AG de cadena media en la posición Sn-2; del total del contenido de ácido palmítico, lo que le confiere al aceite de palma rico en oleico propiedades sobre el perfil lipídico similares a las presentadas con el consumo de los denominados aceites saludables como el aceite de oliva. La Tabla 5 resume la caracterización físicoquímica realizada para el APAO empleado como material de partida para la obtención de Biodiesel.

Tabla 5. Análisis físicoquímico para AP alto en oleico

Propiedad	Valor
Índice de saponificación <i>mg base/g aceite</i>	205,37
Índice de peróxidos <i>miliequivalentes de oxígeno/kg aceite</i>	2,13
Índice de ácidos grasos libres AGL	3,06
Densidad (25°C) <i>g/mL</i>	0,9104
Índice de refracción (20°C)	1,4668

El índice de saponificación es una medida del contenido global de triglicéridos presentes en el aceite en función de grupos alcalinos reactivos y, por tanto, ofrece la posibilidad de conocer el peso molecular de un aceite, lo que es importante para los cálculos de porcentaje de rendimiento, además de que por medio de este parámetro se puede evaluar la pureza del aceite, ya que un índice de saponificación alto indica una alta pureza del aceite vegetal. Para el aceite con el cual se trabaja, este valor está en concordancia con el perfil lipídico de la Tabla 4, debido a que el valor refleja que la mayor composición es de ácidos grasos de cadena larga (Tovagliari, 2000). La materia insaponificable está relacionada con el contenido de sustancias presentes en el aceite que son solubles en solventes apolares, pero que no sufren reacción de saponificación, como es el caso de los esteroides, tocoferoles, tocotrienoles y carotenos, entre otros (Ho, 2000).

Por su parte, el índice de refracción, que es una determinación física que está relacionada con el peso molecular de la sustancia, el grado de insaturación, el grado de conjugación de los componentes y la longitud de sus cadenas y que depende de la temperatura, es cercano al valor que reporta la literatura (Gunstone, 2002) .

La densidad es una propiedad que relaciona la masa de la sustancia con su volumen y es proporcional a su peso molecular. Si se toma como referencia la densidad del aceite de palma (0,89 g/mL), se encuentra que es menor que la de otros, como los de soya (0,92 g/mL) y oliva (0,91g/ mL) a la misma temperatura (20°C) (Rincón, 2009). De manera que se podría considerar que, para la misma masa de aceite, las unidades de procesamiento del aceite de palma requieren de un mayor volumen, alrededor de 0,5 mL/g, más que para los otros aceites, lo cual influiría en su empaque y almacenamiento.

El porcentaje de AGL en el aceite de palma crudo es un indicativo de las buenas prácticas llevadas a cabo durante los procesos de extracción y almacenamiento, y el transporte desde las plantas de beneficio hasta las plantas refinadoras, así como del estado del fruto procesado. Para el caso de la obtención de Biodiésel con catalizadores básicos, este valor es importante pues si el valor es muy alto (>10), puede existir una reacción ácido-base previa del catalizador con el AGL, lo que afecta el desempeño del catalizador y hace que la reacción requiera una mayor cantidad del mismo. En nuestro caso el

valor, aunque bajo, puede afectar la reacción cuando esta es catalizada con los sólidos tipo CaO y los carbonatos (Mg, Na y K), que son los tipos de básicos.

Los resultados para el análisis fisicoquímico del APAO indican una buena calidad del mismo y lo hacen una materia prima óptima para la obtención de Biodiésel.

3.2 Reacciones de transesterificación

El proceso de transesterificación consiste en tres pasos de reacción, los cuales son reversibles. En primer lugar, los triglicéridos presentes en el aceite transformados a diglicéridos, en el segundo paso se da la conversión de diglicéridos a monoglicéridos, y en el último paso los triglicéridos no transformados a di- y monoglicéridos se convierten en glicerol. Cada uno de esos pasos produce una molécula de metiléster. La transesterificación depende en gran medida de la proporción metanol: aceite, en donde el exceso de alcohol, con respecto a la relación estequiométrica alcohol: aceite del medio, contribuye favorablemente en la formación de alquil-ésteres (Medina, 2011).

3.2.1 Efecto de las condiciones de reacción en la transesterificación

La reacción de transesterificación está sujeta a diferentes variables que pueden alterar el rendimiento de la misma, entre ellas la temperatura, el tiempo de reacción, la concentración molar alcohol:aceite, tipo y concentración de catalizador, entre otras (Marchetti, 2007). Por ello, lo primero que se determinó fue el efecto del uso de US como sistema de agitación y el empleo de sólidos que catalicen la reacción.

3.2.1.1 En ausencia de catalizador

Previamente ya se habían determinado una serie de parámetros implicados en el empleo de US en la reacción de transesterificación empleando US, que son: tiempo de tránsito de los reactivos al interior de los depósitos del reactor, temperatura (42°C) y frecuencia de US (20kHz) (Ortega, 2006).

El objetivo de realizar la reacción en ausencia del catalizador es permitir observar la influencia del US en la eficiencia de la reacción. La Tabla 6 muestra los resultados de estas pruebas.

