

Conversión del Aceite de Almendra de la Palma de Macauba (*Acrocomia aculeata*) en  
Compuestos Biohidrocarbonados Para la Producción de Combustible Sustentable de Aviación  
(SAF)

Leidy Stefanía Acero Cabanzo

Trabajo de Grado para Optar al Título de Química

Directora

Vânia Márcia Duarte Pasa

Química, Ph.D

Codirector

Julio Roberto Pinzón Joya

Químico, Ph.D

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2024

*"A hombros de gigantes"*

Isaac Newton

### **Agradecimientos**

A la Universidad Industrial de Santander, por toda la formación humana y académica que me brindó durante el transcurso de mi carrera y por hacer posible que pudiera realizar este proyecto en otro país.

A la Universidad Federal de Minas Gerais, por acogerme durante todo mi intercambio académico y mi pasantía de investigación, gracias porque siempre estuvieron pendientes de hacer mi estancia en Brasil más agradable.

A la profesora Vânia Pasa, por creer en mí y permitirme ser parte de su grupo de investigación, siempre será un honor haber trabajado y aprendido de ella.

A Henrique Oliveira, porque siempre estuvo dispuesto ayudarme, sin importar la hora o el día, por aconsejarme cuando más lo necesité, por aprender español y hacerme sentir en casa dentro y fuera del laboratorio.

A Yuri Gontijo, sin duda alguna mi eterno agradecimiento por tomarse la labor de guiarme durante todo este proyecto, nunca olvidaré al mejor jefe que he tenido.

A todos los integrantes del Laboratorio de Ensayos de Combustibles (LEC), especialmente a Ítalo y a Pedro, por siempre tener la disposición para ayudarme y explicarme las veces que fuera necesario.

Al profesor Julio Pinzón, por acompañarme en todo este proceso y hacer el camino más fácil, su labor como docente, director y amigo son privilegios que siempre conservare en mi memoria.

A mi familia, amigos y colegas por acompañarme siempre.

## Tabla de Contenido

	<b>Pág.</b>
Introducción .....	12
1. Objetivos .....	15
1.1 Objetivo General .....	15
1.2 Objetivos Específicos.....	15
2. Marco Referencial.....	16
2.1 Combustibles de aviación .....	16
2.2 Biocombustibles de aviación .....	18
2.3 Hidrotermólisis Catalítica .....	20
2.4 Aceites vegetales.....	22
2.5 Macauba.....	23
2.6 Catalizadores.....	26
2.7 Zeolita H-beta .....	27
2.8 Rutenio como metal soportado .....	29
2.9 Carbón activado como soporte de catalizador .....	30
3. Antecedentes .....	32
4. Metodología .....	35
4.1 Preparación del catalizador .....	35
4.1.1 Preparación del catalizador A .....	35
4.1.2 Preparación catalizador B .....	35
4.1.3 Caracterización por Difracción de Rayos X .....	36

4.2 Hidrólisis del aceite de almendra de macauba.....	36
4.2.1 Pretratamiento de la zeolita H-beta.....	36
4.2.2 Autotuning del equipo reactor .....	36
4.2.3 Reacciones de hidrólisis.....	36
4.2.4 Caracterización de la materia prima y su producto hidrolizado .....	37
4.2.4.1 Espectroscopia en la región infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	37
4.2.4.2 Índice de acidez.....	38
4.2.4.3 Analisis por termogavimetría (TG/DTG). .....	39
4.2.4.4 Perfil de ácidos grasos. ....	39
4.3 Reacciones de Desoxigenación.....	39
4.3.1 Caracterización del producto de desoxigenación.....	41
4.3.1.1 Cromatografía GC-MS.....	41
4.3.1.2 Cromatografía GC-FID.....	41
4.3.1.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC). ....	42
4.3.1.4 Destilación simulada.....	42
4.3.1.4 Rendimientos de las reacciones.. ....	42
5. Resultados y análisis .....	44
5.1 Caracterización del catalizador .....	44
5.1 Caracterización de la materia prima y de su producto hidrolizado.....	46
5.1.1 Perfil de ácidos grasos para la materia prima .....	46
5.1.2 Espectros FT-IR para la materia prima y los productos obtenidos de la hidrólisis .....	47
5.1.3 Determinación del índice de acidez de la materia prima y los productos obtenidos de su hidrólisis.....	49

5.1.4 Perfil de ácidos grasos para el aceite de almendra hidrolizado .....	51
5.1.5 Espectro FT-IR del producto de desoxigenación con el Catalizador A.....	53
5.1.6 Espectros FT-IR de los productos de desoxigenación con el catalizador B .....	55
5.1.7 Composición del producto líquido.....	57
5.1.8 Composición del producto gaseoso .....	63
5.1.9 Destilación simulada.....	67
5.1.10 Análisis por Termogravimetría (TG/DTG).....	71
5.1.11 Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) .....	73
6. Conclusiones.....	75
Referencias Bibliográficas .....	77

**Lista de Tablas**

	Pág.
Tabla 1 Condiciones de las reacciones de hidrólisis.....	37
Tabla 2 Condiciones de las reacciones de desoxigenación.....	40
Tabla 3 Índice de acidez de los productos obtenidos de hidrólisis y de la materia prima .....	51
Tabla 4 Porcentaje (%) de compuestos biohidrocarbonados del producto líquido.....	62
Tabla 5 Porcentajes (%) de conversión del producto líquido .....	62
Tabla 6 Compuestos gaseosos reacciones R2S y R4S por GC-FID .....	65
Tabla 7 Compuestos gaseosos reacciones R2S y R4S por GC-TCD.....	66
Tabla 8 Porcentaje (m/m) de destilado recuperado.....	70

**Lista de Figuras**

Figura 1 Aplicaciones del coco de macauba.....	25
Figura 2 Difractograma de rayos X .....	44
Figura 3 Perfil de ácidos grasos presentes en el aceite de almendra de macauba .....	46
Figura 4 Espectros FT-IR del aceite de almendras de macauba y de los productos obtenidos de la hidrólisis.....	48
Figura 5 Perfil de ácidos grasos para el aceite de almendras hidrolizado .....	52
Figura 6 Espectro IR del producto de desoxigenación con el Catalizador A .....	53
Figura 7 Espectro FT-IR de los productos de desoxigenación con el catalizador B .....	55
Figura 8 Composición del producto líquido obtenido por la desoxigenación .....	57
Figura 9 Producción de compuestos hidrocarbonados a partir de la hidrólisis de triglicéridos ...	60
Figura 10 Composición producto gaseoso reacción R2S .....	64
Figura 11 Composición producto gaseoso reacción R4S .....	65
Figura 12 Destilación simulada .....	67
Figura 13 Análisis por Termogavimetría (TG/DTG).....	72
Figura 14 Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	74

