

Transesterificación de subproductos de refinación de aceite de palma para la obtención de  
materiales de cambio de fase

Ana María Lozada Campo y Valeria Salgado Carabali

Trabajo de grado para optar por el título de Ingeniero Químico

Modalidad de Investigación

DIRECTOR

Dr. Sc. Viatcheslav V. Kafarov

Doctor en Ciencias Técnicas

CODIRECTOR

Ing. M.Sc. Víctor Alexis Lizcano González

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2022

### Dedicatorias

*A Dios por darme sabiduría, inteligencia y salud. A mi madre Lesli por el apoyo incondicional que me ha brindado durante mi carrera universitaria, por estar pendiente de mí y buscar mi bienestar. A mi padre Elkin por dedicarme siempre palabras de afirmación, por ser mi ejemplo a seguir y mi más grande motivación. A mi hermana Karen por ser mi más fiel compañía. A mi abuela Ana y madrina Ibonne por darme su amor incondicional y consentirme. A mi tía Mariela por apoyarme económica y moralmente. A mis amigos Valeria, Sebastián y Daniel por ser leales y animarme en los momentos difíciles.*

*Este logro es de ustedes.*

*Ana María Lozada Campo*

*Quiero dar gracias a Dios, por cada una de sus infinitas bendiciones, por cada puerta que él abre y que se seguirá abriendo. A mi madre Libia por enseñar el valor y la recompensa que existe en los sacrificios, por simplemente ser ella en toda su esencia, por amarme. A mi padre Jorge por todo su apoyo incondicional, por creer ciegamente en mis capacidades y brindarme un hogar. A mi hermano Brayan por estar siempre para mí, por ayudarme y cuidarme. A mis abuelos, Rosalía y Hermógenes por darme ese gran amor desde pequeña, por su apoyo incondicional. A mis tíos y primos por demostrarme su amor y acogida en sus corazones. A mi amiga Ana y compañera de trabajo de grado, por su arduo e incansable trabajo para lograr que esto fuera posible. A mis amigos Sebastián y Daniel, por cada acto de generosidad hacia a mí.*

*Desde mi corazón, para ustedes. ¡Gracias!*

*Valeria Salgado Carabalí*

### **Agradecimientos**

A nuestra alma mater, la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER, a la ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA y a todos los profesores que nos acompañaron durante nuestro proceso académico.

Al profesor Doctor VIATCHESLAV V. KAFAROV por encomendarnos este valioso trabajo, por su experiencia y por cada aporte brindado.

Al profesor VÍCTOR LIZCANO por la confianza brindada, por el conocimiento compartido, la paciencia y la dedicación que tuvo con nosotras.

Al grupo de investigación CIDES por motivarnos a investigar y aprender de temas tan interesantes.

A THE ROYAL SOCIETY por el apoyo financiero a través del proyecto ICA\R1\191201 Enabling Harvesting of Solar Energy for Remote Applications in the Andes Region (LA- SOLAR ENHANCE).

A la VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y EXTENSIÓN de la Universidad Industrial de Santander por financiar parte de las actividades a través del proyecto 3732 Estudio de la Convección Natural Durante La Fusión de Materiales de Cambio de Fase para el Almacenamiento de Energía Solar Térmica En Sistemas Carcasa-Serpentín.

Al CENTRO INTEGRADO DE LABORATORIOS DE INGENIERIA QUIMICA por la gestión realizada para la entrega oportuna de este trabajo.

**Tabla de contenido**

	<b>Pág.</b>
Introducción .....	12
1. Objetivos.....	14
1.1.    Objetivo General.....	14
1.2.    Objetivos Específicos.....	14
2. Marco conceptual y Estado del arte.....	15
3. Metodología Experimental .....	28
Etapa 1: Selección de tres subproductos de la refinación del aceite de palma a partir del análisis de sus propiedades y la oferta potencial. ....	29
Etapa 2: Pruebas de esterificación y transesterificación variando el tipo de alcohol y el catalizador para la obtención de PCM. ....	29
Etapa 3: Caracterización de las propiedades térmicas de los PCM sintetizados. ....	32
Etapa 4: Cálculo de la capacidad de almacenamiento de energía a partir de las propiedades térmicas determinadas.....	32
4. Resultados.....	34
4.1.    Selección de tres subproductos de la refinación del aceite de palma con las mejores propiedades y mayor oferta nacional. ....	34
4.2.    Reacciones de esterificación y transesterificación variando el alcohol y la naturaleza del catalizador. ....	35
4.3.    Caracterización de las propiedades térmicas de los PCM sintetizados.....	36

4.3.1.	Temperatura de fusión/cristalización.....	36
4.3.2.	Entalpía de fusión/cristalización.....	40
4.3.3.	Capacidad calorífica de sólido y líquido.....	41
4.3.4.	Temperatura de degradación.....	43
4.4.	Estimación de la capacidad de almacenamiento de energía térmica para los PCM sintetizados.....	47
5.	Conclusiones.....	49
6.	Recomendaciones .....	51
	Referencias bibliográficas.....	52
	Apéndices.....	60

**Lista de tablas**

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Ejemplos de PCM orgánicos.....	16
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de los subproductos de la refinación del aceite de palma .	20
Tabla 3. Composición de ácidos grasos (%) del PFAD y del Soapstock de palma.....	21
Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas de la super estearina y la estearina media .....	23
Tabla 5. Composición de ácidos grasos (%) de la super estearina y la estearina media .....	23
Tabla 6. Propiedades fisicoquímicas de la estearina hidrogenada de palma .....	24
Tabla 7. Composición de ácidos grasos (%) de la estearina hidrogenada de palma.....	24
Tabla 8. Propiedades térmicas de PCM productos de esterificación .....	26
Tabla 9. Propiedades de los alcoholes primarios .....	31
Tabla 10. Experimentos realizados .....	31
Tabla 11. Técnicas de caracterización para las propiedades térmicas .....	32
Tabla 12. Criterios de decisión para escoger los subproductos .....	34
Tabla 13. Nomenclatura de los PCM sintetizados .....	35
Tabla 14. Temperaturas de fusión de los PCM sintetizados .....	38
Tabla 15. Propiedades térmicas de ácidos grasos utilizados para suministrar agua caliente.....	39
Tabla 16. Temperaturas de cristalización de los PCM sintetizados.....	39
Tabla 17. Entalpías de cambio de fase de los PCM sintetizados .....	40
Tabla 18. Capacidad calorífica de sólido y líquido de los PCM sintetizados.....	42
Tabla 19. Capacidad calorífica de PCM orgánicos.....	43
Tabla 20. Parámetros obtenidos del TGA para los PCM sintetizados .....	44
Tabla 21. Temperaturas de degradación de PCM sintetizados por esterificación .....	45

Tabla 22. Resumen de la caracterización térmica de los PCM sintetizados .....	46
Tabla 23. Cálculo de la energía absorbida por los PCM sintetizados.....	47
Tabla 24. Cálculo de la energía liberada por los PCM sintetizados .....	47

**Lista de figuras**

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Proceso de refinación del aceite de palma.....	19
Figura 2. Fraccionamiento en seco multietapa del aceite de palma RBD .....	22
Figura 3. Diagrama metodológico del proyecto de investigación .....	28
Figura 4. Esquema del protocolo de reacción.....	30
Figura 5. Esquema conceptual del almacenamiento de energía en un PCM .....	33
Figura 6. Muestras que se excluyeron de la evaluación.....	36
Figura 7. Curvas DSC de los PCM para determinar las temperaturas y entalpías de fusión/cristalización .....	37
Figura 8. Curvas DSC de los PCM para determinar la capacidad calorífica de sólido y líquido .....	42
Figura 9. Curvas TGA de los PCM sintetizados.....	44
Figura 10. Capacidad de almacenamiento de energía térmica para los PCM sintetizados.....	48
Figura 11. Mecanismo de reacción de la esterificación.....	60
Figura 12. Mecanismo de transesterificación con catalizador básico.....	61
Figura 13. Equipo DSC Q100.....	62
Figura 14. Equipo TGA 5500 .....	63
Figura 15. Curvas de los PCM sintetizados por DSC en TRIOS .....	64
Figura 16. Curvas de los PCM sintetizados por TGA en TRIOS .....	67

**Lista de apéndices**

	<b>Pág.</b>
Apéndice A. Mecanismo de reacción de la esterificación .....	60
Apéndice B. Mecanismo de reacción de la transesterificación.....	60
Apéndice C. Especificaciones técnicas para la aplicación del análisis térmico y termogravimétrico .....	61
Apéndice D. Curvas TRIOS para el análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	63
Apéndice E. Curvas TRIOS para el análisis termogravimétrico (TGA) .....	67

## Resumen

**Título:** Transesterificación de subproductos de refinación de aceite de palma para la obtención de materiales de cambio de fase\*

**Autores:** Ana María Lozada Campo, Valeria Salgado Carabalí\*\*

**Palabras clave:** Materiales de cambio de fase (PCM), Esterificación, Transesterificación, Subproductos de refinación del aceite de palma

**Descripción:** Los materiales de cambio de fase (PCM) se presentan como una alternativa promisoría para almacenar y suministrar energía térmica, sin embargo, en su mayoría, tienen un elevado costo comercial o son de origen no renovable. Es por esto, que con la presente investigación se buscó la síntesis de materiales de cambio de fase (PCM), a través de la esterificación y transesterificación de subproductos de la refinación del aceite de palma para aplicaciones solares térmicas como el suministro de agua caliente y calefacción doméstica. Inicialmente, se seleccionaron tres subproductos de la refinación de aceite de palma, considerando el punto de fusión, el contenido de ácidos grasos saturados y la oferta a nivel nacional. Luego, se llevó a cabo las reacciones variando la naturaleza del catalizador (básico NaOH y ácido H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y el alcohol a emplear (cetílico y butanol). Las propiedades y la estabilidad térmica de los PCM sintetizados se determinaron mediante el análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA), y después, se estimó la capacidad de almacenamiento de energía a cada material. Los resultados del análisis DSC mostraron que las temperaturas de fusión de los PCM se encuentran en el rango de 44 °C a 59 °C y las entalpías de fusión entre 56 kJ/kg a 306 kJ/kg. Por otro lado, el análisis TGA reveló que la mayoría de los PCM sintetizados poseen una alta fiabilidad térmica, ya que por debajo o hasta los 130 °C no tuvieron pérdida de masa. Finalmente, se concluyó que las muestras EH-AC-AS y EH-BU-HS son adecuadas para la aplicación de calentamiento de agua sanitaria debido a que presentaron temperaturas de fusión de 53,01 °C y 58,07 °C y entalpías de fusión de 305,24 kJ/kg y 215,19 kJ/kg respectivamente. A su vez, se les atribuye la mayor capacidad de almacenamiento de energía térmica la cual fue superior a 300 kJ.

---

\* Trabajo de Grado

\*\*Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Viatcheslav V. Kafarov, Doctor en Ciencias Técnicas. Codirector: Víctor Lizcano González, Magíster en Ingeniería Química.

### Abstract

**Title:** Transesterification of palm oil refining by-products to obtain phase change materials\*

**Authors:** Ana María Lozada Campo, Valeria Salgado Carabalí\*\*

**Keywords:** Phase change materials (PCM), Esterification, Transesterification, Palm oil refining by-products.

**Description:** Phase change materials (PCM) are presented as a promising alternative to store and supply thermal energy, however, most of them have a high commercial cost or are of non-renewable origin. For this reason, the present research was aimed at the synthesis of PCMs through the esterification and transesterification of palm oil refining by-products for solar thermal applications such as hot water supply and domestic heating. Initially, three palm oil refining by-products were selected, considering their melting point, saturated fatty acid content, and national offer. Then, the reactions were carried out by varying the nature of the catalyst (basic NaOH and acid H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and the alcohol to be used (cetyl and butanol). The properties and thermal stability of the synthesized PCMs were determined by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TGA) analysis, and then, the energy storage capacity of each material was estimated. The results of the DSC analysis showed that the melting temperatures of the PCMs are in the range of 44 °C to 59 °C and the enthalpies of fusion are between 56 kJ/kg to 306 kJ/kg. On the other hand, TGA analysis revealed that most of the synthesized PCMs possess high thermal reliability, since below or up to 130 °C they had no mass loss. Finally, it was concluded that the EH-AC-AS and EH-BU-HS samples are suitable for sanitary water heating applications because they exhibited melting temperatures of 53,01 °C and 58,07 °C and enthalpies of fusion of 305,24 kJ/kg and 215,19 kJ/kg, respectively. At the same time, they are attributed with the highest thermal energy storage capacity, which was higher than 300 kJ.

---

\* Degree Work

\*\*Faculty of Physicochemical Engineering, School of Chemical Engineering, Director: Viatcheslav V. Kafarov, Doctor in Technical Sciences. Codirector: Víctor Lizcano González, Máster in Chemical Engineering.

## Introducción

La energía es el componente que determina el progreso de la sociedad en diferentes aspectos como el desarrollo tecnológico, la seguridad medioambiental y el avance económico en todo el mundo. Los combustibles fósiles representan casi el 80% de la producción total de energía. Sin embargo, la quema de estos combustibles ha provocado una serie de problemas medioambientales, como el cambio climático y el calentamiento global, causado por la emisión de gases de efecto invernadero (Magendran et al., 2019). Para contrarrestar los efectos adversos provocados, en el 2015 se plantearon 17 objetivos de desarrollo sostenible (ODS), entre ellos se destaca el objetivo 7: energía asequible y no contaminante (Naciones Unidas, 2018). Colombia como miembro de la ONU, se proyecta para el 2030 aumentar considerablemente la proporción de energía renovable en el conjunto de fuentes energéticas (Departamento Nacional de Planeación, 2018). La energía solar es una de las fuentes de energía renovable más prometedoras y estudiadas en la actualidad, consiste en captar y convertir mediante tecnologías solares activas la irradiación solar en energía eléctrica en aplicaciones fotovoltaicas o en energía térmica en aplicaciones solares térmicas. Entre las aplicaciones térmicas se encuentran la calefacción de espacios y del agua, la utilización del calor residual y la refrigeración (Aydn & Okutan, 2011).

Los colectores y los tanques de almacenamiento de energía son los dos subsistemas principales en los dispositivos para aplicaciones solares térmicas (Tian & Zhao, 2013). El almacenamiento de energía puede ser como calor sensible o como calor latente, siendo este último el de mayor interés debido a que permite almacenar una mayor cantidad de energía (Nazari et al., 2021). Los sistemas de almacenamiento como calor latente emplean materiales de cambio de fase (PCM por sus siglas en inglés), los cuales son sustancias con un elevado calor latente de fusión,

capaces de almacenar o liberar grandes cantidades de energía durante la fusión y la cristalización de forma cuasi isotérmica (M. Kenisarin et al., 2019). Dentro de los PCM de mayor interés en la actualidad, se encuentran los ácidos grasos, los cuales se caracterizan por un alto calor latente, elevadas temperaturas de fusión y un bajo costo (Nazir et al., 2019). Sin embargo, presentan desventajas como: inflamabilidad, mal olor y sublimación durante el proceso de calentamiento, por lo que, algunos investigadores sustituyen el uso de ácidos grasos por sus ésteres (Yuan et al., 2014). Los ésteres se pueden sintetizar a partir de ácidos carboxílicos y alcoholes con una reacción equilibrada y catalítica llamada esterificación. El catalizador suele ser el ácido sulfúrico. De igual manera, la transesterificación consiste en el intercambio de la fracción alcoxi para dar lugar a la transformación de un éster en otro, se da por lo general en presencia de un catalizador básico como el hidróxido de sodio. Los ésteres se prevén como candidatos prometedores como medios de almacenamiento por calor latente, ya que presentan un escaso sobre enfriamiento, una elevada estabilidad termoquímica y no son corrosivos (Stamatiou et al., 2017).

