

**TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE PALMA CON ETANOL UTILIZANDO  
TITANIL SULFATO COMO CATALIZADOR SÓLIDO ÁCIDO**

**LORENA DUARTE PEÑA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2015**

**TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE PALMA CON ETANOL UTILIZANDO  
TITANIL SULFATO COMO CATALIZADOR SÓLIDO ÁCIDO**

**LORENA DUARTE PEÑA**

**Trabajo presentado como requisito para optar al título de Químico**

**DIRECTOR:**

**Dra. Martha Eugenia Niño Gómez**

**CODIRECTOR:**

**Dr. Daniel Ricardo Molina Velasco**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2015**

*Este trabajo está dedicado a  
mi familia por su apoyo incondicional,  
y por enseñarme que por lo importante  
y valioso hay que esforzarse.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Se agradece a:

Dios por darme la fortaleza y la vida para luchar por mis sueños.

Mi madre, a mi padre y a mi hermano por ser un apoyo incondicional y acompañarme en este camino que es la vida.

La Universidad Industrial de Santander por darme la oportunidad de cumplir mis sueños.

La profesora Martha Niño por ser una guía paciente y siempre dispuesta a ayudar

El profesor Daniel Molina por su disposición a ayudar y sacar adelante el proyecto

El profesor Edgar Tinoco quien con su inmensurable entrega abrió un mundo lleno de posibilidades y nuevos retos ante mis ojos.

Mis compañeros del CICAT, especialmente a Camilo Coronado, por su espíritu de ayuda constante.

Los miembros del laboratorio de RMN por los servicios prestados

Laboratorio de Rayos-X del Parque Tecnológico Guatiguará por los servicios prestados

Laboratorio de Microscopia de la Universidad Industrial de Santander – Parque Tecnológico de Guatiguará y su personal, por el servicio de microscopía suministrado para la adquisición de datos

Laboratorio de Espectroscopia del Parque Tecnológico Guatiguará por los servicios prestados.

Centro de investigación en tecnología de alimentos, por la ayuda prestada

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN -----	17
1. OBJETIVOS -----	18
1.1 OBJETIVO GENERAL -----	18
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS -----	18
2. MARCO TEÓRICO -----	18
2.1 ACEITE DE PALMA -----	21
2.2 REFINADO DE ACEITE VEGETAL-----	23
2.3 CINÉTICA DE LAS REACCIONES -----	25
2.4 CATÁLISIS -----	26
2.5 TRANSESTERIFICACIÓN -----	28
2.6 SÓLIDOS ÁCIDOS -----	31
2.7 ILMENITA -----	33
2.7.1 Titanil sulfato -----	35
2.8 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR -----	37
2.8.1 Espectroscopia infrarroja -----	37
2.8.2 Espectroscopia Raman -----	38
2.8.3 Propiedades texturales -----	38
2.8.4 Difracción de rayos X (DRX) -----	39
2.8.5 SEM – EDS -----	39
2.8.6 Análisis termogravimétrico -----	40
3. PARTE EXPERIMENTAL -----	41
3.1 CARACTERIZACIÓN Y REFINADO DE ACEITE DE PALMA CRUDO -----	41
3.1.1 Caracterización del aceite de palma -----	41
3.1.2 Proceso de refinado del aceite de palma crudo -----	42
3.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES -----	45
3.2.1 Síntesis de los catalizadores -----	45

3.2.2 Caracterización con espectroscopia Raman -----	47
3.2.3 Caracterización con espectroscopia infrarroja -----	47
3.2.4 Caracterización empleando SEM –EDS -----	47
3.2.5 Caracterización con difracción de rayos X, DRX -----	47
3.2.6 Propiedades texturales -----	47
3.2.7 Análisis termogravimétrico -----	48
3.2.8 Prueba de adsorción de piridina -----	48
3.3 TRANSESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE PALMA REFINADO -----	48
3.4 ANÁLISIS DE LOS CICLOS DE USO DEL CATALIZADOR -----	49
3.4.1 Recuperación del catalizador -----	49
3.4.2 Transesterificación con el catalizador recuperado -----	49
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN -----	50
4.1 CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE DE PALMA -----	50
4.1.1 Composición del aceite de palma crudo -----	50
4.1.2 Grado de insaturación -----	55
4.1.3 Índice de deterioro de la blanqueabilidad (DOBI) -----	56
4.1.4 Índice de acidez -----	57
4.2 REFINADO DEL ACEITE DE PALMA CRUDO -----	58
4.2.1 Desgomado -----	58
4.2.2 Blanqueo -----	59
4.2.3 Reuso de la tierra S200RF -----	67
4.2.4 Rendimiento del proceso de refinado -----	67
4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CALIZADORES -----	68
4.3.1 Espectros infrarrojo -----	68
4.3.2 Espectros Raman -----	70
4.3.3 Propiedades texturales -----	72
4.3.4 SEM – EDS -----	75
4.3.5 Difracción de rayos X -----	77
4.3.6 Análisis termogravimétrico -----	78
4.3.7 Determinación de la acidez por adsorción de piridina -----	80

4.4 TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE PALMA REFINADO-----	84
4.4.1 Transesterificación con $TiO_2$ DeGussa P-25 -----	89
4.4.2 Transesterificación con $TiOSO_4$ -1 -----	89
4.4.3 Transesterificación con $TiOSO_4$ -2 -----	91
4.4.4 Cinética de reacción -----	92
4.4.5 Ciclos de reuso del catalizador $TiOSO_4$ -1 -----	97
5. CONCLUSIONES -----	99
6. RECOMENDACIONES -----	100
BIBLIOGRAFÍA -----	101
ANEXOS -----	109

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Ciclo del CO <sub>2</sub> con el biodiesel -----	19
Figura 2. Composición del gasóleo -----	19
Figura 3. Estructura de etilésteres grasos -----	20
Figura 4. Aceite de palma -----	21
Figura 5. Estructura del beta-caroteno -----	24
Figura 6. Proceso de refinado de aceites vegetales -----	24
Figura 7. a) Diagrama de energía potencial de una reacción con y sin catalizador; b) Ciclo catalítico -----	25
Figura 8. Reacción de transesterificación de triglicéridos -----	27
Figura 9. Etapas de la reacción de transesterificación -----	30
Figura 10. Estructura de la titania sulfatada, representando la forma de quelato del sulfato ligado al metal e indicando los sitios ácidos de Lewis y Brønsted -----	32
Figura 11. Ilmenita y sus propiedades físicas -----	34
Figura 12. Estructura cristalina de la ilmenita -----	35
Figura 13. Estructuras de TiOSO <sub>4</sub> (izquierda) y TiOSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O (derecha) -----	37
Figura 14. Fenómeno del SEM – EDS -----	40
Figura 15. Preparación de TiOSO <sub>4</sub> -1 -----	45
Figura 16. Preparación de TiOSO <sub>4</sub> -2 -----	46
Figura 17. Espectro RMN del aceite de palma crudo -----	50
Figura 18. Unidad básica del triglicérido, principal componente de los aceites vegetales -----	51
Figura 19. Señal de los hidrógenos de los carbonos alfa del glicerol -----	51
Figura 20. Señal del ácido linoleico -----	52
Figura 21. Señal del ácido oleico -----	53
Figura 22. Señal de los ácidos grasos saturados -----	54
Figura 23. Reacción entre el yodo y la insaturación -----	55
Figura 24. Espectro UV-Vis del aceite de palma crudo -----	56

Figura 25. Gráfica de superficie de respuesta .....	64
Figura 26. Comparación de tratamientos a 95 y 115 °C .....	65
Figura 27. Espectros infrarrojo de los catalizadores: (azul) TiOSO <sub>4</sub> -1; (naranja) TiOSO <sub>4</sub> -2 y (verde) TiO <sub>2</sub> -400 .....	69
Figura 28. Espectros Raman de los catalizadores: (azul) TiOSO <sub>4</sub> - 1; (naranja) TiOSO <sub>4</sub> - 2 y (verde) TiO <sub>2</sub> -400 .....	71
Figura 29. Fisisorción de N <sub>2</sub> : isothermas de adsorción – desorción .....	73
Figura 30. Distribución de tamaño de poro .....	75
Figura 31. Micrografía SEM del TiOSO <sub>4</sub> – 1 .....	76
Figura 32. Micrografía SEM del TiOSO <sub>4</sub> – 2 .....	76
Figura 33. Difractograma del mineral ilmenita .....	77
Figura 34. Difractogramas de los catalizadores TiOSO <sub>4</sub> -1 y TiOSO <sub>4</sub> -2 .....	78
Figura 35. Termogramas de los catalizadores (TGA) .....	80
Figura 36. Espectro infrarrojo de la impregnación con piridina .....	81
Figura 37. Análisis termogravimétrico (TGA) del TiOSO <sub>4</sub> -1 y TiOSO <sub>4</sub> -2 impregnados con piridina .....	83-84
Figura 38. Cromatograma de los etilésteres de ácidos grasos .....	85
Figura 39. Curvas de calibración de ésteres etílicos de ácidos grasos .....	86 - 87
Figura 40. Rendimientos a etilésteres de la reacciones de transesterificación a 80, 100 y 120 °C con el catalizador TiOSO <sub>4</sub> – 1 .....	89
Figura 41. Rendimiento a estearato, palmitato, oleato y linoleato de etilo durante la reacción de transesterificación de aceite de palma refinado con el catalizador TiOSO <sub>4</sub> – 1 .....	90-91
Figura 42. Rendimientos a etilésteres durante las reacciones de transesterificación del aceite de palma refinado con los catalizadores TiOSO <sub>4</sub> – 1 y TiOSO <sub>4</sub> – 2 .....	91
Figura 43. Cinética de la reacción de transesterificación .....	93
Figura 44. Energía de activación de la reacción de transesterificación catalizada por TiOSO <sub>4</sub> –1 .....	95
Figura 45. Cinética de la reacción de transesterificación con TiOSO <sub>4</sub> -1 y TiOSO <sub>4</sub> -2 a 120°C .....	96
Figura 46. Ciclos de uso del catalizador .....	98
Figura 47. Espectroscopia Raman: Ciclos del catalizador .....	98

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición de ácidos grasos en el aceite de palma y características físico-químicas -----	22
Tabla 2. Métodos de extracción de titanio de la ilmenita -----	36
Tabla 3. Diseño factorial $2^3$ para el tratamiento del aceite de palma desgomado-	43
Tabla 4. Datos asignados a máximo y mínimo -----	44
Tabla 5. Factores del diseño $3^2$ , metodología de superficie de respuesta -----	44
Tabla 6. Experimentos para estudio de superficie de respuesta -----	44
Tabla 7. Composición del aceite de palma crudo determinada por RMN -----	54
Tabla 8. Índice de yodo del aceite de palma crudo -----	55
Tabla 9. Absorbancia de carotenos y POS -----	57
Tabla 10. Índice de acidez y porcentaje de ácidos grasos libres -----	57
Tabla 11. Características del aceite de palma crudo -----	58
Tabla 12. Características del aceite de palma desgomado -----	59
Tabla 13. Blanqueo a $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 3% de tierra y media hora de tratamiento -----	60
Tabla 14. Resultados del diseño de experimentos por factores $2^3$ -----	61
Tabla 15. Análisis de variancia ANOVA para carotenos y productos de oxidación secundaria POS -----	61
Tabla 16. Resultados promedio del diseño $3^2$ por superficie de respuesta -----	62
Tabla 17. Análisis de varianza con respecto a la cantidad de POS -----	63
Tabla 18. Coeficientes de regresión para los POS -----	63
Tabla 19. Comparación de las propiedades del aceite de palma crudo y el aceite de palma tratado -----	66
Tabla 20. Ciclos de reuso de la tierra S200RF -----	67
Tabla 21. Comparación de desplazamientos teóricos y experimentales para espectros IR -----	70
Tabla 22. Comparación de desplazamientos teóricos y experimentales de los espectros Raman -----	72
Tabla 23. Propiedades texturales de los catalizadores -----	74
Tabla 24. Acidez de los catalizadores por adsorción de piridina -----	83
Tabla 25. Tiempos de retención de los componentes de la solución patrón -----	85

Tabla 26. Datos para la curva de calibración para el oleato de etilo -----	86
Tabla 27. Índices de retención relativos y de correlación $R^2$ -----	87
Tabla 28. Constantes cinéticas y velocidades de reacción con el catalizador TiOSO <sub>4</sub> - 1 a diferentes temperaturas -----	94
Tabla 29. Diferentes condiciones de transesterificación de aceite de palma -----	97

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Rampa de calentamiento para la calcinación a 400 °C -----	109
ANEXO B. Método cromatográfico -----	109

## RESUMEN

**TÍTULO:** TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE PALMA CON ETANOL UTILIZANDO TITANIL SULFATO COMO CATALIZADOR SÓLIDO ÁCIDO\*

**AUTOR:** LORENA DUARTE PEÑA\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Titanil sulfato, ilmenita, aceite de palma refinado, transesterificación, sólido ácido.

En este trabajo se realizó la transesterificación de aceite de palma refinado empleando como catalizador el titanil sulfato, un sólido de alta acidez, extraído de la ilmenita. El titanil sulfato fue extraído de dos formas diferentes y finalmente secado a 100 °C por cuatro horas y calcinado a 400 °C por dos horas obteniéndose el  $\text{TiOSO}_4 - 1$  para el primer método y el  $\text{TiOSO}_4 - 2$  para el segundo. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados empleando: isotermas de adsorción – desorción de  $\text{N}_2$ , difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido unida a espectrofotometría de energía dispersiva de rayos X, espectroscopia de infrarrojo y Raman que permitieron determinar la fase de  $\text{TiOSO}_4$  y la composición general de los catalizadores. La presencia de sitios ácidos de Lewis y Brønsted en ambos sólidos fue determinada por adsorción de piridina mediante espectroscopia infrarroja. A través del análisis termogravimétrico de los catalizadores tratados con piridina se determinó que la fuerza ácida y la cantidad de sitios ácidos. El catalizador  $\text{TiOSO}_4 - 1$  mostró mayor cantidad de sitios ácidos.

La transesterificación del aceite de palma refinado se realizó empleando etanol absoluto en una relación molar aceite: etanol de 1:30 y 2 % de catalizador, la temperatura se varió a 80, 100 y 120 °C. El seguimiento de la reacción se hizo por cromatografía de gases; y el control utilizado fue el óxido de titanio DeGussa P-25 calcinado a 400 °C. El mejor rendimiento 93.92 % se obtuvo a 120 °C con  $\text{TiOSO}_4 - 1$  como catalizador.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Director: Dra. Martha Eugenia Niño, Codirector: Dr. Daniel Molina.

## ABSTRACT

**TITLE:** TRANSESTERIFICATION OF PALM OIL WITH ETHANOL USING TITANYL SULPHATE AS SOLID ACID CATALYST \*

**AUTHORS:** LORENA DUARTE PEÑA\*\*

**KEYWORDS:** Titanyl sulphate, ilmenite ore, refined palm oil, transesterification, solid acid catalyst.

In this work, the transesterification of refined palm oil using titanyl sulphate as catalyst was studied. The titanyl sulphate was extracted from the ilmenite ore, the extraction step was conducted by two methods obtaining the  $\text{TiOSO}_4\text{-1}$  and  $\text{TiOSO}_4\text{-2}$  catalysts. The catalysts were dried at  $110\text{ }^\circ\text{C}$  4 h and calcined at  $400\text{ }^\circ\text{C}$  for 2 h. Adsorption - desorption isotherms of  $\text{N}_2$ , X-ray diffraction, scanning electron microscopy with X-ray energy dispersive spectroscopy, and infrared and Raman spectroscopy were used for the characterization of the catalysts. The catalysts showed the titanyl sulfate, anatase and rutile phases. The presence of Lewis and Brønsted acid sites were determined by pyridine adsorption using infrared spectroscopy. The acidity strong and the amount of acid sites were determined by pyridine adsorption using thermogravimetric analysis.  $\text{TiOSO}_4\text{-1}$  catalyst showed the highest amount of acid sites.

Refined palm oil transesterification was carried out using absolute ethanol in molar ratio oil: ethanol 1:30 and 2 % catalyst at 80, 100 and  $120\text{ }^\circ\text{C}$ . The reaction was monitored by gas chromatography. The titanium oxide DeGussa P-25 calcined at  $400\text{ }^\circ\text{C}$  was used as reference catalyst. The best performance catalytic was obtained at  $120\text{ }^\circ\text{C}$  with  $\text{TiOSO}_4\text{-1}$  as catalyst with a yield at ethyl esters of 93.92 %.

---

\* Bachelor Thesis

\*\* Faculty of Science, School of Chemistry; Director: Dr. Martha Eugenia Niño, Co-director: Dr. Daniel Molina.

## INTRODUCCIÓN

La industria oleoquímica es un sector que presenta un alto potencial económico en Colombia y el mundo; dada la creciente preocupación global por el medio ambiente y gracias al impulso otorgado por el gobierno nacional, los cultivos de palma de aceite en Colombia se han expandido en forma acelerada en las últimas décadas. Llevando al surgimiento de una industria alrededor de este producto, que permita darle un mayor valor agregado y no solo exportarlo como materia prima, llegando a ser una cadena productiva importante para el progreso agroindustrial del país. La constante búsqueda de formas alternativas de combustible que sean más eficientes y ecológicas ha llevado al desarrollo del biodiesel, un combustible formado por ésteres de ácidos grasos, obtenido de la transesterificación de aceites vegetales como el de palma; y que además puede ser empleado como materia prima para productos de mayor valor agregado como alcoholes grasos y ésteres sulfatados.

El proceso de transesterificación requiere del empleo de un catalizador para que lleve a cabo la reacción. Actualmente el catalizador más empleado a nivel industrial es el hidróxido de sodio, sin embargo, al ser un catalizador homogéneo básico es difícil de separar y reacciona con los ácidos grasos libres presentes en el aceite produciendo pérdidas. En este trabajo se implementa el uso de un catalizador sólido ácido, el  $\text{TiOSO}_4$  que permite un procedimiento eficiente, en el que la separación del catalizador es sencilla y no hay interacción con los ácidos grasos libres. El titanil sulfato u oxisulfato de titanio se obtiene del mineral ilmenita al tratarlo con ácido sulfúrico concentrado. La ilmenita es un mineral que se encuentra en la costa pacífica colombiana en grandes proporciones por lo que el catalizador es económicamente accesible.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1 OBJETIVO GENERAL**

Producción de biodiesel a partir de aceite de palma utilizando titanil sulfato ( $\text{TiOSO}_4$ ), extraído de la ilmenita, como catalizador sólido ácido.

### **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Realizar la caracterización y refinado del aceite de palma crudo.

Extracción del titanil sulfato del mineral ilmenita.

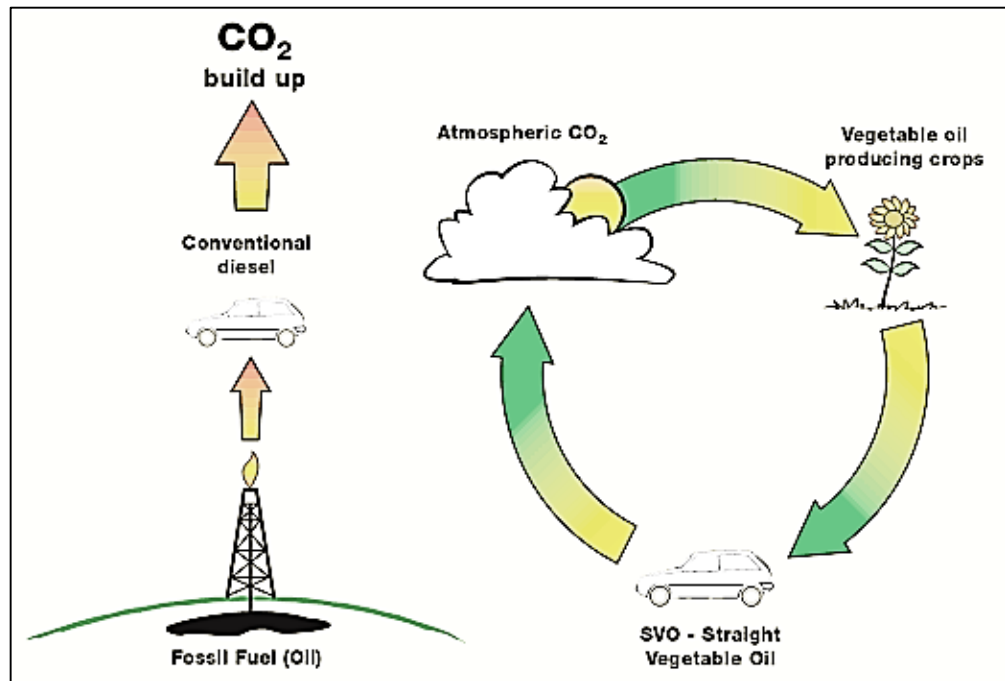
Establecer las condiciones de reacción para la transesterificación del aceite de palma utilizando titanil sulfato como catalizador sólido ácido.

Estudiar el reúso del titanil sulfato como catalizador.

## **2. MARCO TEÓRICO**

El biodiesel es considerado como una mezcla de ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos, que se produce por la transesterificación de triglicéridos de aceites vegetales con un alcohol de cadena corta en presencia de un catalizador. Éste es un buen sustituto del diésel de petróleo, además tiene la ventaja de mantener el rendimiento del motor y reducir la producción de contaminantes. Teniendo en cuenta el ciclo de vida del biodiesel (figura 1) las emisiones de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) disminuyen un 78 % comparado con el diésel de petróleo, ya que el dióxido de carbono producido durante la combustión es adsorbido por las plantas durante la fotosíntesis ..

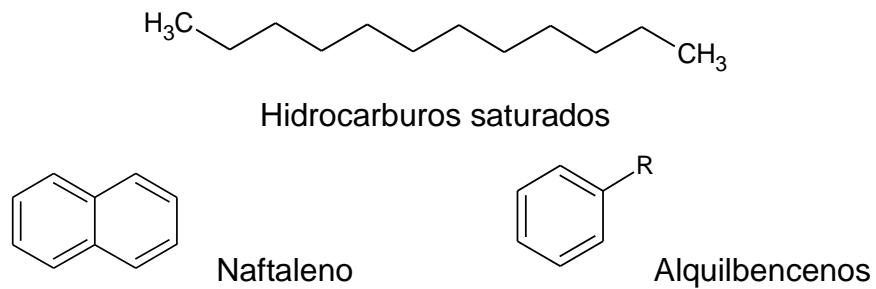
Figura 1. Ciclo del CO<sub>2</sub> con el biodiesel



(MORECO S.A)

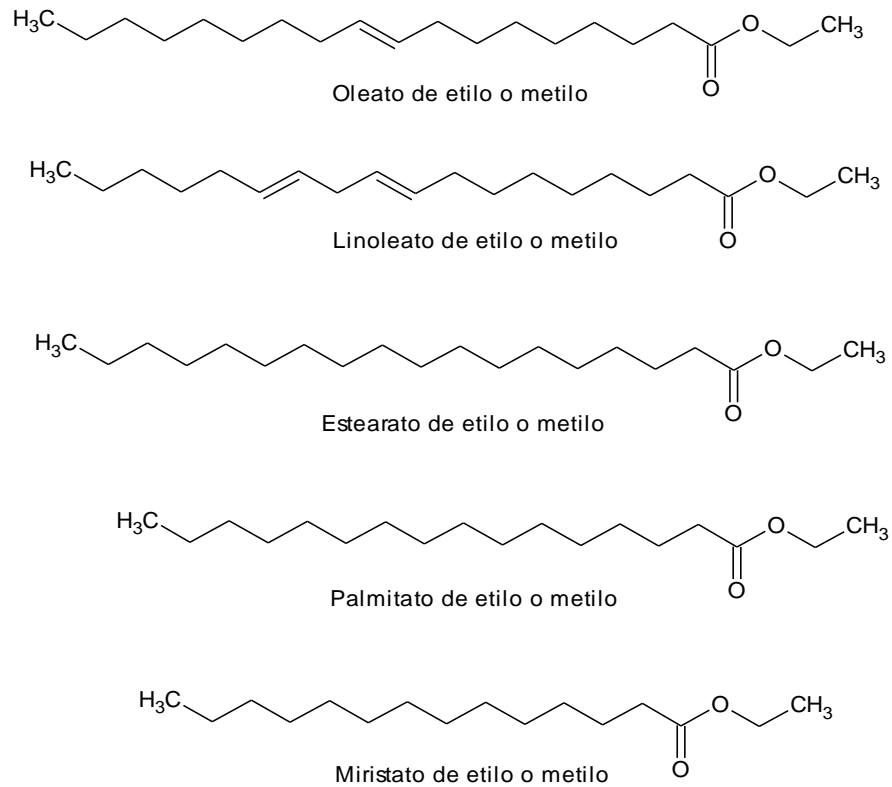
El gasóleo o diésel de petróleo está compuesto principalmente por hidrocarburos saturados, incluyendo isoparafinas y cicloparafinas; además, tiene hidrocarburos aromáticos como naftalenos y alcalobencenos, difíciles de degradar, tóxicos y que ocasionan daños al entrar en contacto con la naturaleza (Primo, 1996).

Figura 2. Composición del gasóleo



El biodiesel está formado por ésteres de ácidos grasos de diferentes tamaños de cadena, con y sin insaturaciones, su composición varía dependiendo del material de partida. En la figura 3 se muestran algunas estructuras.

Figura 3. Estructura de etilésteres grasos



Esta estructura le brinda al biodiesel la ventaja de ser más biodegradable en relación al diésel de petróleo, ya que el grupo éster permite mejor interacción con el medio, al ser más reactivo se descompone con mayor facilidad; además, no son sustancias tóxicas ni cancerígenas. Otra ventaja del biodiesel es su facilidad de almacenamiento y manejo, puesto que su punto de inflamabilidad es alto, aproximadamente 110 °C, mayor al del gasóleo que es de 52 a 96 °C y que él de la gasolina (-40 °C) (CDMB, 2006).

El biodiesel también es utilizado como lubricante o como materia prima para productos de mayor valor agregado, que se utilizan principalmente como tensoactivos en la industria de los jabones y los implementos de limpieza (Dinis and Pardal, 2012).

## 2.1 ACEITE DE PALMA

El aceite de palma es un aceite de origen vegetal, extraído del mesocarpio del fruto de la palma de aceite, *Elais guineensis*, la cual aunque es originaria del golfo de Guinea, África Occidental, se ha expandido a todas las regiones tropicales del mundo, convirtiéndose en una de las principales fuentes de aceite vegetal del planeta, debido a su alto rendimiento por hectárea (4752 Litros/Hectárea) y sus bajos costos de producción (AT, 2007).