## Glosario

**ANP:** Agencia Nacional de Petróleo

**ASTM:** American Society of Testing and Materials

**ATJ-SPK:** síntesis de queroseno parafínico alcohol-to-jet

**CHJ:** hidrotermólisis catalítica jet

**DCN:** descarbonilación

**DCX:** descarboxilación

**DSC:** calorimetría diferencial de barrido

**DRX:** difracción de rayos x

**FT-SPK/A:** síntesis de Fischer-Tropsch con compuestos aromáticos

**FTIR:** espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

**GEI:** gases de efecto invernadero

**GC-FID:** cromatografía de gases con detector de ionización en llama

**GC-MS:** cromatografía de gases con espectrómetro de masas

**GC-TCD:** cromatografía de gases con detector de conductividad térmica

**HEFA:** hidroprocesamiento de esteres y ácidos grasos

**HDO:** hidrodeshidrogenación

**ICAO:** International Civil Aviation Organization

**LEC:** Laboratorio de Ensayos de Combustibles

**SAF:** Sustainable Aviation Fuels

**SIP:** síntesis de iso-parafinas a partir del hidroprocesamiento de azúcares fermentados

## Resumen

**Título:** Conversión del Aceite de Almendra de la Palma de Macauba (*Acrocomia aculeata*) en Compuestos Biohidrocarbonados Para la Producción de Combustible Sustentable de Aviación (SAF)\*

**Autor:** Leidy Stefanía Acero Cabanzo\*\*

**Palabras Clave:** biocombustibles, hidrólisis, desoxigenación, catalizador, macauba

**Descripción.** El aumento de la contaminación ambiental causado por los gases de efecto invernadero emitidos por las diversas formas de transporte y el agotamiento de los combustibles fósiles, hacen necesario implementar nuevas fuentes de combustibles con las mismas características que sus análogos fósiles. En este proyecto se produjeron compuestos biohidrocarbonados a partir del aceite de la almendra de la palma de macauba, la cual es una palmera con propiedades para la investigación científica, entre las que sobresalen su alta productividad de aceite y su fácil adaptación a cualquier tipo de suelo. Su procesamiento comenzó con la hidrólisis del aceite a través de la ruta de hidrotermólisis catalítica, homologada en el año 2020 por la ASTM, la cual propone una reducción en el consumo de hidrógeno a partir del uso de agua en condiciones críticas. Para este paso se usó zeolita H-beta como catalizador debido a sus propiedades de craqueamiento e isomerización. Se sintetizó un catalizador ácido bifuncional de rutenio, soportado en carbón activado hecho a partir del endocarpio de la macauba, para realizar la desoxigenación de la mezcla de sustancias obtenidas del proceso de hidrólisis. Entre los resultados obtenidos se consiguieron compuestos hidrocarbonados en el rango de la biogasolina, queroseno de aviación y diésel verde. Los resultados para generar un biocombustible sostenible y sustentable son prometedores teniendo en cuenta que el producto final no fue sometido a ninguna etapa de refinación o adición de anticongelantes.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora: Vanya Márcia Duarte Pasa. Química PhD. Codirector: Julio Roberto Pinzón Joya. Químico PhD.

### Abstract

**Title:** Conversion of Macauba Palm Kernel Oil (*Acrocomia aculeata*) into Biohydrocarbon Compounds for the Production of Sustainable Aviation Fuel (SAF)\*

**Author(s):** Leidy Stefanía Acero Cabanzo\*\*

**Key Words:** biofuels, hydrolysis, deoxygenation, catalyst, macauba

**Description.** The increase in environmental pollution caused by greenhouse gases emitted by various forms of transportation and the depletion of fossil fuels make it necessary to implement new fuel sources with the same characteristics as their fossil analogues. In this project, biohydrocarbon compounds were produced from the kernel oil of the macauba palm, which is a palm tree with properties for scientific research, among which its high oil productivity and its easy adaptation to any type of soil stand out. Its processing began with the hydrolysis of the oil through the catalytic hydrothermolysis route approved in 2020 by the ASTM, which proposes a reduction in hydrogen consumption from the use of water in critical conditions. For this step, H-beta zeolite was used as a catalyst due to its cracking and isomerization properties. A bifunctional acidic catalyst of ruthenium supported on activated carbon made from the endocarp of the macauba, was synthesized to carry out the deoxygenation of the mixture of substances obtained from the hydrolysis process. Among the results obtained, hydrocarbon compounds were obtained in the range of biogasoline, aviation kerosene and green diesel. The results to generate a sustainable and sustainable biofuel are promising considering that the final product was not subjected to any refinement stage or antifreeze addition.

---

\* Degree Work

\*\* Science Faculty. Chemistry School. Director: Vanya Márcia Duarte Pasa. Chemist PhD. Codirector: Julio Roberto Pinzón Joya. Chemist PhD.

## Introducción

El sector de la aviación representa aproximadamente entre el 2% y el 3% de las emisiones globales de CO<sub>2</sub> y, en total, todos los medios de transporte representan el 23% de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). De acuerdo con el Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA, 2017), en comparación con otros medios de transporte, la industria de la aviación se encuentra en desventaja en su contribución a la descarbonización del planeta, debido a su dependencia de los combustibles líquidos necesarios para cumplir con las exigencias requeridas por las turbinas para funcionar correctamente en condiciones de extrema temperatura.

Entre los enfoques que se tienen para reducir la producción de GEI de esta industria se encuentra la optimización de las rutas de vuelos para lograr emisiones mínimas, mejorar programas de mantenimiento y otras operaciones, además de la introducción de nuevos avances en materiales de reducción de pesos y tecnologías relacionadas. A pesar de todos estos esfuerzos es necesario decir que todavía son insuficientes para reducir de manera considerable la emisión de GEI. En este sentido los avances en la mejora del combustible representan una buena solución a la problemática presentada teniendo en cuenta que la generación actual de aviones es 20% más eficiente que la generación anterior y un 85% más eficiente que los aviones de la década de 1960, aunque el ritmo de mejora no es proporcional al aumento del tráfico aéreo (Aminzadegan et al., 2022).

Los aviones impulsados por hidrógeno y propulsión eléctrica se presentan como avances que pueden estar fuera del alcance de la tecnología actual, además de que se requieren cambios importantes en el diseño de los motores de las aeronaves, lo cual postergaría resultados y multiplicaría los costos si se quieren implementar a corto plazo; por lo tanto, hasta el momento son tecnologías viables a largo plazo (Khalifa et al., 2022). Como alternativas directas al

queroseno convencional actualmente se tienen certificadas siete rutas para la producción de biocombustibles para uso comercial con niveles de mezcla específicos, que pueden ir desde el 5% hasta el 50%. Sin embargo, para que un biocombustible clasifique como SAF, necesita cumplir diversos requisitos y criterios de emisiones y sostenibilidad, entre los cuales las materias primas de primera generación (cultivos comestibles) no se consideran alternativas viables para su implementación a futuro porque pueden generar problemas de sostenibilidad y efectos negativos de los precios de alimentos, además de alterar entornos locales debido al uso de pesticidas y otros agentes (Cabrera, E. & de Sousa, 2022).

Los biocombustibles de segunda generación provienen de cultivos no alimentarios y otras materias primas que no buscan competir con las materias primas comestibles por el uso de la tierra, convirtiéndolos en los más indicados a cumplir con los estándares de sostenibilidad requeridos.