En años recientes el grupo de investigación para el Desarrollo Sostenible en Industria y Energía (CIDES) ha desarrollado proyectos enfocados en la implementación de PCM en sistemas acumuladores solares térmicos a baja temperatura. Actualmente se cuenta ya con una estación experimental para la conversión de radiación solar en energía térmica con aplicación de un material autóctono de cambio de fase; actividad que fue financiada por The Royal Society. En esta línea y con el fin de ampliar las alternativas de PCM a utilizar, el presente proyecto consiste en sintetizar materiales de cambio de fase a través de la esterificación y transesterificación de subproductos de la refinación del aceite de palma para aplicaciones en sistemas solares térmicos.

## 1. Objetivos

### 1.1. Objetivo General

Sintetizar materiales de cambio de fase a partir de la esterificación y transesterificación de subproductos de la refinación de aceite de palma para aplicaciones en sistemas solares térmicos.

### 1.2. Objetivos Específicos

- Seleccionar subproductos de la refinación de aceite de palma adecuados para la obtención de PCM, con base en el proceso aplicado y la oferta potencial.
- Evaluar la influencia del alcohol primario y catalizador empleados en la esterificación y transesterificación de tres subproductos de refinación de aceite de palma.
- Caracterizar mediante calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico, las propiedades térmicas de los PCM sintetizados.
- Estimar la capacidad de almacenamiento de energía térmica de los materiales sintetizados para su aplicación como PCM.

## 2. Marco conceptual y Estado del arte

Los colectores solares a baja temperatura son dispositivos que absorben la radiación solar en forma de calor y la transfieren a un fluido de trabajo, el cual puede ser aire, agua o aceite. El calor transportado por el fluido puede utilizarse para proporcionar agua caliente, calefacción doméstica o para cargar un tanque de almacenamiento de energía, del cual se puede extraer el calor para utilizarlo cuando se demande (Tiwari & Sahota, 2017). El almacenamiento físico de energía térmica se clasifica en calor sensible y calor latente. En la actualidad, el almacenamiento por calor latente es la técnica más importante debido a que acumula entre 5 a 10 veces más calor (Liu et al., 2022). Además, esta forma de almacenamiento posee grandes ventajas como: la reducción de las pérdidas energéticas derivadas por la variación de temperatura y la posibilidad de seleccionar la temperatura de trabajo según las necesidades. Los materiales utilizados para el almacenamiento de energía térmica por calor latente se denominan materiales de cambio de fase (PCM) (Oliver et al., 2012b).

Los PCM pueden almacenar o liberar una gran cantidad de calor al volver a formar sus estructuras de fase durante los procesos de fusión/cristalización. Durante el almacenamiento de energía térmica como calor sensible la temperatura permanece en constante variación, en cambio, cuando los PCM alcanzan la temperatura de fusión del material, esta se mantiene casi constante a medida que sigue almacenando calor. Cuando la temperatura en torno al PCM disminuye, libera calor latente a su temperatura de cristalización (Aydin & Aydin, 2012). Según el estado de cambio de fase, los PCM se dividen en tres grupos: sólido-sólido, sólido-gas y sólido-líquido. Entre ellos, los PCM sólido-líquido son los más adecuados para almacenar energía térmica (M. M. Kenisarin,

2010); se dividen en dos categorías principales PCM orgánicos, que incluyen las ceras de parafina, los ácidos grasos, ésteres y polioles; PCM inorgánicos, conformados por sales y los materiales metálicos con bajas temperaturas de fusión. Los PCM eutécticos pueden pertenecer a ambas categorías, ya que consisten en mezclas de diferentes sustancias (orgánicas y/o inorgánicas) cuyo punto de fusión global es inferior al de las sustancias individuales (Casini, 2016).

En la Tabla 1 se presentan ejemplos de PCM orgánicos, que han sido reportados por diferentes fuentes bibliográficas, con el objetivo de ser implementados para el almacenamiento de energía térmica.

**Tabla 1**

*Ejemplos de PCM orgánicos*

<b>Tipo de PCM</b>	<b>Ejemplo</b>	<b>T. Fusión (°C)</b>	<b>Entalpía de fusión (kJ/kg)</b>	<b>Referencia</b>
Polioles	Polietilenglicol	37,1	154,91	(Singh et al., 2019)
Ácidos grasos	Ácido esteárico	70	203	(Rozanna et al., 2005a)
Mezcla eutéctica - ácidos grasos	64,2% ácido palmítico – 35,8% ácido esteárico	52,3	181,7	(Yuan et al., 2014)
Éster graso	12-hidroxiestearato de metilo	42-43	120-126	(Lutton & Markley, 1967)
Parafina	n-octacosano	61	202	(Onder & Sarier, 2015)

La selección de un material de cambio de fase implica el análisis de sus propiedades termodinámicas, cinéticas, químicas y aspectos como el costo efectivo y la disponibilidad a gran escala. Los parámetros idóneos que deben tener son una temperatura de fusión adecuada para cada aplicación en particular, una alta capacidad de almacenamiento de calor sensible (capacidad calorífica) y un elevado calor latente (entalpía de cambio de fase), tener pequeños cambios de

volumen en el cambio de fase, poseer una alta tasa de nucleación para evitar el sobreenfriamiento, tener estabilidad química, no presentar toxicidad ni corrosividad y finalmente, estar disponible en grandes cantidades para que sean viables técnica y económicamente (Oliver et al., 2012a).

Teniendo en cuenta la Tabla 1, desde el punto de vista de la temperatura y la entalpía de fusión, puede observarse que, para el almacenamiento de calor latente, las parafinas presentan características destacables, lo que conllevó a que sean los PCM de mayor aplicación en la actualidad. Sin embargo, son no renovables ya que se derivan del petróleo, por lo que actualmente se buscan alternativas más sostenibles, como por ejemplo los ácidos carboxílicos y sus derivados. Los ácidos tienen propiedades superiores a las de muchos PCM, como una temperatura y entalpía de fusión alta, una elevada capacidad calorífica, poco o ningún sobreenfriamiento durante la transición de fase, baja volatilidad, son no tóxicos, son estables química y térmicamente, y son de bajo coste (Yuan et al., 2014). A pesar de estas atractivas características, presentan inconvenientes como: la baja durabilidad térmica en función del número de ciclos térmicos, corrosividad, mal olor y sublimación durante el proceso de calentamiento, por consiguiente, los estudios se han centrado en incorporar a los ésteres derivados de ácidos grasos como PCM (Sari, 2012).

Muchas investigaciones recientes se enfocan en PCM orgánicos basados en recursos naturales fácilmente disponibles, como los ésteres carboxílicos que se encuentran de forma natural en grasas y aceites procedentes de materias primas renovables (Ravotti et al., 2018a), como lo es el aceite de palma. El sector palmero en Colombia se ha desarrollado rápidamente durante los últimos años, alcanzando el primer trimestre del 2022 una producción de 529.130 toneladas de aceite de palma crudo (Fedepalma, 2022), convirtiéndolo en el mayor productor en América Latina

(Diálogo Chino, 2022). Teniendo en cuenta lo anterior, se puede presumir que el país tiene un alto potencial para desarrollar PCM a partir de los subproductos que se generan en el proceso de refinación de esta materia prima vegetal.

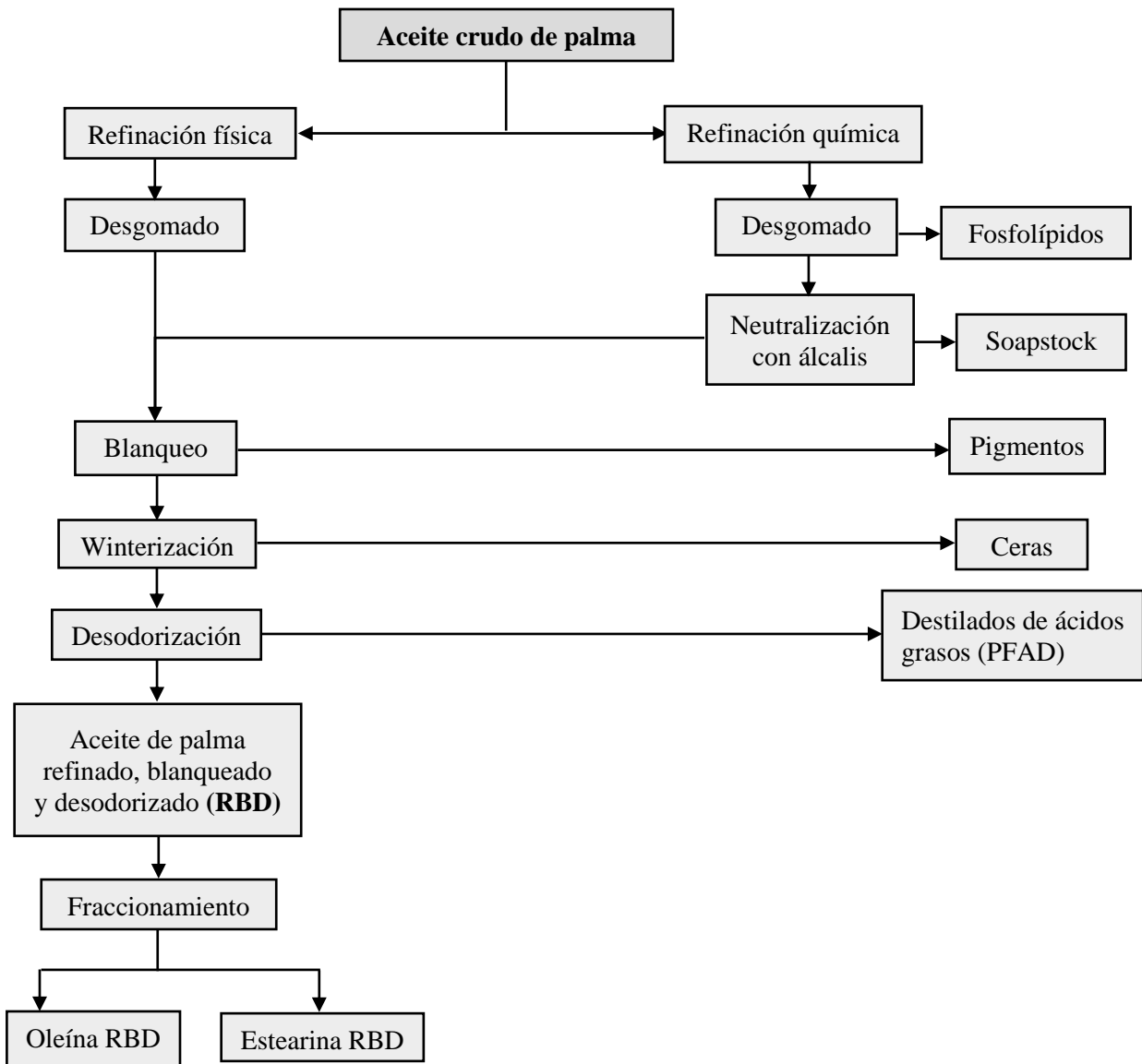
La refinación de grasas y aceites crudos se realiza con el fin de eliminar una serie de características sensoriales no deseables como el color, olor y sabor. De igual manera, durante el proceso se retiran sustancias como agua, impurezas sólidas, ácidos grasos libres, fosfolípidos, ceras, peróxidos entre otros. El aceite de palma crudo puede refinarse mediante un proceso de refinado físico o químico para producir aceite de palma refinado, blanqueado y desodorizado (RBD) (Dongo Valdivia, 2014). La Figura 1 ilustra ambas rutas, incluyendo los principales pasos que se dan y los componentes que se eliminan.

El refinado químico inicia con la etapa de desgomado, allí se eliminan los fosfolípidos y las gomas mucilaginosas, la neutralización es un paso en el que se retira el soapstock rico en ácidos grasos libres mediante la reacción del aceite con una solución de sosa cáustica. El blanqueo se lleva a cabo al vacío utilizando tierra de blanqueo activada para eliminar los pigmentos, los peróxidos, los residuos de ácidos grasos y las sales, la winterización tiene como objetivo extraer las ceras. Finalmente, en la desodorización se obtiene el destilado de ácidos grasos (PFAD) y componentes volátiles. La refinación física se basa en los mismos pasos descritos anteriormente, exceptuando la fase de neutralización con álcali, por tanto, los ácidos grasos libres en este proceso solo se eliminan parcialmente en la etapa de desodorización (Haslenda & Jamaludin, 2011). Con el objetivo de obtener materiales de cambio de fase mediante esterificación y transesterificación,

a continuación, se destacan las etapas en donde salen los subproductos con mayor cantidad de ácidos grasos, estas son la neutralización (soapstock) y la desodorización (PFAD).

**Figura 1**

*Proceso de refinación del aceite de palma*



El destilado de ácidos grasos de palma (PFAD) es un semisólido de color amarillento a temperatura ambiente, contiene aproximadamente un 93% de ácidos grasos libres (AGL) (Chongkhong et al., 2009). Por otro lado, el soapstock de palma es una emulsión acuosa alcalina conformado por 50% agua y entre 55-70% de ácidos grasos libres (Piloto-Rodríguez et al., 2014). Estos subproductos se producen en una proporción de 4% y 6% respectivamente del aceite palma crudo refinado (Aguieiras et al., 2017). Las propiedades y composiciones de estos subproductos varían, ya que dependen de factores como la calidad del aceite vegetal y las condiciones de operación del proceso de refinación. Es por esto, que en la Tabla 2, se presentan las características fisicoquímicas reportadas en diversas investigaciones.

**Tabla 2**

*Propiedades fisicoquímicas de los subproductos de la refinación del aceite de palma*

Subproducto	Punto de fusión	Índice de yodo	Índice de saponificación	Índice de acidez	Densidad	Estudio
<b>PFAD</b>	46,7	54,8	209,5	172,6	0,863	(Lokman et al., 2015)
	46 – 48,3	46,3-57,6	200,3 – 215,4	-	0,86 – 0,88	(Tay et al., 2009)
<b>Soapstock</b>	-	-	50,34	-	0,99	(Alhassani et al., 2015)
	-	-	56,32	6,64	0,89	(Santos et al., 2017)

*Nota.* Punto de fusión (°C), Índice de yodo (g I<sub>2</sub>/100 g), Índice de saponificación (mg KOH/g), Índice de acidez (mg KOH/g), Densidad (g/ml)

En la Tabla 3 se encuentra el perfil de ácidos grasos que contienen los subproductos de la refinación del aceite de palma, resaltando la cantidad de ácidos grasos saturados presentes.