Figura 4. Aceite de palma



El aceite crudo de palma es de color rojizo (figura 4), de consistencia líquida o semisólida dependiendo de la temperatura. Como todas las grasas y aceites, está compuesto en su mayoría por triglicéridos de ácidos grasos saturados e insaturados, además contiene ácidos grasos libres, material insaponificable, material gomoso, entre otros compuestos en menor proporción. En la tabla 1. Se muestra la composición de ácidos grasos en el aceite de palma y algunas de sus características físico-químicas; tanto los porcentajes de ácidos grasos como los valores de las distintas propiedades se presentan como intervalos, debido a que los aceites varían dependiendo de las características del cultivo (Quesada, 2005).

Tabla 1. Composición de ácidos grasos en el aceite de palma y características físico-químicas (INDUPALMA)

Ácido graso	N. de C	N. de insaturaciones	Porcentaje en peso %	Propiedad	Valor	
					Min	Max
Mirístico	14	0	1-6	Punto de fusión °C	0,868	40
Palmítico	16	0	32-47	Densidad a 25 °C	0,868	0,879
Estearico	18	0	1-6	Índice de yodo	50	58
Oleico	18	1	40-52	Material insaponificable %	---	1,5
Linoleico	18	2	2-11	Índice de refracción a 40 °C	1,449	1,455
				Índice de saponificación	195	205

## 2.2 REFINADO DE ACEITES VEGETALES

Todos los aceites vegetales crudos además de triglicéridos, contienen elementos naturales que pueden interferir en su estabilidad, su punto de congelación y las reacciones de transformación química; por lo que es necesaria una etapa de purificación para obtener aceites vegetales refinados. Algunos elementos adicionales como: diglicéridos, tocoferoles, esteroides y ésteres de esteroles, no necesitan extraerse puesto que no representan interferencias. Sin embargo, elementos como fosfátidos hidratables y no hidratables, ácidos grasos libres, compuestos volátiles olorosos, colorantes, materia gomosa y compuestos metálicos, si interfieren con las propiedades y el manejo del aceite. El proceso de refinación generalmente se lleva a cabo en cuatro etapas: desgomado, neutralización, blanqueo y desodorizado. El desgomado es un proceso simple que se realiza con el fin de separar los fosfátidos hidratables y no hidratables, posteriormente, tiene lugar la neutralización del aceite que se puede realizar por diferentes caminos. Los dos más conocidos son desacidificación con álcali y física (Copeland and Blecher, 2006).

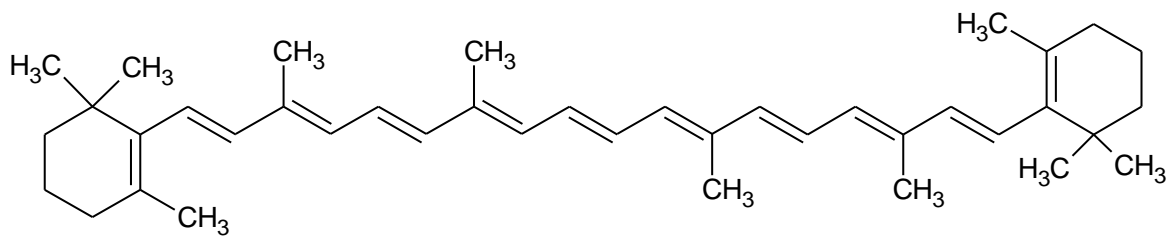
En la neutralización con álcali, el aceite desgomado es mezclado con una solución acuosa caliente de álcali, produciéndose aceite neutro y borra (una mezcla de ácidos grasos refinados y goma) que se separan por centrifugación. La borra es tratada con acidulación deshaciendo la saponificación y separando los ácidos grasos; en este proceso se pierde aceite debido al efecto emulsionante de la borra; además, en estado crudo es de difícil manipulación y se presenta dificultad para desechar el agua ácida producida al momento de la separación. Por su parte, la neutralización física es un procedimiento de destilación de vapor, el vapor se pasa a través del aceite vegetal, vaporizando y arrastrando los ácidos grasos libres; la mayor ventaja es que no produce borra, pero no se eliminan los fosfátidos no hidratables (Silva, 2002).

El siguiente paso en la refinación del aceite es el blanqueo o decoloración, en éste se trata de eliminar la coloración excesiva del aceite debida a la presencia de distintos pigmentos como los carotenos, clorofila, xantofila, gosipol y derivados de oxidaciones del tocoferol, para evitar que su descomposición interfiera en las diferentes reacciones que se realizarán utilizando el aceite como materia prima. Generalmente, la decoloración se realiza por suspensión en el aceite de materiales adsorbentes; estos materiales son distintos agentes blanqueantes, como tierras, carbones absorbentes o arcillas activadas por tratamiento con ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ). Los pigmentos son adsorbidos por los agentes decolorantes, posteriormente la separación de estos materiales se realiza por filtración en filtros rotatorios y filtros de prensa. El aceite retenido en los adsorbentes se extrae con un disolvente y se destila, se emplean entre 1 y 2 kg de adsorbente por 100 kg de aceite. La decoloración a menudo aumenta la tendencia del aceite a la rancidez debido a que algunos antioxidantes naturalmente presentes en él son eliminados con las impurezas (Silva,2002).

Los dobles enlaces conjugados presentes en los carotenoides son los responsables de la intensa coloración en el aceite; a condiciones naturales estas sustancias son

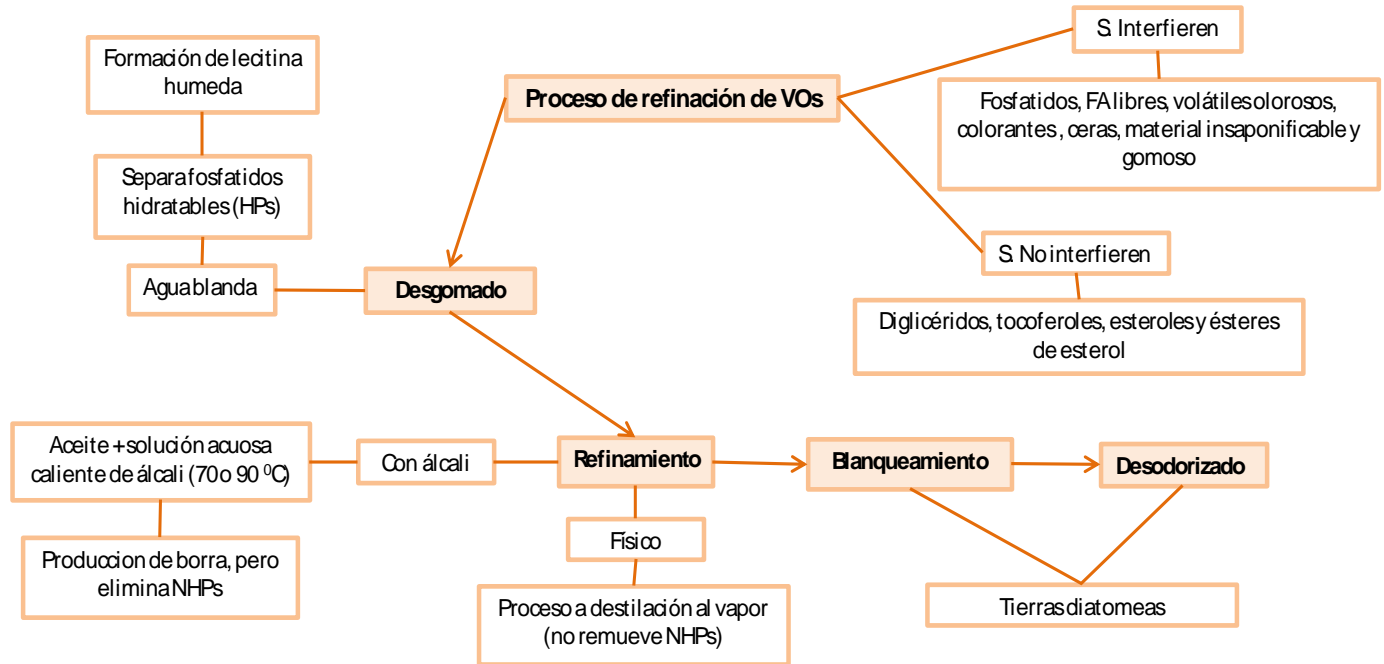
estables, sin embargo, su estructura está sujeta a muchos cambios químicos inducidos por las distintas condiciones empeladas en la industria, figura 5, debido a la gran cantidad de dobles enlaces reacciona con facilidad; generalmente, ocurre su degradación por oxidación llevando a la formación de epóxidos, también se presentan hidroxilaciones. La oxidación de carotenoides se acelera por: la temperatura, la presencia de metales, enzimas, o luz (Yeverino, 1997).

Figura 5. Estructura del beta-caroteno



Actualmente, lo más empleado a nivel industrial para decoloración son las tierras diatomáceas, la cuales son activadas químicamente y actúan como agentes filtrantes con la capacidad para tratamiento de aceite, estas además de la decoloración también desodorizan, puesto que retienen las sustancias volátiles que le dan mal olor. En la figura 6, se muestra el esquema general del refinado del aceite de palma.

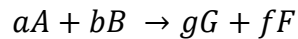
Figura 6. Proceso de refinado de aceites vegetales (S = sustancia).



### 2.3 CINÉTICA DE LAS REACCIONES

La cinética química se encarga de determinar la velocidad con la que tienen lugar las diversas reacciones, no predice la viabilidad de la reacción; es decir, para estudiar la cinética de un proceso éste debe ser favorable termodinámicamente (Ávila, Bula, and Sanjuán, 2008). La velocidad es diferente para cada reacción, generalmente no es constante y depende de muchos factores como: la naturaleza de los reactivos y su concentración, la presencia de catalizadores y la temperatura.

Uno de los objetivos de la cinética es determinar la ecuación de velocidad, una ecuación que permita conocer la dependencia de la velocidad de reacción de la concentración de los reactivos. Considérese la reacción:



Donde a, b, g y f son los coeficientes de la reacción balanceada. La ecuación de velocidad se expresa como:

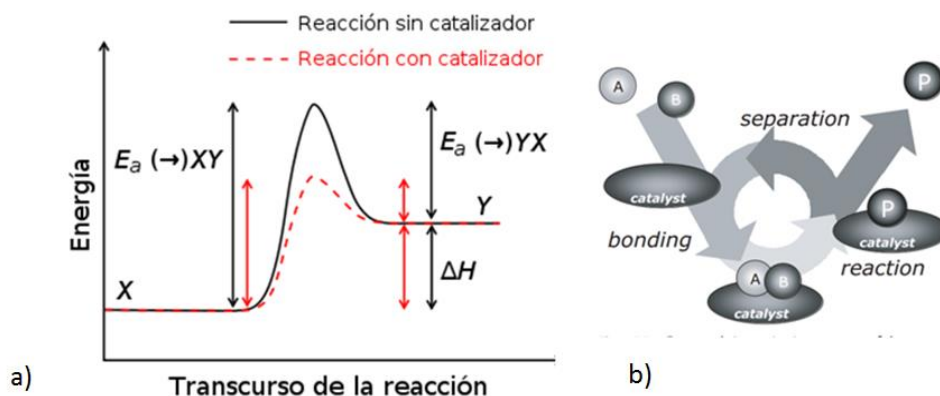
$$V_{reacción} = k [A]^m [B]^n$$

Donde [A] y [B] son las concentraciones de los reactivos y m y n son números positivos pequeños que no están relacionados con los coeficientes de la ecuación, estos dan el orden de reacción respecto a los reactivos. *k* es la constante de velocidad, su valor depende de la reacción, la presencia de catalizador y la temperatura (Petrucci, Harwood, and Herring, 2008).

## 2.4 CATÁLISIS

La catálisis es un fenómeno, en el cual por medio de una sustancia llamada catalizador, se aumenta la velocidad de una reacción; lo cual es posible por la formación de enlaces entre los reactantes y el catalizador, que permite obtener el producto, disminuyendo la energía de activación de la reacción y por tanto su velocidad. Las reacciones catalíticas se caracterizan por presentar un ciclo: formación de enlaces entre el catalizador y los reactantes, formación de producto y separación del producto y el catalizador, el cual puede ser usado nuevamente (figura 7b).

Figura 7. a) Diagrama de energía potencial de una reacción con y sin catalizador; b) Ciclo catalítico



Niemantsverdriet J. W.; 2003.

Como se observa en la figura 7a) la catálisis afecta la cinética de la reacción disminuyendo la energía de activación, sin embargo, no produce ningún efecto sobre su termodinámica.

En los últimos años ha surgido un gran interés en los procesos catalíticos, puesto que ofrecen una alternativa para la realización de reacciones más completas y energéticamente muy favorables. Además, de favorecer el desarrollo de una tecnología verde, amigable con el medio ambiente, que impulsa la ideología del desarrollo sostenible, ya que el uso de catalizadores minimiza la energía consumida en los procesos industriales, y disminuye la cantidad de reactivos y disolventes tóxicos y peligrosos utilizados; a la vez reduce la formación de residuos y subproductos. Los catalizadores presentan una gran diversidad de formas, que van desde átomos y moléculas hasta grandes estructuras tales como zeolitas o enzimas. Además se pueden emplear en diversos entornos: en líquidos, gases o en la superficie de sólidos; por lo que se distinguen tres clases de catálisis: homogénea, heterogénea y biocatálisis (Niemantsverdriet, 2003).

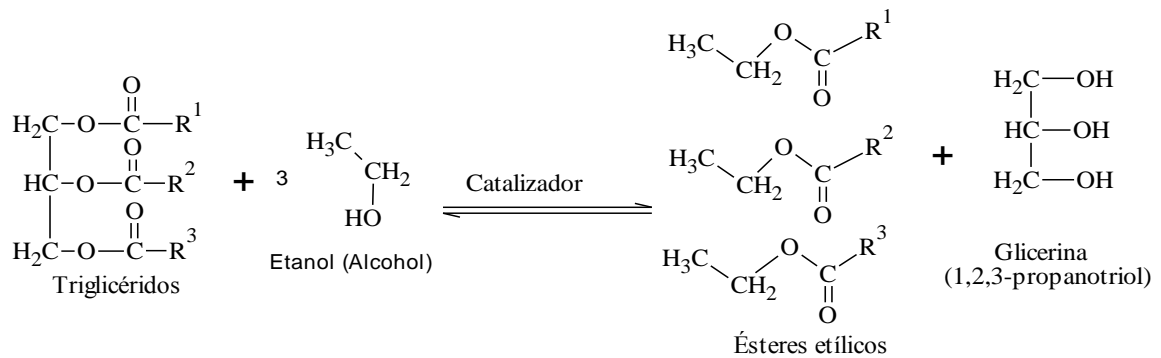
<p style="text-align: center;">Catálisis homogénea</p>	<p>Tanto el catalizador como los reactantes están en la misma fase (gaseosa o líquida); aunque la posterior separación del catalizador y el producto suele ser difícil, se obtiene alta actividad catalítica, por el contacto directo entre el catalizador y los reactantes.</p>
<p style="text-align: center;">Catálisis heterogénea</p>	<p>Utiliza catalizadores sólidos y reactantes gaseosos o líquidos; ya que los sólidos son comúnmente impenetrables, la reacción ocurre en la superficie; por lo cual frecuentemente se extienden pequeñas partículas del material catalizador (entre menor tamaño mejor, puesto que se logra una mayor dispersión del material) en una estructura inerte y porosa; lo que lo hace económicamente más viable. Este tipo de catálisis brinda la posibilidad de recuperar fácilmente el catalizador para volver a utilizarlo si está en buenas condiciones.</p>
<p style="text-align: center;">Biocatálisis</p>	<p>Las enzimas son los catalizadores naturales y poseen sitios activos, que les permiten ser muy específicos y realizar una catálisis altamente eficiente. Aunque trabajan en condiciones de baja presión y temperatura; los tiempos de reacción suelen ser largos.</p>

## 2.5 TRANSESTERIFICACIÓN

Los ésteres etílicos se pueden producir por diferentes rutas, la más común y factible es la transesterificación; una reacción entre triglicéridos y un alcohol, el cual por lo general es de cadena corta, que da como producto principal ésteres grasos. Esta es la modificación más representativa y común de los triglicéridos, ya que representa la base para la producción de nuevos derivados. En la figura 8 se

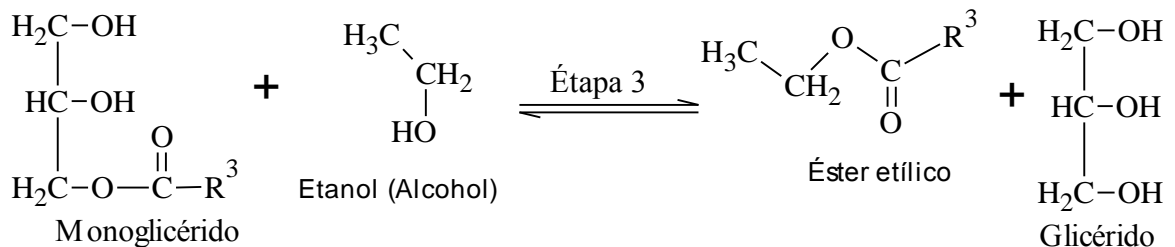
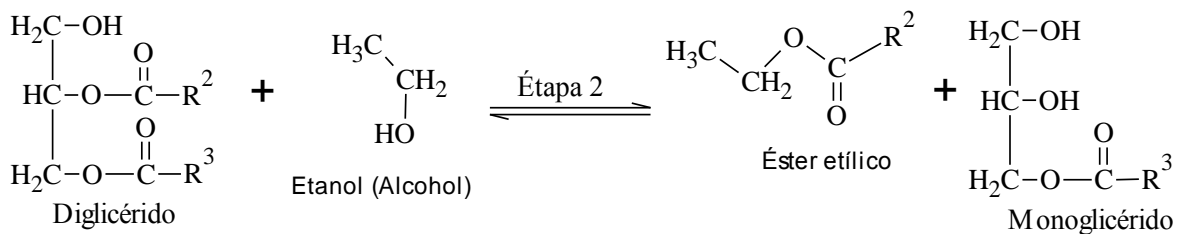
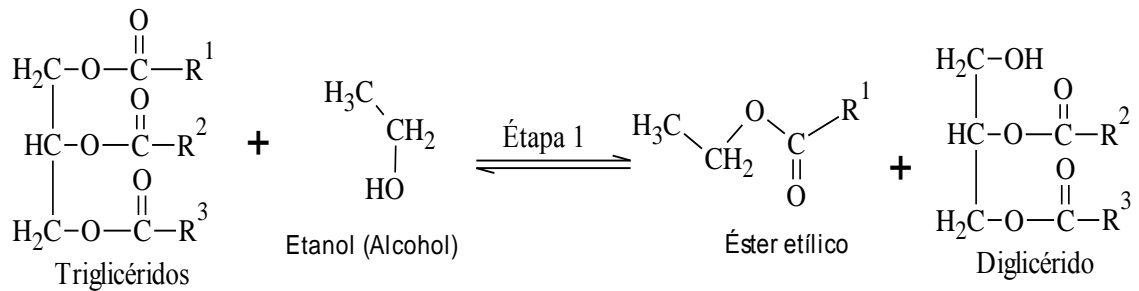
muestra la reacción, y es posible observar la formación de glicerol como un producto secundario.

Figura 8. Reacción de transesterificación de triglicéridos



La reacción global mostrada en la figura 8 implica una secuencia de tres etapas consecutivas (figura 9), en las cuales en primer lugar (etapa 1) del triglicérido se producen un diglicérido, del cual se obtiene un monoglicérido (etapa 2) y finalmente (etapa 3) una molécula de glicerol. En cada una de las etapas anteriores se libera un éster; la relación estequiométrica entre el aceite y el alcohol es 1:3, no obstante, por el carácter reversible de las reacciones es necesario utilizar un exceso de alcohol, de tal forma que el equilibrio se desplace hacia la formación del producto (Dinis and Pardal 2012).

Figura 9. Etapas de la reacción de transesterificación



Los ésteres etílicos son usados como sustitutos directos de los combustibles de diésel en camiones y buses, constituyendo el biodiesel. Además, debido a que los fabricantes de jabón y detergente desarrollaron la industria oleoquímica, las principales aplicaciones de los ésteres metílicos y etílicos se encuentran en el campo de los surfactantes. Debido al gran impacto económico y ambiental que trae consigo la producción de ésteres, este proceso ha sido de gran interés científico, con el fin de desarrollar procesos de bajo costo, con condiciones poco extremas, bajos tiempos de reacción y altos rendimientos. Actualmente el catalizador más utilizado a nivel industrial es el hidróxido de sodio; sin embargo, este produce una

reacción secundaria con los ácidos grasos libres, formando jabones de sodio, que son difíciles de separar y producen pérdida de producto y del catalizador, además, se requiere de ácido para el proceso de extracción lo cual aumenta la contaminación (Rincón et al; 2010).

Uno de los aspectos más importantes para la realización de la transesterificación es el uso de un catalizador que permita las condiciones y características deseadas para la reacción, por lo cual en los últimos años se ha realizado el proceso bajo la acción de diferentes catalizadores homogéneos y heterogéneos, tanto ácidos como básicos, así como enzimáticos.

## **2.6 SÓLIDOS ÁCIDOS**

Los sólidos ácidos son aquellos sólidos en los cuales el color de un indicador básico cambia o que son capaces de adsorber químicamente una base. Siguiendo las definiciones de Brønsted y Lewis, es un sólido que tiende a donar un protón o recibir un par electrónico respectivamente. Entre los sólidos ácidos se encuentran las arcillas naturales (cuyos principales constituyentes son la sílice y la alúmina), sólidos ácidos sintéticos de sílice-alúmina, la mezcla de óxidos (que exhiben propiedades ácidas y actividad catalítica), sulfatos, nitratos y fosfatos metálicos (Tanabe,1970).

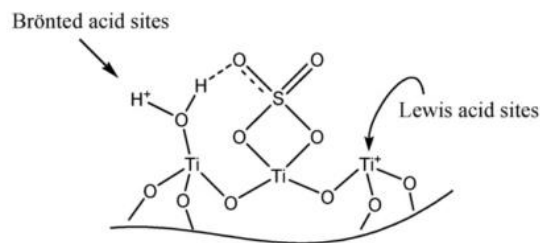
En las últimas décadas el empleo de sólidos ácidos para la catálisis, ha tenido gran potencial como objeto de estudio, ya que estos podrían llegar a reemplazar los catalizadores ácidos líquidos muy corrosivos, de difícil manejo y peligrosos para el medio ambiente como el HF, BF<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, usados ampliamente a nivel industrial en petroquímica, farmacéutica y química fina; brindado la ventaja de ser fáciles de manejar, amigables con la naturaleza y reutilizables (Hernández et al; 2013) . Unos de los sólidos ácidos de mayor potencial como catalizador heterogéneo para la

transesterificación y esterificación de aceites vegetales son los óxidos metálicos sulfatados, por ejemplo las circonias sulfatadas y los óxidos de estaño sulfatados han mostrado buena actividad catalítica para ésta transformación (Parra, 2012).

Existen diferentes métodos para la síntesis de estos sólidos ácidos, y cada proceso proporciona características físicas y químicas diferentes, al igual que afecta su comportamiento catalítico. El método más empleado es la impregnación de hidróxido o óxido metálico con una solución de  $H_2SO_4$  o  $(NH_4)_2SO_4$ , para su posterior secado y calcinado; también se han obtenido sólidos de interés como las titanias sulfatadas utilizando el método sol - gel (De Almeida and Noda, 2008).

En los óxidos metálicos sulfatados, la mitad de sulfatos están enlazados de forma covalente al átomo metálico. La otra mitad se conecta por dos átomos de oxígeno a los centros metálicos, encontrándose coordinación de tipo quelato o forma de puente. Estos modos de coordinación se reflejan en los espectros de vibración de los complejos que llevan especies sulfatadas.

Figura 10. Estructura de la titania sulfatada, representando la forma de quelato del sulfato ligado al metal e indicando los sitios ácidos de Lewis y Brønsted



Una característica importante es que la acidez de los sólidos ácidos o superácidos es igual o mayor que la del ácido sulfúrico al 100%, puede llegar a  $H_0 \leq -12$ . Los óxidos metálicos sulfatados poseen las propiedades de sólidos superácidos y catalizan las mismas reacciones. Sin embargo, al ser sólidos, en la mayoría de los casos, son catalizadores heterogéneos de fácil separación, regeneración y

reutilización, que brindan grandes ventajas a la industria química. Además, son resistentes a la corrosión durante la reacción y no hay problemas ambientales para su eliminación (Yang et al; 2003).

Los óxidos metálicos para la preparación de sólidos ácidos pueden ser extraídos de minerales con alto contenido de metales, por ejemplo la ilmenita que contiene un 32,2 % de titanio que puede ser extraído con ácido sulfúrico para formar el titanil sulfato ( $\text{TiOSO}_4$ ), el cual se emplea como catalizador para la transesterificación y esterificación de aceites o como precursor para la preparación de titanias sulfatadas, por el método sol gel (Afanador , 2012). Otra posibilidad es el uso del titanil sulfato para la síntesis de titanias sulfatadas impregnadas en sílice o alúmina, esto permite mayores temperaturas de calcinación, sin descomposición, lo que incrementa la acidez del sólido (Huang; 1998).

## **2.7 ILMENITA**

La ilmenita es una de las principales fuentes de titanio, es un mineral común que se encuentra en rocas metamórficas e ígneas en la tierra y en la superficie de la luna. El titanio es un elemento de gran importancia económica por su variedad de aplicaciones, que abarcan desde usos en la industria de los materiales, debido a su resistencia mecánica y química, hasta usos biomédicos, ya que es compatible con los tejidos del organismo humano; además tiene funciones como catalizador en la descomposición de agentes contaminantes y en otras reacciones de interés (Morela, 1990).

La ilmenita es un mineral levemente magnético, generalmente presenta un color negro, de brillo metálico (figura 11); está compuesta por Fe (36,8 %), Ti (31,6%) y O (31,6 %) su fórmula estructural es  $\text{FeTiO}_3$ ; sin embargo en la naturaleza contiene

pequeñas cantidades de magnesio (Mg) y manganeso (Mn) que interactúan con el óxido de titanio formando geikielita ( $MgTiO_3$ ) y pirofanita ( $MnTiO_3$ ), además se encuentra  $Fe_2O_3$  (< 6%) (Klein and Hurlbut ,1997).