Tabla 6. Influencia del US en la reacción de transesterificación

Test	Tiempo (min)	Eficiencia de la reacción (%)
1	30	0
2	60	0

Al efectuar la reacción en ausencia de catalizador no se logra obtener Biodiesel, lo cual implica que la sola agitación por US bajo las condiciones de reacción no tiene ningún efecto para que se efectúe la reacción y se requiere la presencia de un catalizador que reduzca la energía de activación que requiere la reacción y así poder obtener el producto deseado, en este caso esteres metílicos. Los reactores en los cuales se emplea el US se instalan generalmente para mezclar las dos sustancias, aceite y alcohol, donde la cavitación ultrasónica emulsiona ambos reactivos en unos 5-15 segundos (Hielscher, 2018).

3.2.1.2 Sin asistencia de US

Otro factor de importancia a evaluar, principalmente cuando lo que se quiere es observar el efecto del US en la reacción de transesterificación es cuantificar la eficiencia del procesos sin asistencia de US. La Tabla 7 muestra los porcentajes de eficiencia de los diferentes catalizadores (3%) ensayados sin asistencia de US.

Tabla 7. Influencia del catalizador en la reacción de transesterificación sin US

Test	Catalizador	Eficiencia de la reacción (%)
1	TiO ₂	5
2	CaO	12
3	MgCO ₃	45
4	Na ₂ CO ₃	47
5	K ₂ CO ₃	42

El empleo de un catalizador logra disminuir la energía de activación necesaria para traspasar la barrera energética y así lograr que la reacción tenga lugar. Para el caso de la reacción de transesterificación esta se da mejor en presencia de catalizadores tipo básicos preferiblemente que sobre catalizadores ácidos (March, 1992). Entre los sólidos empleados está el TiO_2 que presenta características más ácidas que básicas (Farfán-A., 2003) y ello explica su comportamiento catalítico frente a la eficiencia de la reacción, menor rendimiento en la producción de Biodiesel. En cuanto a los otros sólidos, el porcentaje en eficiencia es mayor que el del TiO_2 y varía de acuerdo a la basicidad del sólido en el siguiente orden de eficiencia: $\text{K}_2\text{CO}_3 > \text{MgCO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{CaO}$.

Tanabe (1963) encontró los siguientes valores de basicidad para los sólidos mmol de base/g sólido: CaO : 0.007, K_2CO_3 : 0.067 y Na_2CO_3 : 0.057. La basicidad de CaO puede ser mejorada luego de un tratamiento térmico por 3h a 650°C hasta 0.073 mmol de base/g sólido.

La actividad de los sólidos se correlaciona perfectamente con su grado de basicidad.

3.2.1.3 En presencia de catalizador y con asistencia de US

Una vez determinados, de forma separada, los efectos de emplear un catalizador y emplear US, se procedió a evaluar el efecto de las dos variables en conjunto, descartando el TiO_2 debido a su porcentaje tan bajo de rendimiento. La Tabla 8 muestra los porcentajes de eficiencia de los diferentes catalizadores básicos ensayados con asistencia de US.

Tabla 8. Influencia del US en la reacción de transesterificación catalizada por sólidos básicos

Test	Catalizador	Eficiencia de la reacción* (%)
1	CaO	19
2	MgCO_3	68
3	Na_2CO_3	71
4	K_2CO_3	63

*Condiciones de reacción: % de Cat. 3%, Tiempo 12 min.

A partir de los resultados se puede visualizar el efecto combinado del catalizador en presencia de la técnica de US en la Figura 5.