**Tabla 3***Composición de ácidos grasos (%) del PFAD y del Soapstock de palma*

Ácido	N de carbonos	PFAD <sup>a</sup>	Soapstock <sup>b</sup>
Cáprico	(C10:0)	0,1	0,07
Láurico	(C12:0)	0,3	0,09
Mirístico	(C14:0)	0,9	3,78
Palmítico	(C16:0)	46,1	9,56
Palmitoleico	(C16:1)	0,3	24,54
Estearico	(C18:0)	5,5	10,49
Oleico	(C18:1)	36,6	45,02
Linoleico	(C18:2)	9,2	4,33
Linolénico	(C18:3)	0,3	0,04
Araquídico	(C20:0)	0,3	0,55
Erúcido	(C22:1)	-	0,1
AGS (%)		53,2	24,5

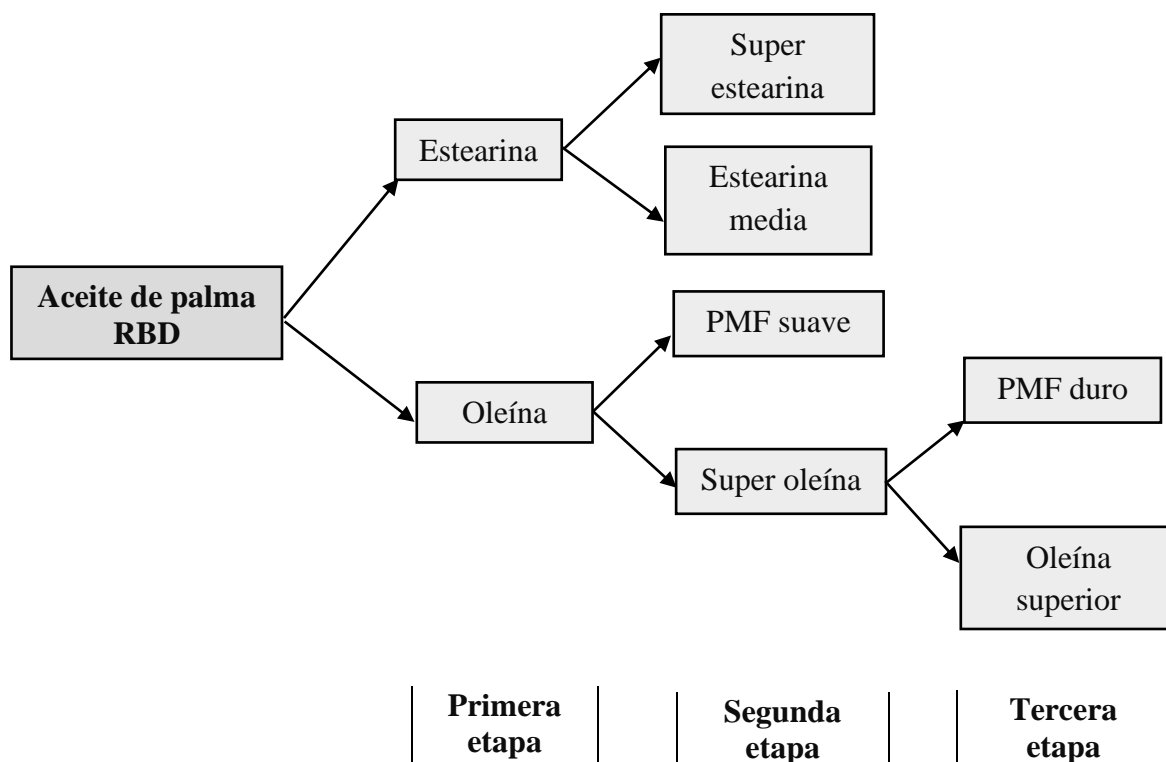
*Nota.* AGS: Ácidos grasos saturados, adaptado de <sup>a</sup>(Corrêa et al., 2011). <sup>b</sup>(Muanruksa et al., 2021)

El fraccionamiento es un proceso físico y/o termo-mecánico selectivo el cual separa una mezcla en dos o más fracciones con propiedades físicas y químicas distintas. Los aceites se fraccionan con el objetivo de modificar sus propiedades fisicoquímicas, como la reducción del grado de insaturación. La separación puede basarse en las diferencias de solidificación, solubilidad o volatilidad de los distintos componentes (Pande et al., 2012). A escala industrial, existen tres tecnologías principales: el fraccionamiento con detergente, con disolvente y en seco. El fraccionamiento en seco es la técnica más empleada para separar el aceite de palma en sus componentes, debido a que su proceso es sencillo, respetuoso con el medio ambiente y rentable. Durante el fraccionamiento en seco se obtiene entre un 65-70% de oleína de palma y un 30-35% de estearina de palma. (Mba et al., 2015).

Además del proceso de fraccionamiento de simple etapa, existe la tendencia al doble fraccionamiento y el fraccionamiento en tres etapas para obtener fracciones con características específicas. La Figura 2 ilustra las etapas que conlleva el fraccionamiento en seco múltiple del aceite de palma RBD.

**Figura 2**

*Fraccionamiento en seco multietapa del aceite de palma RBD*



*Nota.* PMF: Fracción media de palma

La primera etapa de fraccionamiento de la ruta sólida correspondiente a la estearina permite obtener un 24% de super estearina y un 76% de estearina media (Calvo, 2010); aunque estas dos fracciones son duras, poseen propiedades fisicoquímicas diferentes, debido a que presentan

diferentes niveles de instauración. Es por esto, que en la Tabla 4 se evidencian las características fisicoquímicas de estas fracciones reportadas en tres estudios.

**Tabla 4**

*Propiedades fisicoquímicas de la super estearina y la estearina media*

	<b>Punto de fusión</b>	<b>Índice de yodo</b>	<b>Estudio</b>
Super estearina	>54	<30	(Unipalma S.A, 1989)
Estearina media	51,5 – 56,5	30 - 40	
Super estearina	58,4	14,17	(Calvo, 2010)
Estearina media	49	30,87	
Super estearina	60	13,10	(Norliza et al., 2012)
Estearina media	50,8	38,76	

*Nota.* Punto de fusión (°C), Índice de yodo (g I<sub>2</sub>/100 g)

La Tabla 5 contiene el perfil de ácidos grasos que contiene la super estearina y la estearina media, además se indica la cantidad de ácidos grasos saturados y libres presentes.

**Tabla 5**

*Composición de ácidos grasos (%) de la super estearina y la estearina media*

<b>Ácido</b>	<b>N de carbonos</b>	<b>Super estearina</b>	<b>Estearina media</b>
Mirístico	(C14:0)	1,1	1,3
Palmítico	(C16:0)	77,4	60,8
Palmitoleico	(C16:1)	0,1	0,1
Esteárico	(C18:0)	4,7	5,4
Oleico	(C18:1)	13,4	26,1
Linoleico	(C18:2)	2,9	5,4
Linolénico	(C18:3)	-	0,1
Araquídico	(C20:0)	0,3	0,4
AGS (%)		83	68
AGL (%)		0,03	0,034

*Nota.* AGS: Ácidos grasos saturados, AGL: Ácidos grasos libres, adaptado de (Barnes & Associates, 1995)

Además del fraccionamiento, existe una técnica de modificación de los comportamientos físicos y las propiedades estructurales de un ácido graso, y esta es la hidrogenación. La hidrogenación se basa en la reducción del grado de insaturación de las cadenas de acilo, es decir, convierte los enlaces dobles en enlaces sencillos por medio de la adición de hidrógeno a la molécula grasa. Este método se aplica principalmente para aumentar el punto de fusión y convertir grasas líquidas en sólidas (Hamm et al., 2013). En vista que se pretende obtener ésteres con alto punto de fusión para su uso como PCM, la estearina hidrogenada de palma se presenta como una alternativa. Las propiedades físicoquímicas de este candidato se observan en la Tabla 6, del mismo modo, la composición de ácidos grasos en % másico se encuentra en la Tabla 7.

**Tabla 6**

*Propiedades físicoquímicas de la estearina hidrogenada de palma*

<b>Punto de fusión</b>	<b>Índice de yodo</b>	<b>Índice de saponificación</b>	<b>Índice de acidez</b>	<b>Ácidos grasos libres (%)</b>
59,5	0,61	187,6	0,5	0,31

*Nota.* Punto de fusión (°C), Índice de yodo (g I<sub>2</sub>/100 g), Índice de saponificación (mg KOH/g), Índice de acidez (mg KOH/g), adaptado de (Torres & Sánchez, 2008)

**Tabla 7**

*Composición de ácidos grasos (%) de la estearina hidrogenada de palma*

<b>Ácido</b>	<b>N de carbonos</b>	<b>Composición de ácidos grasos (%)</b>
Láurico (C12:0)	(C12:0)	0,384
Mirístico (C14:0)	(C14:0)	1,211
Palmítico (C16:0)	(C16:0)	52,530
Esteárico (C18:0)	(C18:0)	45,875
AGS (%)		100

*Nota.* AGS: Ácidos grasos saturados, adaptado de (Torres & Sánchez, 2008)

Para la síntesis de esteres a partir de los subproductos anteriormente expuestos, a continuación, se presentan dos reacciones químicas las cuales son: la esterificación y la transesterificación.

Los ésteres de ácidos grasos se sintetizan por esterificación a partir de la reacción entre un ácido graso y un alcohol en presencia de un catalizador ácido. Convencionalmente, se utilizan catalizadores ácidos como el ácido sulfúrico concentrado y el ácido clorhídrico (Mutlu & Yilmaz, 2016). La reacción que se da en este proceso se indica en la (Ec. 1).



El mecanismo de reacción de la esterificación se describe en el Apéndice A. Los ésteres, en presencia de una base como un anión alcoholato, forman un intermedio aniónico que puede disociarse de nuevo al éster original o formar el nuevo éster. Por lo tanto, la transesterificación puede producirse por este mecanismo con catálisis básica, pero la esterificación no. La mayoría de los ácidos carboxílicos son aptos para la reacción, sin embargo, el alcohol utilizado debe ser generalmente un alcohol primario o secundario, ya que los alcoholes terciarios son susceptibles a la eliminación, generando compuestos insaturados (Demirbas, 2008).

Los esteres de ácidos grasos son una clase de PCM de tipo orgánico bastante nueva y los datos térmicos disponibles en la literatura son limitados, sin embargo, la Tabla 8 consigna dos estudios en donde se evaluó la influencia del alcohol en las propiedades térmicas de los PCM producidos por esterificación.

**Tabla 8***Propiedades térmicas de PCM productos de esterificación*

Ácido	Alcohol	Catalizador	Éster	Tf	Δf	Tc	Δc	Estudio
Ácido esteárico	Butanol	Ácido sulfúrico	Estearato de butilo	24,42	124,4	24,45	-125,6	(Sarı et al., 2009)
	Isopropanol		Estearato de isopropilo	21,35	117,9	21,87	-112,4	
	Glicerol		Triestearato de glicerol	62,83	152,8	60,06	-147,5	
Ácido palmítico			Palmitato de cetilo	51,21	217,4	50,36	-217,5	(Aydin & Aydin, 2012)
Ácido mirístico	Alcohol cetílico	Ácido sulfúrico	Miristato de cetilo	49,44	225,2	47,68	-225,3	
Ácido esteárico			Estearato de cetilo	54,63	214,2	54,07	-214,4	

*Nota.* Tf: Temperatura de Fusión (°C), Tm: Temperatura de cristalización (°C), Δf: Entalpía de fusión (kJ/kg), Δc: Entalpía de cristalización (kJ/kg).

La transesterificación consiste en la sustitución del grupo alquilo de un éster por otro grupo alquilo, a través de la reacción del éster con un alcohol. La reacción se lleva a cabo bajo la acción de un catalizador homogéneo, es decir, ácido o básico (Aliseda; Rodrigo et al., 2003). Tal como se muestra en la (Ec. 2).



En el caso de los catalizadores homogéneos ácidos, la reacción es catalizada por un ácido de Bronsted, como el ácido sulfúrico. Estos catalizadores proporcionan un elevado rendimiento en ésteres alquílicos, pero la reacción es muy lenta requiriendo condiciones de temperatura superior a 100 °C y más de 3 horas para alcanzar la conversión completa. Es por esto, que se suelen utilizar los catalizadores básicos, dado que la reacción se desarrolla de forma más rápida, requiere de condiciones más moderadas y se obtienen altos rendimientos. Los catalizadores más empleados

son el hidróxido de sodio o de potasio (Schuchardt et al., 1998). El mecanismo de reacción por transesterificación básica se explica en el Apéndice B.

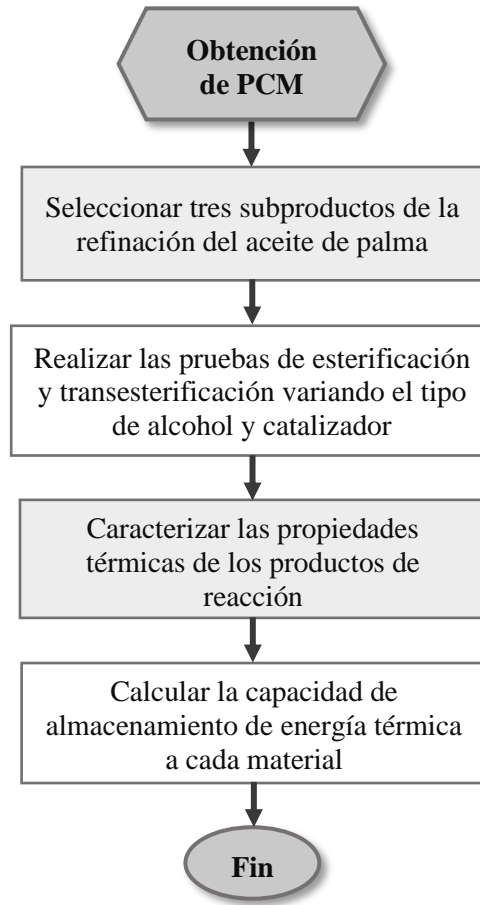
Las variables que influyen en la transesterificación son la relación molar entre los reactivos, los ácidos grasos libres y el contenido de agua. En este proceso, el aceite vegetal debe tener un valor de acidez inferior a 1, y todos los materiales deben ser sustancialmente anhidros. Si el valor de acidez es superior a 1, se gastaría más NaOH o KOH para poder neutralizar los ácidos grasos libres. La presencia de agua da lugar a la hidrólisis del éster producido, por consiguiente, se formaría jabón y espuma, además, el catalizador se consumiría y en consecuencia se reduciría la eficiencia de la reacción (Fangrui et al., 1998).

Considerando lo anterior, mediante el presente trabajo se busca la obtención de ésteres a partir de la esterificación y transesterificación de tres subproductos de la refinación de aceite de palma, evaluando el efecto del catalizador y el tipo de alcohol primario sobre las propiedades térmicas de los materiales sintetizados.

### 3. Metodología Experimental

**Figura 3**

*Diagrama metodológico del proyecto de investigación*



#### 3.1. Descripción de la metodología

La metodología de este estudio fue distribuida en 4 etapas como se observa en la Figura 3. Inicialmente, se analizaron las propiedades fisicoquímicas y térmicas de los subproductos de la refinación del aceite de palma encontradas en la literatura, al igual que la oferta potencial de los mismos, esto se realizó con el propósito de escoger los tres subproductos con mejores características y mayor oferta en el país. Luego, se llevaron a cabo las reacciones de esterificación y transesterificación, variando el tipo de alcohol y catalizador. Después, los productos de reacción

se sometieron a una caracterización térmica mediante los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). El análisis DSC fue útil para determinar las temperaturas y entalpías de fusión/cristalización y la capacidad calorífica de sólido y líquido. Por otro lado, el análisis TGA proporcionó la temperatura de degradación para cada material. Finalmente, se estimó la capacidad de almacenamiento de energía térmica a cada PCM sintetizado empleando las propiedades térmicas halladas.

### **Etapa 1: Selección de tres subproductos de la refinación del aceite de palma a partir del análisis de sus propiedades y la oferta potencial.**

De acuerdo con las tecnologías de refinación del aceite de palma expuestas en el marco conceptual, se escogieron tres subproductos a partir de las propiedades fisicoquímicas y térmicas reportadas por diferentes autores. Las variables evaluadas fueron el punto de fusión, el contenido de ácidos grasos saturados y la disponibilidad de las materias primas en el país.