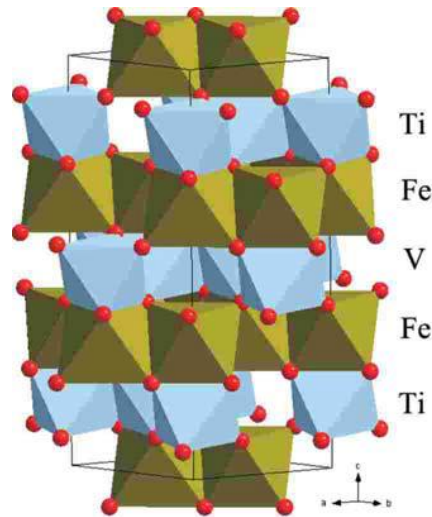
Figura 11. Ilmenita y sus propiedades físicas



Propiedades físicas de la ilmenita	
Color	Negro
Raya	Negra a rojiza
Brillo	Metálico a submetálico
Dureza	5,5 a 6
Peso específico	4,7
Óptica	Opaco (Anisotropismo marcado)

La estructura cristalina de la ilmenita se basa en un empaquetamiento compacto hexagonal del oxígeno, con átomos metálicos de Fe y Ti ocupando dos tercios de los sitios octaédricos disponibles; cada octaedro (celda unidad) comparte tres bordes con octaedros dentro de la capa, una cara con un octaedro del segundo tipo de catión en el capa adyacente y la cara opuesta con un sitio octaédrico vacante; es decir, las capas de Fe y Ti se alternan con un ordenamiento catiónico de : Ti -Fe- V -Fe- Ti, donde V son los sitios vacantes, a lo largo del eje c, como se muestra en la figura 12. El grupo espacial de la ilmenita es R - 3c; La representación hexagonal de la celda unidad está definida por los vectores a y c, contiene seis unidades de  $FeTiO_3$ . Las medidas de difracción de rayos X suministran valores de  $a=5.0875$  y  $c=14.0827 \text{ \AA}$ , con una proporción  $c/a$  de 2.77; La hematita, el corindón y la ilmenita presentan estructuras cristalinas similares (Wu et al. 2009).

Figura 12. Estructura cristalina de la ilmenita (Wu et al. 2009)



El mayor productor de ilmenita a nivel mundial es Australia con cerca de 1.3 millones de toneladas de producción al año, seguido por Sudáfrica, Canadá, Mozambique, India, China, Vietnam, Ucrania, Noruega, Madagascar, Estados Unidos y el único país suramericano que aparece en las estadísticas es Brasil. En Colombia la búsqueda de estos minerales es reciente, en 1997 se identificó presencia de ilmenita en algunas zonas del país como el caribe chocoano, Puerto Colombia, Magdalena, la Guajira, la costa de Nariño, el bajo Cauca y el Meta (Gutiérrez, 2004).

**2.7.1 Métodos de extracción de titanio de la ilmenita:** La ilmenita principalmente se emplea para la producción de óxido de titanio por su importancia industrial. Los dos procesos de extracción más empleados son: el proceso vía cloruro (PV - Cl) y el proceso vía sulfato (PV – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), los cuales son mostrados en la tabla 2.

Tabla 2. Métodos de extracción de titanio de la ilmenita

Proceso	(PV - Cl) (Mahmoud et al; 2004)	(PV – H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )(Afanador et al; 2012)
Montaje	Reactor de lecho fluidizado	Aire y agitación constante
Metodología	El cloro gaseoso interacciona con el mineral y se utiliza coque como agente reductor	El ácido sulfúrico concentrado reacciona con la ilmenita dando lugar a TiOSO <sub>4</sub> . La reacción se lleva rápidamente y es exotérmica.
Temperatura °C	850 – 950	150 – 200
Tratamiento previo	-----	Molienda de la ilmenita
Productos de la extracción	Tetracloruro de titanio (TiCl <sub>4</sub> ); otros cloruros volátiles y sólidos residuales	Titanil sulfato TiOSO <sub>4</sub> en solución y FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O que precipita
Tratamiento posterior	Separación de los productos por condensación fraccionada, doble destilación y oxidación del TiCl <sub>4</sub> a TiO <sub>2</sub> (rutilo)	Una vez separado el TiOSO <sub>4</sub> es evaporado e hidrolizado para producir clusters de óxido de titanio; se presentan las fases rutilo y anatasa

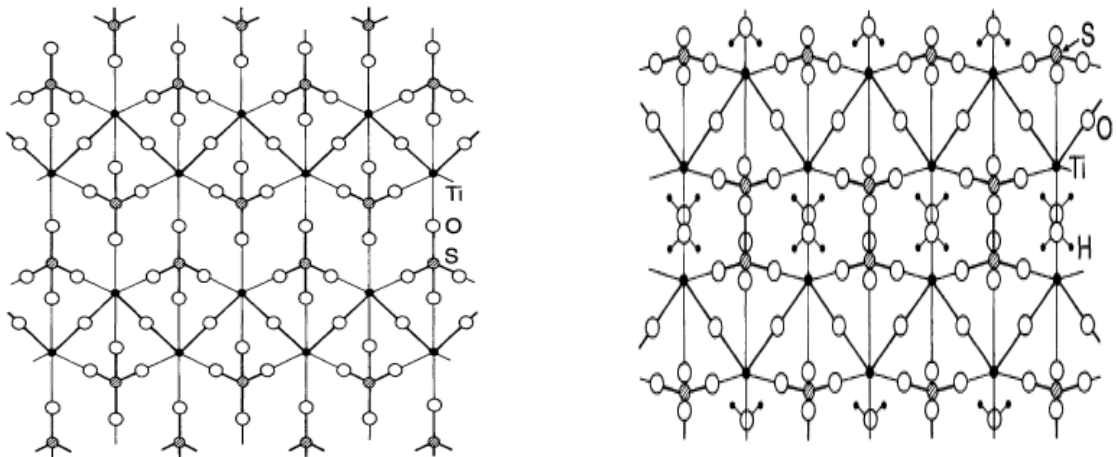
**2.7.2 Titanil sulfato:** El titanil sulfato u oxisulfato de titanio (IV), TiOSO<sub>4</sub>, es un sólido de alta acidez, extraído de la ilmenita y ligeramente soluble en agua, que se forma de la extracción de titanio de la ilmenita empleando ácido sulfúrico de alta concentración (65 - 95 %).



Tanto el TiOSO<sub>4</sub> como el TiOSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O se caracterizan por tener una estructura cristalina con cadenas en zigzag de...- Ti – O -... como se observa en la figura 13. El TiOSO<sub>4</sub> presenta una longitud de enlace de 179 pm mientras el TiOSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O tiene una longitud de enlace de 182 pm; distancias relativamente cortas en comparación a los 195 pm que presenta el enlace Ti – O normalmente. Ambas estructuras

contienen grupos  $\text{SO}_4$  tetraédricos distorsionados, en el  $\text{TiOSO}_4$  la longitud del enlace S – O es de 144 a 150 pm y en el  $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  de 148 a 150 pm. En el  $\text{TiOSO}_4$  los átomos de oxígeno del  $\text{SO}_4$  están conectados a cuatro átomos de titanio diferentes con longitudes de enlace entre 188 y 201 pm lo que le da su alta acidez. Por su parte en el  $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  solo tres átomos de oxígeno se unen con titanios con longitudes de 198 a 203 pm; además, los cuatro átomos de oxígeno del  $\text{SO}_4$  forman un canal donde se encuentran las moléculas de agua, en éste canal la distancia entre los oxígenos de las moléculas de agua cercanas es de alrededor de 270 a 290 pm, la cual es típica de los puentes de hidrógeno (Ahmed et al; 1996).

Figura 13. Estructuras de  $\text{TiOSO}_4$  (izquierda) y  $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (derecha)



(Ahmed et al; 1996).

## 2.8 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

**2.8.1 Espectroscopia Infrarroja:** Es una técnica que tiene su campo de acción en la radiación correspondiente al infrarrojo, generalmente infrarrojo cercano que va de 780 a 3300 nm; ésta energía es comparable a la energía de vibración de las

moléculas, por lo que estas la absorben y se excitan vibracionalmente, dichas absorciones son características para cada tipo de enlace, haciendo posible determinar los grupos funcionales presentes en la estructura molecular (Atkins, 2006).

**2.8.2 Espectroscopia Raman:** Es una técnica de alta resolución que proporciona información química y estructural de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos permitiendo su identificación. Se fundamenta en la detección de la luz dispersada por un material al cual se ha incidido con un haz de luz monocromático; permite estudiar los modos de baja frecuencia como los rotatorios y vibracionales (Skoog et al; 2001) .

**2.8.3 Propiedades texturales:** Los procesos catalíticos heterogéneos en los que se emplean catalizadores sólidos tienen lugar en la superficie; por lo cual el área superficial del sólido se encuentra ligada a su actividad catalítica. Otro factor que influye es la morfología y tamaño de los poros ya que en la mayoría de los casos estos constituyen la mayor proporción de área, por lo que deben poseer dimensiones que permitan la entrada de los reactivos a la vez que la salida de los productos, haciendo al catalizador más efectivo y disminuyendo su contaminación. Una forma de determinar estas propiedades es la fisisorción de nitrógeno  $N_2$  usando el método BET; este método nos ayuda en la determinación de superficies específicas de óxidos y minerales. Fue desarrollado por Brunauer, Emmer y Teller en la década de los cuarenta; la ecuación de este método describe la adsorción física de un gas en un sólido a temperatura fija formando isothermas de adsorción, generalmente se emplea la adsorción de  $N_2$  a 77 K; la ecuación para hallar el área superficial es:

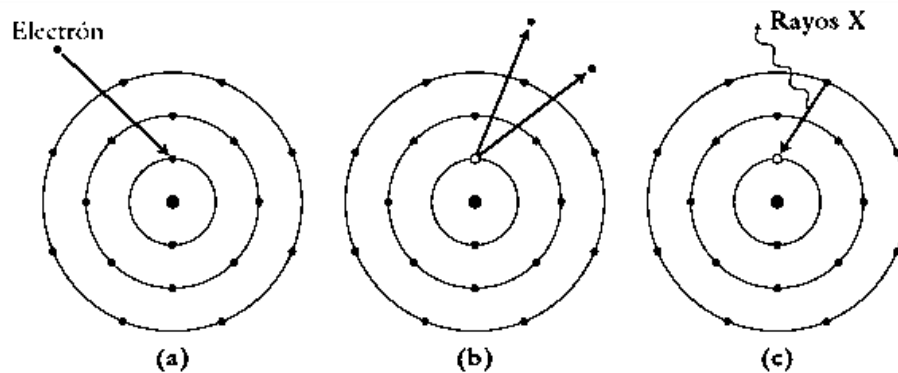
$$S = \frac{V_m A N_A}{22,4 \times 10^{-3}} (m^2)$$

Donde S es el área superficial del sólido,  $V_m$  es la capacidad de adsorción de una capa del sólido, A es el área de sección transversal del gas adsorbido que puede estimarse teniendo sus consideraciones, y  $N_A$  es el número de Avogadro (Leofanti et al. 1998).

**2.8.4 Difracción de rayos X (DRX):** Es una técnica analítica que permite la identificación de las fases cristalinas en compuestos sólidos. Determina la disposición ordenada de los átomos y moléculas en base a la interacción con los rayos X, los cuales se difractan constructiva o destructivamente, creando un patrón específico para cada ordenamiento (Atkins, 2006).

**2.8.5 SEM-EDS:** La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica analítica en la que se emplea un microscopio que utiliza electrones que rebotan en la superficie para formar una imagen, en lugar de fotones de luz; lo que hace posible la obtención de imágenes de alta resolución de partículas mucho más pequeñas, la resolución va de 4 y 20 nm dependiendo del equipo. La espectrofotometría de energía dispersiva de rayos X (EDS) se acopla al SEM, para formar el sistema analítico combinado SEM-EDS, el bombardeo con electrones genera liberación de electrones de capas internas, las vacantes pasan a ser ocupadas por electrones externos, durante este paso se libera energía en forma de rayos X que es detectada por el equipo, este fenómeno se muestra en la figura 14. La cantidad de energía es particular para cada átomo, permitiendo determinar la composición de la muestra (Johll, 2008).

Figura 14. Fenómeno del SEM – EDS



(Johll, 2008).

**2.8.6 Análisis termogravimétrico (TGA):** Esta técnica permite medir la masa de una muestra al variar la temperatura, generalmente calentando, de forma controlada. La variación de la masa depende de: la composición de la muestra, la temperatura, la velocidad de calentamiento y tipo de gas en el horno. A temperaturas determinadas el cambio de masa muestra la presencia de un compuesto particular, la magnitud del cambio indica la cantidad de éste en la muestra analizada (Hatakeyama 1999).

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 CARACTERIZACIÓN Y REFINADO DEL ACEITE DE PALMA CRUDO

##### 3.1.1 Caracterización del aceite de palma

- **Composición del aceite de palma usando resonancia magnética nuclear (RMN):** La caracterización de la composición del aceite de palma crudo se realizó empleando RMN. Para el análisis se utilizó un espectrómetro Bruker AVANCE 400 RMN operando a 9,4 T observando los núcleos  $^1\text{H}$  a 400,13 MHz. La preparación de la muestra consistió en tomar una alícuota de 200  $\mu\text{L}$  del aceite, transferirlo a un tubo RMN de 5 mm de ancho y completar el volumen con 600  $\mu\text{L}$  de cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) que contenía 0.05 % tetrametilsilano (TMS). El espectro fue tomado con la acumulación de ocho promedios, retraso de la relajación 1 segundo, ancho de la ventana espectral de 11.0 ppm y 64 K. En cuanto al procesamiento del espectro, se multiplicó la Free Induction Decay (FID) por una función exponencial en un factor de 0,3 MHz antes de la transformada de Fourier con zero-filling a 64 K. Los desplazamientos químicos se expresaron en ppm en relación a una referencia interna de TMS a 0,00 ppm (Barison et al. 2010).
- **Índice de deterioro de la blanqueabilidad (DOBI):** Se midió en un espectrómetro UV-Vis Hewlett Packard 8453 en el rango de 200 a 600 nm. La muestra medida correspondió a una solución al 1% del aceite en n-hexano, el cual fue usado como blanco (Rincón and Martínez, 2009).
- **Índice de acidez (NTC 218):** El proceso se realizó siguiendo la norma NTC 218, para lo cual aproximadamente 2,5 g de muestra (aceite refinado y crudo) fueron colocados en un erlenmeyer de 250 mL; en otro erlenmeyer se colocaron 75 mL de etanol, la mezcla se llevó a ebullición y neutralizó con solución 0,10373 N de NaOH usando 0,5 mL de fenolftaleína. El etanol neutralizado fue vertido sobre la muestra

pesada y se mezcló. Se llevó a ebullición y se tituló en caliente. Es importante resaltar que el procedimiento cambia dependiendo de la cantidad de ácidos grasos que se estima contiene el aceite (NTC 218 ). Se realizaron dos replicas.

### **3.1.2 Proceso de refinado del aceite de palma crudo**

- **Desgomado**

*Primera parte:* Consistió en lavar con agua el aceite crudo, para eliminar los fosfolípidos hidratables como, por ejemplo, la lecitina. Para esto el aceite crudo se calentó hasta alcanzar una temperatura de aproximadamente 60 °C, en ese momento se le adicionó 3% p/p de agua destilada, la cual se calentó previamente hasta la misma temperatura. La mezcla se dejó con agitación constante por 30 minutos a una temperatura entre 60 – 70 °C. Finalizado el tiempo, se dejó enfriar y se separó por decantación.

*Segunda parte:* Consistió en eliminar los fosfolípidos no hidratables, para lo cual el aceite obtenido en la primera etapa fue tratado con una solución de cloruro de potasio (KCl) al 1% y en una relación muestra de aceite / solución de cloruro de potasio de 98:2. La mezcla se calentó con agitación constante a una temperatura entre 60 – 70 °C por 15 minutos y se separó por decantación.

- **Proceso de blanqueo empleando tierras diatomáceas**

Se emplearon tierras diatomáceas, también conocidas como diatomitas, son rocas sedimentarias de sílice formadas por fósiles microscópicos de algas marinas unicelulares que secretan un esqueleto silíceo conocido como frústula (Jaén 2003). Estas tierras fueron proporcionadas por SEPIOLSA S.A. Se probó con dos tipos de tierra: la S200RF y la N200RF.

La Supreme 200RF o S200RF se obtiene a partir de una arcilla interestratificada de estevensita-kerolita. Las arcillas interestratificadas son aquellas que se componen de unidades estructurales intercaladas de dos o más silicatos laminares, dispuestas en forma regular, en este caso los silicatos laminares son estevensita y kerolita (Salinas and Valencia, 1984); la S200RF posee una estructura altamente porosa y está activada superficialmente para la eliminación de clorofilas. La Natural 200RF o N200RF también es una arcilla interestratificada de estevensita-kerolita, es un polvo fino altamente poroso que no está activado en la superficie.

- Se realizaron pruebas preliminares empleando una temperatura de 95 °C, 3 % en peso de tierra y un tiempo de interacción de 30 minutos.

- Un diseño factorial 2<sup>3</sup> fue utilizado para definir el diseño experimental, los factores fueron: tiempo, tipo de tierra y porcentaje de tierra; y las variables de respuesta fueron la absorbancia a 446 y 269 nm; utilizando el software estadístico Statgraphics centurión XV para Windows, los experimentos realizados fueron:

Tabla 3. Diseño factorial 2<sup>3</sup> para el tratamiento del aceite de palma desgomado

Experimento	Tiempo	Tipo de tierra	Porcentaje de tierra
1	1,0	1,0	-1,0
2	1,0	-1,0	1,0
3	1,0	-1,0	-1,0
4	-1,0	1,0	-1,0
5	1,0	1,0	1,0
6	-1,0	1,0	1,0
7	-1,0	-1,0	-1,0
8	-1,0	-1,0	1,0

Donde los datos asignados a cada máximo (1) y mínimo (-1) fueron:

Tabla 4. Datos asignados a máximo y mínimo

Factor	Mínimo (-1)	Máximo (1)
Tiempo (h)	1	4
Tipo de tierra	N200RF	S200RF
Porcentaje de tierra	3	9

- Finalmente, se realizó una maximización del proceso a través de un diseño de  $3^2$ , basado en la metodología de superficie de respuesta empleando el software estadístico Statgraphics centurión XV para Windows. Los factores y sus niveles fueron:

Tabla 5. Factores del diseño  $3^2$ , metodología de superficie de respuesta

	-1	0	1
Temperatura °C	95	115	135
Tiempo (minutos)	30	60	90

El porcentaje de tierra se mantuvo en 9 % con relación al aceite a tratar, las variables de respuesta fueron la absorbancia a 446 y 269 nm. Los experimentos a realizar fueron:

Tabla 6. Experimentos para estudio de superficie de respuesta

Experimento	Temperatura	Tiempo
1	1	1
2	0	1
3	1	-1
4	-1	-1
5	0	-1
6	-1	1
7	1	0
8	-1	0
9	0	0

Adicionalmente, se hicieron 2 réplicas.

- Las tierras fueron separadas por filtración y secadas, posteriormente se les agregó n-hexano en relación 2:1 (n-hexano: tierras) y se dejaron en suspensión 18 horas, tras las cuales fueron separadas y secadas a 100 °C por 3 horas, y se probó nuevamente su efectividad en las mejores condiciones encontradas.

### 3.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

**3.2.1 Síntesis de los catalizadores:** El titanil sulfato ( $\text{TiOSO}_4$ ) fue preparado a partir de ilmenita proveniente de Puerto Colombia, Atlántico. La ilmenita fue tratada con diferentes intensidades de campo magnético para separar la fracción magnética y brindar más pureza al mineral, además fue sometida a un proceso de molienda de 40 horas y caracterizada por difracción de Rayos- X (Carvajal and Estévez 2008).



Primera extracción: En un balón de tres bocas sumergido en un baño de aceite, se adicionó ácido sulfúrico al 50 %, la solución fue llevada a 140 °C y seguidamente se adicionó el mineral ilmenita y se mantuvo el sistema de reacción a reflujo con agitación constante de 500 rpm por 18 horas. La relación peso del mineral: volumen de ácido sulfúrico fue de 1:6. Terminado el tiempo de reacción, se separó el ácido sulfúrico de la torta de reacción por filtración a través de un embudo de capa filtrante; la torta se lavó tres veces con 10 mL de etanol con el fin de retirar impurezas presentes como sulfatos de hierro. Posteriormente, se lavó con agua desionizada para disolver el titanil sulfato y separarlo de los sulfatos de calcio y magnesio no solubles.

Figura 15. Preparación de  $\text{TiOSO}_4$ -1

Finalmente, a la solución acuosa le se adicionó metanol en relación molar 4:1 y se llevó a aproximadamente 4 °C durante 24 horas para observar la formación de cristales de  $\text{TiOSO}_4 \cdot 1$ . Finalmente, el titanil sulfato se separó por centrifugación, se secó a 110 °C durante 4 horas y se calcinó a 400 °C por 2 horas empleando la rampa de calentamiento mostrada en el anexo A. En la figura 15 se muestra el proceso.

Segunda extracción: En un balón de tres bocas sumergido en un baño de aceite, se adicionó ácido sulfúrico al 60 %, la solución fue llevada a 140 °C y seguidamente se adicionó el mineral ilmenita y se mantuvo el sistema de reacción a reflujo con agitación contante de 500 rpm por 22 horas; la relación peso del mineral: volumen de ácido sulfúrico fue de 1:6. Terminado el tiempo de reacción, se separó el ácido sulfúrico de la torta por centrifugación, la torta se lavó dos veces con 10 mL de etanol con el fin de retirar impurezas presentes como sulfatos de hierro y dos veces con 10 mL de metanol. Posteriormente, se lavó con agua desionizada para disolver el titanil sulfato y separarlo de los sulfatos de calcio y magnesio no

solubles. Para finalizar, a la solución acuosa se adicionó metanol en relación 1:5 y se llevó a aproximadamente 4 °C durante 48 horas para observar la formación de cristales de  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2$ . Finalmente, el titanil sulfato se separó por centrifugación, se secó a 110 °C durante 4 horas y se calcinó a 400 °C por 2 horas empleando la rampa de calentamiento mostrada en el anexo A. El proceso de muestra en la figura 16.

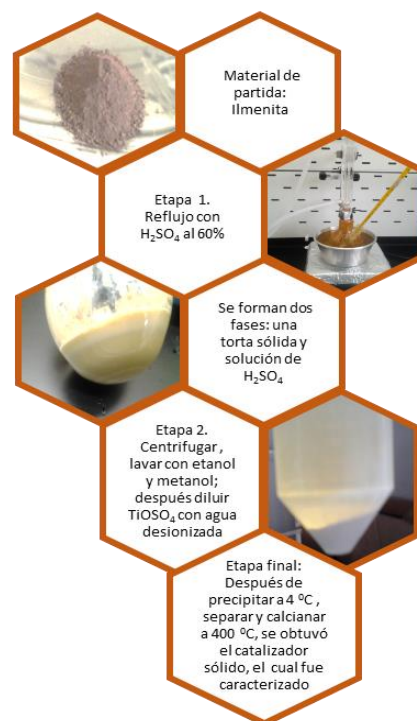


Figura 16. Preparación de  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2$

**3.2.2 Caracterización con espectroscopia Raman:** Los espectros Raman fueron tomados en un espectrofotómetro Horiba Lab Ram HR con un rango de longitud de onda de 50 a 1600 nm y con un láser de 470 nm. En el laboratorio de Espectroscopia LE ubicado en el Edificio de Investigaciones de la UIS sede Guatiguará.

**3.2.3 Caracterización con espectroscopia infrarroja:** Los espectros infrarrojos fueron tomados en un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier Nicolet 1550 FT-IR. En el laboratorio de Espectroscopia LE ubicado en el Edificio de Investigaciones de la UIS sede Guatiguará.

**3.2.4 Caracterización empleando SEM-EDS:** El análisis se realizó en un microscopio electrónico de barrido unido a un espectrofotómetro de energía dispersiva de rayos X, QUANTE FGT 650 ubicado en el Edificio de Investigaciones de la UIS sede Guatiguará.

**3.2.5 Caracterización con difracción de rayos X, DRX:** Las muestras fueron montadas en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal, la medición se realizó en un difractómetro de polvo marca Bruker modelo D8 Advance con geometría DaVinci. En el laboratorio de difracción de rayos X ubicado en el Edificio de Investigaciones de la UIS sede Guatiguará.

**3.2.6 Propiedades texturales:** Las propiedades texturales de los catalizadores como área superficial, diámetro y volumen de poro, fueron obtenidas a partir de las isotermas de adsorción – desorción de N<sub>2</sub>. El área superficial se determinó por el método Brunauer–Emmett–Teller (BET) y el diámetro y volumen de poro por el método Barrett, Joyner y Halenda (BJH). Primero se realizó la desgasificación de la muestra, durante 12 horas a 100 °C, posteriormente, se midieron las isotermas en el equipo 3FLEX micromeritics, ubicado en el Centro de Investigaciones en Catálisis en el Edificio de Investigaciones de la UIS sede Guatiguará.

**3.2.7 Análisis termogravimétrico:** El análisis se realizó en un equipo Discovery TGA, empleando nitrógeno (N<sub>2</sub>); flujo de 50 mL/min, rango de temperatura de 25 – 900 °C y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. En el laboratorio de Polímeros ubicado en el Edificio de Investigaciones de la UIS sede Guatiguará.

**3.2.8 Prueba de acidez con piridina:** Se pesaron 0.01 g de cada catalizador en un reactor metálico, y se añadieron 20 µL de piridina de alta pureza. El reactor se selló y se calentó a 120 °C por 20 horas, con el fin de permitir la interacción de la piridina vaporizada con el catalizador para que se adhiriera a los sitios ácidos del sólido. Después, se dejó enfriar y se evaporó la piridina residual. Al sólido tratado se le realizó análisis termogravimétrico en el equipo Discovery TGA, con el método mostrado en 3.2.7 y el espectro infrarrojo ATR en el espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier Nicolet 1550 FT-IR. En el laboratorio de Espectroscopia LE ubicado en el Edificio de Investigaciones de la UIS sede Guatiguará.

### **3.3 TRANSESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE PALMA REFINADO**

Las reacciones se realizaron a reflujo en un balón de tres bocas a temperaturas de 80, 100 y 120 °C, se agregó el aceite refinado y se calentó hasta la temperatura determinada, seguidamente se adicionó 2% de catalizador y etanol en una relación molar aceite: etanol de 1:30 y se dejó reaccionar por 5 horas tomando alícuotas a diferentes tiempos: 15 minutos, 30 minutos, 1, 2, 3, 4 y 5 horas. El seguimiento de la reacción, se realizó en un cromatógrafo AGILENT 6890 plus con detector de ionización de llama (FID) y columna capilar HP 19091N-113 (polietilenglicol) de 30 m de longitud, 320 µm de diámetro interno y 0.25 µm de fase estacionaria. Los parámetros del cromatógrafo se muestran en el anexo B. Primero se realizó la curva de calibración, la cuantificación de los etilésteres de ácidos grasos se hizo mediante estandarización interna con dodecano.