Entre este tipo de materias primas sobresale la macauba, una especie emergente que ha despertado el interés científico debido a su alta producción de aceite, manejo de cultivos, técnicas de cosechas, manejo de frutos, entre otros. Su alta productividad y resiliencia de cultivo se adapta a las necesidades de los investigadores por encontrar aceites vegetales que sean capaces de suplir la demanda por combustibles alternativos sostenibles (Cabrera, E. & de Sousa, 2022). Entre los grupos de investigación que se han centrado en el estudio de la macauba, sobresale el Laboratorio de ensayos de Combustibles (LEC) de la Universidad Federal de Minas Gerais, donde se realizó este proyecto enfocado en la conversión del aceite de almendra de la palma de macauba, a través de la ruta recientemente homologada por la Asociación Estadounidense de pruebas y materiales por sus siglas en inglés (ASTM), Hidrotermólisis catalítica. Con el objetivo de producir un durante el desarrollo de este proyecto se buscó ahorrar  $H_2$  en el proceso de desoxigenación del aceite de la almendra de la palma de macauba, produciéndolo en una etapa previa a este paso a través del

proceso de hidrólisis. La importancia de este trabajo radica en que uno de los mayores desafíos de la industria de combustibles sustentables, se ha centrado en economizar  $H_2$ , debido a que su alto costo y difícil disponibilidad termina incrementando los precios finales de los combustibles, haciéndolos poco atractivos para los consumidores.

## 1. Objetivos

### 1.1 Objetivo General

Convertir el aceite de almendra del fruto de la Palma de macauba (*Acrocomia aculeata*) en compuestos biohidrocarbonados para la producción de combustibles sustentables de aviación (SAF)

### 1.2 Objetivos Específicos

Realizar la hidrólisis del aceite de almendra de la palma de macauba siguiendo la ruta de hidrotermólisis catalítica y caracterizar el producto obtenido.

Producir y caracterizar un catalizador bifuncional a partir del endocarpio del coco de la palma de macauba.

Realizar la desoxigenación de la mezcla de compuestos obtenidos a partir de la hidrólisis para su conversión en compuestos biohidrocarbonados y caracterizar los productos obtenidos.

## 2. Marco Referencial

### 2.1 Combustibles de aviación

Los principales combustibles de aviación están basados en queroseno (Jet A y Jet A-1), los cuales son derivados del petróleo y se obtienen por destilación directa a temperaturas entre 150 °C y 300 °C, donde predominan compuestos hidrocarbonados parafínicos con 8 a 16 átomos de carbono, alcanos ramificados, cicloalcanos y compuestos hidrocarbonados aromáticos (Petrobras, 2021).

A mayor relación de átomos de hidrógeno respecto al número de carbonos en los n- alcanos e iso-alcanos se aumenta el calor de combustión generando una combustión limpia. Compuestos como los cicloalcanos y alcanos ramificados disminuyen esta relación y también disminuyen el calor liberado por unidad de peso; pero a su vez, presentan la ventaja de ayudar a disminuir el punto de congelación (Díaz, 2022). Los compuestos aromáticos contribuyen con la lubricación y mejoran la compatibilidad del material evitando fugas en los sellos de algunas aeronaves, un exceso de compuestos aromáticos puede influir en la limpieza del combustible, por lo que su contenido debe controlarse en un rango razonable (Wei et al., 2019). El Jet A predomina en los Estados Unidos, mientras que el Jet A-1 es utilizado en el resto del mundo, se diferencian en el punto de congelación el cual es de -40 °C para el primero y -47 °C para el segundo (Díaz, 2022).

Entre las especificaciones que deben cumplir los combustibles para poder ser usados en las turbinas de los aviones se destacan: Punto de congelación, donde se analiza además del punto de congelación la viscosidad, para garantizar que el combustible sea bombeado correctamente durante todo el vuelo independientemente de la altitud y de las bajas temperaturas en las que se encuentre. Estabilidad térmica, la cual busca analizar la capacidad del queroseno de resistir a la degradación

química durante su almacenamiento y cuando se esté usando en la aeronave con el fin de evitar la formación de depósitos que puedan obstruir los inyectores; Combustión, su calidad es evaluada por las propiedades del poder calorífico, masa específica, punto de hollín y contenido de compuestos aromáticos, donde las dos primeras garantizan que el vuelo pueda producir toda la energía necesaria para cumplir con autonomía todo su trayecto y las dos últimas controlan que en la formación de la llama no se generen depósitos de hollín significativos, preservando la vida útil de la cámara de combustión; Corrosión y disolución de elastómeros, se realizan análisis de corrosividad del cobre para evaluar la presencia de  $H_2S$  y azufre elemental que pueden atacar a los metales que componen el sistema de combustible de la aeronave; Agua, debe estar libre de ésta porque puede generar crecimiento de microorganismos, cristalización a bajas temperaturas, formación de  $H_2SO_4$  que puede generar corrosión en los equipamientos (Petrobras, 2021). Existen tres estándares para certificar el combustible para aviones. ASTM D1655, International Air Transport Association Guidance Material (Kerosene Type) y el Ministerio de Defensa del Reino Unido, Defense Standard (Def Stan) 91-091. La especificación ASTM D7566 (Especificación estándar para combustible de turbinas de aviación que contiene compuestos hidrocarbonados sintéticos) es una extensión de la D1655, que apunta al combustible alternativo para aviones, enumera las propiedades del combustible y los criterios necesarios para controlar la producción y la calidad de un combustible renovable para la seguridad de la aviación; todos los estándares tienen relación entre sí aunque presenten algunas diferencias (Wang & Tao, 2016).

En el año 2012 el consumo mundial de combustible de aviación llegó a los 12.480 billones de btu, representando el 12% del consumo mundial de energía para el transporte y se prevé un crecimiento de 10 cuatrillones de btu desde el 2010 hasta el 2040. El mayor consumidor de combustible es Estados Unidos, que consume el 25% de combustible en el mundo; durante el 2016,

un total de 11.6% de la producción de petróleo de ese país fue destinada a su consumo en aviones. En segundo lugar, se ubica China, con una tasa anual de crecimiento del 12% entre 2008 y 2013; ese país presentó en 2016 un incremento de 37 millones de viajes de pasajeros más que Estados Unidos e India combinados, probablemente este país se convierta en el mayor consumidor de combustible de aviación para el 2029 (Wei et al., 2019).

## **2.2 Biocombustibles de aviación**

El término bioqueroseno es la definición genérica para un combustible que puede ser obtenido de fuentes renovables y usado en motores de aviación, ya sea solo o como es más habitual, mezclado con queroseno convencional (Sánchez & Martínez, 2012).

Las materias primas para este tipo de biocombustible están divididas en tres grandes grupos: primera generación, compuesta por cultivos de consumo humano como el trigo y el maíz, los cuales presentan un gran debate debido a que podrían interferir con la seguridad alimentaria; segunda generación, compuesta por cultivos de aceite no comestible como la camelina, aceite de cocina usado, biomasa lignocelulósica, grasas animales de desecho, entre otros. Este tipo de materia prima sobresale por su gran contenido de ácidos grasos, que puede ser convertido en biocombustible mediante procesos como la esterificación ó hidrogenación; tercera generación, basada en materia prima de algas con un contenido de aceite relativamente alto, ocupa menos tierra que muchas otras biomásas y se considera una de las materias primas más prometedoras para la producción de biocombustibles y captación de CO<sub>2</sub> (Wei et al., 2019).

Las rutas homologadas para la producción de combustible de turbinas de aviación que contienen compuestos hidrocarbonados sintetizados están dadas por la especificación estándar D7566 de la American Society for Testing and Materials (ASTM, 2024). Algunas de estas rutas son: Hidrogenación de ésteres y ácidos grasos (HEFA), síntesis de iso-parafinas a partir del

Hidroprocesamiento de Azúcares Fermentandos (SIP), síntesis de Fischer-Tropsch con compuestos aromáticos (FT-SPK/A), síntesis de queroseno parafínico alcohol-to-jet (ATJ-SPK) y Hidrotermólisis Catalítica (CHJ).