## **3.2. Desarrollo experimental**

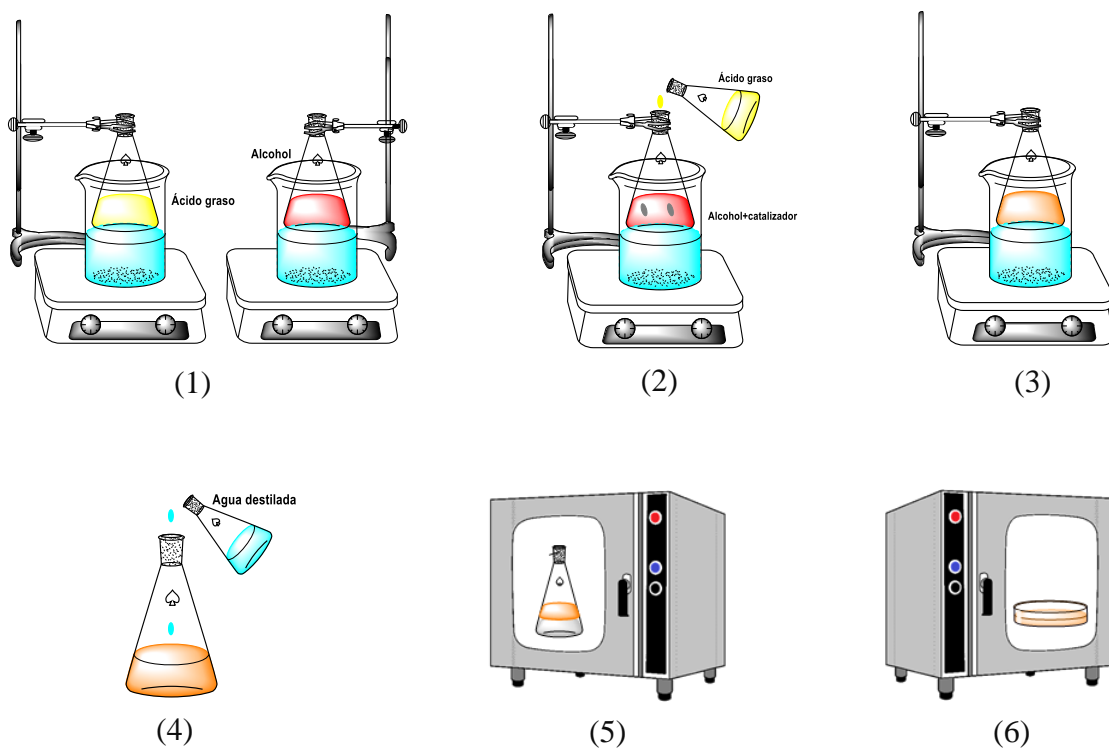
### **Etapa 2: Pruebas de esterificación y transesterificación variando el tipo de alcohol y el catalizador para la obtención de PCM.**

El objetivo de estas pruebas consistió en definir los parámetros idóneos para poder obtener ésteres con mejores características para su uso como PCM. El procedimiento realizado se expone a continuación de forma general y se observa con detalle en la Figura 4.

Se depositó el ácido graso y el alcohol cada uno en un matraz Erlenmeyer de 125 ml en relación molar 1:1. Luego, cada recipiente se ubicó dentro de un vaso de precipitado de 250 ml y se calentó a baño maría a 97 °C, garantizando la homogeneidad mediante agitación magnética (1). Tras la fusión completa de los reactivos, se adicionó al alcohol el catalizador con una relación molar 5:1 (alcohol: catalizador) (2), una vez incorporados, se agregó el ácido graso a la mezcla y el tiempo de reacción se fijó en 2 horas (3). La solución obtenida se lavó con agua destilada (4), y después, se dejó decantar dentro de un horno empleando una rampa de enfriamiento lenta (5). Finalmente, ocurrida la separación de fases, se extrajo la fase sólida y se sometió a secado en el horno a una temperatura de 105 °C (6). Las condiciones de reacción utilizadas se ajustaron a las propuestas por (Ravotti et al., 2018b) en su investigación acerca de la síntesis de ésteres derivados de ácidos grasos carboxílicos.

#### Figura 4

##### *Esquema del protocolo de reacción*



La síntesis se realizó para los tres subproductos de la refinación del aceite de palma elegidos, cada uno reaccionó con dos alcoholes primarios de alto y bajo peso molecular, los cuales fueron el alcohol cetílico y el butanol; las características se presentan en la Tabla 9. Como catalizadores se empleó el ácido sulfúrico al 98% y el hidróxido de sodio.

**Tabla 9**

*Propiedades de los alcoholes primarios*

<b>Alcohol</b>	<b>Estado</b>	<b>PM (g/mol)</b>	<b>Tf (°C)</b>	<b>Te (°C)</b>
Butanol <sup>a</sup>	Líquido	74,12	-90	117
Alcohol Cetílico <sup>b</sup>	Sólido	242,4	51	319

*Nota.* PM: Peso molecular, Tf: Temperatura de fusión, Te: Temperatura de ebullición, adaptado de <sup>a</sup>(Roth, 2022b), <sup>b</sup>(Roth, 2022a)

En la Tabla 10 se presentan las 12 reacciones que se llevaron a cabo haciendo las variaciones entre los reactivos y los catalizadores.

**Tabla 10**

*Experimentos realizados*

<b>Ácido graso</b>	<b>Alcohol</b>	<b>Catalizador</b>
Subproducto 1	Alcohol cetílico	Ácido sulfúrico Hidróxido de sodio
	Butanol	Ácido sulfúrico Hidróxido de sodio
Subproducto 2	Alcohol cetílico	Ácido sulfúrico Hidróxido de sodio
	Butanol	Ácido sulfúrico Hidróxido de sodio
Subproducto 3	Alcohol cetílico	Ácido sulfúrico Hidróxido de sodio
	Butanol	Ácido sulfúrico Hidróxido de sodio

### **Etapa 3: Caracterización de las propiedades térmicas de los PCM sintetizados.**

Los productos de reacción obtenidos se depositaron en tubos de vidrio y se llevaron al horno a 100 °C, una vez fundidos, se retiraron y se dejaron a temperatura ambiente con el objetivo de que se cristalizaran. Este procedimiento se llevó a cabo 50 veces. Al finalizar los ciclos térmicos, las muestras se ubicaron en tubos eppendorf. A cada material se le determinaron los parámetros expuestos en la Tabla 11. Las condiciones que requieren ser especificadas para cada técnica de caracterización se describen en el Apéndice C.

**Tabla 11**

*Técnicas de caracterización para las propiedades térmicas*

<b>Parámetro</b>	<b>Técnica</b>	<b>Norma</b>
Temperatura de fusión/cristalización	DSC	ASTM E794-06
Entalpía de fusión/cristalización	DSC	ASTM E793-06
Capacidad calorífica de sólido y líquido	DSC	ASTM E1269-11
Temperatura de degradación	TGA	ASTM E2550-21

*Nota.* DSC: Calorimetría diferencial de barrido, TGA: Análisis termogravimétrico

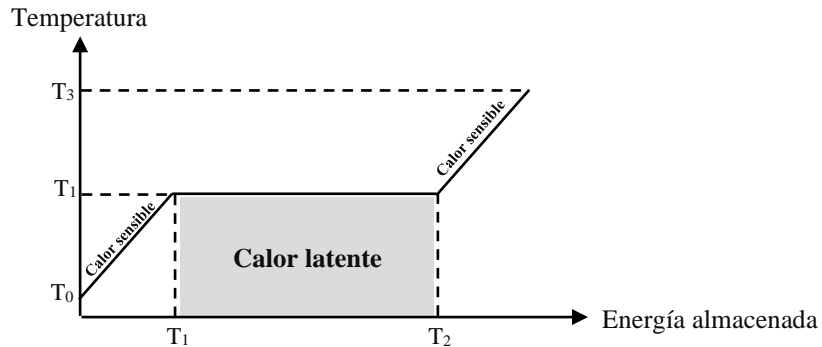
### **Etapa 4: Cálculo de la capacidad de almacenamiento de energía a partir de las propiedades térmicas determinadas.**

El intercambio de energía de los PCM se realiza mediante la fusión (carga) y cristalización (descarga) de forma reversible. Los PCM pueden almacenar tanto calor sensible como latente, como se muestra en la Figura 5. Sin embargo, la mayor parte de la energía se atribuye al cambio de fase. En este estudio, se calculó la cantidad de energía térmica que absorbe cada material,

fijando un rango de trabajo desde los 20 °C hasta los 85 °C. De igual manera, se estimó la cantidad de energía liberada en un rango desde 85 °C hasta 30 °C.

### Figura 5

*Esquema conceptual del almacenamiento de energía en un PCM*



La capacidad de almacenamiento de energía de un PCM es, por lo tanto, la suma del calor sensible en el rango de temperaturas más bajas y altas y el calor latente como se muestra en la (Ec. 3).

$$E = \int_{T_0}^{T_1} m \cdot C_{p_s} \cdot dT + m \cdot \Delta H + \int_{T_2}^{T_3} m \cdot C_{p_l} \cdot dT \quad (\text{Ec. 3})$$

Para el cálculo de la energía absorbida ( $E_A$ ), se utilizan parámetros como la masa de cada muestra, la cual se asumió como 1 kg, la capacidad calorífica en estado sólido ( $C_{p_s}$ ), la entalpía de fusión ( $\Delta H_f$ ), y la capacidad calorífica en estado líquido ( $C_{p_l}$ ). En el caso de las temperaturas, ( $T_0$ ) corresponde a la temperatura en la que inicia el calentamiento, ( $T_1$ ) es la temperatura en la comienza la fusión, ( $T_2$ ) es la temperatura a la cual el material está totalmente líquido y ( $T_3$ ) es la temperatura máxima de calentamiento. Respecto a la energía liberada ( $E_L$ ), se emplean las mismas variables, a excepción del calor latente, el cual emplea es la entalpía de cristalización ( $\Delta H_c$ ) y las temperaturas es lo opuesto, es decir, relacionan es el enfriamiento del material.

#### 4. Resultados

##### 4.1. Selección de tres subproductos de la refinación del aceite de palma con las mejores propiedades y mayor oferta nacional.

**Tabla 12**

*Criterios de decisión para escoger los subproductos*

Propiedades	Subproductos				
	PFAD	Soapstock	Estearina media	Super estearina	Estearina hidrogenada
<b>Punto de fusión (°C)</b>	46 – 48,3	-	51,5 – 56,5	>54	59,5
<b>AGS (%)</b>	53,2	24,5	68	83	100
<b>Oferta (ton)</b>	21.165	31.747	126.674	40.002	166.676

*Nota:* AGS: Ácidos grasos saturados

En la Tabla 12 se presenta un resumen de las propiedades de los cinco subproductos identificados en el proceso de refinación del aceite de palma. Uno de los parámetros más importantes en un PCM es su alto punto de fusión. Analizando los valores reportados, los tres tipos de estearina son una opción conveniente debido a que tienen temperaturas de fusión superiores a 50 °C. Por otro lado, estas sustancias contienen un porcentaje de AGS mayor al 60%, conformados principalmente por ácido mirístico, palmítico y esteárico, los cuales son utilizados como PCM debido a que son potenciales acumuladores de energía térmica. Es por esto, que se puede suponer, que al seleccionar estos subproductos hay probabilidad de que le confiera mejores características a los ésteres sintetizados.

La disponibilidad de los subproductos es importante, ya que permite intuir que tan fácil es conseguirlos. En Colombia, se produjo en el primer trimestre del 2022, 529.130 ton de aceite crudo de palma del cual se obtiene un 4% de PFAD y un 6% de soapstock, al realizar el cálculo se obtienen 21.165 y 31.747 ton respectivamente. El aceite de palma RBD es el 90% del aceite

refinado, es decir, 476.217 ton. De esta cantidad el 35% corresponde a la estearina de palma cuyo valor es 166.676 ton. Esta proporción puede ser utilizada tanto para ser hidrogenada como para someterla a un 2do fraccionamiento, en donde se obtiene un 76% de estearina media, es decir, 126.674 ton y un 24% de super estearina correspondiente a 40.002 ton. Considerando lo anterior, se tomó la decisión de trabajar con la estearina media, la super estearina y la estearina hidrogenada debido a que poseen las mejores características para la síntesis de PCM, además, hay una mayor disposición de las mismas en el país.

#### 4.2. Reacciones de esterificación y transesterificación variando el alcohol y la naturaleza del catalizador.

Las muestras se codificaron de tal forma que el primer término representa el tipo de estearina, el segundo el alcohol y el tercero corresponde al catalizador como se observa en la Tabla 13.

**Tabla 13**

*Nomenclatura de los PCM sintetizados*

<b>PCM</b>	<b>Abreviatura</b>
Estearina media + Alcohol cetílico + Ácido sulfúrico	EM-AC-AS
Estearina media + Alcohol cetílico + Hidróxido de sodio	EM-AC-HS
Estearina media + Butanol + Ácido sulfúrico	EM-BU-AS
Estearina media+ Butanol + Hidróxido de sodio	EM-BU-HS
Super estearina + Alcohol cetílico + Ácido sulfúrico	SE-AC-AS
Super estearina + Alcohol cetílico + Hidróxido de sodio	SE-AC-HS
Super estearina + Butanol + Ácido sulfúrico	SE-BU-AS
Super estearina + Butanol + Hidróxido de sodio	SE-BU-HS
Estearina hidrogenada + Alcohol cetílico + Ácido sulfúrico	EH-AC-AS
Estearina hidrogenada + Alcohol cetílico + Hidróxido de sodio	EH-AC-HS
Estearina hidrogenada + Butanol + Ácido sulfúrico	EH-BU-AS
Estearina hidrogenada + Butanol + Hidróxido de sodio	EH-BU-HS

Las 12 reacciones se efectuaron siguiendo el protocolo establecido, sin embargo, tres de estas no fueron aptas para continuar con el estudio de sus propiedades térmicas: EM-BU-AS, SE-BU-AS y EH-BU-AS debido a que se encontraban en estado líquido a temperatura ambiente, indicando que su punto de fusión era inferior a 25 °C. El estado de las muestras se evidencia en la Figura 6.

### Figura 6

*Muestras que se excluyeron de la evaluación*



*Nota.* (a) EM-BU-AS, (b) SE-BU-AS, (c) EH-BU-AS

### 4.3. Caracterización de las propiedades térmicas de los PCM sintetizados.

Los parámetros que definen el desempeño de los ésteres como PCM son determinados y los analizados a continuación:

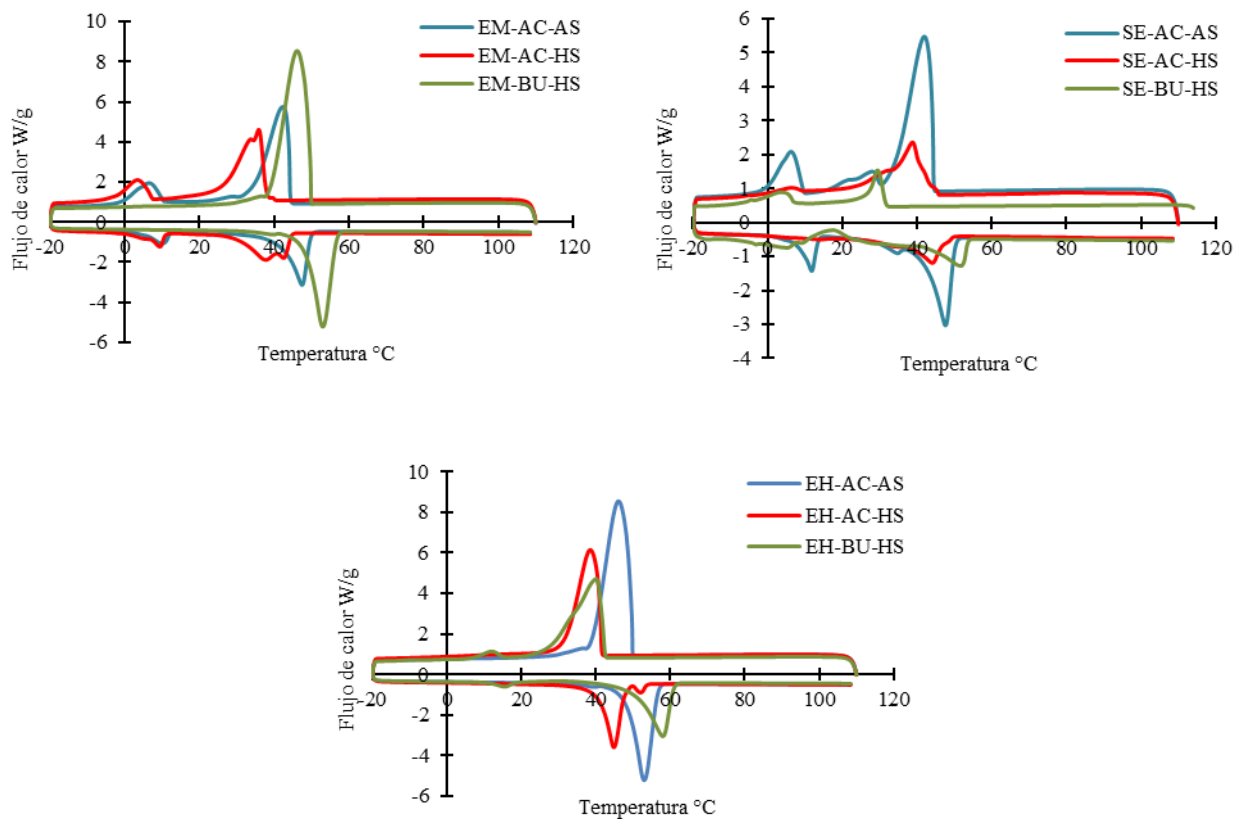
#### 4.3.1. Temperatura de fusión/cristalización.