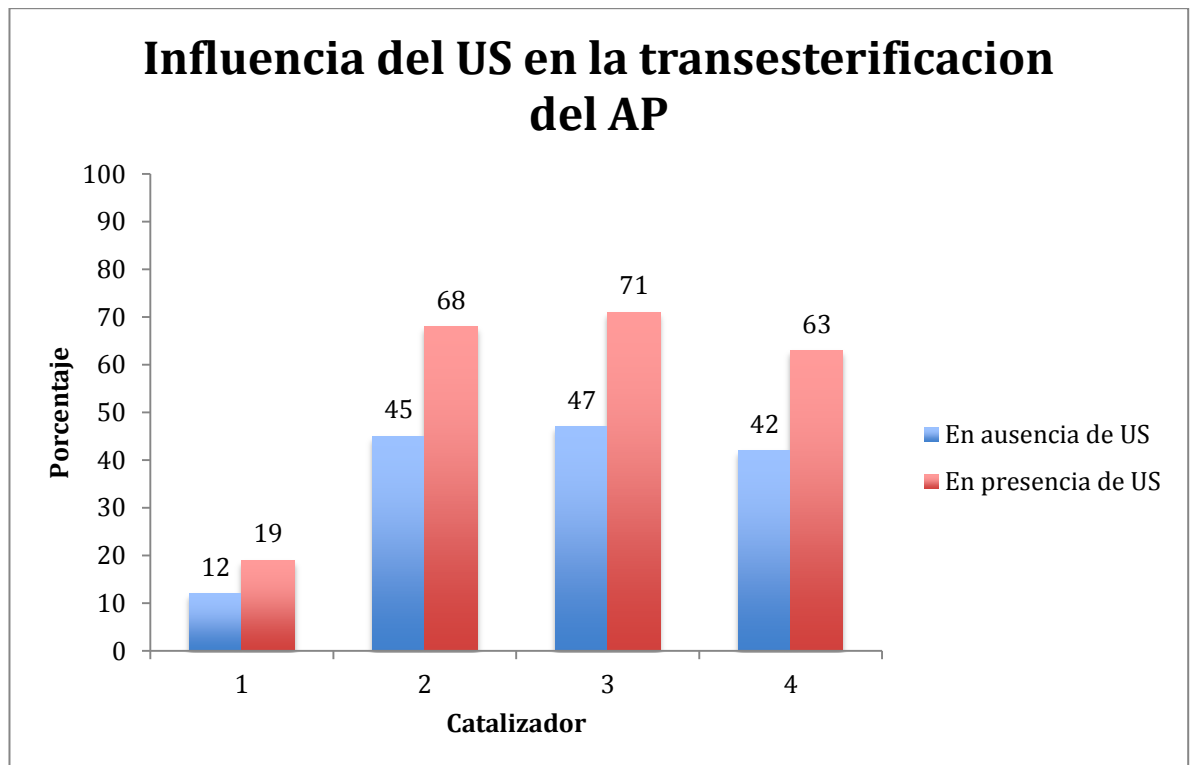


Figura 5. Efecto del uso de agitación US en la reacción de transesterificación catalizada por sólidos básicos. 1. CaO. 2. MgCO₃. 3. Na₂CO₃. 4. K₂CO₃.

Vemos que en todos los casos, los porcentajes de obtención de metilester aumentan, en promedio de un 50%, con el empleo de US. Como se mencionó en el marco conceptual, el US tiene la capacidad de aumentar los fenómenos de transporte de masa, ya que las microburbujas que se forman y colapsan generan cambios de temperatura y presión que afectan químicamente a las moléculas en el medio (Cabello, 2017). Lo anterior es de importancia en catálisis heterogénea ya que según el mecanismo general de la Catálisis Heterogénea (Germain, 1959), los pasos elementales del ciclo se pueden describir, Figura 6.

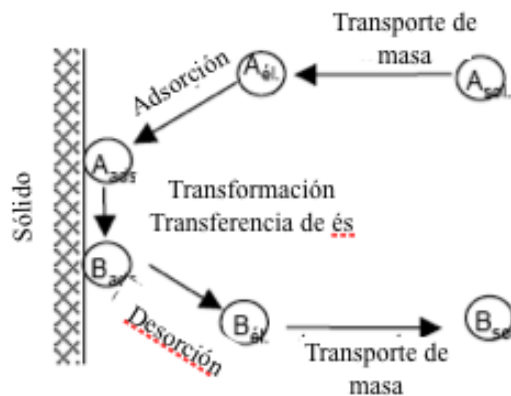


Figura 6. Etapas del ciclo por catálisis heterogénea (Germain, 1956).

1. Transferencia (difusión) de los reactivos hacia la superficie del sólido. En donde, la velocidad a la cual difunden los reactivos estará influenciada por la concentración de estos y por el espesor de la capa límite.
2. Adsorción de los reactivos sobre el catalizador. En la cual los enlaces son formados de acuerdo a como los reactivos son adsorbidos en la superficie del catalizador.
3. Interacción entre los reactivos adsorbidos en la superficie. Los enlaces se forman entre los átomos y las moléculas que hay en la superficie.
4. Desorción de los productos de la superficie catalítica. Los enlaces se rompen y los productos son desorbidos de la superficie.
5. Transferencia de los productos alejándose del catalizador. Los productos son luego desorbidos desde la superficie del catalizador.

El ciclo se concibe bajo régimen permanente, es decir el mismo número de moléculas implicadas en cada etapa del ciclo y la velocidad es igual a la velocidad global del proceso en donde la etapa que limita la velocidad, se le da el nombre de etapa cinéticamente limitante. Es aquí donde las ondas de US logran que se mejore la eficiencia de la reacción puesto que logran que el paso de transferencia de los reactivos hacia la superficie del sólido se dé mucho más rápido.

Una vez determinado que la utilización de US en la transesterificación de aceite de palma rico en oleico en presencia de sólidos básicos afecta el rendimiento

de la reacción, se decide estudiar el efecto sobre la misma de algunos parámetros como el tiempo de reacción, el porcentaje de catalizador y la relación aceite:alcohol.

Efecto del tiempo de reacción

El tiempo en la obtención de Biodiesel por medio de la transesterificación de aceites y la calidad del producto final están estrechamente relacionados (Ortega, 2016). A partir de los resultados anteriores, se quiso estudiar la reacción a un tiempo más corto, en lugar de 12 min, 6 min. La Tabla 9 muestra los porcentajes de eficiencia de los diferentes catalizadores básicos ensayados con asistencia de US.

Tabla 9. Influencia del US en la reacción de transesterificación catalizada por sólidos básicos. Efecto del tiempo de reacción

Test	Catalizador	Eficiencia de la reacción* (%)
1	CaO	11
2	MgCO ₃	40
3	Na ₂ CO ₃	43
4	K ₂ CO ₃	35

*Condiciones de reacción: % de Cat. 3%, Tiempo 6 min.