Curva de calibración: Los patrones de etilésteres de ácidos grasos son de baja disponibilidad y alto costo, razón por la cual se obtuvieron en el laboratorio esterificando con ácido sulfúrico el ácido oleico del 79% marca Merck basados en el procedimiento descrito por Parra (2012). A 5.157 g de la mezcla de ácidos grasos (ácido oleico al 79%) se agregaron 10 mL de una mezcla fresca de etanol: ácido sulfúrico concentrado (1.7:0.3 v/v), la reacción se llevó a cabo a 90 °C y 800 rpm durante 90 minutos. La mezcla obtenida se neutralizó empleando primero una solución saturada de cloruro de sodio (NaCl) y después una solución saturada de bicarbonato de sodio (NaHCO<sub>3</sub>); posteriormente los etilésteres se separaron de la fase acuosa por decantación y por centrifugación. Enseguida, fueron preparadas soluciones que contenían 0, 10, 20, 40, 60, 80 y 100 µL de patrón de etilésteres, respectivamente, 20 µL de dodecano y se aforaron a 1 mL con hexano. Cada muestra se analizó mediante cromatografía de gases, para elaborar la curva de calibración.

Preparación de las muestras para cromatografía: La preparación de la muestra consistió en tomar 80 µL de la mezcla de reacción, agregar 20 µL de dodecano y luego diluir a 1 mL con hexano. Todos los volúmenes fueron pesados para menor precisión en los datos.

### **3.4 ANÁLISIS DE LOS CICLOS DE USO DEL CATALIZADOR**

**3.4.1 Recuperación del catalizador:** El catalizador fue separado de la mezcla de reacción por centrifugación, posteriormente se lavó con hexano en una relación gramos de catalizador: volumen de hexano de 1: 3 y con etanol en la misma proporción. El sólido resultante se secó en la mufla por 1 hora a una temperatura de 100 °C y se calcinó a 300 °C una hora.

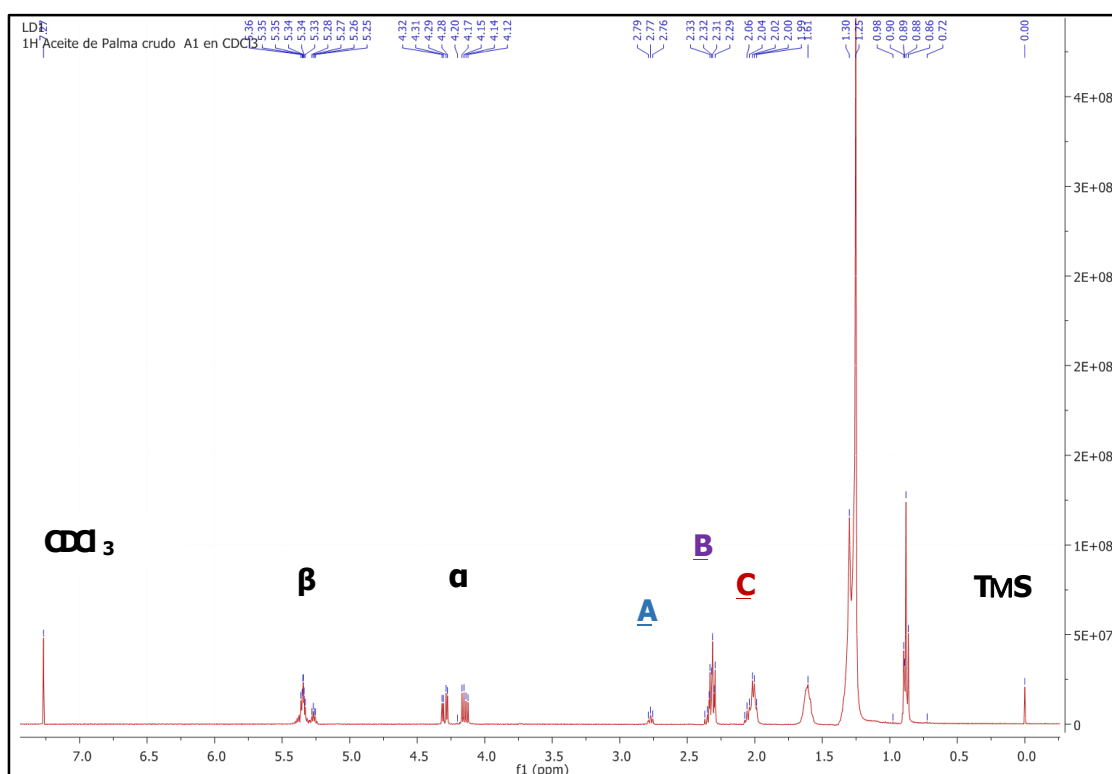
**3.4.2 Transesterificación con el catalizador recuperado:** se realizó como se describe en 3.3 empleando las mejores condiciones de reacción

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE DE PALMA

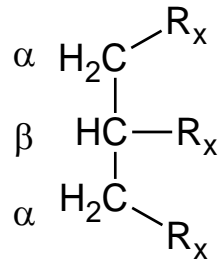
**4.1.1 Composición del aceite de palma crudo:** La figura 17 muestra el espectro RMN del aceite de palma crudo, las señales A, B y C corresponden a desplazamientos característicos para cada ácido graso.

Figura 17. Espectro RMN del aceite de palma crudo



La metodología tiene como base que todas las moléculas de ácidos grasos están esterificadas con una molécula en común el glicerol, formando triglicéridos de la forma que se muestra en la figura 18, donde R<sub>x</sub> corresponde a uno de los ácidos grasos: 1 (saturados: esteárico y palmítico), 2 (oleico) y 3 (linoleico)

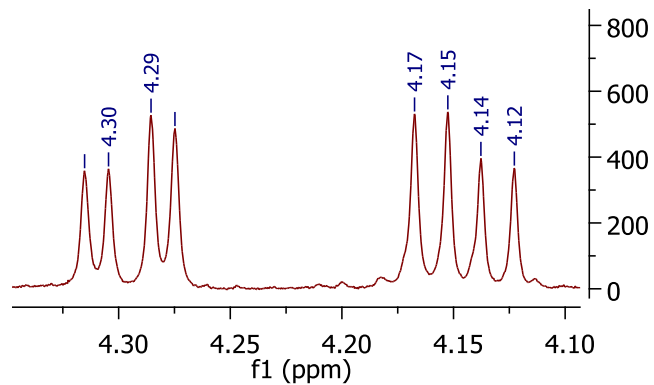
Figura 18. Unidad básica del triglicérido, principal componente de los aceites vegetales



$$x = 1, 2, 3$$

El área de las señales en el espectro RMN es proporcional al número de cada tipo de hidrógeno en la muestra, por lo cual la composición de ácidos grasos se determina empleando la relación entre las señales características de cada ácido graso y las del carbono alfa del glicerol. Los hidrógenos del carbono alfa del glicerol no se superponen o solapan por lo que son utilizados para la determinación (figura 17). Estos presentan un doblete de cuatrupletes en la región de 4.10 a 4.35 ppm (figura 19).

Figura 19. Señal de los hidrógenos de los carbonos alfa del glicerol

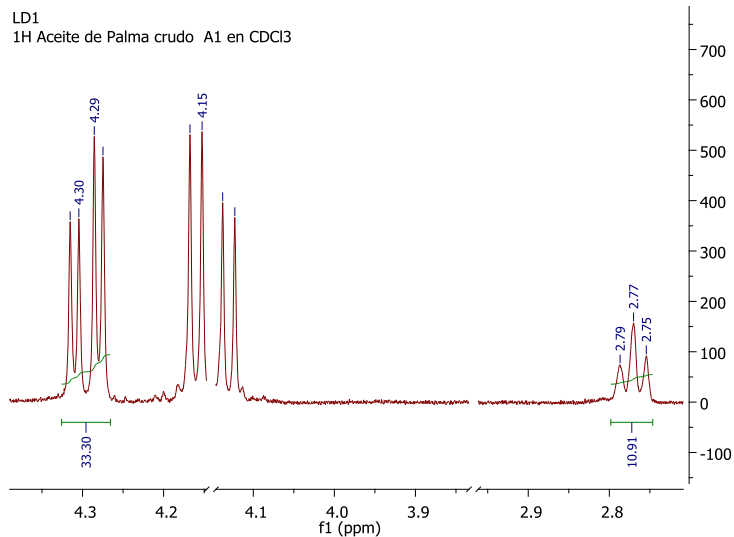
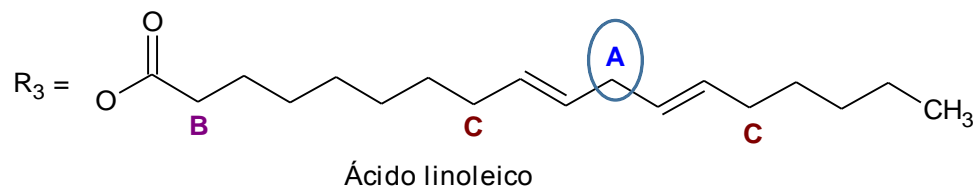


Considerando que las insaturaciones en los ácidos grasos producen desplazamientos y desdoblamiento únicos para los H de los carbonos cercanos al

doble enlace (A, B y C) es posible cuantificar el contenido de ácidos grasos en el triglicérido.

El ácido linoleico produce una señal propia a 2.74 ppm, de los hidrógenos correspondientes al carbono A, el porcentaje se determina normalizando el área de la señal de los hidrógenos del carbono alfa con un valor de 33.3, el cual está dado por la relación entre la cantidad de hidrógenos alfa (2) y la cantidad de hidrógenos A en el triglicérido (6); el valor del área de la señal A fue 10.91 % (figura 20).

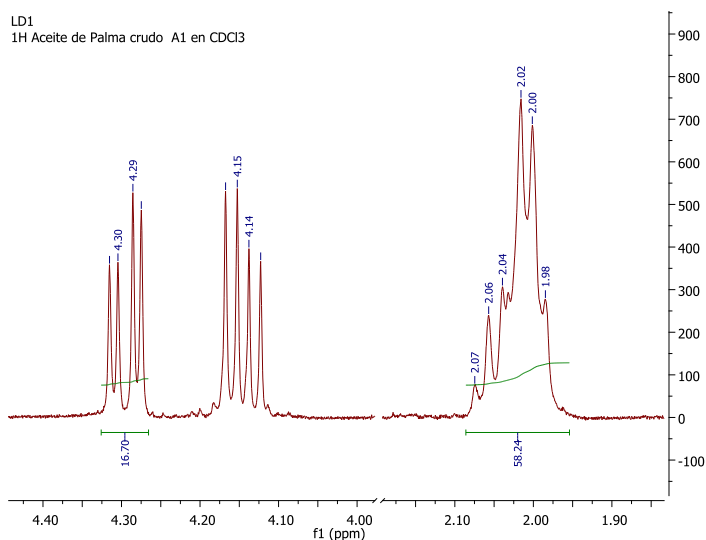
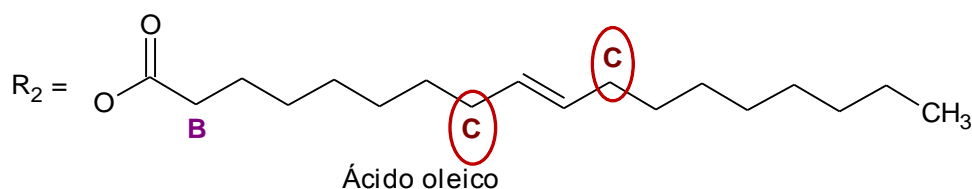
Figura 20. Señal del ácido linoleico



Los hidrógenos característicos del ácido oleico son de los carbonos C (figura 21). La normalización está dada por la relación entre la cantidad de hidrógenos del carbono alfa (2) y la cantidad de hidrógenos del carbono C en el triglicérido (12). El

porcentaje se determina normalizando el área de la señal de los hidrógenos del carbono alfa con un valor de 16.7. El valor del área de la señal C a 2.02 ppm fue de 58.24 % menos el valor de la señal A 10.91 %, corresponde al porcentaje de ácido oleico 47.33 %.

Figura 21. Señal del ácido oleico

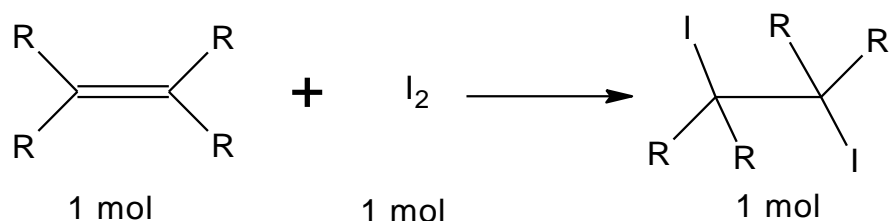


Todos los ácidos grasos presentan los picos a 2.28 ppm puesto que todas las moléculas contienen los hidrógenos en el carbono B (figura 22), el porcentaje total de ácidos grasos en la muestra, se encuentra normalizando la señal de los hidrógenos del carbono alfa con un valor de 33.3; el valor está dado por la relación entre la cantidad de hidrógenos del carbono alfa (2) y la cantidad de hidrógenos en el carbono B posibles en el triglicérido (6). En este caso el porcentaje fue de 107.24 %; el 7,24 % extra se atribuye a ácidos grasos libres, mono- y di- glicéridos. Los



**4.1.2 Grado de insaturación:** El índice de yodo es una medida de grado de insaturación de los aceites, es decir, el número de dobles enlaces; normalmente se mide mediante el método de Wijs establecido en la norma NTC 283. En este caso se determinó a partir de los resultados obtenidos en el espectro RMN. El yodo diatómico actúa sobre el doble enlace en una relación molar de 1:1 respectivamente; la reacción se muestra en la figura 23.

Figura 23. Reacción entre el yodo y la insaturación



Entonces para el ácido linoleico serán necesarias dos moles de  $\text{I}_2$  y para el oleico una mol. En la tabla 8 se muestran la cantidad de yodo necesaria para reaccionar con las insaturaciones del aceite crudo.

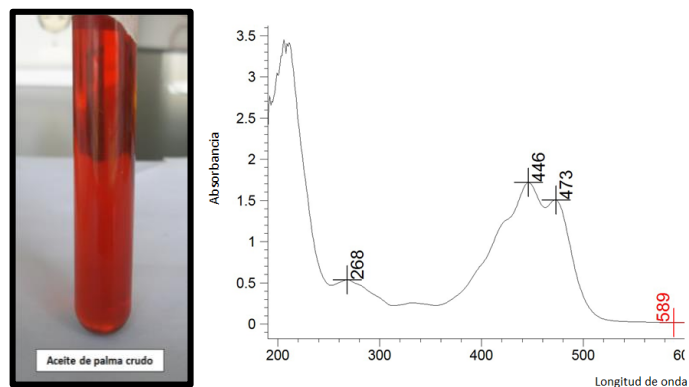
Tabla 8. Índice de yodo del aceite de palma crudo

Ácido graso insaturado	Número de insaturaciones	% en el aceite crudo	Moles ácido graso	Moles de $\text{I}_2$ necesarias
Oleico	1	47.33	0.168	0.168
Linoleico	2	10.91	0.039	0.078
			Total moles $\text{I}_2$	0.246
			Gramos de $\text{I}_2$	62.43

El índice de yodo se define como los gramos de yodo que reaccionan con 100 g de muestra (Guarnizo and Martinez; 2002); para el aceite utilizado se tiene que el índice de yodo es 62.43 g de I<sub>2</sub>/ 100 g de muestra.

**4.1.3 Índice de deterioro de la blanqueabilidad (DOBI):** Desde 1981, las refinерías introdujeron la medida del índice de deterioro de la blanqueabilidad (DOBI) como un indicador de la calidad del aceite y su facilidad para ser refinado (LAL; 1992). DOBI es la relación entre la absorbancia a una longitud de onda de 446 nm y la absorbancia a 269 nm, que corresponden a carotenos y productos de oxidación secundaria respectivamente; la figura 24 muestra el espectro UV-Vis del aceite de palma crudo.

Figura 24. Espectro UV-Vis del aceite de palma crudo



Un DOBI menor a 1.7 indica un aceite de mala calidad, es decir, difícil de refinar; un DOBI entre 1.7 y 2.2 indica una calidad media; si es mayor a 2.2 el aceite es de buena calidad y relativamente fácil de refinar (Narváez, 2010). La tabla 9 muestra las absorbancias pertenecientes a este aceite.

Tabla 9. Absorbancia de carotenos y POS

Nombre	Longitud de onda (nm)	Absorbancia
Carotenos	446	1.72220
Productos de oxidación secundaria (POS)	268	0.53825

Para el aceite utilizado el DOBI está dado por:

$$DOBI = \frac{Abs. 446}{Abs. 269} = \frac{1.72220}{0.53825} = 3.1996 = 3.20$$

Indicando que el aceite es de alta calidad.

**4.1.4 Índice de acidez:** El índice de acidez muestra la cantidad de ácidos grasos libres (FFA) en el aceite, menor cantidad de FFA se relaciona por mejor calidad el aceite. Este se determinó según la norma NTC 218, y se realizaron dos replicas, los resultados se muestran en la tabla 10. Para cada caso se pesaron aproximadamente dos gramos de aceite.

Tabla 10. Índice de acidez y porcentaje de ácidos grasos libres

Aceite de palma	V (mL) de NaOH 0.10373 N	mg de NaOH	Índ. Acidez (mg de NaOH / 1g de aceite)	% de ácidos grasos libres
1	3.00	12.45	6.22	4.38
2	2.95	12.24	6.12	4.29
3	2.90	12.03	6.01	4.21
Promedio ± desviación estandar			6.12 ± 0.105	4.29 ± 0.014

Para este aceite el índice acidez es 6.12 lo que confirma que el aceite es de buena calidad. Finalmente, las características del aceite de palma crudo se muestran en la tabla 11.

Tabla 11. Características del aceite de palma crudo

Característica	Aceite de palma
Grado de instauración g I <sub>2</sub> / 100 g de muestra	62.43
DOBI	3.20
Índice de acidez (mg NaOH/ g de aceite)	12.45
Porcentaje de FFA (%)	4.29 ± 0.014

## 4.2 REFINADO DEL ACEITE DE PALMA CRUDO

**4.2.1 Desgomado:** El desgomado o desmucilagínación constituye la primera etapa de tratamiento del aceite de palma, en él se busca la eliminación de mucílagos, gomas y resinas (Silva, 2002). El primer paso consiste en la extracción de los fosfátidos hidratables como la lecitina, que pueden interferir en las diferentes reacciones; además de inducir el color oscuro en el aceite y producir malos olores.

En la segunda parte del desgomado se extraen los fosfátidos no hidratables, los cuales son sales de calcio y magnesio del ácido fosfórico que son más solubles en aceite que en agua y por ende no se hidratan. Una solución de KCl 1% se usa con un ion monovalente como el potasio, para que sustituya los iones divalentes de calcio y magnesio, las sales complejas no hidratables se convierten en especies hidratables, debido a que sus sales son más solubles en agua (Copeland and

Blecher, 2006). El aceite desgomado se caracterizó de igual manera que el crudo, las características se muestran en la tabla 12. Se observa que las características entre el aceite crudo y desgomado son muy similares.




Tabla 12. Características del aceite de palma desgomado

Composición del aceite de palma desgomado	
Ácido oleico	48.12
Ácido linoleico	10.78
Ácidos Saturados	41.08
FFA, mono- y di-glicéridos	7.92
Características del aceite de palma desgomado	
Grado de instauración g l <sub>2</sub> / 100 g de muestra	62.99
DOBI	3.22

**4.2.2 Blanqueo:** Para el blanqueo se utilizaron tierras diatomáceas, la cuales son activadas químicamente y actúan como agentes filtrantes con la capacidad para el tratamiento de aceite.

Las tierras empleadas fueron proporcionadas por SEPIOLSA S.A. Se probó con dos tipos de tierra: la S200RF y la N200RF. Los proveedores de las tierras estipularon que para el tratamiento de aceite de palma se utilizaran las siguientes condiciones: temperatura de 95 °C y 3 % en peso de tierra, por media hora. La siguiente tabla muestra el resultado obtenido:

Tabla 13. Blanqueo a 95 °C, 3% de tierra y media hora de tratamiento

Aceite de palma desgomado		S200RF		N200RF	
Abs a 446	1.7023	Absa 446	1.0154	Abs a 446	1,2536
Abs a 269	0.5851	Abs 269	0.6034	Abs a 269	0,6701
					

Aunque se observa una disminución en la cantidad de carotenos y productos de oxidación secundaria (POS) al realizar el blanqueo con las tierras en estas condiciones, el cambio no es significativo y la cantidad de colorantes aún es alta.

Con el fin de mejorar el proceso se realizó un diseño de experimento por factores  $2^3$  con dos variable de respuesta, usando el software estadístico Statgraphics centurión XV para Windows . Los factores fueron: tiempo, tipo de tierra y porcentaje de tierra; y las variables de respuesta fueron la absorbancia a 446 y 269 nm; que corresponden de manera proporcional a la cantidad de carotenos y productos de oxidación secundaria (POS) en la muestra. La temperatura se dejó constante en 95 °C, esta constituye una variable significativa puesto que ayuda a la activación de la tierra, el rango establecido por SEPIOSAL S.A para el trabajo de las tierras es de 90 – 120 °C. Los datos obtenidos se muestran en la tabla 14.

Tabla 14. Resultados del diseño de experimentos por factores 2<sup>3</sup>

Factores			Variables de respuesta	
Tipo de tierra	Tiempo	Porcentaje de	Abs 446	Abs 269
-1,0	1,0	1,0	-----	0.30222
1,0	-1,0	-1,0	0.9639	0.62010
1,0	1,0	1,0	----	0.23598
-1,0	-1,0	1,0	0.3989	0.35676
1,0	1,0	-1,0	0.6043	0.60433
1,0	-1,0	1,0	0.3093	0.28734
-1,0	1,0	-1,0	0.7056	0.60057
-1,0	-1,0	-1,0	1.0299	0.63120

Los datos asignados a cada máximo (1) y mínimo (-1) se indican en la tabla 4.

A los datos anteriores se les realizó el análisis de varianza (ANOVA) para cada una de las variables de respuesta. El cual indica los parámetros más influyentes en el proceso, con un intervalo de confianza del 95 %. Todos aquellos factores o interacciones entre los mismos que obtengan un valor P < 0.05 serán considerados como los más relevantes en el proceso para obtener el máximo porcentaje de rendimiento. Los resultados se muestran en la tabla 15.

Tabla 15. . Análisis de variancia ANOVA para carotenos y productos de oxidación secundaria POS

Fuente	Productos de oxidación secundaria POS					Carotenos				
	Suma de cuadrados	GL*	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P	Suma de cuadrados	GL*	Cuadrado medio	Razón -F	Valor-P
A:tipo de tierra	0.00255	1	0.00255	150.37	0.0518	0.00825	1	0.00825	4.23	0.2881
B:tiempo	0.00290	1	0.00290	170.65	<b>0.0486</b>	0.24223	1	0.24223	124.28	0.0570
C:porcentaje de tierra	0.20286	1	0.20286	11936.7	<b>0.0058</b>	0.84209	1	0.84209	432.05	<b>0.0306</b>
AB	0.000041	1	0.000041	2.40	0.3650	0.00037	1	0.00037	0.19	0.7386
AC	0.002057	1	0.002058	121.08	0.0577	0.00075	1	0.00075	0.39	0.6459
BC	0.000443	1	0.000443	26.06	0.1232	0.00007	1	0.00007	0.04	0.8777
Total error	0.000017	1	0.000017			0.00195	1	0.00195		
Total (corr.)	0.210873	7				1.09572	7			
R <sup>2</sup> (%)		99.9919			99.8221					
R <sup>2</sup> (%) ajustado a los grados de libertad		99.9436			98.7548					

\*GL = grados de libertad

En este caso se observa claramente que los factores más influyentes sobre la cantidad de POS son el tiempo (B) y el porcentaje de tierra (C). El modelo presenta un buen ajuste con una correlación ( $R^2$ ) de 99.9919 %. Y para la cantidad de carotenos el factor más significativo es el porcentaje de tierra (C), este modelo también presenta una buena correlación ( $R^2$ ) 99.8221 %.

Con base en lo anterior, se determinó que la mejor tierra fue la S200RF y el porcentaje de tierra del 9 %. Por lo que se realizó un diseño  $3^2$  donde se varió la temperatura y el tiempo de tratamiento empleando el método de superficie de respuesta. La tabla 16 muestra los resultados obtenidos, en cada caso se realizaron dos replicas, por lo que se muestra el promedio y la desviación estándar.

Tabla 16. Resultados promedio del diseño  $3^2$  por superficie de respuesta

Temperatura °C	95		115		135	
Cantidad de tierra %	9		9		9	
Tiempo (h)	Promedio y desviación ( $\pm$ )		Promedio y desviación ( $\pm$ )		Promedio y desviación ( $\pm$ )	
Absorbancias	268-266	446-442	268-266	446-442	268-266	446-442
1/2	0.24412 $\pm$ 0.03467	0.19439 $\pm$ 0.16731	0.23215 $\pm$ 0.05022	----	0.41504 $\pm$ 0.02477	----
1	0.22415 $\pm$ 0.02650	----	0.26997 $\pm$ 0.07973	----	0.35129 $\pm$ 0.08879	----
3/2	0.23192 $\pm$ 0.02211	----	0.24868 $\pm$ 0.01087	----	0.39018 $\pm$ 0.03278	----

A estos datos se les realizó el análisis de varianza (ANOVA) con respecto a la cantidad de productos de oxidación secundaria, puesto que la cantidad de carotenos no presenta variación significativa, observando que el factor más relevante es la temperatura (ver tabla 17).

Tabla 17. Análisis de varianza con respecto a la cantidad de POS

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
A:Tiempo	0.00020679	1	0.00020679	0.08	0.7797
B:Temperatura	0.103979	1	0.103979	40.48	<b>0.0000</b>
AA	0.000922808	1	0.000922808	0.36	0.5560
AB	0.000179645	1	0.000179645	0.07	0.7943
BB	0.0213046	1	0.0213046	8.29	<b>0.0096</b>
Replicas	0.00133043	2	0.000665213	0.26	0.7745
Total error	0.0488081	19	0.00256885		
Total (corr.)	0.176731	26			
R <sup>2</sup>	72.3828				

El modelo estadístico en el que se basa el análisis del diseño de superficie de respuesta expresa la variable respuesta Y (Abs POS) como una función lineal de los factores experimentales, interacciones entre los factores, términos cuadráticos y término del error. En la tabla 18, se indican los coeficientes de regresión obtenidos mediante el software estadístico Statgraphics, para el rendimiento a etilésteres.