La Figura 7 muestra tanto las curvas de fusión como las de cristalización en función del flujo de calor. Como se observa, el primer pico agudo de las muestras EM-BU-HS, SE-AC-HS,

EH-AC-AS y EH-AC-HS representa un cambio de fase único de transición sólido-líquido. Por otro lado, las muestras EM-AC-AS, EM-AC-HS, SE-AC-AS, SE-BU-HS y EH-BU-HS tienen dos cambios de fase, el primero es sólido-sólido y corresponde a la reorganización de la estructura cristalina, y el segundo es sólido-líquido durante el proceso de calentamiento y enfriamiento reportado por el análisis DSC. Este comportamiento se evidencia gráficamente por los picos dobles. La hipótesis que se plantea para este caso es que las muestras contenían varias sustancias, esto era de esperarse ya que no se llevó a cabo un proceso de purificación a los productos de reacción previo a los análisis.

### Figura 7

*Curvas DSC de los PCM para determinar las temperaturas y entalpías de fusión/cristalización*



**Tabla 14***Temperaturas de fusión de los PCM sintetizados*

PCM	Transición pico 1			Transición pico 2		
	T <sub>inicio</sub> (°C)	T <sub>máx</sub> (°C)	T <sub>final</sub> (°C)	T <sub>inicio</sub> (°C)	T <sub>máx</sub> (°C)	T <sub>final</sub> (°C)
EM-AC-AS	1,75	10,23	12,71	28,86	47,49	50,96
EM-AC-HS	-0,31	9,44	11,47	23,10	37,86	45,21
EM-BU-HS	-	-	-	44,02	53,01	58,21
SE-AC-AS	8,24	11,78	14,36	26,69	47,64	51,52
SE-AC-HS	-	-	-	27,06	44,18	49,88
SE-BU-HS	-6,30	5,29	10,74	40,76	51,84	54,68
EH-AC-AS	-	-	-	43,16	53,01	57,68
EH-AC-HS	-	-	-	32,18	44,90	53,85
EH-BU-HS	11,31	15,73	18,88	41,64	58,07	62,35

*Nota.* Las muestras EM-AC-AS, EM-AC-HS, SE-AC-AS, SE-BU-HS y EH-BU-HS presentaron 2 señales de fusión, por lo que se registraron los rangos para cada pico.

La Tabla 14 resume los datos numéricos correspondientes a las temperaturas de transición de calentamiento expresadas en forma de rango para los PCM sintetizados. Sin embargo, para el análisis de las temperaturas de fusión, se tomará el pico de mayor señal, es decir, el pico 2, ya que es el más representativo al abarcar una mayor área. La amplitud de los picos de fusión varía entre 13,92 °C y 22,82 °C.

Los edificios residenciales, comerciales e industriales suelen necesitar agua caliente a unos 70 °C y las operaciones de baño, lavandería y limpieza en el sector doméstico suelen requerirla a unos 50 °C. (Mahfuz et al., 2014) estudió algunos ácidos grasos como posibles candidatos para el calentamiento de agua doméstica y recomendó que el ácido mirístico, el ácido palmítico y el ácido esteárico son PCM prometedores para el calentamiento solar de agua.

**Tabla 15***Propiedades térmicas de ácidos grasos utilizados para suministrar agua caliente*

PCM	Temperatura de fusión (°C)	Entalpía de fusión (kJ/kg)
Ácido mirístico	50,4	189,4
Ácido palmítico	57,8	201,2
Ácido esteárico	65,2	209,9

Las temperaturas reportadas en la Tabla 15 son comparables con las obtenidas para: EM-BU-HS, SE-BU-HS, EH-AC-AS y EH-BU-HS debido a que presentan temperaturas de fusión de 53,01 °C, 51,84 °C, 53,01 °C y 58,07 °C respectivamente, haciéndolos materiales apropiados para esta aplicación. Por otro lado, según la Tabla 1 la cera de parafina posee un punto de fusión de 61 °C si se contrasta este dato con los valores expuestos, el único material que podría competir sería el EH-BU-HS debido a que posee el punto de fusión más elevado.

**Tabla 16***Temperaturas de cristalización de los PCM sintetizados*

PCM	Transición pico 1			Transición pico 2		
	T <sub>inicio</sub> (°C)	T <sub>máx</sub> (°C)	T <sub>final</sub> (°C)	T <sub>inicio</sub> (°C)	T <sub>máx</sub> (°C)	T <sub>final</sub> (°C)
EM-AC-AS	1,75	6,63	-0,19	44,30	42,33	21,88
EM-AC-HS	7,46	3,49	-4,40	40,40	35,91	22,52
EM-BU-HS	-	-	-	49,93	46,24	37,78
SE-AC-AS	9,55	6,27	-2,25	44,47	41,99	21,06
SE-AC-HS	9,42	5,94	-0,61	46,14	38,85	23,21
SE-BU-HS	7,04	3,51	-7,06	31,62	29,47	20,63
EH-AC-AS	-	-	-	49,93	46,17	37,04
EH-AC-HS	-	-	-	41,64	38,57	28,19
EH-BU-HS	14,84	12,11	8,05	42,53	40,17	21,84

*Nota.* Las muestras EM-AC-AS, EM-AC-HS, SE-AC-AS, SE-BU-AS, SE-BU-HS y EH-BU-HS presentaron 2 señales de cristalización, por lo que se registraron los rangos de temperatura para cada pico.

La Tabla 16 presenta las temperaturas de transición de enfriamiento de los PCM en forma de rango, sin embargo, se tomarán los valores de la temperatura máxima del pico 2 para realizar el análisis. El criterio de selección se basa en que los materiales posean temperaturas de cristalización superiores a 40 °C. Cumpliendo este requerimiento las muestras: EM-AC-AS, EM-BU-HS, SE-AC-AS, EH-AC-AS y EH-BU-HS.

#### 4.3.2. Entalpía de fusión/cristalización

Entre las propiedades térmicas más importantes al momento de tomar en consideración escoger un PCM son la entalpía y la temperatura, debido a que estas se deben ajustar a las condiciones estipuladas por cada aplicación en particular.

**Tabla 17**

*Entalpías de cambio de fase de los PCM sintetizados*

PCM	Entalpía pico 1	Entalpía picos 2	Entalpía total fusión	Entalpía pico 1	Entalpía picos 2	Entalpía total cristalización
	$\Delta H_{f1}$ (kJ/kg)	$\Delta H_{f2}$ (kJ/kg)	$\Delta H_{f1} + \Delta H_{f2}$ (kJ/kg)	$\Delta H_{c1}$ (kJ/kg)	$\Delta H_{c2}$ (kJ/kg)	$\Delta H_{c1} + \Delta H_{c2}$ (kJ/kg)
EM-AC-AS	37,93	185,07	223	33,94	201,44	235,38
EM-AC-HS	35,84	166,19	202,03	35,22	143,77	178,99
EM-BU-HS	-	296,43	296,43	-	303,44	303,44
SE-AC-AS	50,40	212,61	263,01	40,56	197,18	237,74
SE-AC-HS	-	76,40	76,40	4,08	77,73	81,81
SE-BU-HS	33,14	56,63	89,77	29,19	46,72	75,91
EH-AC-AS	-	305,24	305,24	-	307,20	307,20
EH-AC-HS	-	194,47	194,47	-	195,61	195,61
EH-BU-HS	10,96	215,19	226,15	7,42	203,44	210,86

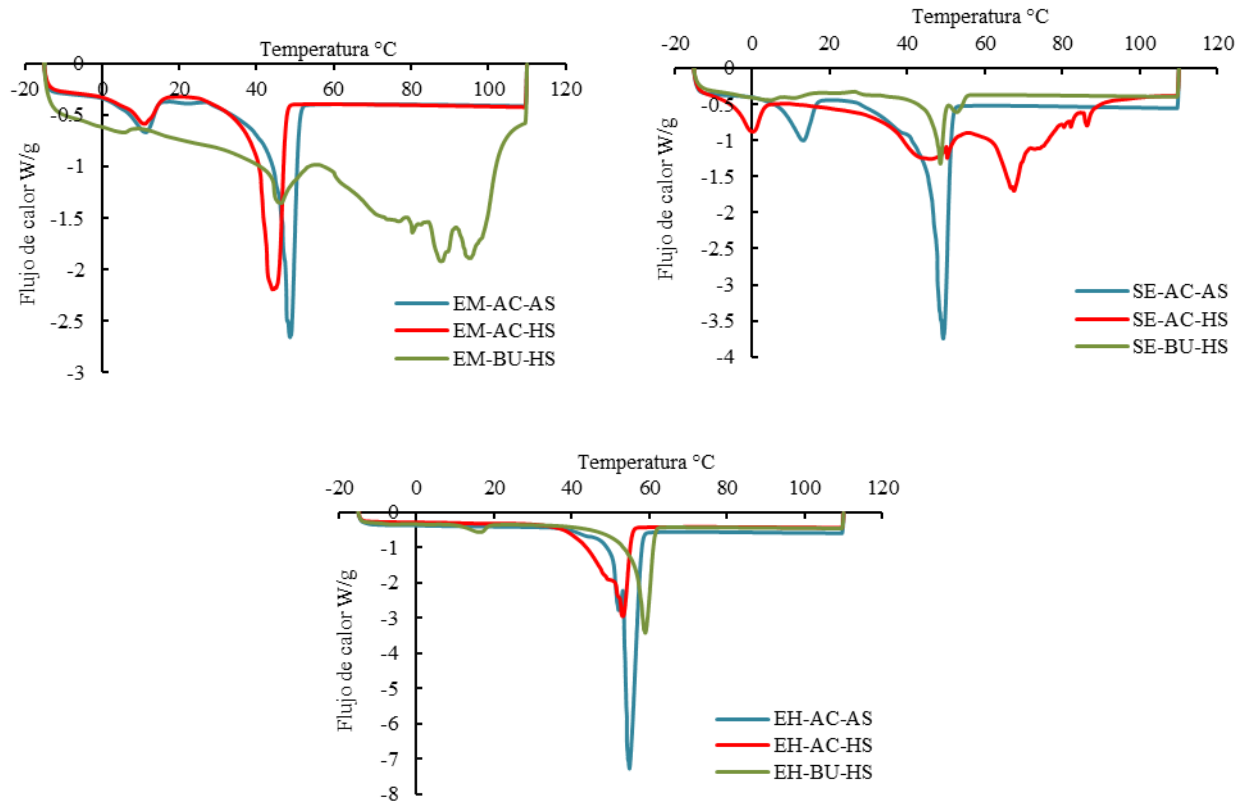
En la Tabla 17 se presentan las entalpías fusión y cristalización para cada pico característico donde la entalpía total para cada caso representa la suma de las entalpías en cada tramo. Considerando los datos expuestos en la Tabla 15, las entalpías de fusión para los ácidos grasos como sistemas de almacenamiento de calor para el calentamiento de agua oscilan entre 189,4 kJ/kg y 209,9 kJ/kg, estos valores pueden ser contrastados con los reportados para EM-AC-AS, SE-AC-AS, EH-AC-HS y EH-BU-HS. Sin embargo, esta investigación pretende seleccionar aquellos materiales con las entalpías más elevadas, con el objetivo de que acumulen y liberen mayor cantidad de energía, y esta pueda ser aprovechada. Los PCM obtenidos cuyas entalpías de fusión y cristalización son superiores a 200 kJ/kg son: EM-BU-HS, EH-AC-AS y EH-BU-HS. Las muestras SE-AC-HS y SE-BU-HS presentaron entalpías de fusión y cristalización muy bajas, por ende, no son aptas para la aplicación térmica que se plantea en este estudio.

#### **4.3.3. Capacidad calorífica de sólido y líquido**

La cantidad de calor que absorbe un PCM durante el aumento de la temperatura es limitado en comparación con la absorción de calor durante el cambio de fase. Sin embargo, la capacidad calorífica de las fases sólida y líquida presenta un efecto secundario en el cálculo de la capacidad total de almacenamiento de energía térmica, por ende, debe ser determinada. En este caso, sólo se pudieron obtener resultados útiles para siete de las nueve muestras, debido a que como se observa en la Figura 8, los materiales EM-BU-HS y SE-AC-HS no mostraron un rango de temperatura en donde estén totalmente en estado sólido o líquido, visualmente sería en trayectos rectos, por esta razón el cálculo de su capacidad calorífica no se pudo llevar a cabo.

**Figura 8**

*Curvas DSC de los PCM para determinar la capacidad calorífica de sólido y líquido*

**Tabla 18**

*Capacidad calorífica de sólido y líquido de los PCM sintetizados*

PCM	Cp (kJ/kg °C)	
	Sólido	Líquido
EM-AC-AS	2,44	2,83
EM-AC-HS	2,34	2,66
EM-BU-HS	-	-
SE-AC-AS	2,25	2,50
SE-AC-HS	-	-
SE-BU-HS	2,75	2,80
EH-AC-AS	2,65	2,61
EH-AC-HS	2,43	2,92
EH-BU-HS	2,85	3,09

La capacidad calorífica de los materiales depende directamente de la temperatura, sin embargo, en este trabajo, por los rangos cortos y para simplificar los cálculos se tomó un valor puntual como si fuera constante. En el caso de la capacidad calorífica en estado sólido esta fue calculada a 26,85 °C y para el estado líquido a 86,85 °C, como se evidencia en la Tabla 18.