Se logran porcentajes muy cercanos a los obtenidos empleando catalizador en ausencia de US, lo que nos da una indicación que el uso de ondas de US logra disminuir en un 50% el tiempo en que se da la reacción. La Figura 7 nos muestra que a lo largo del tiempo la reacción se da en forma continua, pero es notorio que la velocidad se aumenta en mayor grado, mayor pendiente, con el empleo de los carbonatos de magnesio, de sodio y de potasio que con el óxido de calcio. Como la cavitación US emulsiona ambos reactivos, aceite y alcohol (Hielscher, 2018), y los carbonatos interactúan mejor con solventes polares que los óxidos (Siegel, 1967) la combinación de estos dos fenómenos permite que los diferentes reactivos difundan más rápidamente hacia la superficie de los carbonatos que hacía del óxido.

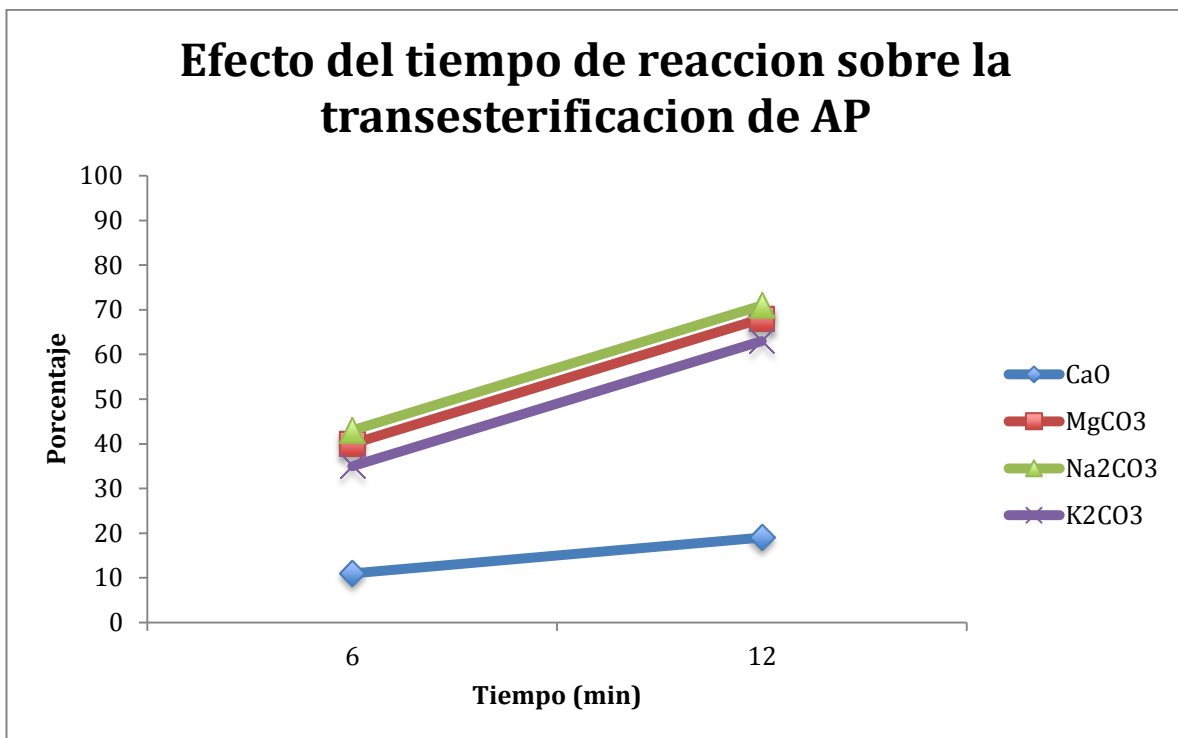


Figura 7. Efecto del tiempo en la reccion de transesterificacion catalizada por solidos basicos y en presencia de US

Efecto del porcentaje de catalizador

Examinado el efecto del tiempo de la reacción, se procedió a evaluar el porcentaje de catalizador, en lugar de 3%, 1%. La Tabla 10 muestra los porcentajes de eficiencia de los diferentes catalizadores básicos ensayados con asistencia de US.

Tabla 10. Influencia del US en la reacción de transesterificación catalizada por sólidos básicos. Efecto del porcentaje de catalizador

Test	Catalizador	Eficiencia de la reacción* (%)
1	CaO	10
2	MgCO ₃	43
3	Na ₂ CO ₃	45
4	K ₂ CO ₃	40

*Condiciones de reacción: % de Cat. 1%, Tiempo 12 min.

Lo que se puede apreciar, es que si bien el US logra tener un efecto positivo en la reacción al disminuir los tiempos y aumentar la eficiencia de la misma, la presencia de catalizador es vital para que la reacción se dé, pues al disminuir el porcentaje de catalizador, los porcentajes de rendimiento se hacen casi iguales o menores, a la reacción realizada en ausencia de US y sólo con catalizador.

La Figura 8 muestra la comparación en los porcentajes de obtención de producto a los dos diferentes porcentajes de catalizador.