La sostenibilidad de un biocombustible debe ser analizada durante todo su ciclo de vida. Las emisiones generadas durante todo el proceso de cultivo y transporte pueden llegar a superar las emisiones generadas durante el proceso de combustión. En este sentido los biocombustibles de segunda generación que proceden de plantas de cultivos perennes en terrenos degradados son los más indicados para potenciar la reducción de GEI (IICA, 2017).

A pesar de las emisiones que se puedan generar durante el ciclo de vida, para la aviación, los biocombustibles sostenibles como el bioqueroseno pueden tener la capacidad de ahorrar hasta un 80% de las emisiones de CO<sub>2</sub> (Wei et al., 2019), además de tener ventaja sobre otros combustibles alternativos como el bioetanol por no tener la necesidad de modificar los motores de las aeronaves para que sean compatibles con este, lo cual implica un ahorro de billones de dólares en adaptación y mantenimiento de los motores de las aeronaves. También cuentan con la capacidad de cumplir con los altos requerimientos de las propiedades físicas y químicas exigidas por las turbinas de las aeronaves.

Las políticas implementadas por los gobiernos permiten generar incentivos en la producción y distribución de bioqueroseno de aviación haciéndolo competitivo con su equivalente fósil. Como ejemplo se encuentra el gobierno de los Estados Unidos, quien a través del programa de Estándar de Combustible Renovable (RFS) permite que el biocombustible para aviones esté a un precio competitivo generando aportes en las plantas de producción y tecnología, generando incentivos para la agricultura de las materias primas. Por su parte, la Unión Europea anunció planes para revisar la directiva sobre energías renovables (2020-2030), con el fin de aumentar los

incentivos para los biocombustibles sostenibles de aviación. Indonesia introdujo un mandato de utilización de biocombustible del 2% comenzando en el 2018, el cual espera incrementar al 5% en 2025. China manifestó en su 13° plan quinquenal de energía que habrá un aumento significativo en el uso de energía renovable a futuro, donde se incluye el uso de biocombustibles basados en biomasa (Wei et al., 2019). Durante la undécima reunión del comité sobre la protección del medio ambiente y la aviación (CAEP/11) realizada en febrero del año 2019 en Canadá, la Organización de Aviación Civil Internacional (ICAO) evaluó la eficacia de los diferentes mecanismos normativos para el despliegue comercial de combustible alternativo sostenible para aviones (2016-2019) (Wei et al., 2019), además en la asamblea 41° de la ICAO realizada en el año 2022, se acordó una nueva línea base definida como el 85% de las emisiones de CO<sub>2</sub> del 2019 para la reducción de GEI a partir del 2024 y se ratificó la meta colectiva de alcanzar cero emisiones netas de carbono para la aviación internacional en el año 2050, de acuerdo con los objetivos del Acuerdo de París (Torroba, 2023).

### **2.3 Hidrotermólisis Catalítica**

Es una ruta recientemente homologada, su certificación se hizo en el año 2020 con un porcentaje de mezcla del 50% (Torroba, 2023). Las materias primas usadas son los triglicéridos de aceites vegetales (jatropha, camelina, soja, tung, entre otros) (Li et al., 2010).

El proceso de hidrotermólisis catalítica puede ser entendido como una licuefacción hidrotermal, debido a que ocurren una serie de reacciones a altas presiones y temperaturas, donde se realizan procesos de craqueo, hidrólisis, descarboxilación, isomerización y ciclación, para convertir los triglicéridos en una mezcla de compuestos hidrocarbonados de cadena lineal, ramificada y cíclica (Wang & Tao, 2016). El proceso puede llevarse a temperaturas que van desde

los 240 °C a 470 °C y presiones de hasta 210 bar, en presencia de agua con y sin catalizador. En este proceso el agua puede cumplir la función de reactivo, catalizador y solvente para reacciones típicamente catalizadas por ácidos o bases. El hidrógeno suministrado por el agua se utiliza para el proceso de hidrólisis y para el craqueo de los compuestos hidrocarbonados (Li et al., 2010). Con el uso de agua a alta presión y temperatura se reduce el consumo de hidrógeno de fuentes no renovables (como el reformado de vapor con gas natural) y se reduce la formación de productos carbonizados (Eswaran et al., 2021). Los productos resultantes de la hidrotermólisis son ácidos carboxílicos, especies oxigenadas y moléculas saturadas, que deben ser llevados a procesos de descarboxilación e hidrotreamiento donde se elimina el oxígeno presente y se realizan procesos de saturación en la moléculas. Como productos se obtienen compuestos con 6 a 28 átomos de carbono representados en n-alcanos, iso-alcanos, cicloalcanos y compuestos aromáticos, los cuales pueden necesitar un último paso de fraccionamiento para su conversión en combustibles de aviación (Wang & Tao, 2016).

Li et al. (2010) estudiaron el proceso de hidrotermólisis catalítica para los aceites de soya, jatropha y tung, con y sin catalizador, con el objetivo de producir compuestos hidrocarbonados. El proceso se realizó a temperaturas de 450 °C a 475 °C y 210 bar de presión. En el proceso con catalizador usaron acetato de zinc, 5 g disueltos en 100 mL de agua por cada 900 mL de aceite. El producto obtenido de este proceso estaba dividido en una fase acuosa y una fase orgánica; para la soya la primera contenía ácidos carboxílicos de bajo peso molecular (C2 – C5), glicerol y pequeñas cantidades de moléculas polares. La fase orgánica, es decir el biocrudo, estaba compuesta por 85% de la masa inicial del aceite y diferentes sustancias con distintos pesos moleculares. Este producto se refinó a través de procesos de descarboxilación e hidrogenación para dividir aún más las moléculas obtenidas; entre los resultados encontrados se destaca la

diferencia entre los productos con y sin catalizador, donde se obtuvieron productos de hasta 18 carbonos sin el uso de catalizador y fracciones más ligeras con el uso de este. El producto final estuvo en el rango aceptado de queroseno JP-8 (combustible para aviones militares) y biodiesel naval. Para el aceite de jatropha y tung también se observaron productos en el rango de JP-8, biodiesel naval y gasolina. El aceite de tung mostró una composición del 60% de compuestos aromáticos dándole un valor agregado para su mezcla con los compuestos hidrocarbonados convencionales.

#### **2.4 Aceites vegetales**

Los aceites vegetales se pueden obtener tanto de la pulpa como de la semilla de los frutos; se caracterizan por ser ricos en lípidos, grasas que son importantes para el ser humano porque funcionan como fuente de energía, aislante térmico, impermeabilizante y protector del tejido adiposo, se encuentran presentes en las estructuras de las membranas biológicas. Son hidrofóbicos debido a la presencia de ácidos grasos los cuales son cadenas hidrocarbonadas de diferentes tamaños y grados de insaturación con terminaciones carboxiladas responsables de la acidez de la molécula. El tamaño de las cadenas de carbono de los ácidos grasos puede interferir en el proceso de hidrotratamiento debido a la alta estabilidad de las cadenas grandes, que proporcionan mayor viscosidad al aceite, lo que dificulta la efectividad de las reacciones. Las cadenas carboxiladas se pueden encontrar libres o ligadas a la molécula de glicerol en los aceites vegetales (Souto de Souza, 2022).