**Tabla 19**

*Capacidad calorífica de PCM orgánicos*

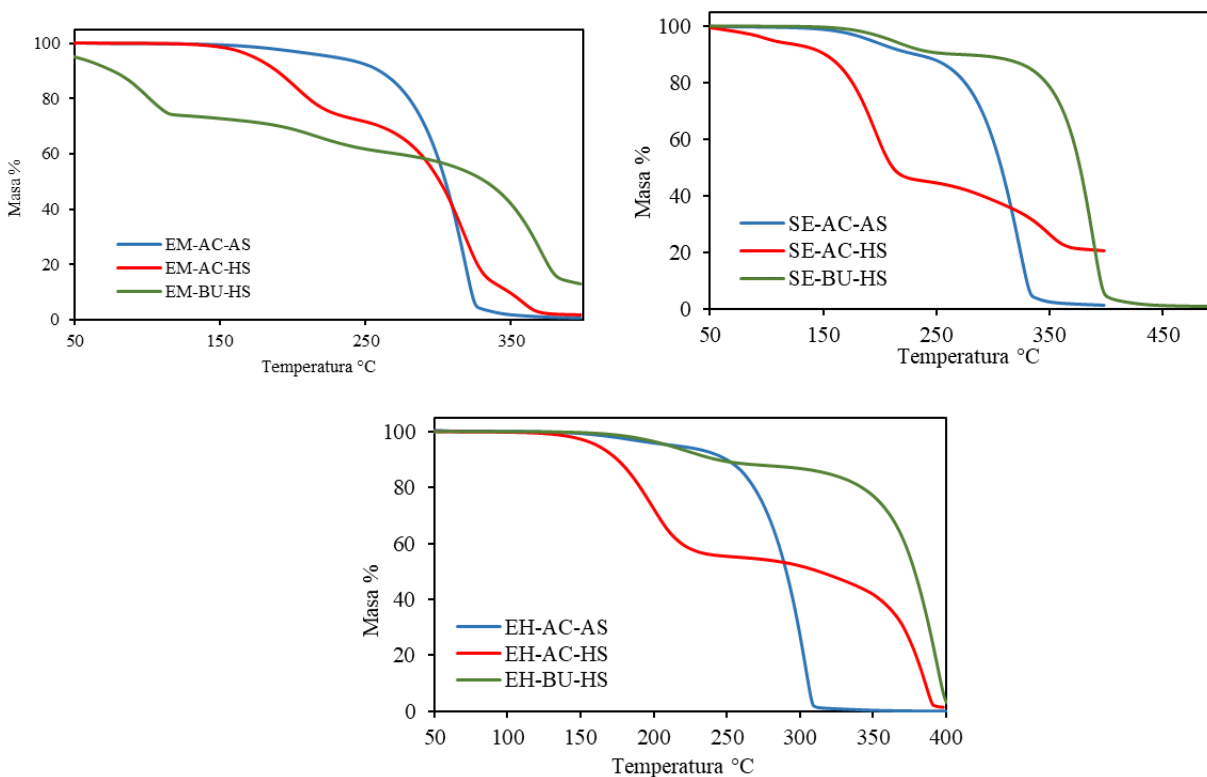
PCM	Tipo	Cp (kJ/kg °C)	
		Sólido	Líquido
Ácido palmítico <sup>a</sup>	Ácido graso	2,20	2,48
Palmitato de cetilo <sup>b</sup>	Éster carboxílico	2,51	2,93
Cera de parafina <sup>c</sup>	Parafina	2,16	2,4

Nota. Adaptado de <sup>a</sup>(Rozanna et al., 2005b) , <sup>b</sup>(Sharma et al., 2015), <sup>c</sup>(Zhou et al., 2012)

La Tabla 19 presenta las capacidades caloríficas para algunos PCM de tipo orgánico encontradas en la literatura. Como se observa, sus valores siguen una misma tendencia a los datos calculados para los materiales sintetizados, lo cual da validez a los resultados conseguidos.

#### 4.3.4. Temperatura de degradación

El nivel de resistencia térmica de los materiales define su durabilidad frente al aumento de temperatura sin que se produzca una descomposición química. En tal sentido, los datos termogravimétricos presentan el límite de temperatura más alto de un proceso de conservación exotérmica que el PCM puede soportar. Las curvas TGA de los PCM sintetizados en esta investigación se muestran en la Figura 9.

**Figura 9***Curvas TGA de los PCM sintetizados***Tabla 20***Parámetros obtenidos del TGA para los PCM sintetizados*

PCM	Tdegradación (Inicio, °C)	Tdegradación (Fin, °C)	Pérdida de masa* (%)
EM-AC-AS	168,13	326,14	0,33
EM-AC-HS	146,13	368,69	0,44
EM-BU-HS	54,70	379,43	26,38
SE-AC-AS	144,47	333,47	0,53
SE-AC-HS	57,52	363,24	6,78
SE-BU-HS	160,63	398,31	0,04
EH-AC-AS	155,16	309,05	0,06
EH-AC-HS	131,83	383,31	0,78
EH-BU-HS	166,04	400,14	0,008

Nota. \*La pérdida de masa reportada corresponde a los 130 °C

En vista de que los diferentes sistemas para el suministro de agua caliente a partir de energía solar térmica operan a temperaturas entre 50 °C y 70 °C, se toma como criterio de decisión de acuerdo con este intervalo, que los materiales obtenidos deben tener una resistencia térmica por encima de 130 °C. Esto se define con el objetivo de garantizar un rango de temperatura de operación más amplio, incluso después de prolongados ciclos térmicos de calentamiento y enfriamiento. De los PCM sintetizados que se muestran en la Tabla 20, las muestras EM-BU-HS y SE-AC-HS no cumplen con lo planteado al presentar temperaturas de inicio de degradación de 54,70 °C y 57,52 °C respectivamente, las cuales están por debajo del límite establecido. Además, muestran una pérdida de masa a los 130 °C de 26,38 % y 6,78 %, denotando descomposición temprana.

**Tabla 21**

*Temperaturas de degradación de PCM sintetizados por esterificación*

PCM	Tdegradación (Inicio, °C)	Tdegradación (Fin, °C)
Miristato de decilo	130	318
Palmitato de decilo	145	310
Estearato de decilo	205	350

*Nota.* Adaptado de (Ravotti et al., 2018b)

La Tabla 21 presenta las temperaturas de degradación de ésteres producidos mediante esterificación. Si se relaciona el comportamiento en la degradación de estos PCM con respecto a las muestras sintetizadas por esta misma técnica, las cuales son EM-AC-AS, SE-AC-AS y EH-AC-AS con valores de inicio de descomposición de 168,13 °C, 144,47 °C y 155,16 °C respectivamente, se puede inferir que son semejantes. Esta investigación prevé como candidatos oportunos para aplicaciones de almacenamiento de energía térmica, aquellos PCM que por debajo

o hasta los 130 °C no presentan pérdida de masa superior al 1%. Esto se cumple para las muestras EM-AC-AS, EM-AC-HS, SE-AC-AS, SE-BU-HS, EH-AC-AS, EH-AC-HS y EH-BU-HS.

**Tabla 22**

*Resumen de la caracterización térmica de los PCM sintetizados*

PCM	Tf (>50 °C)	Tc (>40 °C)	$\Delta H$ (>200 kJ/kg)	Td inicial (>130 °C)
EM-AC-AS	No	Si	No	Si
EM-AC-HS	No	No	No	Si
EM-BU-HS	Si	Si	Si	No
SE-AC-AS	No	Si	No	Si
SE-AC-HS	No	No	No	No
SE-BU-HS	Si	No	No	Si
EH-AC-AS	Si	Si	Si	Si
EH-AC-HS	No	No	No	Si
EH-BU-HS	Si	Si	Si	Si

*Nota.* Tf: Temperatura de fusión, Tc: Temperatura de cristalización,  $\Delta H$ : Entalpía fusión/cristalización, Td: Temperatura de degradación.

La Tabla 22 muestra los PCM que fueron producidos en esta investigación y cumplieron con cada parámetro planteado previamente. Los materiales que se destacaron por poseer las mejores propiedades térmicas para el suministro de agua caliente fueron: EH-AC-AS y EH-BU-HS. La primera muestra se produjo mediante esterificación y la segunda por transesterificación, es decir, por ambas técnicas se obtienen resultados favorables. Es importante resaltar que, los demás PCM presentaron características útiles e interesantes, pero para otro tipo de aplicaciones solares térmicas.

#### 4.4. Estimación de la capacidad de almacenamiento de energía térmica para los PCM sintetizados.

El cálculo de la energía que almacena y libera cada material se determinó solamente para las muestras que presentan una temperatura de degradación superior a 130 °C. Durante este proceso se da tanto el calor sensible como el calor latente, por lo que la Tabla 23 consigna los parámetros necesarios para realizar la estimación de la energía absorbida desde 20 °C hasta 85 °C.

**Tabla 23**

*Cálculo de la energía absorbida por los PCM sintetizados*

PCM	T <sub>0</sub> (°C)	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>3</sub> (°C)	C <sub>ps</sub> (kJ/kg°C)	C <sub>pl</sub> (kJ/kg°C)	ΔH <sub>f</sub> (kJ/kg)	E <sub>A</sub> (kJ)
EM-AC-AS	20	28,86	50,96	85	2,44	2,83	185,07	303,02
EM-AC-HS	20	23,1	45,21	85	2,34	2,66	166,17	279,27
SE-AC-AS	20	26,96	51,52	85	2,25	2,5	212,61	311,97
SE-BU-HS	20	40,76	54,68	85	2,75	2,8	56,63	198,62
EH-AC-AS	20	43,16	57,68	85	2,65	2,61	305,24	437,92
EH-AC-HS	20	32,18	53,85	85	2,43	2,92	194,47	315,03
EH-BU-HS	20	41,64	62,35	85	2,85	3,09	215,19	346,85

**Tabla 24**

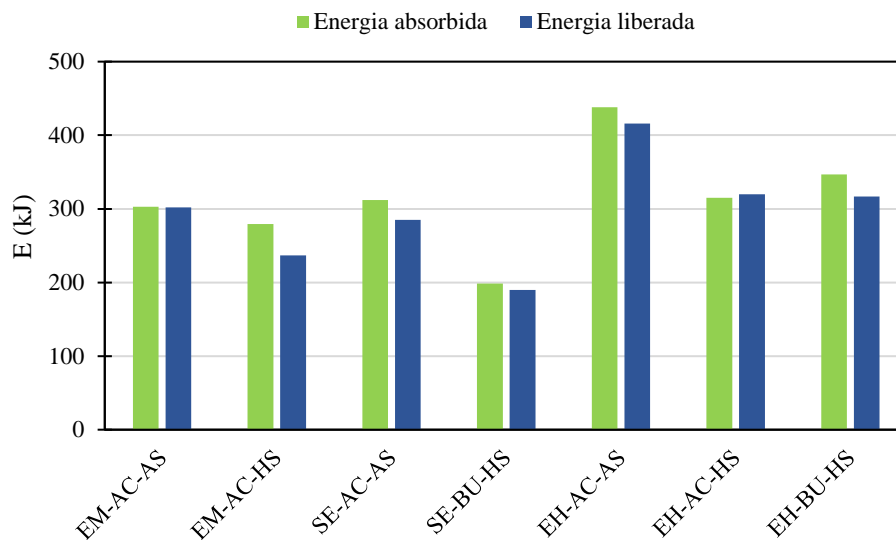
*Cálculo de la energía liberada por los PCM sintetizados*

PCM	T <sub>0</sub> (°C)	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>3</sub> (°C)	C <sub>ps</sub> (kJ/kg°C)	C <sub>pl</sub> (kJ/kg°C)	ΔH <sub>c</sub> (kJ/kg)	E <sub>L</sub> (kJ)
EM-AC-AS	30	30	44,3	85	2,44	2,83	186,88	302,06
EM-AC-HS	30	30	40,4	85	2,34	2,66	118	236,64
SE-AC-AS	30	30	44,47	85	2,25	2,5	183,73	285,06
SE-BU-HS	30	30	31,62	85	2,75	2,8	40,21	189,68
EH-AC-AS	30	37,04	49,93	85	2,65	2,61	305,56	415,75
EH-AC-HS	30	30	41,64	85	2,43	2,92	193,04	319,65
EH-BU-HS	30	30	42,53	85	2,85	3,09	185,7	316,93

La Tabla 24 presenta la energía liberada para cada PCM, en donde se lleva a cabo un ciclo de enfriamiento desde los 85 °C hasta 30 °C, por lo que la entalpía de cristalización utilizada para la estimación se determinó hasta esta temperatura.

**Figura 10**

*Capacidad de almacenamiento de energía térmica para los PCM sintetizados*



Analizando la información suministrada por la Figura 10 es evidente que EH-AC-AS presenta una mayor absorción de energía con un valor de 437,92 kJ, de igual manera, proporciona 415,75 kJ durante el proceso de cristalización. De igual manera, las muestras EH-AC-HS y EH-BU-HS poseen valores de absorción de energía elevados de 316 kJ y 347 kJ respectivamente. Con respecto a las demás muestras, estas siguen un comportamiento similar, a excepción de SE-BU-HS, el cual presentó los valores más bajos de energía y esto se debe principalmente a su mínimo calor latente en los procesos de fusión y cristalización.

## 5. Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos, se concluye que la estearina hidrogenada, súper estearina, así como la estearina media son materias primas promisorias para la obtención de PCM. Sus propiedades fisicoquímicas y térmicas y su naturaleza química las hacen adecuadas para la síntesis de estos materiales. Adicionalmente, al ser Colombia el primer productor de aceite de palma en Latinoamérica, estos subproductos se encuentran ampliamente disponibles en el mercado.

Los ésteres que se obtuvieron presentaron propiedades térmicas semejantes e incluso superiores en algunos casos, a las de otros PCM como la parafina de origen petroquímico. Debido a esto, se puede concluir que la esterificación y transesterificación de materias primas vegetales es una alternativa promisorio para la obtención de PCM de origen renovable.

Se descarta el uso de butanol en presencia de ácido sulfúrico para la obtención de PCM a partir de cualquier tipo de estearina de palma ya que los productos obtenidos son líquidos a temperatura ambiente. Por el contrario, las reacciones que emplearon catalizador básico y butanol como alcohol primario, sí permitieron obtener materiales sólidos a temperatura ambiente.

La estearina hidrogenada permitió obtener, de entre todos los ésteres sintetizados, aquellos con las mayores entalpías de fusión y cristalización, con rangos entre 194,47 kJ/kg a 305,24 kJ/kg y de 195,61 kJ/kg a 307,2 kJ/kg respectivamente. Este comportamiento se le atribuye a la presencia en su mayoría de ácidos grasos saturados.

De las nueve muestras sintetizadas, dos se destacan como PCM para el calentamiento de agua doméstica y calefacción. La muestra EH-AC-AS presentó una temperatura de fusión de 53,01

°C y una entalpía de fusión de 305,24 kJ/kg, por otro lado, la muestra EH-BU-HS presentó una temperatura de fusión de 58,07 °C y una entalpía de fusión de 215,19 kJ/kg

Los materiales EH-AC-AS y EH-BU-HS son materiales potenciales para la aplicación en sistemas de almacenamiento de energía solar térmica, debido a que presentan una capacidad de almacenamiento de energía térmica superior a los 300 kJ.

Las muestras EM-AC-AS, EM-BU-HS, SE-AC-AS y EH-AC-HS mostraron una temperatura de fusión inferior a 50 °C, sin embargo, al tener entalpías sobre los 180 kJ/kg son posibles candidatos para ser empleados en sistemas de calefacción y refrigeración pasiva de edificios el cual presenta un requerimiento de temperatura de 19 °C a 29 °C.

## 6. Recomendaciones

Se recomienda caracterizar las propiedades fisicoquímicas como el perfil de ácidos grasos, el índice de acidez y el índice de peróxidos a la estearina media, la super estearina y la estearina hidrogenada previo a las pruebas de esterificación y transesterificación.

Se recomienda realizar un estudio exhaustivo acerca de los mecanismos de reacción por catálisis básica y ácida y, además, definir los parámetros adecuados para el sistema de separación de los productos de reacción; con el objetivo de evaluar la naturaleza del catalizador y así concluir cual es el más conveniente para la obtención de PCM con mejores propiedades térmicas.

Se recomienda efectuar un estudio detallado sobre la estabilidad térmica de los materiales sintetizados, es decir, someterlos entre 500 a 1000 ciclos térmicos; con el propósito de determinar la vida útil de los PCM para la aplicación en sistemas de almacenamiento de energía solar térmica.