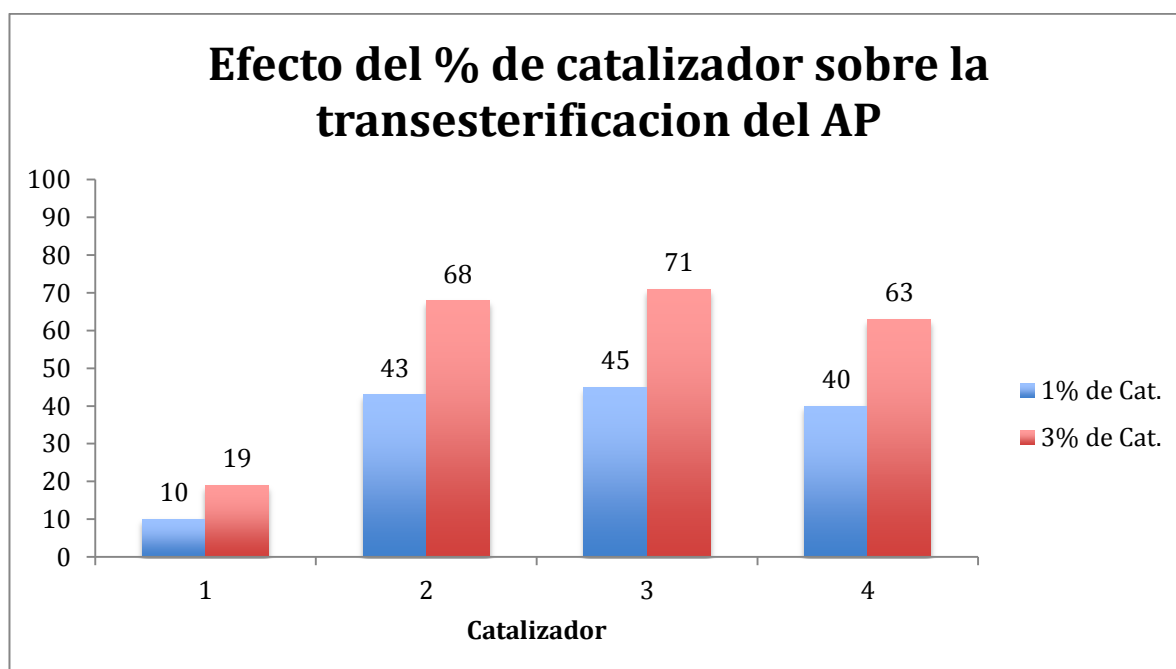


Figura 8. Efecto del % de catalizador en la reacción de transesterificación catalizada por sólidos básicos en presencia de agitación US. 1. CaO. 2. MgCO₃. 3. Na₂CO₃. 4. K₂CO₃.

El hecho de que el aumentar la cantidad de catalizador aumente la eficiencia de la transesterificación del APAO está dado por el hecho de que se aumentan la cantidad de sitios activos requeridos para que se efectúe la reacción, ya que al ser la catálisis heterogénea un fenómeno de superficie, los procesos de difusión permiten que al haber mayor cantidad de sitios disponibles para la adsorción de los reactivos, los pasos siguientes se den a mayor velocidad, ese mismo efecto también ha sido observado por otros investigadores en reacciones de alcoholisis del AP (Narváez, 2004).

Efecto de la relación molar aceite:alcohol

Adicionalmente, se quiso constatar que un aumento en la cantidad de alcohol (exceso del mismo) presentaba un efecto en la eficiencia de la reacción. El ensayo se hizo con el sólido que presentó mejores resultados catalíticos, Na_2CO_3 , con una relación 1:6 molar de los reactivos en donde se obtuvo un porcentaje de biodiesel de 71% con ultrasonido durante 12 minutos, y se logra una conversión total, 100%, cuando la relación es de 1:20.

La relación molar aceite:alcohol es una de las variables que afectan la conversión de los triglicéridos presentes en el aceite en alquilesteres. Estequiométricamente, el proceso de transesterificación requiere 3 moles de alcohol por 1 mol de triglicéridos, por eso el exceso de alcohol en la reacción se requiere para obtener mayor velocidad en el proceso y alcanzar una mayor conversión a alquilesteres debido a que la reacción es reversible, y el exceso permite desplazar el equilibrio hacia el lado de los productos (Crespo, 2001). Varios reportes muestran como una mayor relación aceite:alcohol conlleva a la mayor formación de producto en reacciones de transesterificación, entre ellas: de aceite crudo de palma (Berrio, 2017), de aceite de higuera (Loaiza, 2003), de aceite de *Cocos nucifera* L. (Ruiz-Arcos, 2016).

Los resultados obtenidos son consistentes con el mecanismo de la reacción de transesterificación por catálisis heterogénea planteado, Figura 9, el cual tiene principios similares a los establecidos en la catálisis homogénea de sistemas ácidos o básicos y se fundamenta en las características nucleofílicas y electrofílicas del grupo carbonilo de los triacilglicéridos y del alcohol (Endalew, 2011).