La molécula de glicerol  $C_3H_5(OH)_3$  está compuesta por tres hidroxilos que pueden encontrarse mono, di o tri sustituidos (triglicéridos son moléculas de glicerol tri sustituidas); las cadenas pueden ser saturadas e insaturadas, y en ellas cuando los hidrógenos están en el mismo lado de la cadena la insaturación es tipo cis tal que es un dificultador en el empaquetamiento de

las moléculas, debido a que las interacciones intermoleculares son menores por causa de los dobles enlaces. Una de las características esenciales a tener en cuenta para evaluar si un aceite puede ser utilizado como materia prima es la cantidad de ácidos grasos saturados e insaturados, dado que las cadenas de carbono con insaturaciones necesitan de una fuente de  $H_2$  ó  $H_2O$ , para que ocurra el proceso de hidrogenación. Sin embargo, se debe tener en cuenta que el proceso de craqueamiento e isomerización es importante para ajustar las propiedades al frío; otro aspecto importante a tener en cuenta al momento de escoger un aceite vegetal es el poder calorífico, porque afectará el poder calorífico del combustible (Souto de Souza, 2022).

## 2.5 Macauba

La *Acrocomia aculeata*, más conocida como macauba en Brasil, Tamaca o Corozo amarillo en Colombia, es una planta perenne nativa de América del Sur, caracterizada por ser muy productiva, arborescente, espinosa, de grandes racimos de frutos y fuerte en suelos infértiles; generalmente se encuentra en zonas con alta radiación solar, aunque es capaz de adaptarse casi a cualquier suelo porque presenta poco requerimiento de agua (Ampese et al., 2021).

Puede alcanzar de 5 a 15 metros de altura y suele tener un diámetro de 20 a 30 cm, su estípote suele estar cubierto por las bases de los pecíolos, los cuales permanecen adheridos durante muchos años. La región del nudo está cubierta de espinas oscuras y afiladas que miden aproximadamente 10 cm de largo. Florece anual y estacionalmente, en países como Brasil florece de septiembre a febrero con picos máximos en noviembre y diciembre; aunque la fructificación ocurre durante todo el año, los frutos empiezan a madurar después de un año de la fertilización. En las inflorescencias se generan grandes racimos que pueden contener entre 300 y 600 frutos, los cuales pueden tener entre 3 y 5 cm de diámetro; estos son de forma esférica, comestibles y no fermentan inmediatamente después de la maduración (Cabrera et al., 2022).

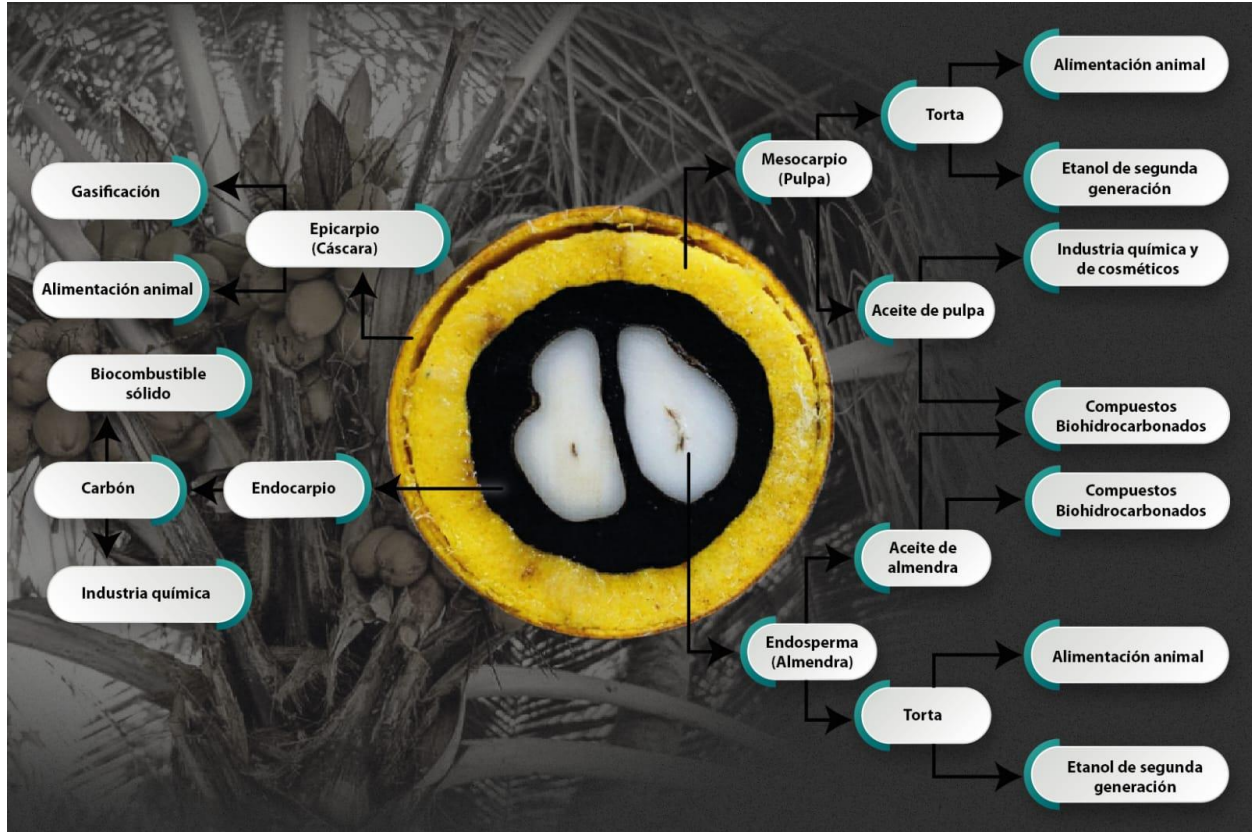
El fruto de la macauba se encuentra compuesto de afuera hacia adentro por la cáscara, que compone el 20% de la fruta, es una parte dura y fibrosa conocida como epicarpio; la pulpa, que conforma el 40% del fruto, es de color amarillo y mucilaginoso, rica en triglicéridos; esta parte de la fruta es conocida como mesocarpio. Un tejido negro conocido como endocarpio, que conforma el 33% de la fruta, en su interior puede contener hasta dos almendras que hacen parte del 7% de la fruta y son de color blanco, esta parte es conocida como endospermo (Ampese et al., 2021).

El aceite de la almendra de macauba es rico en ácidos grasos saturados y de cadena corta; el porcentaje de ácidos grasos aquí presentes se encuentra distribuido de la siguiente manera. Ácido láurico 43,6%, ácido oleico 25,5%, ácido mirístico 8,5%, ácido caprílico 6,2%, ácido cáprico y palmítico 5,3%, ácido linoleico 3,3% y ácido esteárico 2,4%. El aceite de pulpa de macuba se caracteriza por su alto contenido de ácidos grasos insaturados y compuestos bioactivos, como carotenoides responsables del color amarillo de la pulpa y tocoferoles. Los ácidos grasos aquí se distribuyen de la siguiente manera. Ácido oleico 53,4%, ácido palmítico 18,7%, ácido linoleico 17,7%, ácido palmitoleico 4,0%, ácido esteárico 2,8% y ácido linolénico 1,5% (Ampese et al., 2021).

La macauba presenta un alto potencial para aplicaciones industriales debido a la alta productividad de los aceites producidos, aproximadamente 5000 Kg de aceite de pulpa y 1500 Kg de aceite de almendra por hectárea por año, además de considerarse la segunda fuente oleaginosa más grande después del aceite de palma en cuanto al rendimiento de la producción (Cabrera et al., 2022). Las aplicaciones incluyen farmacéutica, cosmética, alimentación animal y principalmente producción de biodiesel, Figura 1.