**Referencias bibliográficas**

- Aguieiras, E. C. G., de Barros, D. S. N., Sousa, H., Fernandez-Lafuente, R., & Freire, D. M. G. (2017). Influence of the raw material on the final properties of biodiesel produced using lipase from *Rhizomucor miehei* grown on babassu cake as biocatalyst of esterification reactions. *Renewable Energy*, *113*, 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.05.090>
- Alhassani, N. A., Badday, A. S., & Abdalwaheed, E. A. (2015). *Biodiesel production from soapstock of palm oil refining*.
- Aliseda; Rodrigo, Vicente; Gemma, & Rupérez; Begoña. (2003). *ACEITE VEGETAL CON METANOL*.
- Aydin, A. A., & Aydin, A. (2012). High-chain fatty acid esters of 1-hexadecanol for low temperature thermal energy storage with phase change materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *96*(1), 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.09.013>
- Aydn, A. A., & Okutan, H. (2011). High-chain fatty acid esters of myristyl alcohol with even carbon number: Novel organic phase change materials for thermal energy storage - 1. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *95*(10), 2752–2762. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.04.015>
- Barnes & Associates. (1995). Dry multiple fractionation: trends in products and applications. *Lipid Technology*.
- Calvo, Z. (2010). *Fraccionamiento de estearina de palma a nivel de planta piloto en la empresa industrias del espino S.A.*

- Casini, M. (2016). Phase-change materials. In *Smart Buildings* (pp. 179–218). Elsevier.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100635-1.00005-8>
- Chongkhong, S., Tongurai, C., & Chetpattananondh, P. (2009). Continuous esterification for biodiesel production from palm fatty acid distillate using economical process. *Renewable Energy*, *34*(4), 1059–1063. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.07.008>
- Corrêa, I. N. D. S., Lorena De Souza, S., Catran, M., Bernardes, O. L., Portilho, M. F., & Langone, M. A. P. (2011). Enzymatic biodiesel synthesis using a byproduct obtained from palm oil refining. *Enzyme Research*, *2011*(1). <https://doi.org/10.4061/2011/814507>
- Demirbas, A. (2008). Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Conversion and Management*, *49*(1), 125–130.  
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.05.002>
- Departamento Nacional de Planeación. (2018). *Las 16 grandes apuestas de Colombia para cumplir los Objetivos de Desarrollo Sostenible*.
- Diálogo Chino. (2022, February 1). *Colombia se enfrenta a retos para mantener la sostenibilidad de su aceite de palma*.
- Dongo Valdivia, J. H. (2014). *Proceso de extracción, purificación y refinación del aceite crudo de palma aceitera y obtención de productos derivados*.
- Fangrui, M., Clements, D., & Milford, H. (1998). The effects of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow. *American Society of Agricultural Engineers*.
- Fedepalma. (2022). Balance económico del sector palmero colombiano en el primer trimestre de 2022. *Boletín Económico de Fedepalma*.
- Hamm, Wolf., Hamilton, R. J. (Richard J., & Calliauw, Gijs. (2013). *Edible oil processing* (Second).

- Haslenda, H., & Jamaludin, M. Z. (2011). Industry to Industry By-products Exchange Network towards zero waste in palm oil refining processes. *Resources, Conservation and Recycling*, 55(7), 713–718. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.02.004>
- Kenisarin, M. M. (2010). High-temperature phase change materials for thermal energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(3), 955–970. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.11.011>
- Kenisarin, M., Mahkamov, K., Kahwash, F., & Makhkamova, I. (2019). Enhancing thermal conductivity of paraffin wax 53–57 °C using expanded graphite. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 200. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110026>
- Liu, W., Bie, Y., Xu, T., Cichon, A., Królczyk, G., & Li, Z. (2022). Heat transfer enhancement of latent heat thermal energy storage in solar heating system: A state-of-the-art review. *Journal of Energy Storage*, 46. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103727>
- Lokman, I. M., Rashid, U., & Taufiq-Yap, Y. H. (2015). Production of biodiesel from palm fatty acid distillate using sulfonated-glucose solid acid catalyst: Characterization and optimization. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23(11), 1857–1864. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.07.028>
- Lutton, E. S., & Markley, K. (1967). Fatty Acids: Their Chemistry, Properties, Production and Uses. *New York: Interscience*, 2nd.
- Magendran, S. S., Khan, F. S. A., Mubarak, N. M., Vaka, M., Walvekar, R., Khalid, M., Abdullah, E. C., Nizamuddin, S., & Karri, R. R. (2019). Synthesis of organic phase change materials (PCM) for energy storage applications: A review. In *Nano-Structures and Nano-Objects* (Vol. 20). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100399>

- Mahfuz, M. H., Anisur, M. R., Kibria, M. A., Saidur, R., & Metselaar, I. H. S. C. (2014). Performance investigation of thermal energy storage system with Phase Change Material (PCM) for solar water heating application. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 57, 132–139. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2014.07.022>
- Mba, O. I., Dumont, M. J., & Ngadi, M. (2015). Palm oil: Processing, characterization and utilization in the food industry - A review. In *Food Bioscience* (Vol. 10, pp. 26–41). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2015.01.003>
- Muanruksa, P., Wongsirichot, P., Winterburn, J., & Kaewkannetra, P. (2021). Valorization of palm oil soap stock waste toward for biodiesel production: Process optimization under zero waste concept. *Biomass and Bioenergy*, 154. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106231>
- Mumtaz, M. W., Adnan, A., Mukhtar, H., Rashid, U., & Danish, M. (2017). Biodiesel production through chemical and biochemical transesterification: Trends, technicalities, and future perspectives. In *Clean Energy for Sustainable Development: Comparisons and Contrasts of New Approaches* (pp. 465–485). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805423-9.00015-6>
- Mutlu, V. N., & Yilmaz, S. (2016). Esterification of cetyl alcohol with palmitic acid over WO<sub>3</sub>/Zr-SBA-15 and Zr-SBA-15 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 522, 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.05.010>
- Naciones Unidas. (2018). *La Agenda 2030 y los Objetivos de Desarrollo Sostenible: Una oportunidad para América Latina y el Caribe*. [www.cepal.org/es/suscripciones](http://www.cepal.org/es/suscripciones)

- Nazari, M., Jebrane, M., & Terziev, N. (2021). Multicomponent bio-based fatty acids system as phase change material for low temperature energy storage. *Journal of Energy Storage*, 39, 102645. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102645>
- Nazir, H., Batool, M., Bolivar Osorio, F. J., Isaza-Ruiz, M., Xu, X., Vignarooban, K., Phelan, P., Inamuddin, & Kannan, A. M. (2019). Recent developments in phase change materials for energy storage applications: A review. In *International Journal of Heat and Mass Transfer* (Vol. 129, pp. 491–523). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.09.126>
- Norliza, S., Zahariah, I., Mohd, S., Affandi, Y., & Shawaluddin, T. (2012). Fractionated RBD palm stearin as potential rumen bypass supplements. *Malaysian Journal of Veterinary Research*, 3, 65–70.
- Oliver, A., Neila, F. J., & García-Santos, A. (2012a). Clasificación y selección de materiales de cambio de fase según sus características para su aplicación en sistemas de almacenamiento de energía térmica. In *Materiales de Construccion* (Vol. 62, Issue 305, pp. 131–140). <https://doi.org/10.3989/mc.2012.58010>
- Oliver, A., Neila, F. J., & García-Santos, A. (2012b). Nota técnica: Clasificación y selección de materiales de cambio de fase según sus características para su aplicación en sistemas de almacenamiento de energía térmica. In *Materiales de Construccion* (Vol. 62, Issue 305, pp. 131–140). <https://doi.org/10.3989/mc.2012.58010>
- Onder, E., & Sarier, N. (2015). Thermal regulation finishes for textiles. In *Functional Finishes for Textiles* (pp. 17–98). Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9780857098450.1.17>

- Pande, G., Akoh, C. C., & Lai, O. M. (2012). Food Uses of Palm Oil and Its Components. In *Palm Oil: Production, Processing, Characterization, and Uses* (pp. 561–586). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-9818936-9-3.50022-8>
- Piloto-Rodríguez, R., Melo, E. A., Goyos-Pérez, L., & Verhelst, S. (2014). Conversion of by-products from the vegetable oil industry into biodiesel and its use in internal combustion engines: A review. In *Brazilian Journal of Chemical Engineering* (Vol. 31, Issue 2, pp. 287–301). Assoc. Brasileira de Eng. Química / Braz. Soc. Chem. Eng. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20140312s00002763>
- Ravotti, R., Fellmann, O., Lardon, N., Fischer, L. J., Stamatiou, A., & Worlitschek, J. (2018a). Synthesis and investigation of thermal properties of highly pure carboxylic fatty esters to be used as PCM. *Applied Sciences (Switzerland)*, 8(7). <https://doi.org/10.3390/app8071069>
- Ravotti, R., Fellmann, O., Lardon, N., Fischer, L. J., Stamatiou, A., & Worlitschek, J. (2018b). Synthesis and investigation of thermal properties of highly pure carboxylic fatty esters to be used as PCM. *Applied Sciences (Switzerland)*, 8(7). <https://doi.org/10.3390/app8071069>
- Roth, C. (2022a). *Ficha de datos de seguridad: Alcohol cetílico*. [www.carlroth.de](http://www.carlroth.de)
- Roth, C. (2022b). *Ficha de datos de seguridad: Butanol*. [www.carlroth.de](http://www.carlroth.de)
- Rozanna, D., Chuah, T. G., Salmiah, A., Choong, T. S. Y., & Sa'ari, M. (2005a). Fatty Acids as Phase Change Materials (PCMs) for Thermal Energy Storage: A Review. *International Journal of Green Energy*, 1(4), 495–513. <https://doi.org/10.1081/ge-200038722>

- Rozanna, D., Chuah, T. G., Salmiah, A., Choong, T. S. Y., & Sa'ari, M. (2005b). Fatty Acids as Phase Change Materials (PCMs) for Thermal Energy Storage: A Review. *International Journal of Green Energy*, 1(4), 495–513. <https://doi.org/10.1081/ge-200038722>
- Santos, M. C., Lourenço, R. M., de Abreu, D. H., Pereira, A. M., de Castro, D. A. R., Pereira, M. S., Almeida, H. S., Mâncio, A. A., Lhamas, D. E. L., da Mota, S. A. P., da Silva Souza, J. A., Júnior, S. D., Araújo, M. E., Borges, L. E. P., & Machado, N. T. (2017). Gasoline-like hydrocarbons by catalytic cracking of soap phase residue of neutralization process of palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 71, 106–119. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.11.016>
- Sari, A. (2012). Thermal energy storage properties of mannitol-fatty acid esters as novel organic solid-liquid phase change materials. *Energy Conversion and Management*, 64, 68–78. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.07.003>
- Sari, A., Biçer, A., & Karaipekli, A. (2009). Synthesis, characterization, thermal properties of a series of stearic acid esters as novel solid–liquid phase change materials. *Materials Letters*, 63(13–14), 1213–1216. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.02.045>
- Schuchardt, U., Sercheli, R., & Vargas, R. M. (1998). *Transesterification of Vegetable Oils: a Review*.
- Sharma, R. K., Ganesan, P., Tyagi, V. v., Metselaar, H. S. C., & Sandaran, S. C. (2015). Developments in organic solid-liquid phase change materials and their applications in thermal energy storage. *Energy Conversion and Management*, 95, 193–228. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.01.084>

- Singh, R., Sadeghi, S., & Shabani, B. (2019). Thermal conductivity enhancement of phase change materials for low-temperature thermal energy storage applications. *Energies*, *12*(1). <https://doi.org/10.3390/en12010075>
- Stamatiou, A., Obermeyer, M., Fischer, L. J., Schuetz, P., & Worlitschek, J. (2017). Investigation of unbranched, saturated, carboxylic esters as phase change materials. *Renewable Energy*, *108*, 401–409. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.02.056>
- Tay, B., Ping, Y., & Yusof, M. (2009). *Characteristics and Properties of Fatty Acid Distillates from Palm Oil*.
- Tian, Y., & Zhao, C. Y. (2013). A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications. *Applied Energy*, *104*, 538–553. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.11.051>
- Torres, A., & Sánchez, F. (2008). Propiedades fisicoquímicas de la mezcla líquida de estearato de metilo / ácido sulfo estearato de metilo. In *Revista Publicaciones e investigación • issn* (Issue 1).
- Unipalma S.A. (1989). *Importancia del aceite y la estearina de palma como materia prima para la fabricación de jabón\**.
- Yuan, Y., Zhang, N., Tao, W., Cao, X., & He, Y. (2014). Fatty acids as phase change materials: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *29*, 482–498. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.107>
- Zhou, D., Zhao, C. Y., & Tian, Y. (2012). Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications. In *Applied Energy* (Vol. 92, pp. 593–605). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.08.025>

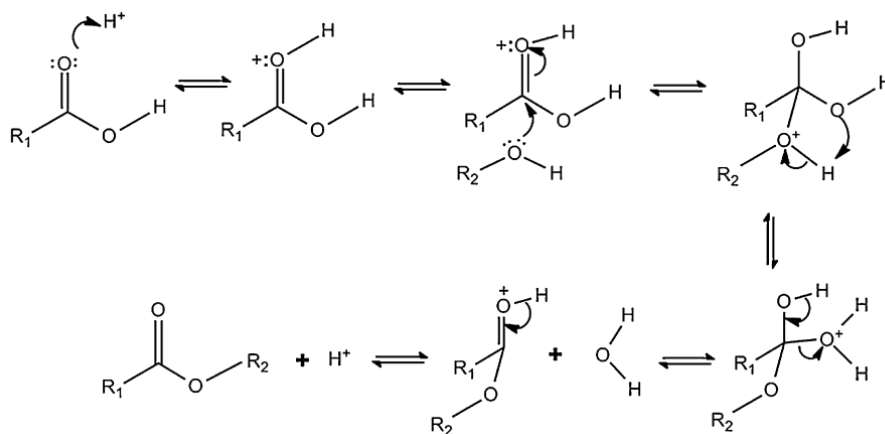
## Apéndices

### Apéndice A. Mecanismo de reacción de la esterificación

La reacción de esterificación procede por el ataque nucleofílico del alcohol sobre el grupo carbonilo protonado del ácido carboxílico para formar un intermedio tetraédrico como se muestra en la Figura 11. El colapso del intermedio regenera el grupo carbonilo y produce el éster y el agua (Mutlu & Yilmaz, 2016).

**Figura 11**

*Mecanismo de reacción de la esterificación*



*Nota.* Adaptado de (Mutlu & Yilmaz, 2016)

### Apéndice B. Mecanismo de reacción de la transesterificación

Como se muestra en la Figura 12, la transesterificación de ácidos grasos catalizada por bases inicia con la reacción del alcohol con el catalizador alcalino, lo que da lugar a la generación de alcóxido junto con el catalizador protonado (1), a continuación se forma un intermedio tetraédrico como resultado del ataque nucleofílico del alcóxido a la fracción de carbonilo del



Los valores de la capacidad calorífica de las fases sólida y líquida se determinaron a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Las mediciones se llevaron a cabo bajo una atmósfera inerte de nitrógeno a un caudal de 50 ml/min. La calibración de temperatura y calor del instrumento se realizó sistemáticamente con referencias de zafiro antes de las pruebas. Para los análisis DSC se utilizó los métodos de prueba estándar de ASTM con los números de designación E794-06, E793-06 y E1269-11, que explican los pasos para obtener las temperaturas de fusión y cristalización, las entalpías de fusión y cristalización y la capacidad calorífica de los líquidos y los sólidos, respectivamente. En la **Figura 13** se presenta el equipo utilizado para este análisis.

### Figura 13

*Equipo DSC Q100*



*Nota.* Tomado de TA instruments

### Análisis termo gravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica y la degradación de las muestras se analizaron mediante TGA en un rango de temperatura entre 25 °C y 400 °C con una tasa de calentamiento de 5 °C/min y bajo una atmósfera inerte de nitrógeno con un flujo de 50 ml/min. Las calibraciones de peso y temperatura del instrumento se realizaron utilizando el peso de referencia y según la calibración del sensor del

instrumento, respectivamente. Los análisis se realizaron según los principios generales indicados en la norma ASTM E2550-21, la cual explica como determinar la temperatura de inicio y fin de descomposición y la pérdida de masa de cada muestra. En la Figura 14 se muestra el equipo que se empleó para el análisis termogravimétrico.