El sitio básico de estos sólidos se genera por la presencia del ion metálico (catión) el cual se comporta como un ácido de Lewis y el ion negativo (anión), oxígeno (en caso del óxido) o carbonato (en el caso de los carbonatos), como un sitio básico de Brønsted. El metanol es adsorbido en la superficie y el enlace O-H se rompe formando el ion metóxido, etapa 1(a), al mismo tiempo el triglicérido es adsorbido sobre el grupo carboxilo, etapa 1(b). Luego el ión metóxido unido a la superficie del catalizador ataca al grupo carbonilo de la molécula de triglicéridos dando formación a un intermediario tetraédrico, etapa 2. Posteriormente, el intermediario se reorganiza para formar un anión diglicérido y un mol de éster metílico, etapa 3. El anión diglicérido se estabiliza por un protón de la superficie del catalizador para formar diglicérido y regenerar el catalizador, etapa 4. El ciclo continúa hasta que los tres centros carbonilo en el triglicérido han sido atacados por iones metóxido, produciendo un mol de glicerol y tres moles de ésteres metílicos. (Castellar, 2014 y Cardozo, 2014)

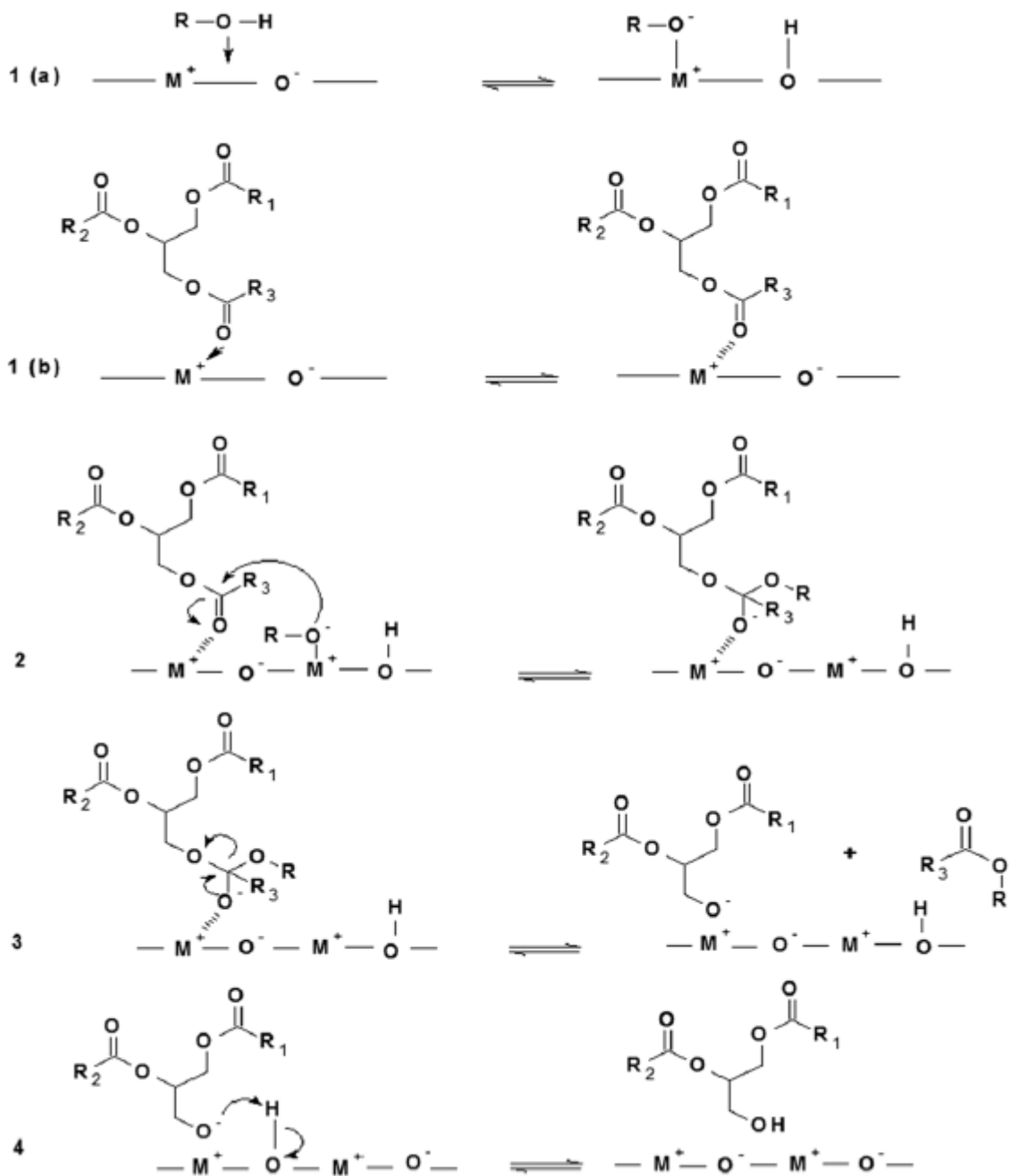


Figura 9. Mecanismo Langmuire-Hinshelwood (LH) para la transesterificación de TG con alcohol. Tomado y adaptado de Endalew, 2011

4. CONCLUSIONES

El uso del ultrasonido (*transesterificasound*) representa una herramienta útil en los tiempos y porcentajes en la reacción de transesterificación dado que su uso trae consigo dos efectos: la disminución de los tiempos de reacción y un aumento en los porcentajes de reacción.

El carbonato de sodio presentó los valores más altos de porcentaje de obtención de Biodiésel (71%), empleando 12h en una relación aceite:alcohol de 1:6; por lo que se pretende continuar el estudio utilizando este catalizador con la variación de otros parámetros que pueden de igual manera afectar los porcentajes de rendimiento como son la temperatura y la frecuencia de ultrasonido.