**Figura 1**

*Aplicaciones del coco de macauba*



*Nota.* El grafico presenta las aplicaciones de todas las partes que componen el coco de la macauba.

Adaptado de (de Barros Dias et al., 2020).

En 2020 la producción de biodiesel de Brasil estuvo liderada por la producción del aceite de soya, el cual produjo el 71.4% del biodiesel de este país. Varios estudios demostraron un perfil de ácidos grasos similares entre el aceite de macauba y el aceite de soya, destacándolo como materia prima potencial para la producción de biodiesel debido a su alta disponibilidad y productividad de aceite (Cabrera et al., 2022). Además de las cualidades mencionadas

anteriormente, la macauba también presenta ventajas frente a otros cultivos de aceites de vegetales como su proceso relativamente fácil de extracción, su contribución a la regeneración de áreas degradadas por otros tipos de cultivos, alta capacidad de absorción de  $\text{CO}_2$  ( $10,00 \text{ Mg}\cdot\text{ha}^{-1}$ ), la cual es tres veces mayor a la de la soya ( $3,52 \text{ Mg}\cdot\text{ha}^{-1}$ ), pero tres veces menor que la del aceite de palma ( $29,30 \text{ Mg}\cdot\text{ha}^{-1}$ ), presenta alta rentabilidad para los agricultores por el aumento de los precios y la expansión de esta en el mercado, la cual presentó un crecimiento de 20.9% del 2010 al 2015 (Ampese et al., 2021).

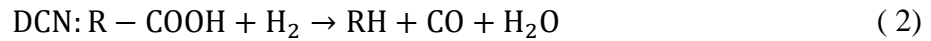
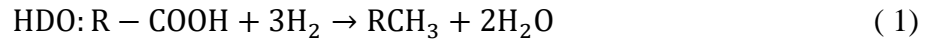
## 2.6 Catalizadores

La desoxigenación es uno de los pasos más importantes en el proceso de producción de bio jet, debido a que la presencia de oxígeno puede perjudicar la calidad del combustible y alterar sus propiedades provocando disminución del poder calorífico, inestabilidad química, alto contenido de humedad, alta corrosividad e inmiscibilidad con el combustible convencional, entre otros (Kay Lup et al., 2017).

Los catalizadores más usados para este proceso son los metales nobles (Ru, Pd y Pt), catalizadores bimetálicos y otros metales como Ni y Co, soportados principalmente en carbón, zeolitas y alúmina (de Barros Dias et al., 2020).

Las reacciones de desoxigenación de triglicéridos usando  $\text{H}_2$  acontecen en presencia de catalizadores metálicos y temperaturas desde  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  y presiones que van desde los 10 bar a 300 bar. Durante este proceso pueden acontecer tres tipos de reacciones: la hidrodeseoxigenación (HDO) donde se elimina el oxígeno en forma de agua, Ecuación 1; la descarbonilación (DCN), donde se elimina el oxígeno en forma de  $\text{CO}$  como se observa en la Ecuación 2 y la descarboxilación (DCX), la cual elimina el oxígeno en forma de  $\text{CO}_2$ , Ecuación 3.

Estas dos últimas provocan la reducción del número de carbono del producto hidrocarbonado (Makcharoen et al., 2021).



Los catalizadores se usan debido a la alta actividad catalítica, alta frecuencia de rotación y alta estabilidad química, los cuales generan mayor rendimiento en los productos desoxigenados y permiten tiempos de reacción más cortos en comparación a una reacción sin catalizador.

Los catalizadores bifuncionales tienen la capacidad de mejorar las reacciones de producción de biocombustibles debido a la presencia de por lo menos dos propiedades como la acidez y la capacidad hidrogenante y desoxigenante (de Barros Dias et al., 2020). La presencia de estas propiedades se encuentra en los sitios específicos del catalizador, los cuales son encargados de mejorar la selectividad del producto y la actividad catalítica (Souto de Souza, 2022).

## 2.7 Zeolita H-beta

En el procesamiento industrial del petróleo, las zeolitas son usadas para promover el craqueamiento y la isomerización de las fracciones más pesadas de este. Las zeolitas pertenecen a la familia de los aluminosilicatos cristalinos, poseen una combinación de diversas propiedades entre las cuales sobresalen una gran área superficial, alta estabilidad térmica, alta acidez, microporosidad bien definida y son muy selectivas, lo que permite restringir el transporte de

muchas moléculas a los sitios activos y desde los sitios activos fuera de las zeolitas (Souto de Souza, 2022).

La fórmula general de las zeolitas es  $M_x/n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$  donde M es el catión compensador (puede ser un metal del grupo 1 o 2 de la tabla periódica, o un compuesto orgánico), n es la valencia del catión M, x y y son los números de tetraedro definidos como  $TO_4$  por celda, T puede ser Si, Al (el más común) B, Ge, Fe, P, ó Co. Por último, esta w que se define como el número de moléculas de agua (Silva et al., 2021; Müller, J. M., 2013).

Las zeolitas son ácidas debido a la sustitución de iones  $[Si]_4^-$  por iones  $[Al]_4^-$  generando una carga negativa residual, la cual es compensada por un catión, generalmente  $NH_4^+$ ; este catión posteriormente es reemplazado por hidrógeno débilmente unido al oxígeno (se pierde  $NH_3$  por calentamiento). A menor relación Si/Al en las zeolitas protonadas, mayor será la densidad de los sitios ácidos de Bronsted. La densidad aumentará con el número de cationes compensadores necesarios. Los sitios ácidos de Lewis se generan mediante la deshidratación de zeolitas en forma de ácidos de Bronsted, generando sílice cargado positivamente (Silva et al., 2021).

Las zeolitas H-beta presentan anillos de 12 miembros, con poros medianos de diámetros de  $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$  (Silva et al., 2021; Souto de Souza, 2022). Su alta relación Si/Al hace que las zeolitas beta sean hidrófobas y térmicamente estables a altas temperaturas ( $400 \text{ }^\circ\text{C} - 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ), permitiendo su uso como catalizadores en condiciones de extrema temperatura (Silva et al., 2021).

En la mayoría de los estudios las zeolitas se usan como soportes de metales nobles para la creación de catalizadores bifuncionales y los costos del combustible final podrían reducirse si se utilizara la zeolita como catalizador. La desoxigenación de aceites se da en los sitios ácidos de Bronsted y de Lewis de la estructura de la zeolita mediante craqueo o formación de carbocationes. Sousa et al. (2018) usaron la zeolita H-beta sin presencia de metales nobles, pero sometida a

tratamiento térmico durante 15 horas a 550 °C como catalizador, para las reacciones de desoxigenación de aceites de palmiste previamente hidrolizados, obteniendo resultados prometedores de conversión de compuestos hidrocarbonados hasta en un 98%, usando un reactor discontinuo a 350 °C y 10 bar de H<sub>2</sub> durante 5 horas y 15% en masa de catalizador zeolita H-beta.