Tabla 18. Coeficientes de regresión para los POS

Terminos		Coeficientes
Lineal	Constante	0.242068
	A: Tiempo	- 0.00678
	B:Temperatura	0.152
Cuadratico	A*A	0.024
	B*B	0.11917
Interacciones	A*B	- 0,00773 <sup>a</sup>

El modelo corresponde al un polinomio de segundo orden que se muestra acontinuacion:

$$\text{POS} = 0.242068 - 0.00678A + 0.152B + 0.024A^2 + 0.11917B^2 - 0.00773AB$$

La figura 25 muestra la superficie de respuesta obtenid con el modelo anterior; en esta se observan diferentes contornos correspondientes a rangos de absorbancia a 269 nm; la parte azul es la que presenta menor cantidad de POS, indicando las mejores condiciones de tratamiento.

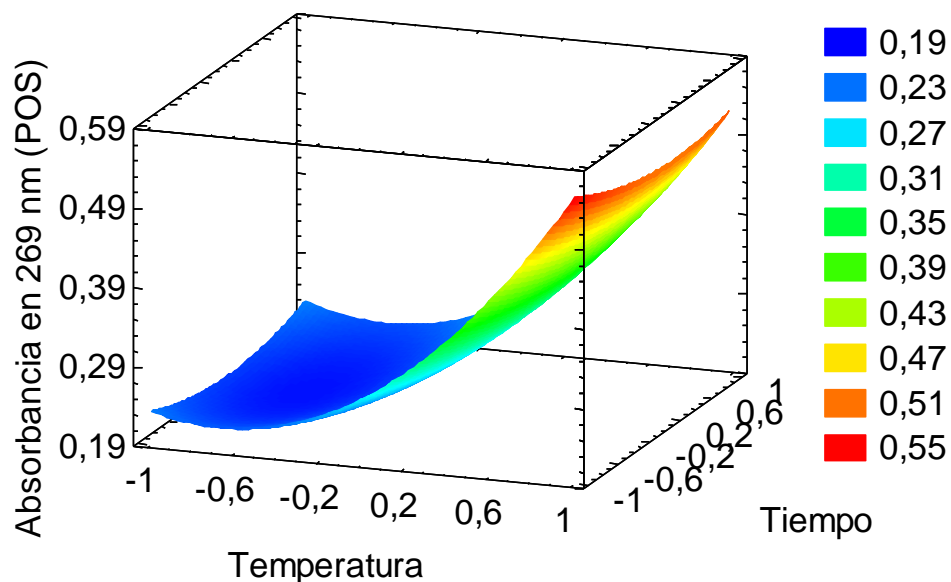
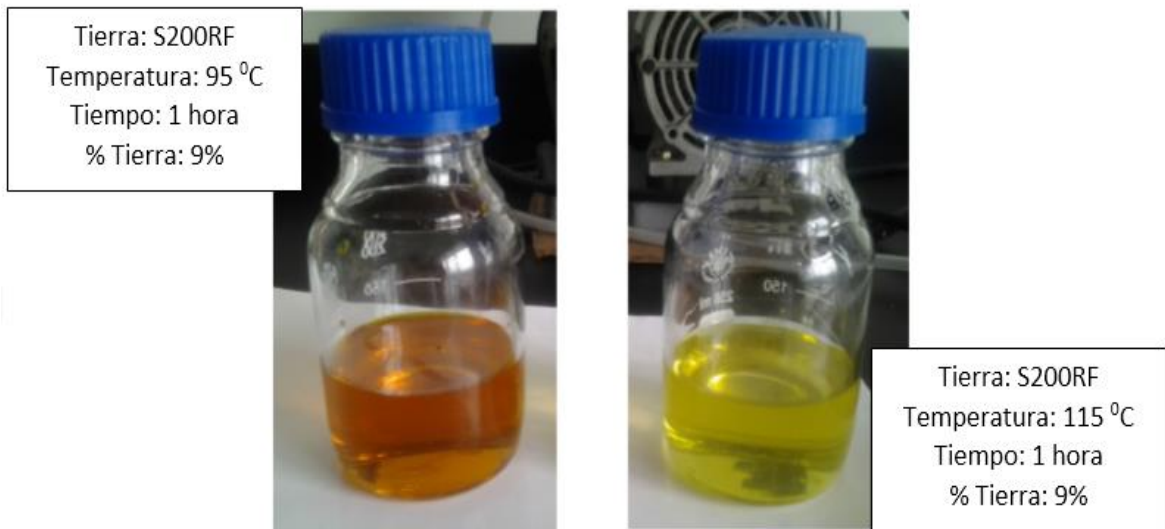


Figura 25. Gráfica de superficie de respuesta

En la gráfica se observa que al aumentar la temperatura aumenta la cantidad POS de forma significativa con el tiempo, y a la temperatura más baja de 95 °C y tiempos de 15 y 90 minutos también es mayor la cantidad POS presente en el aceite. El mejor tiempo de tratamiento es una hora y la temperatura varía entre 95 y 115 °C.

Por lo que se realizaron los dos tratamientos, en la figura 26 se muestra los resultados; siendo claramente apreciable mayor decoloración a 115 °C, lo cual se atribuye a una mayor eliminación de las pequeñas trazas de carotenos no detectados por el equipo UV-Vis empleado; concluyendo que las mejores condiciones del tratamiento de aceite de palma crudo son: 9% de tierra S200RF y 1 hora de tratamiento a 115 °C.

Figura 26. Comparación de tratamientos a 95 y 115 °C



El aceite tratado a 115 °C, con 9% de tierra S200RF durante una hora, se caracterizó siguiendo el mismo protocolo que para el aceite crudo, en la tabla 19 se muestran los resultados.

Tabla 19. Comparación de las propiedades del aceite de palma crudo y el aceite de palma tratado

Ácido graso	% en el aceite crudo	% en el aceite refinado una hora
Oleico	47.33	44.42
Linoleico	10.91	9.76
Saturados	41.76	45.82
FFA, mono- y di-glicéridos	7.24	5.22
Porcentaje de FFA	4.29	3.13
mono- y di-glicéridos	2.95	2.09

Una disminución en el porcentaje de ácidos grasos libres (FFA) se observa después del refinado, esto se atribuye a adsorción de los FFA en la tierra de blanqueo, ya que los retiene en su superficie porosa y a la eliminación durante el desgomado de fosfátidos que aportaban acidez; los mono- y di – glicéridos son moléculas de mayor tamaño que no son adsorbidas.

El incremento de ácidos grasos saturados durante el proceso se da por la hidrogenación de insaturaciones en presencia de agua y altas temperaturas, sin embargo, la cantidad formada no es representativa. Con los catalizadores básicos existe la desventaja de que los FFA reaccionan con el catalizador formando productos no deseados; por lo que hay necesidad de neutralizar el aceite antes de la transformación (Ríos et al; 2009). En este trabajo se utilizó un catalizador sólido ácido por lo que no es importante neutralizar el aceite.

**4.2.3 Reuso de la tierra S200RF:** Con el fin de saber la rentabilidad de las tierras de blanqueo y ciclos de utilidad se realizaron procesos de reuso en las mejores condiciones encontradas. Las pruebas se realizaron con una tierra sometida a tratamiento con hexano y otra sin tratar. La tabla 20 muestra que la tierra S200RF en las mejores condiciones de tratamiento puede ser empleada cuatro ciclos reteniendo la mayor cantidad de carotenos y buena cantidad POS; en el quinto ciclo hay presencia de carotenos; además, la tierra sin tratar con hexano muestra mayor efectividad para el blanqueo de aceite de palma.

Tabla 20. Ciclos de reuso de la tierra S200RF

Ciclos tierra	Absorbancia a 446 nm	Absorbancia a 269 nm	Ciclos tierra sin	Absorbancia a 446 nm	Absorbancia a 269 nm
1	-----	0.2699	1	-----	0.2699
2	-----	0.3984	2	-----	0.3524
3	-----	0.5367	3	-----	0.4878
4	-----	0.7188	4	-----	0.6218
5	0.7505	1.995	5	0.3756	1.0924

**4.2.4. Rendimientos del proceso de refinado:** A continuación se muestran los rendimientos en cada paso del tratamiento.

Desgomado: inicialmente se pesaron 690 g de aceite crudo; al final del proceso se obtuvieron 659 g de aceite desgomado, el rendimiento está dado por:

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{\text{Cantidad final}}{\text{Cantidad inicial}} \times 100 = \frac{659 \times 100}{690} = 95.51 \%$$

El rendimiento del 95.51 % indica que el proceso es eficaz, no se presenta pérdida significativa de aceite.

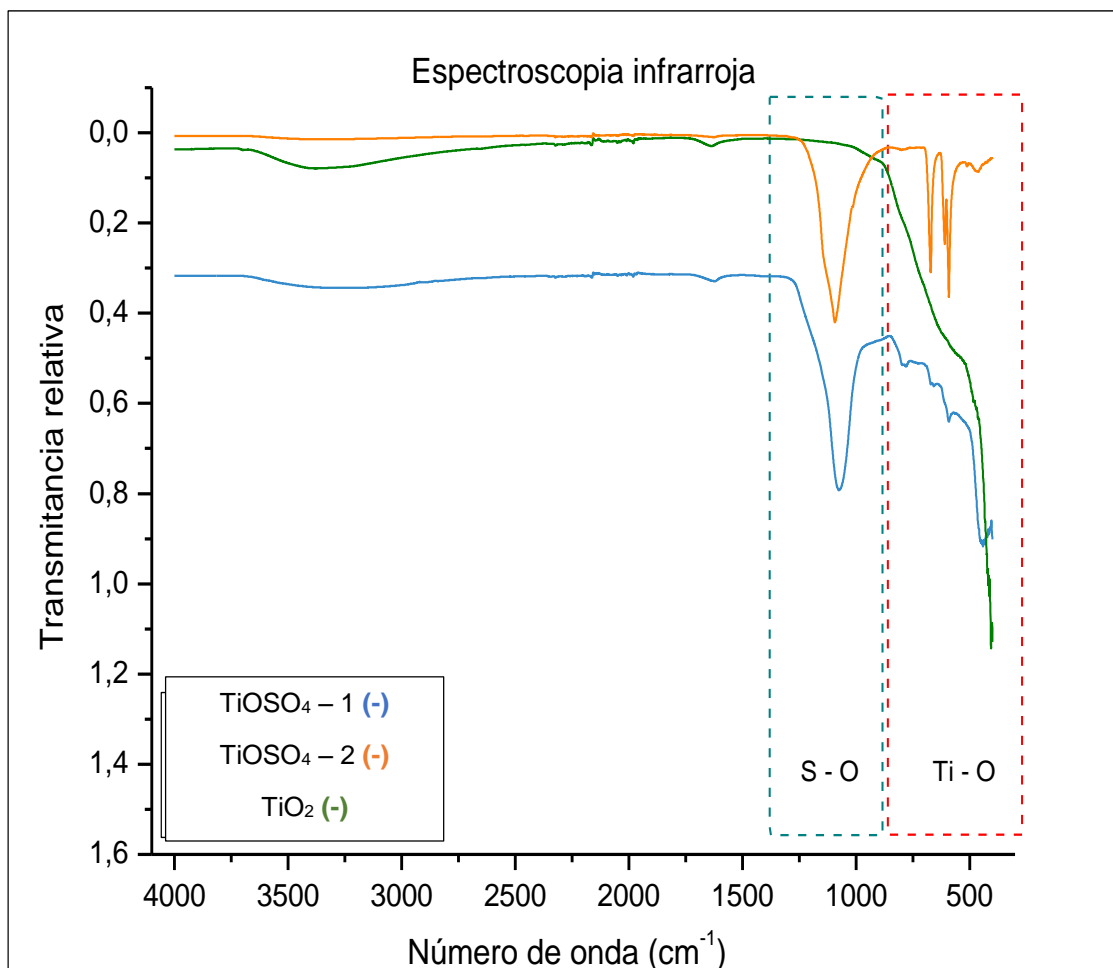
Blanqueo: Se pesaron 344 g de aceite desgomado al finalizar el blanqueo, en las mejores condiciones encontradas, se pesaron 320 g de aceite tratado. El rendimiento del proceso fue del 93.02 %, mostrando que el proceso es eficiente.

### 4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

**4.3.1 Espectros infrarrojo:** En la figura 27 se presentan los espectros infrarrojos de los catalizadores  $\text{TiOSO}_4 - 1$  y  $\text{TiOSO}_4 - 2$ , y del óxido de titanio DeGussa P-25 calcinado a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{TiO}_2 - 400$ ) usado como referencia. El  $\text{TiO}_2 - 400$  (-) presenta vibraciones de flexión Ti – O a  $580\text{ cm}^{-1}$  que concuerda con lo reportado en la literatura (Nakamoto, 1986) donde la vibración se presenta a  $586\text{ cm}^{-1}$ ; además de la vibración a  $3300\text{ cm}^{-1}$  de la tensión O – H, y que corresponde a los hidroxilos presentes en la superficie del óxido de titanio.

Los espectros de los catalizadores de titanil sulfato  $\text{TiOSO}_4 - 1$  (-) y  $\text{TiOSO}_4 - 2$  (-) presentan picos en los mismos desplazamientos, la única diferencia es la resolución de estos, esto se debe a la presencia de impurezas; muestran un pico ancho alrededor de  $1160\text{ cm}^{-1}$  el cual corresponde a vibraciones  $\nu_3$  (tensiones asimétricas) de la unión S – O y un pico a  $660\text{ cm}^{-1}$  de la vibración  $\nu_1$  (tensiones simétricas) de la unión S – O. Además presentan la vibración de flexión del Ti – O a  $585\text{ cm}^{-1}$ . (Nakamoto, 1986).

Figura 27. Espectros infrarrojo de los catalizadores: (azul)  $\text{TiOSO}_4$  - 1; (naranja)  $\text{TiOSO}_4$  - 2 y (verde)  $\text{TiO}_2$  - 400



En la tabla 21 se muestran los picos presentes en la literatura y se comparan con los encontrados experimentalmente; observándose que hay concordancia para todas las vibraciones.

Tabla 21. Comparación de desplazamientos teóricos y experimentales para el espectro IR

Vibraciones	Teórico(N akamoto 1986)	Experimental		
		TiO <sub>2</sub> - 400	TiOSO <sub>4</sub> -1	TiOSO <sub>4</sub> -2
Tensión asimétrica (S – O)	1104	----	1160	1160
Tensión simétrica (S – O)	613	----	670	660
Flexión (Ti – O)	586	580	585	590
Tensión (O-H)	3300	3300	-----	----

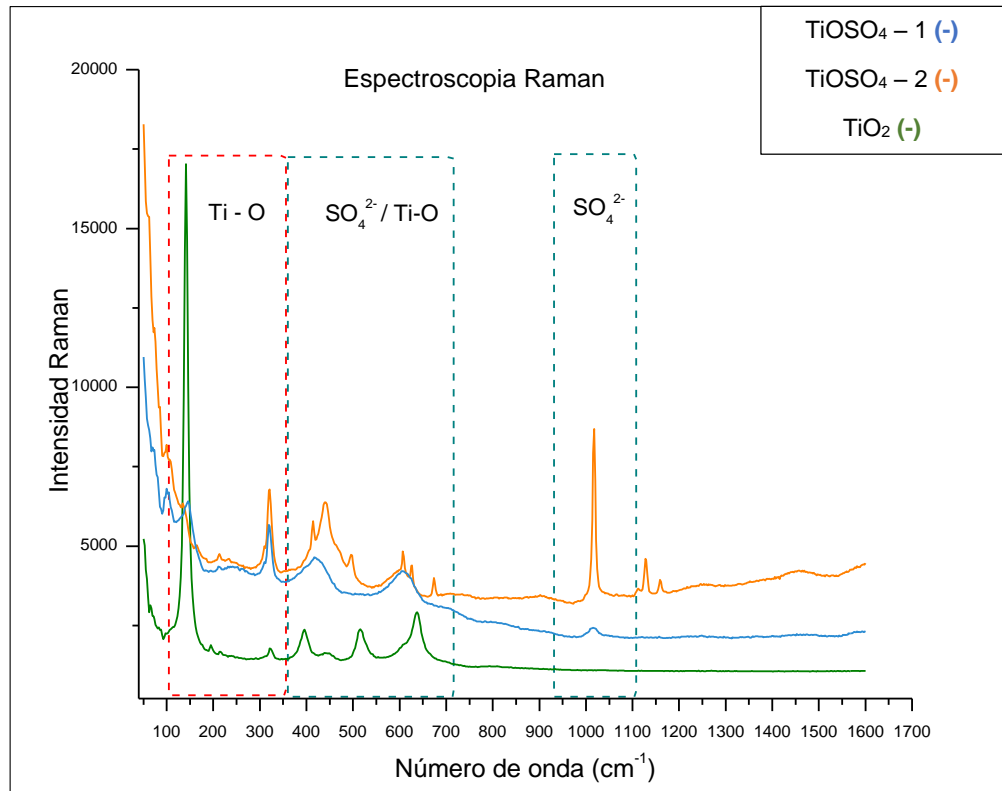
**4.3.2 Espectros Raman:** En la figura 28 se muestran los espectros Raman para los catalizadores de TiOSO<sub>4</sub>– 1 (\*) y TiOSO<sub>4</sub>– 2 (\*) y para el TiO<sub>2</sub> - 400 (\*). El óxido de titanio empleado DeGussa P-25, muestra las vibraciones correspondientes a la fase anatasa del óxido de titanio con una banda intensa a 140 cm<sup>-1</sup> de E<sub>g</sub> y bandas a 400, 518 y 640 cm<sup>-1</sup> que se relacionan con los estados vibracionales B<sub>1g</sub>, A<sub>1g</sub> y E<sub>g</sub>. Las bandas a 320 y 440 cm<sup>-1</sup> corresponden a la fase broquita y rutilo del óxido de titanio (Ohsaka, et al; 1978).

El catalizador TiOSO<sub>4</sub> - 1 presenta una banda de baja intensidad a 1030 cm<sup>-1</sup> que corresponde a la vibración  $\nu_3$  del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, además presenta dos picos anchos en la región de 350 a 700 cm<sup>-1</sup> correspondientes al solapamiento entre los modos de vibración  $\nu_2$  del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y los del Ti – O; también se observa un pico a 320 cm<sup>-1</sup> que muestra la fase broquita a la vibración B<sub>2g</sub> en el catalizador (Tompsett et al; 1995) y a 140 cm<sup>-1</sup> que corresponde a la fase anatasa (Duque, 2014).

El TiOSO<sub>4</sub> - 2 muestra una banda intensa a 1030 cm<sup>-1</sup> de la vibración  $\nu_3$  del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, además de picos definidos a 430, 460 y 580 cm<sup>-1</sup> modos de vibración  $\nu_2$  del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, estas son irregulares por el solapamiento con las vibraciones del Ti – O. El pico a 630 cm<sup>-1</sup> se debe a vibraciones  $\nu_4$  del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y el pico 320 cm<sup>-1</sup> de la fase broquita; el

pico a  $140\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la fase anatasa. (Menor 2014) (J. Medina, Garcia, and Frausto 2005).

Figura 28. Espectros Raman de los catalizadores: (azul)  $\text{TiOSO}_4$  - 1; (naranja)  $\text{TiOSO}_4$  - 2 y (verde)  $\text{TiO}_2$  -400



En la tabla 22 se muestran los picos presentes en la literatura y se comparan con los encontrados experimentalmente, observándose que hay concordancia para todas las vibraciones.

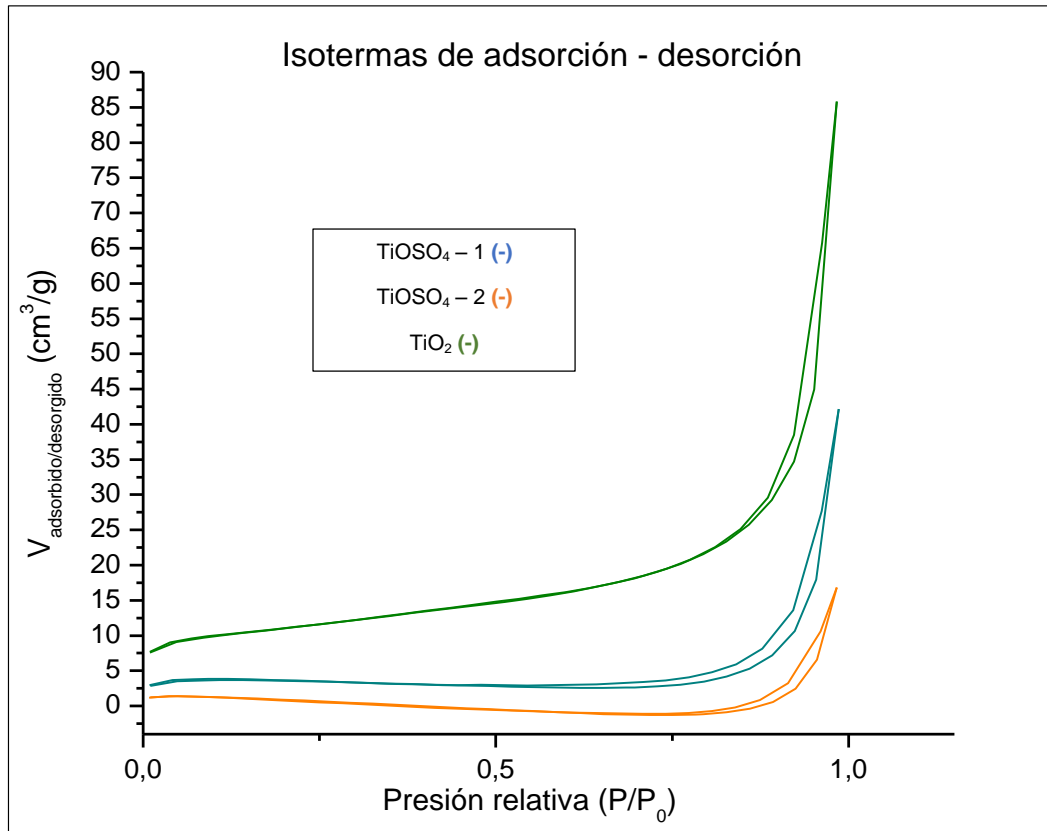
Tabla 22. Comparación de desplazamientos teóricos y experimentales de los espectros Raman

Interacción	Teórico (cm <sup>-1</sup> ) (Ohsaka et al; 1978) (Menor 2014)	Experimental (cm <sup>-1</sup> )			Tipo de vibración
		TiO <sub>2</sub> - 400	TiOSO <sub>4</sub> Extra 1	TiOSO <sub>4</sub> Extra 2	
Ti - O	144	140	140	--	E <sub>g</sub> (Anatasa)
	399	400	soladas	soladas	B <sub>1g</sub> (Anatasa)
	513	518	soladas	soladas	A <sub>1g</sub> (Anatasa)
	639	640	soladas	soladas	E <sub>g</sub> (Anatasa)
	320	320	320	320	Broquita
	446	445	soladas	soladas	Rutilo
S - O	436	----	soladas	430	v <sub>2</sub> : flexión simétrica
	465	----	soladas	460	
	518 - 632	----	585 (solapado)	580	
	1021	----	1030	1030	v <sub>3</sub> : tensiones asimétricas
S - O	1141	----	----	1130 - 1140	v <sub>4</sub> : flexión asimétrica

**4.3.3 Propiedades texturales:** Las propiedades texturales como el área superficial, tamaño y volumen de poro de los catalizadores se determinaron empleando la fisisorción de N<sub>2</sub>. En la figura 29 se muestran las isotermas de adsorción – desorción de N<sub>2</sub> para los dos catalizadores de TiOSO<sub>4</sub>-1 (\*), TiOSO<sub>4</sub>-2 (\*) y el TiO<sub>2</sub> – 400 (\*). En los tres casos se observan isotermas de adsorción tipo IV (según clasificación de las isotermas de fisisorción), las cuales corresponden a sólidos mesoporosos y se espera poca porosidad por el bajo aumento de volumen a bajas presiones relativas. La curva de histéresis corresponde a una H<sub>3</sub> que indica

la posibilidad de encontrar poros en forma de hendidura o rendija (Leofanti et al. 1998).

Figura 29. Fisisorción de  $N_2$ : isotermas de adsorción – desorción



En la tabla 23 se muestran el área superficial, el diámetro y el tamaño de poro obtenidos de las isotermas. El área superficial se calculó mediante el método BET, el cual establece una proporcionalidad entre el área superficial del sólido y volumen de  $N_2$  adsorbido para la formación de la monocapa que recubre la superficie. En la tabla también se muestra el parámetro C que corresponde a la fuerza de interacción entre el adsorbato y el adsorbente, entre mayor sea C más fuerte es la interacción, en todos los casos el valor de C es aceptable.