Sólidos como el TiO_2 no presentan un efecto catalítico notable, debido a su carácter ácido, ya que como es citado en la literatura, el proceso de transesterificación por catálisis ácida es menos conveniente que aquel catalizado por compuestos de tipo alcalino.

Una relación 1:20 de aceite:metanol, permite obtener cuantitativamente (100%) Biodiésel, el exceso de alcohol puede tener un efecto en la disminuye la viscosidad del medio lo que facilitaría la adsorción por parte del catalizador, además de que se está desplazando hacia la derecha el equilibrio de la reacción.

Al comparar los resultados obtenidos con los de catalizadores homogéneos tipo NaOH y heterogéneos como K_2CO_3 , de la literatura, se observa que se obtienen resultados similares con lo cual se muestra que el trabajo da aportes al uso de tecnologías que permiten reducir los impactos negativos sobre el medio ambiente, en los componentes de gasto energético, disminución de tiempos de reacción, y los procesos adicionales que implica la recuperación de los productos al emplear catalizadores homogéneos.

5. Bibliografía

- Aghbashlo, M., Tabatabaei, M., Hosseinpour, S. Khounani, Z. Hosseini, S.S. (2017). *Energy conversion and management* 148 759–769. Exergy-based sustainability analysis of a low power, high frequency piezo-based ultrasound reactor for rapid biodiesel production.
- Anuar, M.R., Abdullah, A.Z. (2016) *Applied catalysis A: General* 514 214–223. Ultrasound-assisted biodiesel production from waste cooking oil using hydrotalcite prepared by combustion method as catalyst.
- Berrio, J.M., Teran, N. (2017). *Revista CITECSA Ciencia Tecnologia Sociedad y Ambiente*, 8 (13), 15-23. Efecto del hexano y la concentración de metanol sobre la reacción de transesterificación de aceite crudo de palma utilizando Na₂CO₃ como catalizador.
- Cabello, C., Rincón, S., Zepeda, A. (2017). *Afinidad LXXIV*, 577, 51-59. Catalizadores heterogéneos utilizados para la obtención de biodiesel.
- Cano Amórtegui, M.A. (2015). Tesis: Evaluación de la producción de biodiesel a partir de aceite de *moringa oleifera* asistido por la técnica de ultrasonido, Ingeniería Ambiental, Universidad libre, Colombia.
- Cardozo, J.C., Barrera, R., Giraldo, S.A. (2014). *Revista Ciencia en Desarrollo*, 5 (1), 65-75. The Kinetic Palm Oil Transesterification with a Calcium Methoxide.
- Castellar, G., Angulo, E.R., Cardozo, B.M. (2014), *Prospect*, 12 (2), 90-104. Transesterification vegetable oils using Heterogeneous catalysts.
- Cenipalma (2013). Guía sobre el aceite de palma y sus aplicaciones. ISBN: 978-958-8360-41-6.
- Crespo, V., Martinez, M., Aracil, J. (2001). *Ingenieria quimica*, 377 (3), 135-145. Biodiesel: Una alternative real al gasoleo mineral.
- Endalew, A., Kiros, J., Zanzi, R. (2011), *Biomass Bioenerg.*, 35, 3787-3809. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils.
- Edem, D. (2002). *Plant foods for human nutrition*, Kluwer academic publishers 57: 319-341. Chapter: Palm oil: biochemical, physiological, nutritional, hematological, and toxicological aspects: a review.
- Farfan-Arribas, E., Madix, R.J. (2003). *J. Phys. Chem. B.*, 107 (14), pp. 3225–3233. Characterization of the Acid–Base Properties of the TiO₂(110) Surface by Adsorption of Amines.
- Fuentes-Campos, M.E. Aranda S., M.D., Gómez G., S.T. (2016). *Revista del instituto de investigación FIGMMG-UNMSM*, Vol. 19, N° 38, pp. 147-

151. Ondas ultrasónicas aplicadas en el biodiésel producido con diferentes tipos de aceites vegetales.
- Germain, Jean-Eugène (1959). *Catalyse Hétérogène*. Paris: Dunod.
 - Gunstone, F. (2002). *Vegetable oils in food technology: composition, properties and uses*, Blackwell publishing, p. 59-93.
 - Hielscher Ultrasound Technology (2018). Mezcla ultrasonica para la produccion de Biodiesel. Tomado de: www.hielscher.com/es/bioisel (abril de 2018).
 - Ho, W.W.S., Ng, H.K., Gan, S. (2016). *Applied thermal engineering* 100, 553–563. Advances in ultrasound-assisted transesterification for biodiesel production.
 - Ho, C., Chow, M. (2000). *Journal of American Oil Chemists Society*, 77 (2): 191-199. The Effect of the Refining Process on the Interfacial Properties of Palm Oil.
 - Korkut, I., Bayramoglu, M. (2018). *Renewable energy*, 116(A), 543-551. Selection of catalyst and reaction conditions for ultrasound assisted biodiesel production from canola oil.
 - Loaiza Romero, F.E. (2003) Tesis: Cinética de la reacción de transesterificación del aceite de Higuera en la obtención de Biodiesel, Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, Colombia.
 - Luque de Castro, M.D., Priego Capote, F. (2007). *Analytical applications of ultrasound*. Elsevier science publishing company; Amsterdam.
 - Malani, R.S., Patil, S., Roy, K., Chakma, S., Goyal, A., Moholkar, V.S. (2017). *Chemical engineering science*, 170 (12), 743-755. Mechanistic analysis of ultrasound-assisted biodiesel synthesis with Cu₂O catalyst and mixed oil feedstock using continuous (packed bed) and batch (slurry) reactors.
 - March, J. (1992). *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*. Fourth Edition, John Wiley & Sons, New York. 1494 p.
 - Marchetti, J. Miguel, V., Errazu, A. (2007). *Renewable and sustainable energy reviews*, 11 (6), 1300-1311. Possible methods for biodiesel production.
 - Mazo, P., Ríos, L., Restrepo, G. (2010). *Revista ion*, 20 (1), 51-57. Métodos alternativos para la obtención de biodiesel, microondas y ultrasonido.