#### Figura 14

*Equipo TGA 5500*



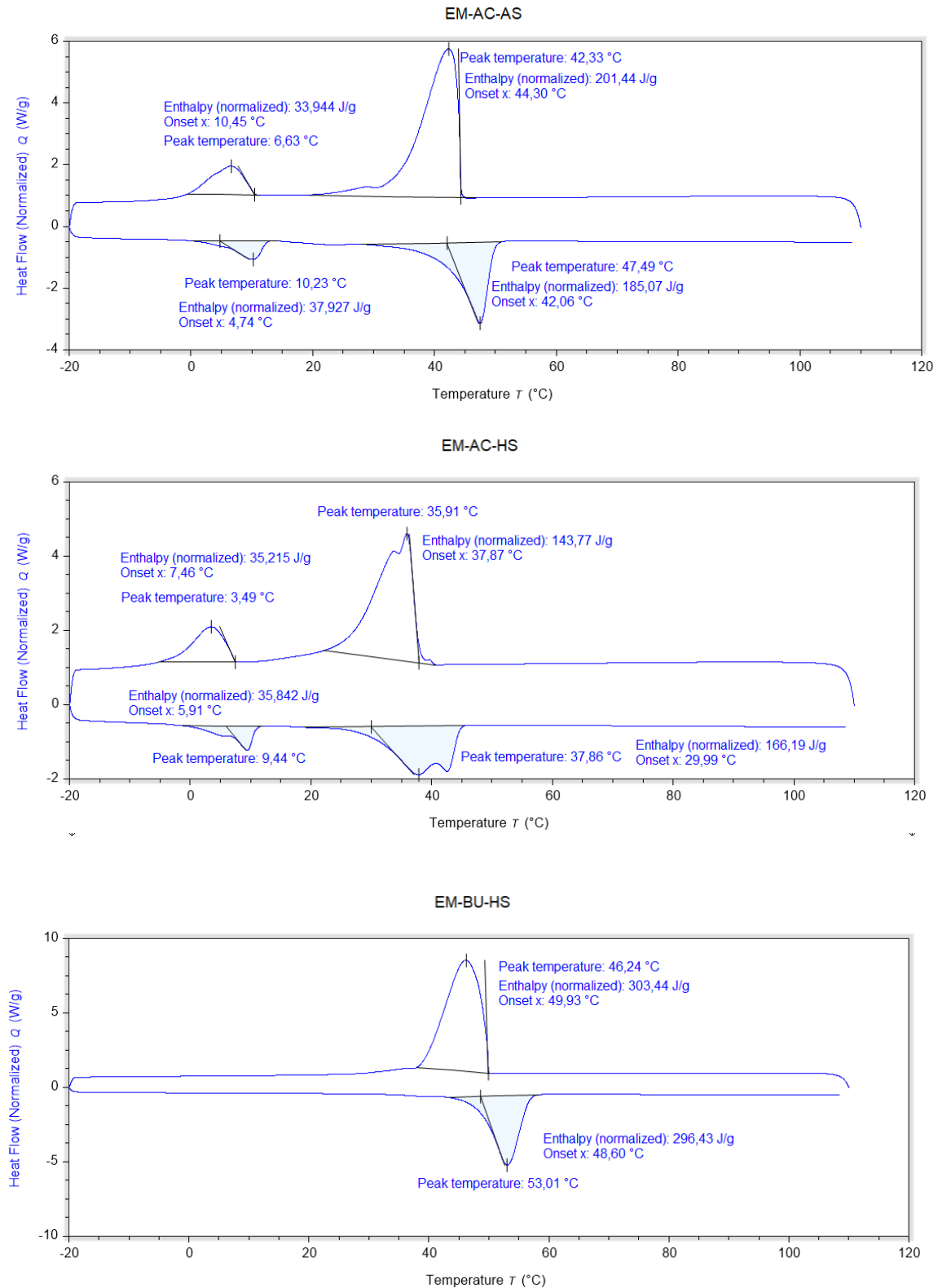
*Nota.* Tomado de TA instruments

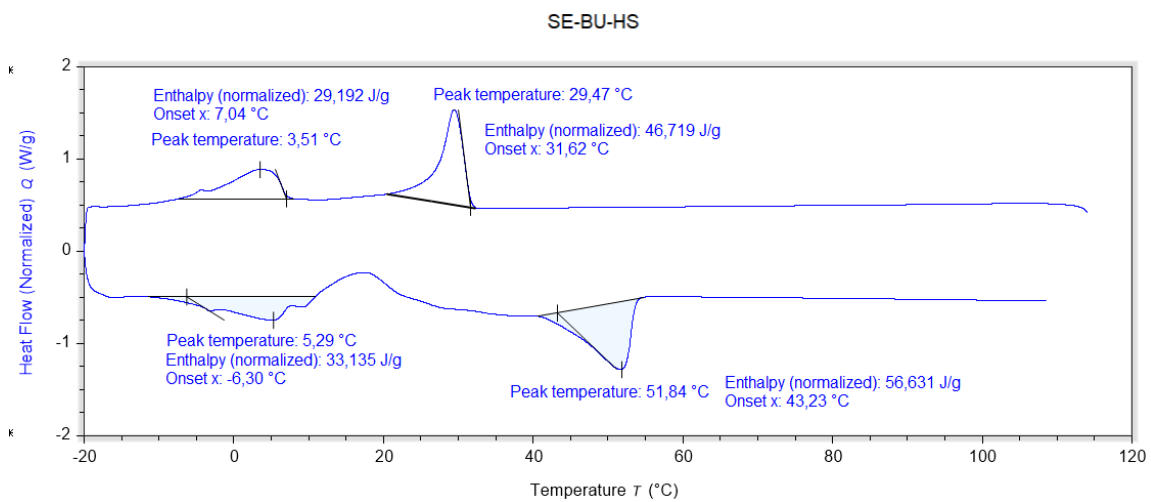
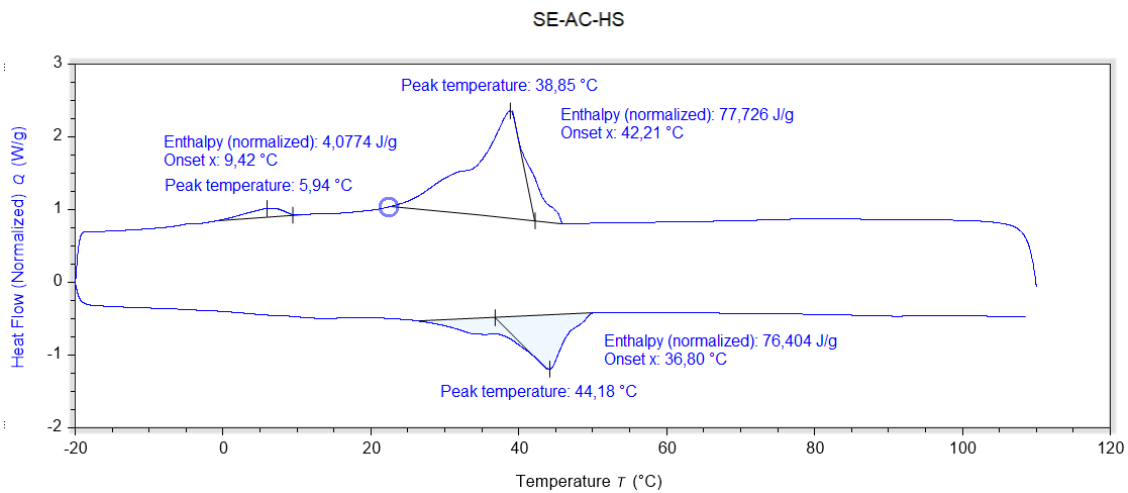
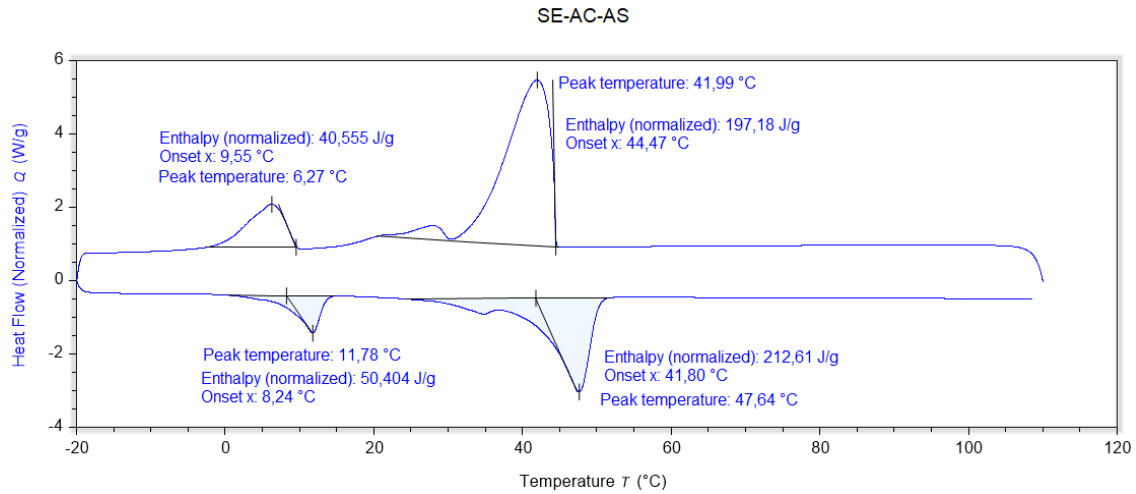
#### **Apéndice D.** Curvas TRIOS para el análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC)

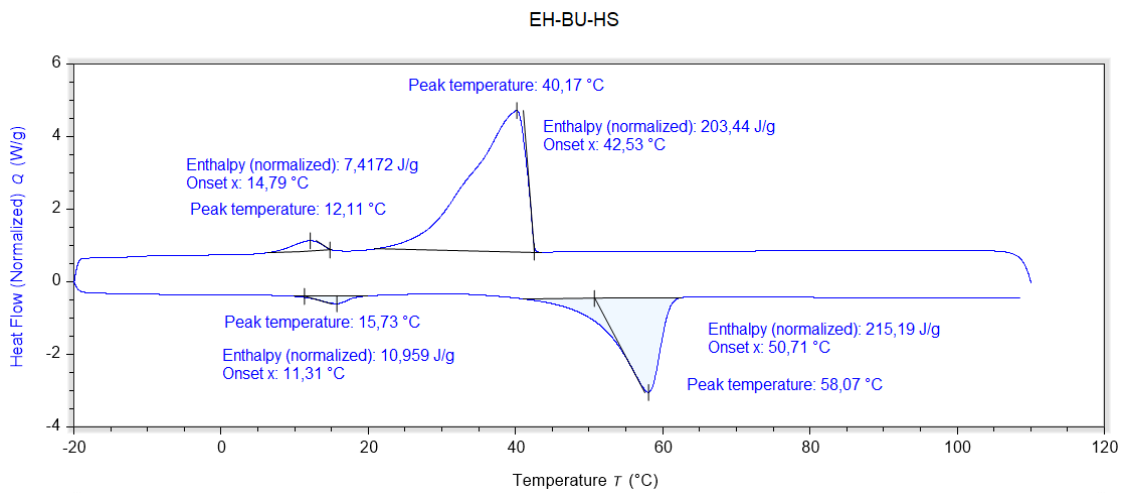
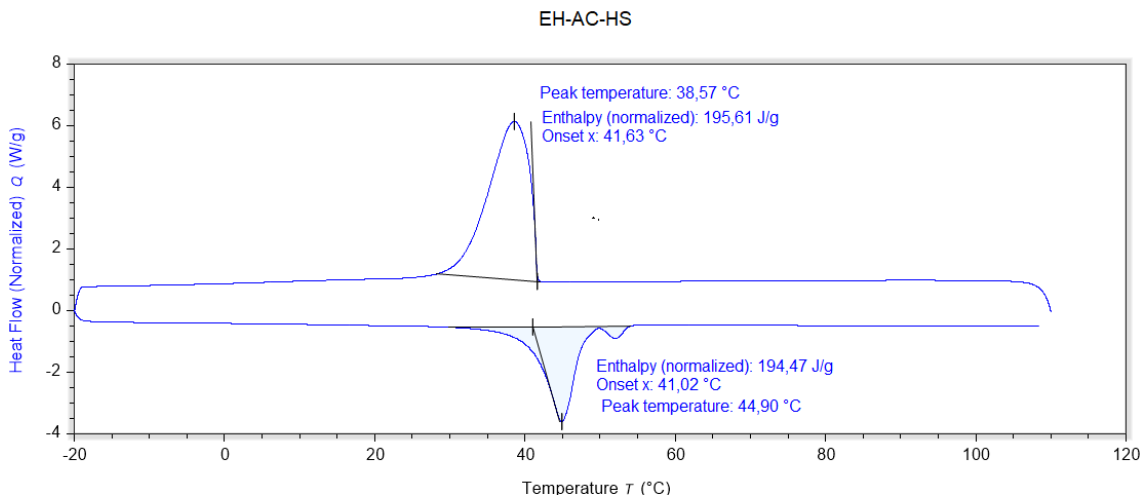
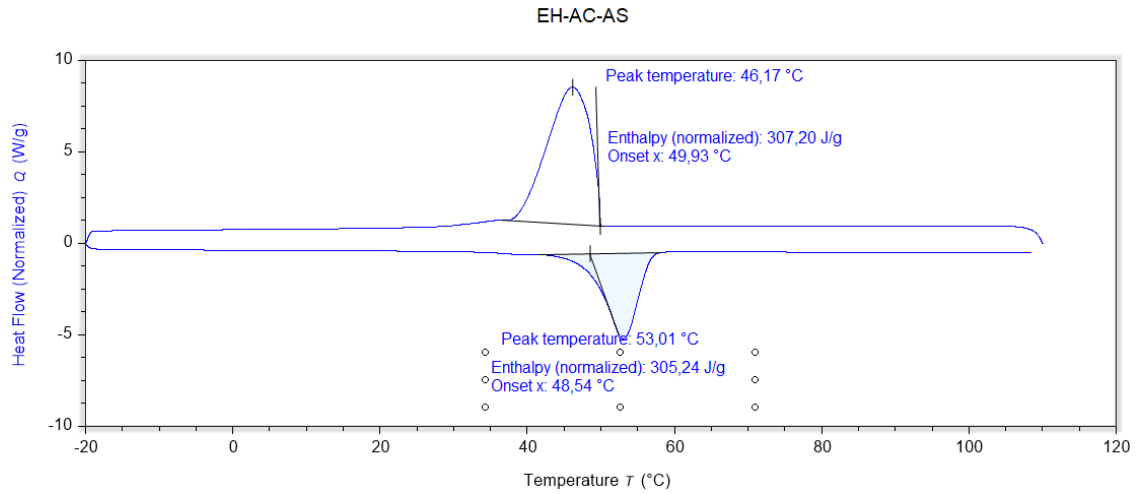
Las figuras presentadas a continuación fueron realizadas en el software TRIOS. Este software posee herramientas de análisis para las técnicas DSC y TGA. La técnica DSC obtiene las temperaturas de fusión y cristalización mediante el método de la tangente y las entalpías de fusión y cristalización por la integración del pico correspondiente, tal como se muestra en la Figura 15.

**Figura 15**

*Curvas de los PCM sintetizados por DSC en TRIOS*







Apéndice E Curvas TRIOS para el análisis termogravimétrico (TGA)

Figura 16

Curvas de los PCM sintetizados por TGA en TRIOS