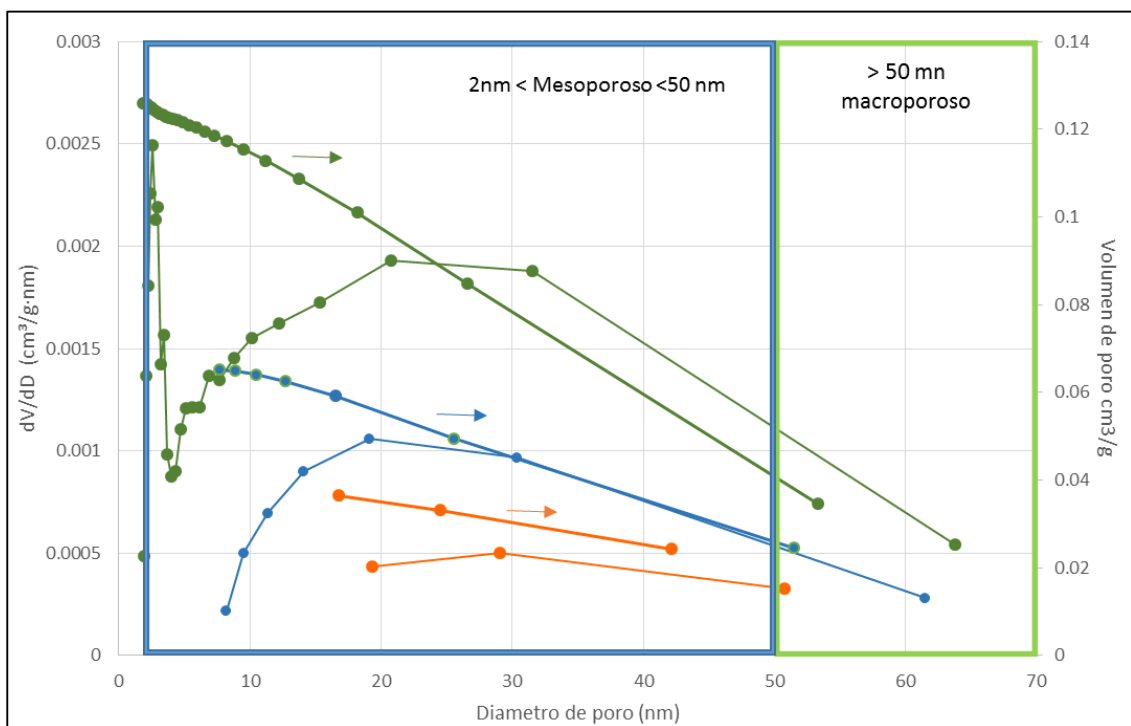
Tabla 23. Propiedades texturales de los catalizadores

Catalizador	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	Parámetro C	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)
TiO <sub>2</sub> - 400	39.2192	523.8177	19.8049	0.1259
TiOSO <sub>4</sub> - 400	15.1660	412.2144	29.3766	0.0651
TiOSO <sub>4</sub> -400	7.6446	401.3342	29.7672	0.0376

El diámetro y el volumen de poro se determinaron empleando el método BJH. En la figura 30 se muestra la distribución de tamaño de poro para cada caso y se puede observar que el diámetro de poro corresponde a mesoporos, en todos los casos se presentan picos representativos en este intervalo de diámetro (entre 2 y 50 nm). La derivada del volumen de poro respecto al diámetro de poro (figura 30 eje de la izquierda) se ajusta al modelo descrito para poros de pared recta, es decir, poros en forma de rendija.

Con los resultados se observa que a menor diámetro de poro mayor área superficial. El TiO<sub>2</sub>-400 aunque posee menor diámetro de poro tiene mayor volumen, esto se atribuye a la profundidad de los poros (Leofanti et al. 1998).

Figura 30. Distribución de tamaño de poro



**4.3.4 SEM-EDS:** La microscopía electrónica de barrido permite ver las partículas a nivel de nanómetros enseñando un poco más sobre sus propiedades. La figura 31 muestra la micrografía del  $\text{TiOSO}_4 - 1$ . Se observan cristales de diferentes tamaños lo cual era esperado por que la materia prima al ser un mineral contiene diversos contaminantes. Se observa que son cristales grandes de alrededor de  $6,61 \mu\text{m}$ , en la imagen de ampliación a  $5 \mu\text{m}$  es posible ver que los cristales tienen poros en forma de hendidura o rendija lo que concuerda con lo mostrado en la distribución de poros (figura 30). El EDS realizado muestra la siguiente proporción de elementos: S (42.58 %); O (20.64 %); Ti (4.65 %); Fe (1.71 %) y Si (5.52 %).

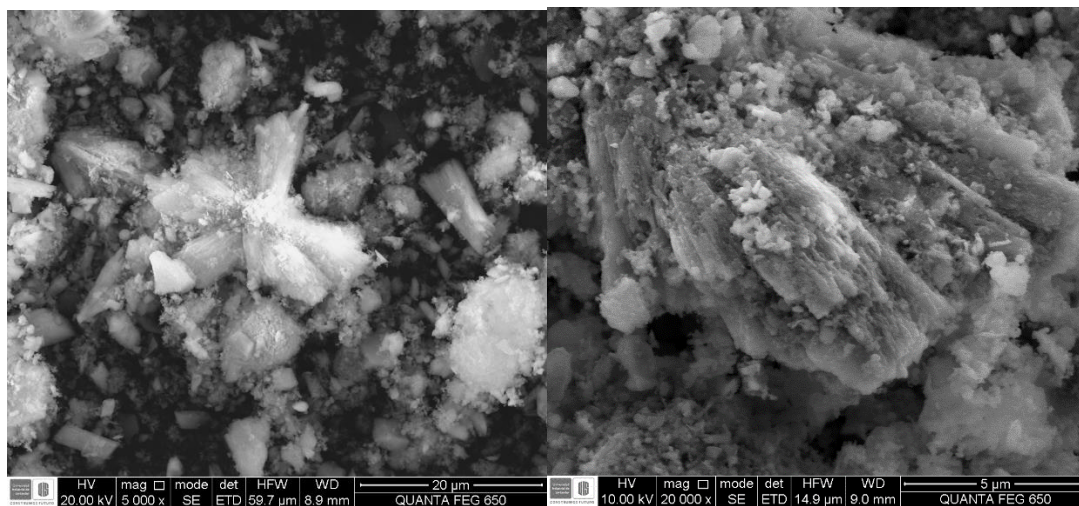


Figura 31. Micrografía SEM del  $\text{TiOSO}_4$  -1

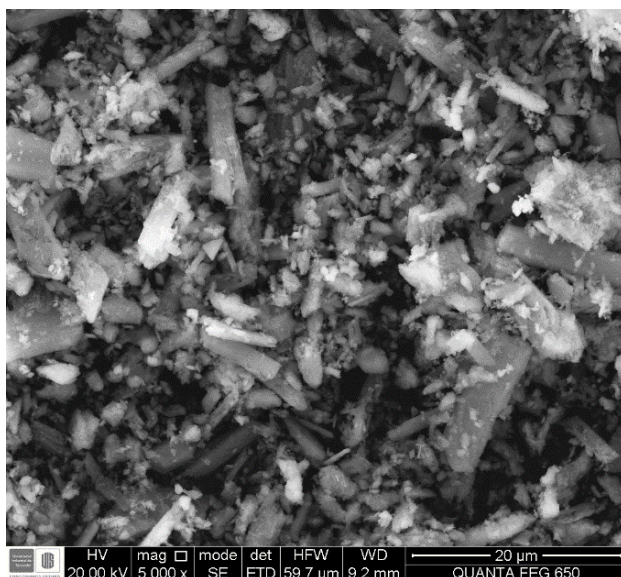


Figura 32. Micrografía SEM del  $\text{TiOSO}_4$  -2

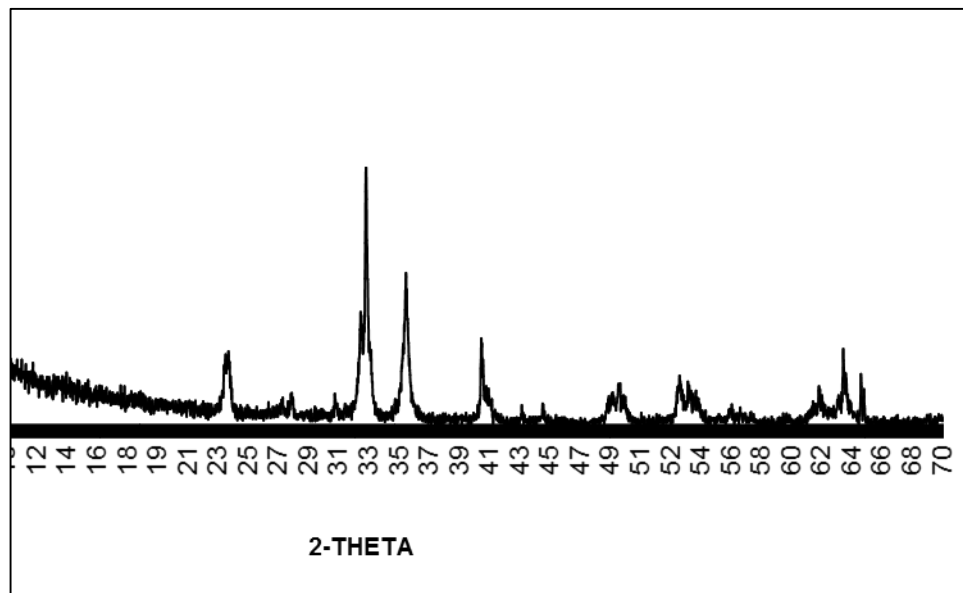
En la figura 32 se muestra la microscopia SEM para el  $\text{TiOSO}_4$  - 2. En esta se observan cristales más grandes menos aglomerados y de forma homogénea, lo que corresponde con la baja área superficial mostrada en la fisisorción de  $\text{N}_2$  (figura 29). El tamaño aproximado del cristal fue de  $7.05 \mu\text{m}$ . El EDS muestra la composición del sólido:

Elemento	% en peso
S	25.56
O	39.43
Ti	1.02
Fe	0.72
Si	1.65

### 4.3.5 Difracción de rayos X

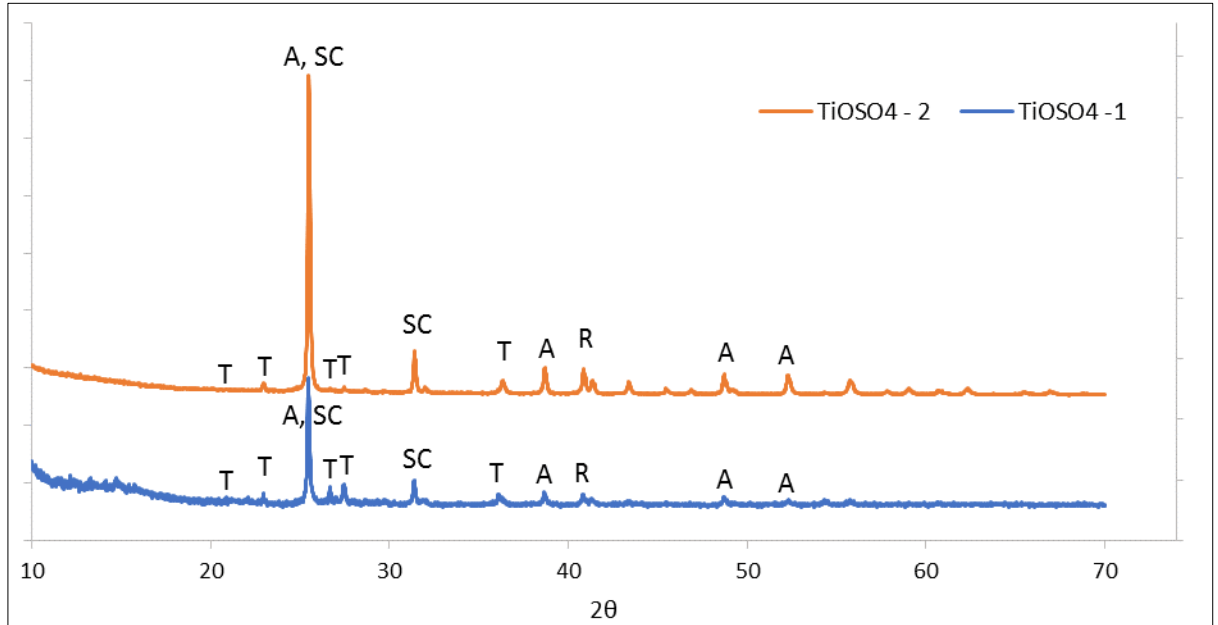
En la figura 33 se muestra el difractograma de la ilmenita empleada para las extracciones. Las fases identificadas fueron principalmente ilmenita  $\text{FeTiO}_3$ , óxido de titanio en forma de rutilo, óxido de hierro como hematita y cuarzo. Al ser un mineral no es posible encontrarlo libre de impurezas (Afanador et al; 2012).

Figura 33. Difractograma del mineral ilmenita



Los resultados del análisis de difracción de rayos X para los catalizadores  $\text{TiOSO}_4$ -1 (\*) y el  $\text{TiOSO}_4$ -2 (\*) se muestran en la figura 34. En ambos casos se observan las fases de: titanil sulfato con picos significativos a  $2\theta$  aproximado de 21, 22, 24, 28 y 29 y una banda amorfa a 36; anatasa con picos fuertes a  $2\theta$  de 25, 38, 48 y 54, y rutilo en baja proporción con una banda característica fuerte a  $2\theta$  de 41 (Huang et al; 1998). Además, se observa la fase de anhidrita, sulfato de calcio anhidro ( $\text{CaSO}_4$ ); lo cual es atribuido a contaminación con calcio durante la preparación de los catalizadores puesto que la ilmenita de partida no posee calcio (figura 33).

Figura 34. Difractogramas de los catalizadores  $\text{TiOSO}_4$  - 1 y  $\text{TiOSO}_4$  - 2

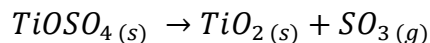


A = anatasa; T = titanil sulfato; SC = sulfato de calcio y R = rutilo

Aunque ambos catalizadores ( $\text{TiOSO}_4$  - 1 y  $\text{TiOSO}_4$  - 2) presentan las mismas fases, cabe resaltar que el  $\text{TiOSO}_4$  - 1 posee mayor intensidad para la fase de titanil sulfato y menor para la anatasa, el rutilo y el sulfato de calcio, indicando una presencia fuerte de esta fase en relación a la presente en el  $\text{TiOSO}_4$  - 2. El  $\text{TiOSO}_4$  - 2 muestra picos muy intensos para la fase de sulfato de calcio, a esto se le puede atribuir alta resolución de las bandas correspondientes a las vibraciones S – O en los espectros Raman e infrarrojo.

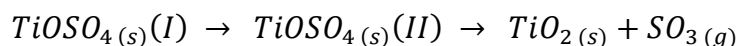
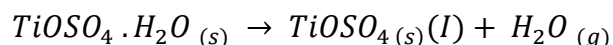
**4.3.6 Análisis termogravimétrico:** El análisis termogravimétrico de los catalizadores  $\text{TiOSO}_4$  - 1 y  $\text{TiOSO}_4$  - 2 se muestran en la figura 35A y 35B respectivamente. La figura 35Aa muestra una pérdida de peso constante de 28 a  $300^\circ\text{C}$ , esto se debe a pérdida de agua, sin embargo al no presentarse un cambio

brusco en la pendiente, se puede decir que es humedad del ambiente. Entre 350 y 750 °C se observa una pérdida de peso considerable (figura 35Aa), la cual se atribuye a pérdida de sulfatos por descomposición de la muestra (Ahmed et al; 1996), la siguiente ecuación describe el proceso:



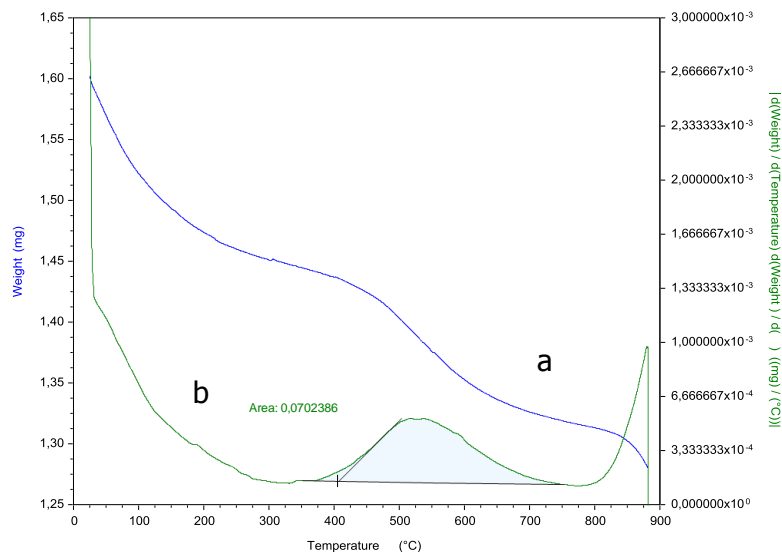
La cuantificación de la cantidad de sulfatos se realizó a partir de la primera derivada de la curva de pérdida de peso (figura 35Ab). La cantidad de sulfatos corresponde al área bajo la curva en el pico mostrado entre 350 y 750 °C el cual se da por una variación fuerte en el peso perdido. Para el TiOSO<sub>4</sub> - 1 el porcentaje de sulfatos estimado por TGA fue de 4.26 %.

El termograma del TiOSO<sub>4</sub> - 2 se muestra en la figura 35B, este presenta dos pérdidas de peso significativas entre 50 - 100 °C y entre 350 y 700 °C, la primera corresponde a pérdida de agua que se atribuye a agua de hidratación y la segunda posee tres picos distinguibles a 425, 480 y 550 °C, esto es debido a que el catalizador sufre transición entre dos estados sólidos antes de descomponerse (Ahmed et al; 1996), a continuación se describe el proceso:

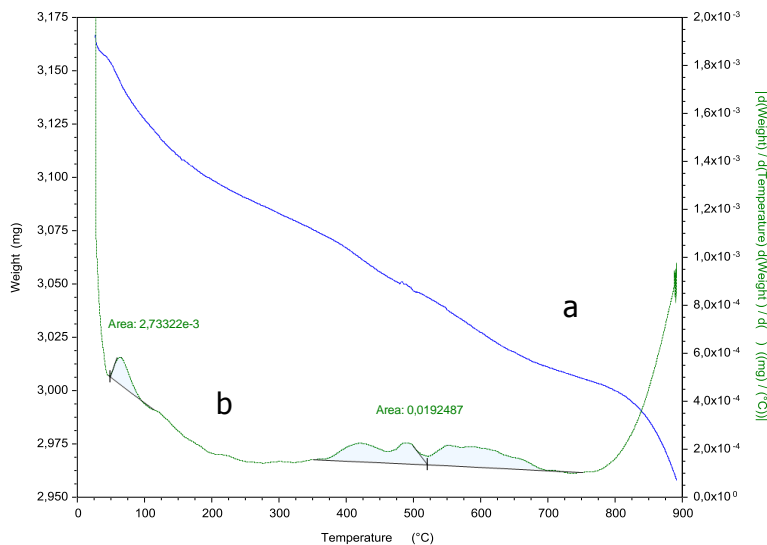


El porcentaje de agua en TiOSO<sub>4</sub> -2 fue de 0.091% y la cantidad de sulfatos del 0.642 %

Figura 35. Termogramas de los catalizadores (TGA)



A) TiOSO<sub>4</sub> - 1

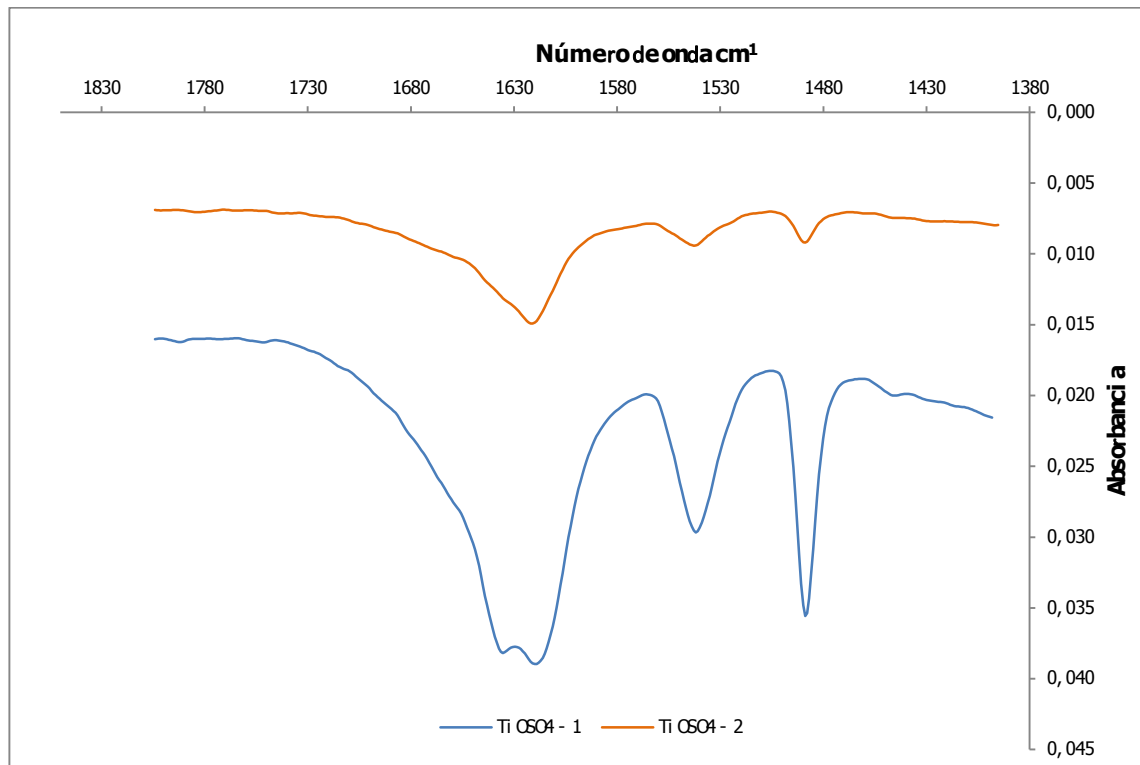


B) TiOSO<sub>4</sub> - 2

**4.3.7 Determinación de la acidez por adsorción de piridina:** La piridina ha sido empleada para determinar la naturaleza de los sitios ácidos Lewis y Brønsted de los catalizadores y cuantificar la acidez. Para identificar la naturaleza de los sitios ácidos se realizó un análisis en espectrometría infrarroja FT-IR-ATR a los catalizadores después de la impregnación con piridina, los espectros se muestran en la figura 36.

El espectro muestra la región de 1700 a 1350  $\text{cm}^{-1}$  propia de los picos de la piridina; en esta se observa para  $\text{TiOSO}_4 - 1$  la presencia de cuatro picos a 1490, 1540, 1620 y 1635  $\text{cm}^{-1}$  y para  $\text{TiOSO}_4 - 2$  tres picos a 1490, 1540 y 1620  $\text{cm}^{-1}$ . Las vibraciones del enlace H-N en la piridina normalmente presentan picos a 1595 y 1441  $\text{cm}^{-1}$ . Al interactuar con un sitio ácido de Brønsted los picos se desplazan a 1635 y 1541  $\text{cm}^{-1}$ ; al interactuar con sitios ácidos de Lewis presenta un pico intenso a 1610  $\text{cm}^{-1}$  y en caso de poseer interacción con ambos sitios ácidos se observa un pico adicional a 1490  $\text{cm}^{-1}$  (Caglar et al. 2015). Con base a lo anterior se concluye que tanto  $\text{TiOSO}_4 - 1$  como  $\text{TiOSO}_4 - 2$  poseen sitios ácidos tanto de Lewis como de Brønsted, los primeros atribuidos al metal  $\text{Ti}^{4+}$  que pierde densidad electrónica a causa de los sulfatos y los últimos a interacciones con O – H que se encuentran unidos a la superficie del sólido.

Figura 36. Espectro infrarrojo de la impregnación con piridina



La cuantificación de la acidez se realizó mediante análisis termogravimétrico. La cantidad de piridina desprendida de los sitios ácidos es equivalente a la cantidad de sitios ácidos en el catalizador. En la figura 37 se muestra los termogramas para el  $\text{TiOSO}_4$ -1 y  $\text{TiOSO}_4$ -2. La piridina quimisorbida se desprende de los sitios de acidez débil entre 150 y 350 °C, de acidez media entre 350 y 500 °C, y por encima de esta temperatura los sitios ácidos son fuertes. Por este método aunque se puede determinar la fuerza de la acidez y cuantificar, no es posible discriminar entre ácidos de Brønsted y de Lewis (Arena et al; 1998).

En el caso de la figura 37A se observan dos pérdidas de peso significativas en la región de la acidez débil y media. Al integrar la región bajo la curva de la primera derivada de la curva de pérdida de peso, se obtuvo que la acidez débil corresponde a 0.0103 mg de sitios ácidos / g de catalizador y la acidez media a 0.0193 mg de sitios ácidos / g de catalizador. No se observa pérdida de sulfatos, esto se atribuye a la presencia de piridina, que actúa protegiendo los sulfatos.

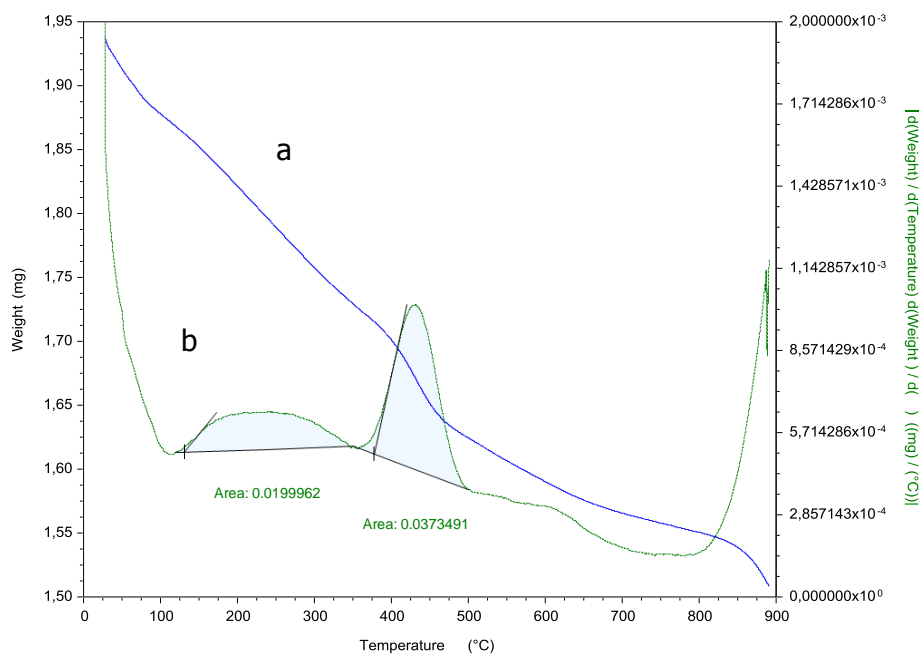
En la figura 37B se muestra la curva de pérdida de masa del  $\text{TiOSO}_4$  – 2. En la primera derivada figura 37Bb se presentan cuatro variaciones importantes, la primera de 50 a 100 °C que corresponde a una pérdida de agua dentro del sistema de 1.19 mg  $\text{H}_2\text{O}$  / g de catalizador, la segunda entre 150 y 300 °C correspondiente a una acidez débil de 0.00191 mg de sitios ácidos / g de catalizador, la tercera entre 350 y 500 °C que muestra una acidez media de 0.00122 mg de sitios ácidos / g de catalizador y la cuarta entre 500 y 700 °C que se da por pérdida de piridina unida a sitios ácidos fuertes de 0.00128 mg de sitios ácidos / g de catalizador

La tabla 24 muestra la acidez total de  $\text{TiOSO}_4$  - 1 y  $\text{TiOSO}_4$  - 2 indicando que la acidez total fue de 0.0296 mg de sitios ácidos/ g de catalizador y 0.0044 mg de sitios ácidos / g de catalizador respectivamente.