## **2.8 Rutenio como metal soportado**

El rutenio, ubicado entre los metales nobles y no nobles, ofrece una variedad de propiedades debido a sus diversos estados de oxidación y capacidad para formar complejos con diversos compuestos de bases de Lewis. Es muy utilizado como catalizador siendo altamente eficiente, requiriendo pocas cantidades al momento de su uso y teniendo unas altas tasas de recuperación al final de la vida útil del catalizador, minimizando la extracción constante del mineral fresco. Su uso como catalizador heterogéneo se hace con nanopartículas soportadas, las cuales deben ser estabilizadas para evitar aglomeración; se requiere un contacto interfacial íntimo entre las nanopartículas de rutenio y el soporte para un rendimiento estable, este tipo de interacciones se inducen mediante la elección y modificación del soporte, ya sea un óxido o carbono (Müller, T. E., 2023)

En la producción de biocombustibles, Zhang et al. (2019) estudiaron la conversión catalítica hidrotérmica de ácidos grasos y lípidos usando Ru/C, sin la necesidad de suministros externos de H<sub>2</sub>, el procedimiento se hizo en un reactor discontinuo Parr de 500 mL, a 330 °C durante 5 horas y 10 bar de presión de H<sub>2</sub> ó N<sub>2</sub>, donde se obtuvo una conversión de ácido esteárico a compuestos hidrocarbonados del 60% y se produjo una mezcla de alcanos de cadena corta además del heptadecano; el proceso de conversión de los lípidos ocurrió de manera más rápida gracias a la formación de H<sub>2</sub> por el reformado en fase acuosa del coproducto de glicerol que se formó en el paso inicial de la hidrólisis. Junto al Ru/C también se probaron otros catalizadores

como Pt/C, Pd/C y Rh/C, donde el Pt/C también mostró resultados favorables, pero debido a su alto costo no resulta tan viable como el Ru/C.

## **2.9 Carbón activado como soporte de catalizador**

El atractivo del carbón como soporte de catalizadores radica en sus propiedades texturales (alta porosidad, gran superficie específica, gran volumen de poro), alta conductividad electrónica y su relativa inercia química. Es un compuesto que puede adecuarse física y químicamente para mejorar su funcionalidad catalítica. Ha sido demostrado que los catalizadores a base de carbono son altamente resistentes a la formación de coque y tienen una alta estabilidad química a la selectividad del producto (Mahene et al., 2023). También cuenta con la gran ventaja que puede ser obtenido a partir de residuos de biomasa, ayudando con la disminución de la huella de carbono y permitiendo aplicar el concepto de biorrefinería en la producción de biocombustibles.

El carbón puede presentarse en diferentes morfologías que van desde formas amorfas como el carbón vegetal, el coque y el negro de humo, hasta formas cristalinas más complejas como el diamante, grafito y fullerenos (Yogin et al., 2024).

La preparación del carbón activado a partir de la biomasa se hace a través de dos pasos, primero la carbonización (descomposición térmica de la biomasa), que puede realizarse de forma convencional o hidrotermal, y después la activación (mejora del área superficial y la porosidad), que puede ser física o química. La carbonización se puede hacer de manera convencional bajo atmósfera inerte para evitar la oxidación de la biomasa, que podría dar paso a un escape del carbono fijo en forma de CO<sub>2</sub> y CO. Este proceso aumenta el contenido de carbono fijo eliminando compuestos gaseosos como el oxígeno, nitrógeno, hidrogeno y alquitrán, dando lugar al biocarbón carbonáceo. La eliminación de la humedad y de los compuestos gaseosos da como resultado el desarrollo de los poros del biocarbón. La temperatura de carbonización es uno de los parámetros

más críticos, suele estar entre 350 °C y 900 °C. La carbonización hidrotermal (HTC) es un método termoquímico alternativo para producir carbón carbonáceo, que usa bajas temperaturas de funcionamiento (180 °C y 300 °C) en un sistema cerrado bajo presiones de 2 a 10 MPa. El proceso se hace en presencia de agua la cual actúa como medio y catalizador para ayudar a la hidrólisis y fragmentación de la biomasa lignocelulósica para producir el hidrocarbón. Este proceso es capaz de producir hidrocarbón con alta concentración de grupos funcionales oxigenados (Yogin et al., 2024).

La activación física se produce después de la carbonización. La activación del biocarbón se hace en presencia de gases oxidantes como el CO<sub>2</sub>, aire o vapor a temperaturas más elevadas (600 °C – 900°C), este proceso mejora el área superficial y la porosidad mediante la eliminación de sustancias alquitranadas acumuladas en los poros del biocarbón.

La activación química implica la impregnación de la biomasa con agentes deshidratantes u oxidantes seguido de una carbonización final para conseguir el carbón activado. Diversos productos químicos se usan en la activación como NaOH, KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, etc, donde los hidróxidos metálicos alcalinos suelen producir carbones activados de superficies muy elevadas que pueden alcanzar hasta 2000 m<sup>2</sup>/g y carbones activados con mayor adsorción respecto a otros agentes químicos (Yogin et al., 2024).

### 3. Antecedentes

Un estudio bibliométrico realizado sobre la macauba por Ampese et al. (2021), mostró que desde 1900 hasta el 2021 se habían publicado 397 artículos y revisiones sobre esta palmera y su fruto, siendo Brasil el país con mayor cantidad de investigaciones atribuidas, 87%. Las áreas de estudio protagonistas fueron agricultura, ingeniería, combustibles energéticos, química y ciencias de las plantas. El LEC sobresale por sus estudios realizados con macauba para su conversión en biocombustibles que van desde el queroseno de aviación hasta el diésel verde. Entre los trabajos realizados sobresale el realizado por Silva et al. (2016b), quienes estudiaron la conversión del aceite de pulpa y almendra de macauba en compuestos biohidrocarbonados para la producción de bioqueroseno y diésel verde. En esta investigación observaron que en los aceites donde se realizó previamente la hidrólisis homogénea alcalina se obtuvieron mayores porcentajes de compuestos biohidrocarbonados. Para la desoxigenación del aceite hidrolizado usaron Pd/C, predominando para el aceite de almendras la formación de heptadecano seguido de undecano bajo presión de H<sub>2</sub> menor a 10 bar. Observaron que la desoxigenación ocurría con la liberación de óxidos de carbono, a partir de triglicéridos y ácidos grasos libres, debido a que predominaban los compuestos hidrocarbonados con números impares de átomos de carbono. Para altas concentraciones de H<sub>2</sub>, es decir, a presiones más altas se favoreció la desoxigenación de los derivados de la pulpa, pero no de los derivados de la almendra, lo cual indicó el efecto significativo de la materia prima en la composición final del producto.

de Barros Dias et al. (2020), usaron la ruta de hidroprocesamiento de ácidos grasos y sus ésteres (HEFA), para la conversión en compuestos hidrocarbonados de la pulpa de macauba, usando cobalto soportado en carbón activado obtenido del endocarpio de la macauba, aplicando el

concepto de biorrefinería para el uso de esta materia prima. En este estudio consiguieron productos con grados de desoxigenación de hasta el 98%.

La ruta HEFA, actualmente es la más usada para la producción de compuestos biohidrocarbonados, aunque presenta la desventaja del gran consumo de  $H_2$  durante todo el procesamiento del biocombustible, incrementando su valor final (Souto de Souza, 2022).

La ruta de hidrotermólisis catalítica se presenta como la más adecuada para compensar este consumo directo de  $H_2$ , usando  $H_2O$  en condiciones de alta presión y temperatura para la producción de compuestos biohidrocarbonados.