- Medina Rangel, A.M. (2011). Tesis: Transesterificación de triacilglicéridos con metanol sobre un catalizador de SrO/SiO₂. Maestría en Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.
- Montgomery, D.C. (2008). Diseño y análisis de experimentos. Limusa-Wiley, México.
- Mozzon, M., Pacetti, D., Lucci, P., Balzano, M., Giuseppe, N. (2013). *Food Chemistry*, 141(1) 245-252. Crude palm oil from interspecific hybrid *Elaeis oleifera*.
- Narváez, P.C., Sánchez, F., Torres, J.A., Ponce de León, L.F. (2004). *Revista Colombiana de Química*, 33 (2), 109-115. Influencia de la temperatura y el porcentaje del catalizador en la etanolisis del Aceite de Palma.
- Ortega Alegría, D.R. (2016). Tesis: Aceleración del proceso de transesterificación mediante una técnica basada en Ultrasonido, Maestría en Ingeniería Física, Universidad del Cauca, Colombia.
- Ortiz Tapia, María del C., García Alamilla, P., Lagunes Gálvez, Laura M., maría Arregoitia Auezada, I., García Alamilla, I., León Chávez, María A. (2016). *Acta universitaria*, vol. 26, No. 5 septiembre-octubre 3-10. Obtención de biodiesel a partir de aceite crudo de palma (*elaeis guineensis jacq.*): Aplicación del método de ruta ascendente.
- Pinheiro dos Santos, F.F. (2009). Tesis: Producción de biodiesel asistida por Ultrasonido, Doctor en Ciencias Aplicadas e Interdisciplinarias, Universidade Federal do Ceará.
- Ramírez S., A.E. (2006). These: Sélectivité dans la reaction d'étherification ou d'estérification de polyols par catalyse hétérogène. Université de Poitiers, Francia.
- Rincón, S. Martínez, D. (2009). *Palmas*, vol. 30 no. 2, 11-24. Análisis de las propiedades del aceite de palma en el desarrollo de su industria.
- Ruiz-A., J., Sandoval, S., F., Del Angel-R., J. (2016). *Revista de energía química y física*, 3 (9), 46-55. Evaluación del efecto de cantidad de catalizador y relación metanol/aceite para la producción de biodiesel a partir del *Cocos nucifera L.*
- Sáez Bastante, J. (2016). Tesis: Producción de biodiésel asistida por ultrasonidos, Doctorado en Química y termodinámica aplicada, Universidad de Córdoba, España.

- Santinga-Lipids (2014). Aceite de Palma Alto Oleico.
- Siegel, F.R. (1967). *Developments in Sedimentology*. Chapter 9: Properties and Uses of Carbonates. Elsevier, 343-393.
- Stanley, J. (2008). *Lipid technology* 20(5):112-114. The nutritional reputation of palm oil.
- Stavarache, C., Vinatoru, M., Nishimura, Maeda, R. (2003). *Chemistry letters*, 32 716-717. Conversion of vegetable oil to biodiesel using ultrasonic irradiation.
- Tanabe, K., Yamaguchi, T. (1963). *Journal of the Research Institute for Catalysis*. 179-184. Basicity and acidity of solid surfaces.
- Teruo, M., Akira, S., Phumon, S., Yuki, K., Takahiro, E., Akira, A. Shinichi, O., Kiyotaka, N. (2009). *Journal of nutritional biochemistry* 20: 79–86. Antiangiogenic and anticancer potential of unsaturated vitamin E (tocotrienol).
- Tovaglieri, P. (2000). *Palmas*, Vol. 2 1 No. Especial, Tomo 2, 343-352. Utilización de los aceites de palma y palmiste en la fabricación de jabones.
- Veljkovic, V.B., Avramovic, J.M., Stamenkovic, O.S. (2012). *Renew. Sust. Energ. Rev.* 16 (2) 1193–1209. Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: state of the art and the perspectives.
- Zapata, Carlos D., Martínez, Iván D., Arenas Castiblanco, E., Henao Uribe, Carlos A. (2007). *Dyna*, año 74, Nro. 151, pp. 71-82. Producción de biodiesel a partir de aceite crudo de palma: 1. diseño y simulación de dos procesos continuos.