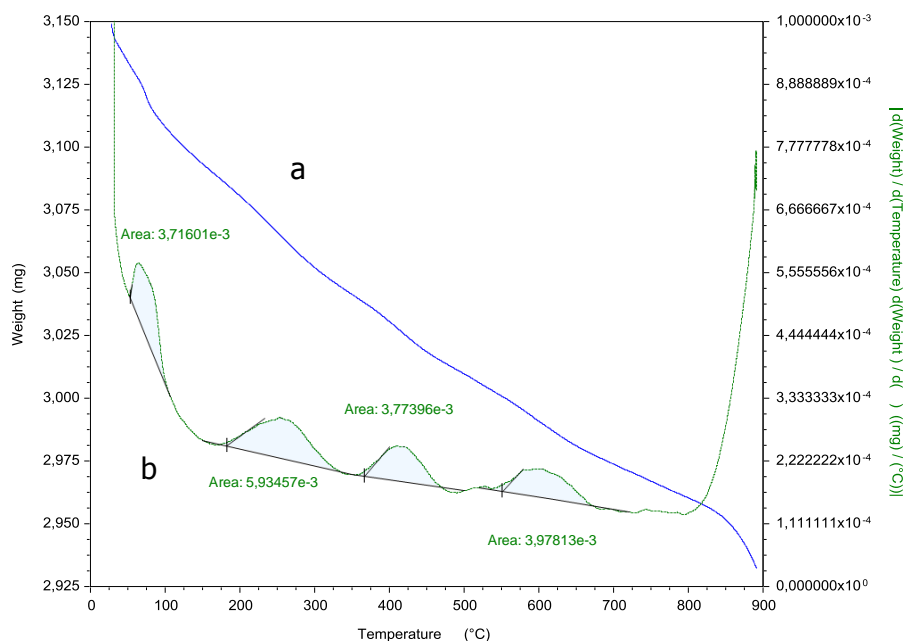
Tabla 24. Acidez de los catalizadores por adsorción de piridina

Temperatura	Tipo de acidez	mg / g de catalizador TiOSO <sub>4</sub> – 1	mg / g de catalizador TiOSO <sub>4</sub> – 2
50 – 100	Agua	No presenta	0.00119
250 – 350	Débil	0.0103	0.00191
350 – 550	Media	0.0193	0.00122
550 – 750	Fuerte	No presenta	0.00128

Figura 37. Análisis termogravimétrico (TGA) del TiOSO<sub>4</sub> -1 y TiOSO<sub>4</sub> -2 impregnados con piridina.



A) TiOSO<sub>4</sub>-1



B) TiOSO<sub>4</sub>-2

#### 4.4 TRANSESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE PALMA REFINADO

Para determinar la cantidad de etilésteres formados se empleó el método del estándar interno, usando para tal propósito el dodecano; ya que es un compuesto que presenta un pico a 4.24 minutos que no se superpone con ningún componente de la muestra y se encuentra en un rango similar al del analito. Además es soluble en el mismo solvente que la muestra, hexano; proporcionando excelentes propiedades como estándar interno (Skoog et al; 2001).

La figura 38 muestra la separación de etilésteres de ácidos grasos de la solución patrón, mediante cromatografía de gases. En la tabla 25 se presenta el tiempo de retención de los etilésteres de ácidos grasos y su proporción en esta solución.

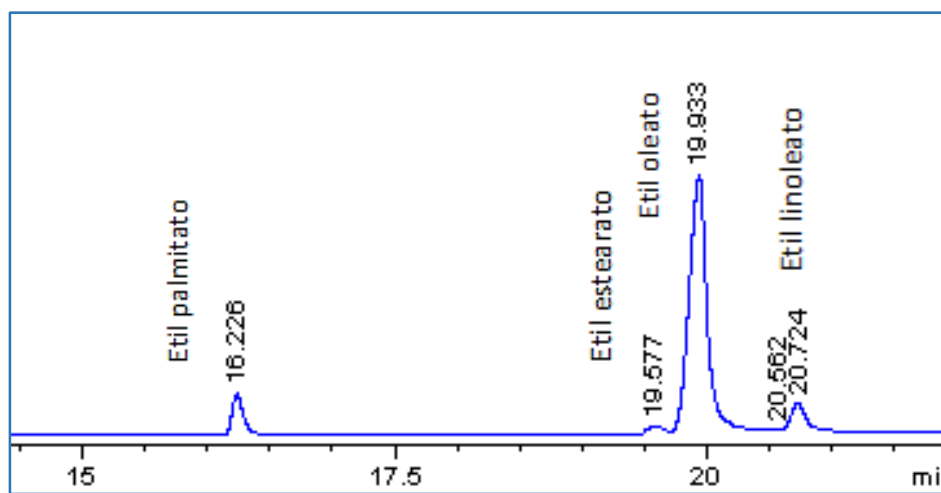
Tabla 25. Tiempos de retención de los componentes de la solución patrón

Pico	Compuesto	Tiempo de retención (min)	Porcentaje en la mezcla patrón*
1	Hexano	1.66	----
2	Dodecano	4.24	----
3	Miristato de etilo	10.66	1.64
4	Palmitato de etilo	16.24	8.12
5	Estearato de etilo	19.64	2.01
6	Oleato de etilo	20.00	80.08
7	Linoleato de etilo	20.74	10.12

\*El porcentaje de composición fue calculado por relación de áreas

Los picos más significativos corresponden al palmitato de etilo, estearato de etilo, oleato de etilo y linoleato de etilo. La banda correspondiente al miristato de etilo no constituye un aporte relevante puesto que a pesar de encontrarse en el patrón, no se encuentra en la muestra.

Figura 38. Cromatograma de los etilésteres de ácidos grasos



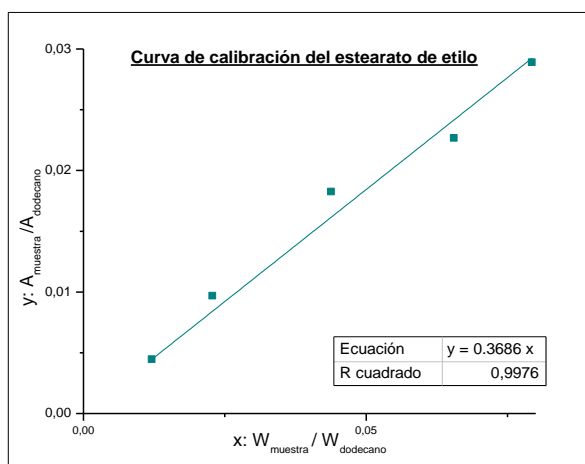
En la tabla 26 se muestran los datos empleados para realizar la curva de calibración del oleato de etilo, uno de los principales componentes del aceite de palma; la curva se obtiene al graficar  $w_{\text{oleato de etilo}} / w_{\text{dodecano}}$  contra  $(A_{\text{OE}} / A_{\text{Dd}})$  oleato de etilo /  $(A_{\text{Dd}})$  área dodecano. Este mismo proceso fue realizado para los demás componentes. En la figura 39 se muestran las curvas de calibración para cada caso.

Tabla 26. Datos para la curva de calibración para el oleato de etilo

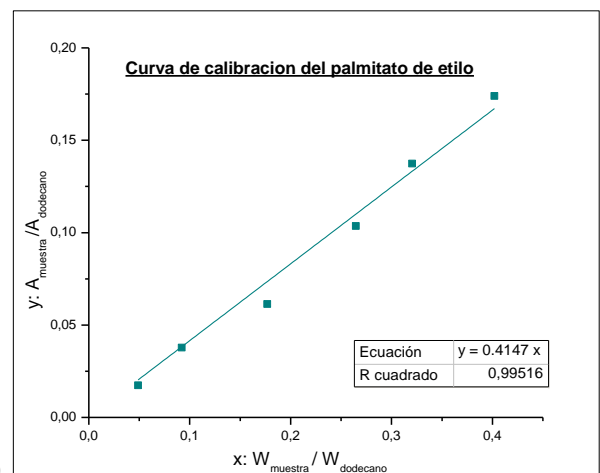
Datos	Patrón 10 $\mu\text{L}$	Patrón 20 $\mu\text{L}$	Patrón 40 $\mu\text{L}$	Patrón 60 $\mu\text{L}$	Patrón 80 $\mu\text{L}$	Patrón 100 $\mu\text{L}$
w oleato de etilo (g)	0.0074	0.0136	0.0255	0.0402	0.0531	0.0638
w dodecano (g)	0.0153	0.0150	0.0146	0.0154	0.0168	0.0161
A oleato de etilo ( $\text{pA} \cdot \text{s}$ )	568.5	1295.1	1931.2	3759.3	4668.4	5188.9
A dodecano ( $\text{pA} \cdot \text{s}$ )	3226.4	3353.8	3153.4	3893.1	3570.2	2985.0
$W_{\text{OE}} / W_{\text{Dd}}$	0.4815	0.9076	1.7442	2.6104	3.1603	3.9642
$A_{\text{OE}} / A_{\text{Dd}}$	0.1762	0.3862	0.6124	0.9656	1.3076	1.7383

w = masa en gramos; A = área; OE = oleato de etilo; Dd = dodecano

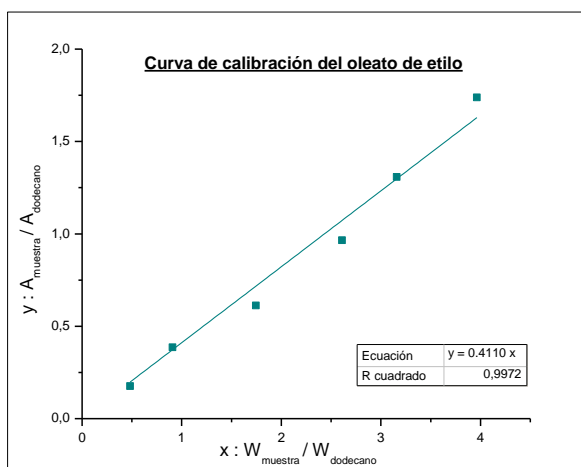
Figura 39. Curvas de calibración de ésteres etílicos de ácidos grasos: a) estearato de etilo; b) palmitato de etilo; c) oleato de etilo y d) linoleato de etilo



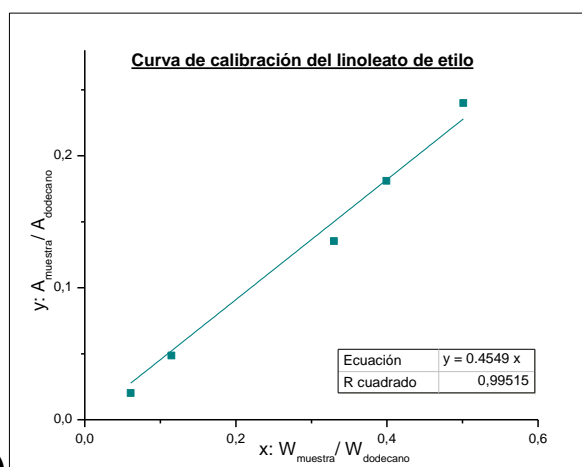
a)



b)



c)



d)

Las curvas presentan un comportamiento lineal, ajustándose con índices de correlación  $R^2$  muy cercanos a uno; lo que da confiabilidad a la relación lineal (Marques, 2000). La pendiente de las curvas corresponde al índice de retención relativo (IRR) para cada etiléster de ácido graso a las condiciones de medida. En la tabla 27 se presentan los IRR para cada componente de la muestra y los  $R^2$ .

Tabla 27. Índices de retención relativos y de correlación  $R^2$

Compuestos	Índice de retención relativo (pendiente de la recta)	Índice de correlación $R^2$
Estearato de etilo (a)	0.3686	0.9976
Palmitato de etilo (b)	0.4147	0.9952
Oleato de etilo (c)	0.4110	0.9972
Linoleato de etilo (d)	0.4546	0.9952

La cuantificación de los ésteres se realizó a partir de la curva de calibración de la siguiente manera:

$$\frac{A_{\text{ésteres en la muestra}}}{A_{\text{dodecano}}} = IRR \times \frac{W_{\text{ésteres en la muestra}}}{W_{\text{dodecano}}}$$

Se despeja el peso de la muestra que es lo que se desea conocer:

$$W_{\text{ésteres en la muestra}} = \frac{A_{\text{ésteres en la muestra}}}{A_{\text{dodecano}}} \times \frac{W_{\text{dodecano}}}{IRR}$$

Este peso corresponde a la cantidad de éster presente en una pequeña cantidad de muestra, por lo que se realiza la siguiente relación para determinar el peso de éster en la mezcla de reacción (w aceite + w catalizador + w etanol):

$$W_{\text{éster en la mezcla de reacción}} = W_{\text{mezcla de reacción}} \times \frac{W_{\text{éster en la muestra}}}{W_{\text{muestra}}}$$

$W_{\text{muestra}}$  corresponde al peso de los 80  $\mu\text{L}$  de mezcla de reacción a un tiempo  $t$ . El rendimiento de la reacción se obtiene con la siguiente fórmula:

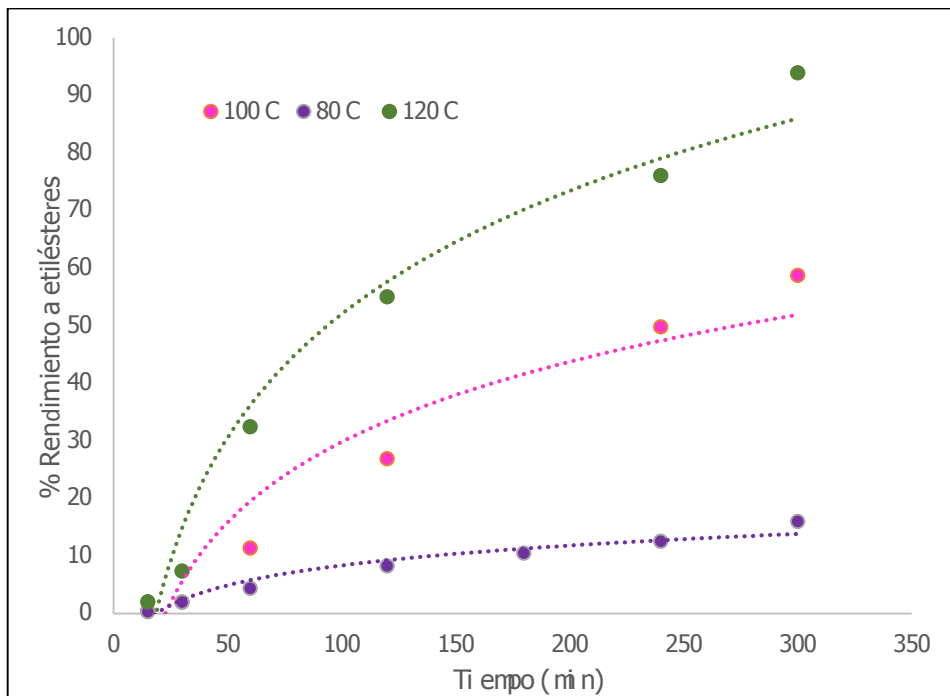
$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{W_{\text{éster en la mezcla de reacción}}}{W_{\text{aceite inicial}}} \times 100$$

La reacción de transesterificación del aceite de palma refinado se realizó a diferentes temperaturas, con dos catalizadores y empleando  $\text{TiO}_2$  DeGussa P-25 como referencia.

**4.4.1 Transesterificación con TiO<sub>2</sub> DeGussa P-25:** El TiO<sub>2</sub> DeGussa P-25 no presentó actividad catalítica a ninguna de las tres temperaturas. A pesar de tener mayor área superficial no contiene sitios ácidos que catalicen la reacción de transesterificación.

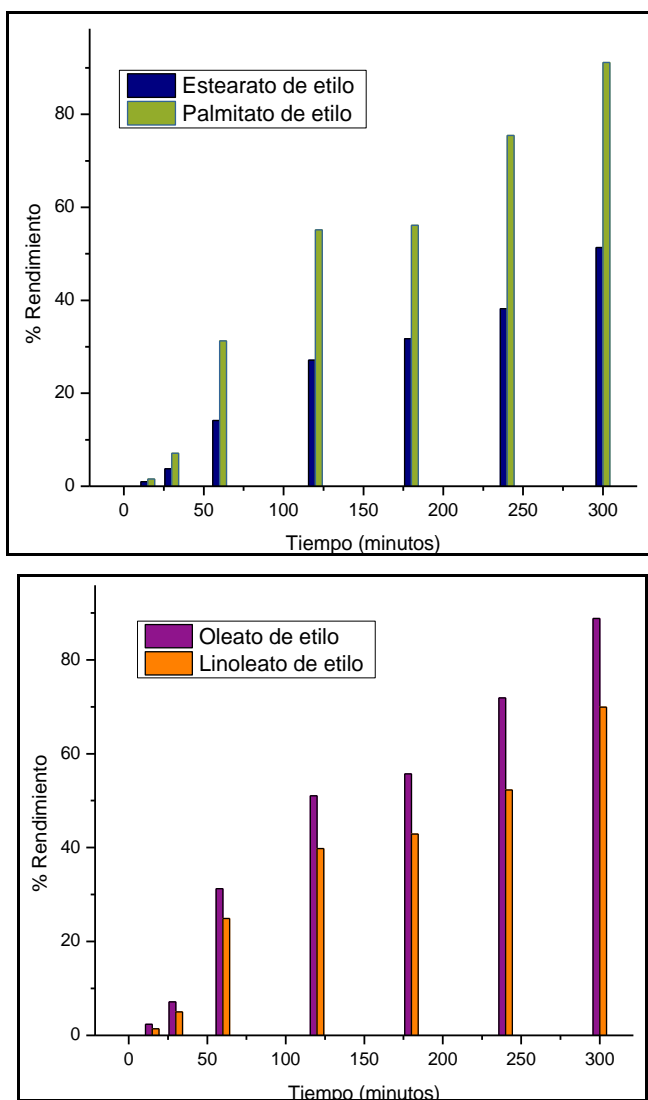
**4.4.2 Transesterificación con TiOSO<sub>4</sub> - 1:** En la figura 40 se muestran los rendimientos a etilésteres obtenidos a 80, 100 y 120 °C, durante la transesterificación del aceite de palma refinado con el catalizador TiOSO<sub>4</sub> - 1. En la figura se observa un aumento en la producción de etilésteres con el tiempo en las tres temperaturas. Los rendimientos obtenidos a cinco horas de reacción fueron a 80 °C 16.02 %, a 100 °C 58.73 % y a 120 °C 93.92 %. Los resultados muestran el comportamiento esperado para la actividad de un catalizador al aumentar la temperatura.

Figura 40. Rendimientos a etilésteres de la reacciones de transesterificación de aceite de palma refinado a 80, 100, 120 °C con el catalizador TiOSO<sub>4</sub> - 1.



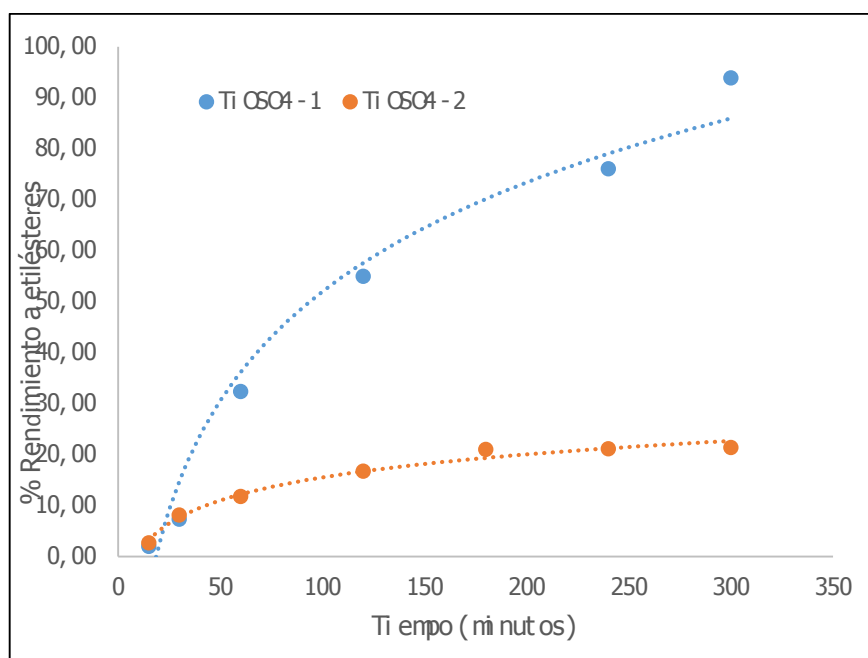
En la figura 41 se muestran los porcentajes de rendimiento de los diferentes etilésteres a 120 °C, donde se encontró el mayor porcentaje de rendimiento. En las gráficas se observa que se presenta mayor conversión de palmitato y oleato, lo cual se espera, ya que están en mayor cantidad. Todos los productos experimentan un incremento constante con el paso el tiempo.

Figura 41. Rendimiento a estearato, palmitato, oleato y linoleato de etilo durante la reacción de transesterificación de aceite de palma refinado con el catalizador  $\text{TiOSO}_4 - 1$



**4.4.3 Transesterificación con  $\text{TiOSO}_4 - 2$ :** El  $\text{TiOSO}_4 - 2$  no presentó actividad a 80 y 100 °C. En la figura 42 se muestra la comparación del rendimiento a etilésteres de los catalizadores  $\text{TiOSO}_4 - 1$  y  $\text{TiOSO}_4 - 2$  a 120 °C. La transesterificación con el catalizador  $\text{TiOSO}_4 - 1$  presentó el mayor rendimiento a etilésteres.

Figura 42. Rendimientos a etilésteres durante las reacciones de transesterificación del aceite de palma refinado con los catalizadores  $\text{TiOSO}_4 - 1$  y  $\text{TiOSO}_4 - 2$



El  $\text{TiOSO}_4 - 2$  presentó sitios ácidos débiles, medios y fuertes, sin embargo su actividad para la transesterificación del aceite de palma refinado fue baja. El  $\text{TiOSO}_4 - 1$  mostró solo sitios ácidos débiles y medios, que permitieron realizar la transesterificación de aceite palma refinado con alta actividad. Estos resultados indican que para transesterificar el aceite de palma refinado se requiere de catalizadores con acidez media. La fuerza ácida de los catalizadores jugó un papel muy importante en la reacción de transesterificación.

Otro factor que influye en la actividad de los catalizadores es la cantidad de sitios ácidos, por ello la diferencia en la actividad catalítica de los catalizadores  $\text{TiOSO}_4 - 1$  y  $\text{TiOSO}_4 - 2$  concuerda con la cantidad de sitios ácidos 0.0296 y 0.0044 mg de sitios ácidos / g de catalizador respectivamente. Además, el  $\text{TiOSO}_4 - 1$  tiene un área superficial de 15.17  $\text{m}^2/\text{g}$  mayor que la del  $\text{TiOSO}_4 - 2$  7.64  $\text{m}^2/\text{g}$ , permitiendo un aumento en la actividad catalítica debido a que es posible mayor interacción entre el catalizador y los reactivos.

**4.4.4 Cinética de reacción:** En las reacciones de transesterificación realizadas con el catalizador  $\text{TiOSO}_4 - 1$ , la gráfica de concentración de producto [P] versus tiempo (minutos) en las primeras horas de reacción, muestra una curva que se ajusta a una línea recta con índices de correlación ( $R^2$ ) cercanos a 1. Indicando que la cinética de las reacciones es de orden cero, es decir, no dependen de la concentración de los reactivos sino de la cantidad de catalizador, lo cual se ajusta al comportamiento esperado para catalizadores heterogéneos sólidos, ya que la reacción ocurre en su superficie (Ávila et al; 2008). La ecuación de velocidad para una reacción de orden cero es:

$$\text{Velocidad de reacción} = k [A]^0 = k$$

Es decir, la velocidad de reacción es igual a la constante de velocidad. La constante k se obtiene mediante la ecuación integrada de velocidad que expresa la concentración de producto o reactivo en función del tiempo y para una reacción de orden cero es:

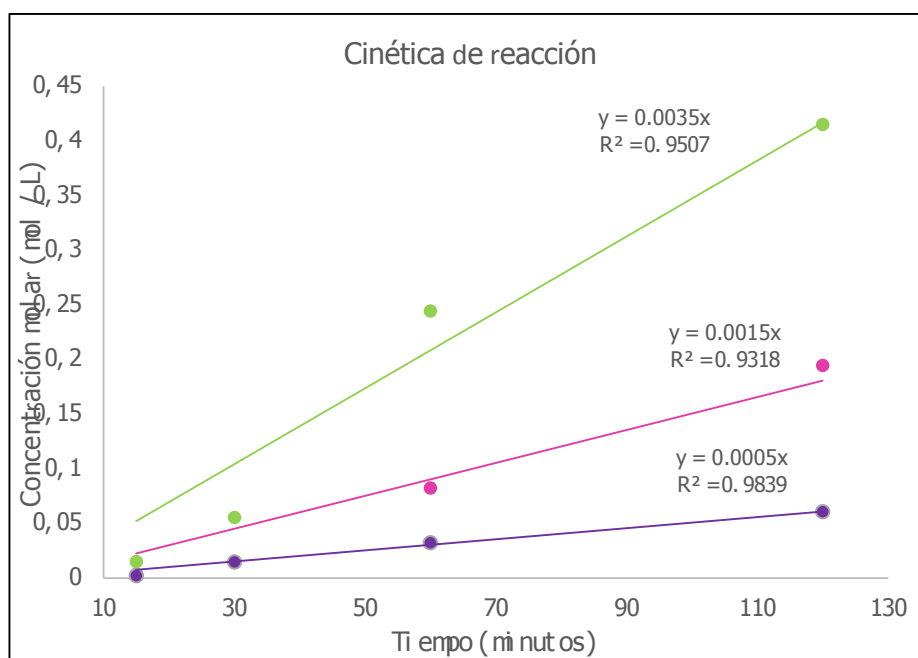
$$[\text{Producto}] = kt + [\text{Producto}]_{\text{inicial}}$$

En las reacciones que se realizaron la concentración de producto inicial es cero; por lo que la ecuación se reduce a:

$$[\text{Etilésteres}] = kt$$

En la figura 43 se muestra la variación en la constante cinética debido a cambios en la temperatura a) 80 °C, b) 100 °C y c) 120 °C, para las reacciones realizadas con el catalizador  $\text{TiOSO}_4 - 1$ ; la pendiente de las curvas varía significativamente mostrando la relación existente entre estos dos parámetros.

Figura 432. Cinética de la reacción de transesterificación con  $\text{TiOSO}_4 - 1$



En la tabla 28 se muestran las constantes cinéticas y la velocidad de reacción.

Tabla 28. Constantes cinéticas y velocidades de reacción con el catalizador  $\text{TiOSO}_4$ - 1 a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Constante cinética (k) (M/min)	Velocidad de reacción (M/min)
80	0.0005	0.0005
100	0.0015	0.0015
120	0.0035	0.0035

Svante Arrhenius demostró que las constantes de velocidad de muchas reacciones varían con la temperatura, según la ecuación:

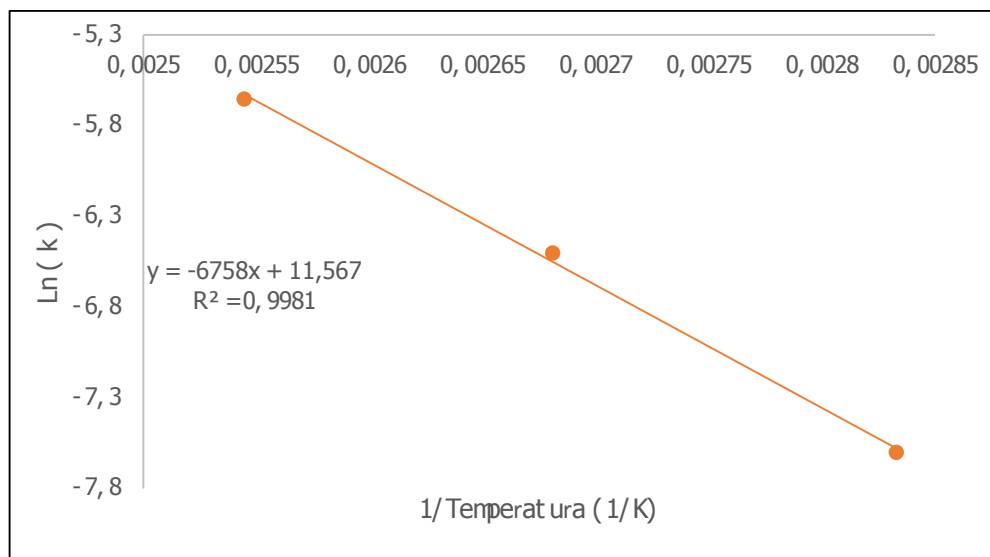
$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Si aplicamos logaritmo se obtiene:

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A$$

Donde  $E_a$  es la energía de activación de la reacción, R la constante de los gases, T la temperatura (K) y A la constante de Arrhenius. Así, si se grafica  $\ln(k)$  contra  $1/T$  (figura 44) se puede obtener la energía de activación del sistema.

Figura 44. Energía de activación de la reacción de transesterificación catalizada por  $\text{TiOSO}_4$  -1



De la gráfica se obtiene la ecuación:

$$Y = -6758 X + 11.567$$

La cual se adapta a la curva con alto coeficiente de correlación. De la pendiente de la curva se obtiene que:

$$-6758 = \frac{-E_a}{R}$$

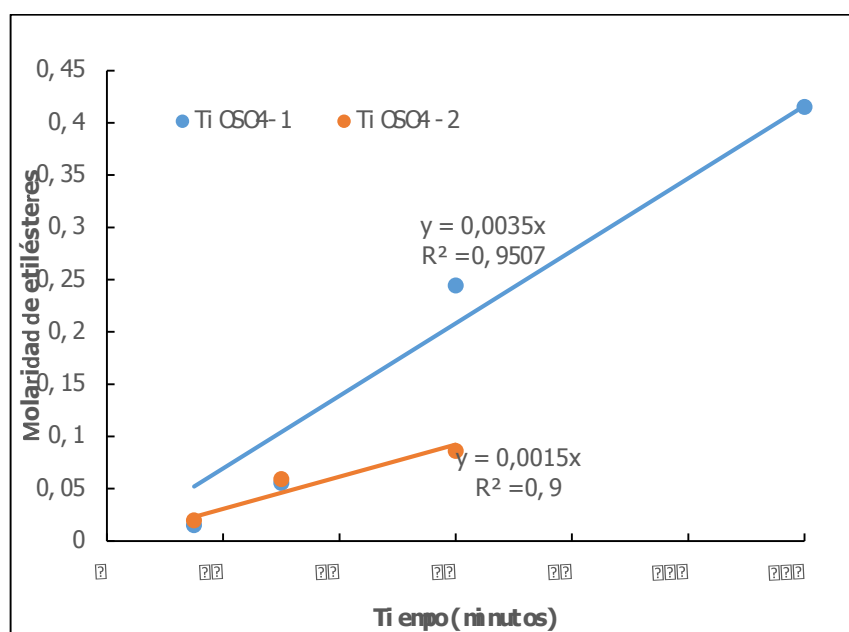
$$E_a = 6758 \times 8.3145 = 56.19 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$$

La constante Arrhenius está dada por:

$$A = e^{11.567} = 1.05 \times 10^5$$

En la figura 45 se muestra el comportamiento cinético de los catalizadores  $\text{TiOSO}_4$  - 1 y  $\text{TiOSO}_4$  - 2 a  $120^\circ\text{C}$ . En ambos casos se presenta una cinética de orden cero y es posible observar la gran diferencia entre las constantes de velocidad atribuida a las características de cada catalizador, para el  $\text{TiOSO}_4$  -1 la  $k_{-1}$  es  $0.0035 \text{ M/min}$  y para el  $\text{TiOSO}_4$  -2  $k_{-2}$  es  $0.0015 \text{ M/min}$ ;  $k_{-1} > k_{-2}$  la reacción ocurre con mayor velocidad empleando el catalizador más ácido.

Figura 45. Cinética de la reacción de transesterificación con  $\text{TiOSO}_4$ -1 y  $\text{TiOSO}_4$  -2 a  $120^\circ\text{C}$



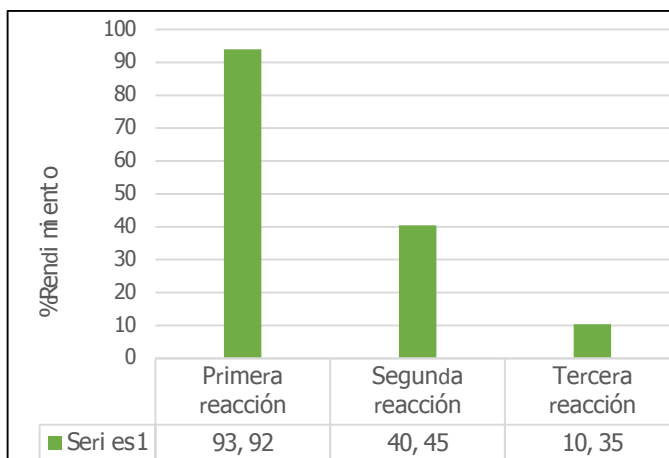
En la tabla 29 se muestra los rendimientos a etilésteres empleando diferentes catalizadores sólidos. Se observa que las condiciones de reacción y el rendimiento obtenido empleando el catalizador  $\text{TiOSO}_4$  -1 compite favorablemente con otros procesos implementados.

Tabla 29. Diferentes condiciones de transesterificación de aceite de palma

Referencia	(Riveros and Molano 2006)	(Azócar Ulloa 2010)	(A. J. Medina 2011)	(Parra Vargas 2012)	ESTE TRABAJO
Variables					
Catalizador	Óxido de zinc (heterogéneo ácido)	Novozym 435 (enzimático)	SrO/SiO <sub>2</sub> (heterogéneo básico)	Circonia sulfatada (heterogéneo ácido)	TiOSO <sub>4</sub> (Heterogéneo ácido)
Temperatura (°C)	129	44,5	60	100	120
Presión (atm)	6,5	1	1	1	1
Alcohol	Metanol	Metanol	Etanol	Etanol	Etanol
Alcohol: aceite	30:1	3.8:1	12:1	20:1	30:1
% de catalizador	2	15	3	3	2
Tiempo de reacción (h)	2	12	5	5	5
Rendimiento (%)	38.75	99.99	94.5	96.5	93.92

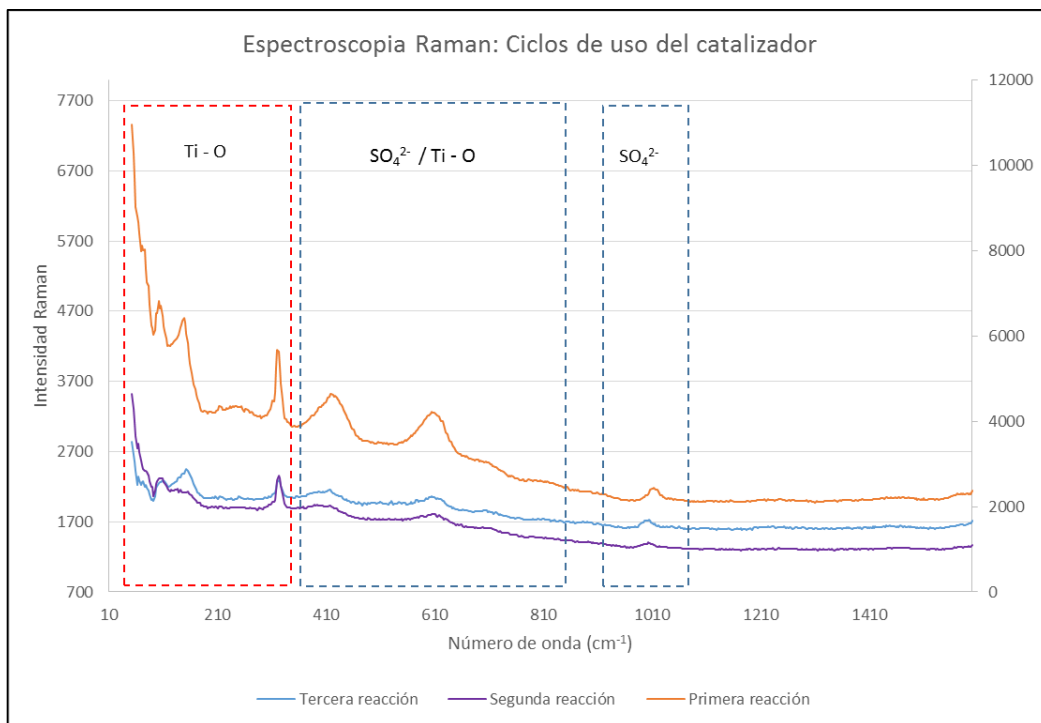
**4.4.5 Ciclos de reuso del catalizador TiOSO<sub>4</sub> -1:** Se realizaron tres ciclos de uso del catalizador a las mejores condiciones encontradas, temperatura de 120 °C; 2 % de catalizador; relación etanol: aceite de 30:1; agitación de 500 rpm y 5 horas de reacción. En la figura 46 se muestran los rendimientos de las reacciones. Se observa una disminución acelerada de la efectividad del catalizador después del uso, lo cual se atribuye al envenenamiento del catalizador, debido a que tanto los productos como los reactivos son moléculas grandes que pueden quedar fácilmente atrapadas.

Figura 46. Ciclos de uso del catalizador



En la figura 47 se muestran los espectros Raman del catalizador para cada reacción. Se observa que después de la primera reacción el catalizador sufrió una pequeña pérdida en la cantidad de sulfatos. En el catalizador empleado para la tercera reacción, además, de tener menor cantidad de sulfatos, no se observa la vibración Ti - O de forma clara. Sin embargo, se conserva la presencia de sulfatos.

Figura 47. Espectroscopia Raman: Ciclos del catalizador



## 5. CONCLUSIONES

El refinado del aceite de palma crudo se logró con altos rendimientos empleando los métodos propuestos.

La extracción del titanil sulfato de la ilmenita empleando el método descrito en la literatura con pequeñas variaciones permitió obtener dos tipos de catalizadores  $\text{TiOSO}_4 - 1$  y  $\text{TiOSO}_4 - 2$ , los cuales fueron activos para la reacción de transesterificación del aceite de palma refinado.

Los catalizadores  $\text{TiOSO}_4 - 1$  y  $\text{TiOSO}_4 - 2$ , consisten en una mezcla de titanil sulfato, anatasa, rutilo y sulfato de calcio. El catalizador  $\text{TiOSO}_4 - 1$  que presenta mayor cantidad de titanil sulfato, mostró una alta actividad debido a la presencia de mayor cantidad de sitios ácidos Lewis y Brønsted de acidez media.

La actividad catalítica de los catalizadores  $\text{TiOSO}_4 - 1$  y  $\text{TiOSO}_4 - 2$ , dependió de la fuerza ácida, la cantidad de sitios ácidos y las propiedades texturales, puesto que a mayor área mayor actividad. La morfología de los catalizadores no influyó puesto que fueron muy similares.

La reacción de transesterificación del aceite de palma refinado con el catalizador  $\text{TiOSO}_4 - 1$  a una temperatura de  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , permitió lograr el mayor rendimiento a etilésteres.

El catalizador  $\text{TiOSO}_4 - 1$  después de usado conserva los sitios ácidos necesarios para realizar las reacciones de transesterificación del aceite de palma; aunque se ve contaminado por los reactivos y productos de reacción.

## 6. RECOMENDACIONES

El catalizador titanil sulfato usado debe ser lavado y activado térmicamente para eliminar completamente los residuos del aceite de palma y los productos de reacción.

Emplear un reactor tipo Bach para mantener el sistema presionado durante la reacción, para disminuir el tiempo de tratamiento.

Probar la efectividad del catalizador para formar  $\text{TiO}_2$ , después de su uso como catalizador en esta reacción.

## BIBLIOGRAFÍA

ACEVEDO, Juan C; HERNÁNDEZ, Jorge; VALDÉS, Carlos F and KUMAR, Samir. Analysis of operating costs for producing biodiesel from palm oil at pilot-scale. Bioresource technology, Colombia, 2015. pp. 1–7.

AFANADOR, L. S; ORTEGA, R and NIÑO M.E. Titanyl sulfate extracted from the mineral ilmenite as mesoporous catalyst for the oleic acid esterification. Fuel. Vol. 100. Colombia, 2012. pp. 43–47.

AHMED, M.A.K; FJELLVAG, H and KJEKSHUS, A. Syntheses and crystal structures of titanium oxide sulfates. Acta chemia Scandinavica. 1996. Vol 50. pp. 275 -283.

DE ALMEIDA, Rusiene, and NODA, Lúcia. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO<sub>2</sub>-base catalysts. Applied Catalysis A: General. 2008. Vol 347. pp. 100–105.

ARENA, Francesco and PARMALIANA, Adolfo. A characterization study of the surface acidity of solid catalysts by temperature programmed methods. Applied Catalysis A: General. 1998. Vol 170. pp. 127–37.

Amigos de la tierra, AT. Aceite de palma : usos, orígenes e impactos. 2007. Fuente: [www.tierra.org](http://www.tierra.org). Consultado: noviembre de 2014.

ATKINS, Jones. Principios de Química, los caminos del descubrimiento. Tercera edición. Editorial Médica Panamericana. 2006. pp. 196 -202.

ÁVILA, Adrián; BULA, Antonio and SANJUÁN, Homero. Cinética de la transesterificación de la oleína de palma africana con etanol. Asociación Interciencia Venezuela. Vol. 33. 2008. pp. 232–238.

AZÓCAR, Laura Haydée. Proceso enzimático para la producción de metilésteres de ácidos grasos utilizando aceites residuales de fritura en mezcla con aceite de raps como materia prima. Posgrado en ciencias de recursos naturales. Universidad de la frontera; Chile, 2010.

BARISON, Andersson. A Simple methodology for the determination of fatty acid composition in edible oils through <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. Magnetic resonance in chemistry : MRC. Vol 48(8). 2010. pp. 642–650.

CAGLAR, Bulent; CUBUK, Osman; DEMIR, Ersin and COLDUR, Fatih. Characterization of alfe-pillared unye bentonite: a study of the surface acidity and catalytic property. Journal of Molecular Structure; 2015. Vol. 1089. pp. 59–65.

CARVAJAL, Ruth and ESTÉVEZ, María. Extracción del titanil sulfato del mineral ilmenita y su evaluación en la esterificación del ácido oléico. Universidad Industrial de Santander. Facultad de química. 2008.

CDMB, Centro de debate y marketplace de biocombustibles. Biodiesel. 2006. Fuente: BioDieselSpain.com. Fecha: enero de 2015.

COPELAND, Richard, and BLECHER, Maurice. Procedimiento para la purificación de aceite vegetal. Oficina española de patentes y marcas. Número de patente: 2 248 218. 2006. pp. 1–10.

DINIS, Ana Cristina and PARDAL, Vicente. Obtención de biodiesel por transesterificación de aceites vegetales : nuevos métodos de síntesis. Universidad de Extremadura. Facultad de ciencias. 2012.

GUARNIZO, Anderson and MARTINEZ, Pedro. Experimentos de Química Orgánica. Ediciones Elizcom. 2002.

GUTIÉRREZ, Denis. Disolución de la ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) proveniente de arenas negras, inducida por molienda de alta energía. Universidad industrial de Santander. Facultad de ciencias. 2004.

HATAKEYAMA, T. Thermal analysis. Fundamentals and applications to polymer science. Segunda edición. Editorial John Wiley and Sons Ltd. 1999.

HERNÁNDEZ, Manuel; CORTEZ, Aracely and GARCIA, Ricardo. Synthesis of solid acid catalysts based on  $\text{TiO}_2$  -  $\text{SO}_4$  applied in n -hexane isomerization. Journal of metal. 2013. Vol. 3. pp. 34–44.

HUANG, Yin-yan; ZHAO, Bi-ying and XIE, You-chang. A novel way to prepare silica supported sulfated titania. Applied Catalysis A: General. Vol. 171. 1998. pp. 65–73.

JAÉN, María Dolores. Trasiego y almacenamiento de aceites de oliva. Primera edición. IC editorial. 2003. pp. 60 - 63.

JOHLL, Matthew. Química e investigación criminal. Barcelona, España: Editorial Reverté. 2008. pp. 83 - 85.

KLEIN, Cornelis, and HURLBUT, CS. Manual de Mineralogía. Barcelona, España: Editorial Reverté. 1997. pp. 420 - 422.

LAL, VK. Aceite Crudo de Palma. Requisitos de calidad para obtener buenos productos refinados. Revista palmas. Vol. 13. 1992. pp. 0–7.

LEE, Dong-Sun, NOH, Bong-Soo, BAE, Sun-Young and KIM, Kun. Characterization of fatty acids composition in vegetable oils by gas chromatography and chemometrics. Analytica Chimica Acta. Vol. 358. 1998. pp. 163–175.

LEOFANTI, G; PADOVAN, M; TOZZOLA, G and VENTURELLI, B. surface area and pore texture of catalysts. Catalysis Today. Vol 41. 1998. pp. 207–219.

MAHMOUD, M.H.H., AFIFI, and IBRAHIM. Reductive leaching of ilmenite ore in hydrochloric acid for preparation of synthetic rutile. Hydrometallurgy. Vol. 73. 2004. pp. 99–109.

MARQUES, María José. Estadística básica un enfoque no paramétricos. Universidad Nacional Autónoma de México. 2000. Consultado en: <https://books.google.com.co/books?id=SaGNZ9CDIe0C&pg=PA105&dq=indice+de+correlacion&hl=es-419&sa=X&ei=GzeIVbXAJ4SZgwSx8ICIBw&ved=0CBsQ6AEwAA#v=onepage&q=indice%20de%20correlacion&f=false>. Fecha: April de 2015.

MEDINA, Ana Jazmín. Transesterificación de triacilglicéridos con metanol sobre un catalizador de SrO / SiO<sub>2</sub>. Departamento de ciencias. Universidad Nacional de Colombia. 2011.

MEDINA, J; GARCIA, J and FRAUSTO, C. Encapsulamiento de anatasa comercial en películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre microrodillos de vidrio para la fotodegradación del fenol. Revista mexicana de ingeniería química. Vol. 4. 2005. pp. 191 – 201.

MENOR, César and CARMORA, Antonio. Caracterización por espectroscopia Raman de los sulfatos básicos de cobre del filón "terreras". Revista Ibérica de mineralogía. Vol 10. 2014. pp. 1–13.

MORELA, Pere. Metales resistentes a la corrosión. España. MARCOMBO S.A. 1990. pp. 89 - 93.

NAKAMOTO, Kazuo. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Milwaukee. Editorial John Wiley and Sons Ltd. 1986. pp. 248 –255.

NARVÁEZ, Paulo. Seguimiento a las pérdidas de fitonutrientes durante el proceso de refinación del aceite de palma. Universidad Nacional de Colombia. Departamento de química. 2010.

NIEMANTSVERDIET, J W. Also of Interest : spectroscopy in catalysis principles and practice of heterogeneous catalysis organic chemistry principles and industrial practice. Segunda edición. Editorial Weinheim WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Netherlands. 2003.

OHSAKA, Toshiaki; IZUMI, Fujio and FUJIKI, Yoshinori. Raman spectrum of anatase,  $\text{TiO}_2$ . Journal of RAMAN spectroscopy. Vol 7. 1978. pp. 321–324.

PARRA VARGAS, Leonardo. Evaluación catalítica de la circonia sulfonada en la transesterificación del triglicéridos presentes en el aceite de palma africana. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias. 2012.

PETRUCCI, Ralph; HARWOOD, William and HERRING, Geoffrey. Química General. Octava edición. Madrid. 2008. pp. 580 - 600.

PRIMO, Eduardo. Química orgánica básica y aplicada; De la molécula a la industria. Tomo 1. Barcelona, España. Reverté S.A. 1996. pp. 120 - 122.

QUESADA, German. Tecnología de palma aceitera. Ministerio de agricultura y ganadería INTA. 2005. Fuente: <http://www.galeon.com/subproductospalma/palma2.pdf>. Consultado: febrero 21 de 2014.

RINCÓN, Sandra and MARTÍNEZ, Daniel. Análisis de las propiedades del aceite de palma en el desarrollo de su industria. PALMAS. Vol. 30. 2009. pp. 11–24.

RINCÓN, Sandra; MARTINEZ, Daniel and GARCÍA, Jesús Alberto. Metil éster sulfonado: una generación nueva de surfactantes. Editorial Cenipalma, Centro de investigación en palma de aceite. Bogotá. 2010.

RÍOS, Luis Alberto; FRANCO, Alexander and ZULETA, Ernesto. Productions of palm oil biodiesel with heterogeneous basic catalysts compared to conventional homogeneous catalysts. Energética; Universidad Nacional de Colombia. Vol. 42. 2009. pp. 45–52.

RIVEROS, Lina Marcela y MOLANO, Miguel Angel. Transesterificación del aceite de palma con metanol por medio de una catálisis heterogénea empleando un catalizador ácido. Facultad de Ingeniería química. Universidad de los Andes. 2006.

SALINAS, José and VALENCIA, Carlos. Oxiosols y ultisoles en América tropical. mineralogía y características químicas. Cali, Colombia. Centro internacional de agricultura tropical. 1984.

SILVA, Jorge Efrén. Grasas vegetales y animales. ESPOCH. 2002. pp. 2–8.

SKOOG, HOLLER, and NIEMAN. Principios de análisis instrumental. Quinta edición. Madrid. Mc Graw Hill. 2001.

SOTO, Rosalba. Preparación y evaluación catalítica del óxido de estaño sulfatado en la reacción de transesterificación del aceite de palma con etanol. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias. 2011.

TANABE, Kozo. Solid acids and bases: their catalytic properties. Primera edición. Kodansha, Tokyo. Editorial Kodansha scientific books. 1970. pp. 35 -50.

TOMPSETT, G A. The Raman spectrum of brookite,  $TiO_2$ . Journal of Raman Spectroscopy. 1995. Vol 26. pp. 57–62.

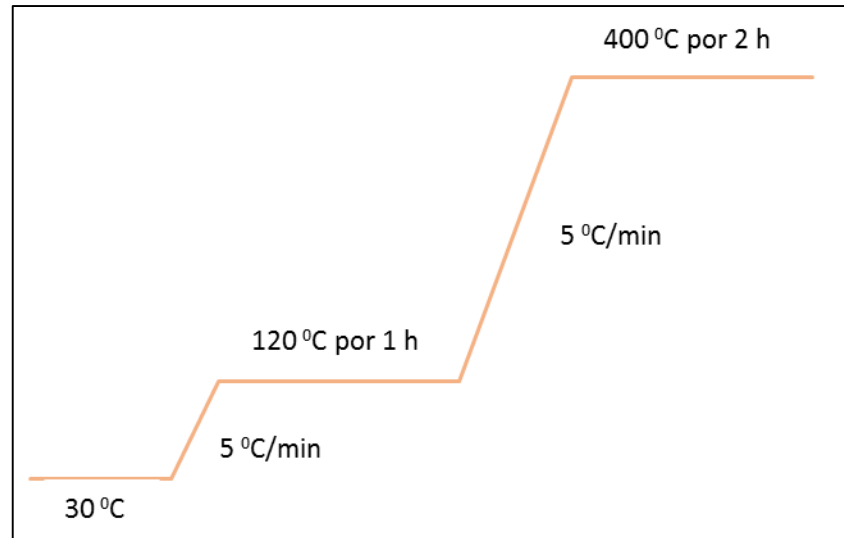
WU, X. Iron oxidation state of  $FeTiO_3$  under high pressure. The American Physical Society. Vol. 79. 2009.

YANG, Hua; LU, Rong and WANG, Li. Study of preparation and properties on solid superacid sulfated titania – silica nanomaterials. *Materials Letters*. Vol. 57. 2003. pp 1190–1196.

YEVERINO, Myrna. Determinación cuantitativa de carotenoides en hojas de cinco especies del genero leucaena. Universidad Autonoma de Nuevo León. Facultad de ciencias. 1997.

## ANEXO A

### RAMPA DE CALENTAMIENTO PARA LA CALCINACIÓN A 400 °C



## ANEXO B

### MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA MEDIR ÉSTERES DE ÁCIDOS GRASOS

Parámetros y configuración del cromatógrafo para la identificación de etilésteres de ácidos grasos

Inyector	Temperatura: 230 °C Gas de arrastre: Nitrógeno N <sub>2</sub> Presión: 8.67 psi Flujo: 18.2 mL/min Relación Split: 50:1
Columna	HP- InnoWax Polietilenglicol 30 m x 0.320 mm x 0.25 µm
Horno	Temperatura inicial: 60 °C Rampa 1: 15 °C/min hasta 160 °C por 0min Rampa 2: 5 °C/min hasta 210 °C por 0min Rampa 2: 0.8 °C/min hasta 219°C por 0 min Rampa 2: 5 °C/min hasta 235 °C por 8 min
Detector	FID Temperatura: 230 °C H <sub>2</sub> : 25 mL/min Aire: 250 mL/min