El LEC presenta entre sus más novedosos estudios el trabajo realizado por Souto de Souza. (2022), quien realizó el primer estudio de conversión de aceite de pulpa de macauba en compuestos biohidrocarbonados por el método de hidrotermólisis catalítica homologado en el año 2020 por la ASTM. Para las reacciones de conversión por este método se utilizó un reactor de 100 mL con agitador de la serie 4590 de Parr, dentro del cual se colocó aceite de pulpa de macauba, agua desionizada y un catalizador de Co soportado en zeolita H-beta. El reactor fue presurizado con aproximadamente 20 bar de  $N_2$  y las reacciones de conversión por hidrotermólisis ocurrieron a aproximadamente 375 °C, en tiempos de 20, 60 y 90 minutos. Debido a los resultados obtenidos en estas reacciones, los productos fueron sometidos a una segunda etapa de reacciones de hidrodeseoxigenación, siguiendo el mismo procedimiento mencionado anteriormente, pero esta vez con uso de atmósfera de  $H_2$ . Los resultados obtenidos en este estudio indicaron que el proceso de hidrólisis permitió ahorrar hidrógeno debido a que las reacciones ocurridas en la hidrólisis de los triglicéridos son las mismas que ocurren cuando se presuriza con hidrógeno. Este hecho reduce el costo del proceso de producción de combustibles sustentables para aviación. El mejor resultado se obtuvo en la reacción de 90 minutos, donde se logró desoxigenar aproximadamente un 40% de los

compuestos oxigenados. Este porcentaje obtenido se debió a la poca formación de  $H_2$  a partir del  $H_2O$ , se cree que esto ocurrió porque no se alcanzó una presión de 221 bar, esperada para el agua en condiciones supercríticas. En cuanto a los otros tiempos, las reacciones se vieron favorecidas por la hidrólisis de los triglicéridos, donde se favoreció la formación de ácidos carboxílicos y craqueamiento de las moléculas. Este estudio también analizó que aún alcanzado el estado supercrítico, donde se favorece la formación de  $H_2$ , la hidrogenación ocurrió de forma poco significativa, lo cual podría ser atribuido al catalizador, el cual no sería adecuado para este tipo de reacciones.

## 4. Metodología

### 4.1 Preparación del catalizador

Se prepararon dos catalizadores de Ru/C por diferentes métodos. El reactor con agitador micro usado en todo el proyecto es de la serie 4590 de la marca Parr de 100 mL, junto con un controlador de la serie 4848 de esta misma marca (Parr Instrument Company, 2024).

#### 4.1.1 Preparación del catalizador A

Este catalizador fue preparado en el reactor, donde se colocaron 0,3325 g de  $\text{Cl}_3\text{Ru}$ , 6,65 g de endocarpio de macauba finamente molido y 30,46 g de agua, durante 6 horas de reacción a una temperatura de 150 °C, 10 bar de presión de  $\text{N}_2$  y 300 rpm. Finalizada la reacción, se abrió el reactor y se filtró el catalizador, posteriormente se dejó secar para luego ser colocado en un horno tubular con flujo de  $\text{N}_2$ , durante 4 horas, para eliminar el cloruro presente en el catalizador.

#### 4.1.2 Preparación catalizador B

Primero se preparó el carbón a partir del endocarpio de la macauba. Se colocaron 10 g de endocarpio y 60 mL de agua en el reactor durante 8 horas a 200 °C y 12 bar de presión de  $\text{N}_2$ . Después de terminada la carbonización, se procedió a abrir el reactor, filtrar el carbón y dejar secar a temperatura ambiente durante un día, seguido a esto se pasó por la estufa durante 1 hora a 105 °C para garantizar que estuviera completamente seco. Posteriormente se realizó la activación del carbón colocándolo en un horno tubular con flujo constante de  $\text{CO}_2$  durante 3 horas a 450 °C.

Este catalizador fue preparado por impregnación vía húmeda. En un vaso de precipitado de 500 mL, se colocaron 5,39 g de carbón activado, 0,5535 g de  $\text{Cl}_3\text{Ru}$  y 155,13 g de agua. Se agregó un agitador magnético al vaso de precipitados y se colocó en agitación sobre una placa calentadora a temperatura ambiente durante 1 hora. Pasado este tiempo se encendió la placa calentadora, la cual fue colocada en 150 °C, y con un termómetro se midió la temperatura de la

mezcla hasta llegar a los 70 °C, una vez alcanzada esta temperatura nos aseguramos de que se mantuviera así con agitación constante hasta obtenerse un producto sólido, el cual una vez obtenido fue colocado en un horno mufla a 600 °C durante 6 horas con flujo constante de N<sub>2</sub> (Souto de Souza, 2022).

#### ***4.1.3 Caracterización por Difracción de Rayos X***

Este análisis fue realizado en un equipo DRX (Difractómetro EMPYREAN) con CuK $\alpha$  como fuente de radiación ( $\lambda = 0,154$  nm) y con variación del ángulo de difracción de ( $2\Theta$ ) de 2° hasta 90° a un ritmo de 0,05° durante el tiempo de muestreo, 35 minutos.

### **4.2 Hidrólisis del aceite de almendra de macauba**

El proceso de hidrólisis se hizo en presencia de zeolita H-beta como catalizador y agua desionizada.

#### ***4.2.1 Pretratamiento de la zeolita H-beta***

Fueron asignados 20 g de zeolita H-beta, los cuales fueron sometidos a tratamiento de calcinación durante 4 horas a 450 °C (Souto de Souza, 2022).

#### ***4.2.2 Autotuning del equipo reactor***

Todo el equipo que comprende el reactor fue puesto en autotuning para preparar las nuevas condiciones de presión y temperatura a las que fue sometido, 350 °C con presiones de 10 y 12 bar.

#### ***4.2.3 Reacciones de hidrólisis***

Para realizar el montaje de las reacciones, primero se limpió y se pesó el reactor, luego se colocaron 1.5 g de zeolita H-beta, 15 g de aceite de almendra de macauba y 15 g de agua desionizada, la mezcla se homogenizó. El reactor fue sellado con una llave 1/4 y un torquímetro con torque de 13 N.m. Después de sellado se procedió a la purga y presurización del reactor con

11 bar de N<sub>2</sub>. Para evaluar la mejor condición se hicieron tres reacciones de hidrólisis en tiempos de 30, 60 y 90 minutos. Las condiciones pueden ser observadas en la Tabla 1.

**Tabla 1**

*Condiciones de las reacciones de hidrólisis*

Reacción	Tiempo (minutos)	Zeolita H-beta masa (g)	Aceite de almendra masa (g)	Agua masa (g)	Presión inicial N <sub>2</sub> (bar)
RH1	30	1,5	15,1	15,27	11,3
RH2	60	1,51	15	15,09	11,3
RH3	90	1,5	15,15	15,08	11,4

Después de ocurridas las reacciones descritas en la Tabla 1, todas a 350 °C, se esperó al enfriamiento del equipo para poder abrir el reactor. El cual fue llevado a la cabina de extracción donde se despresurizo y después de abierto el reactor, todo el contenido se colocó en un tubo falcón de 50 mL, el cual se centrifugó en un equipo marca Eppendorf® centrifuge 5430, durante 10 minutos a una rotación de 7700 rpm. Con ayuda de pipetas se separó el agua del aceite y se recuperó la zeolita, la cual fue colocada en un embudo con papel filtro para ser lavada con acetona y poder retirar los residuos de aceite y agua (Souto de Souza, 2022). Una vez recuperada la zeolita fue almacenada para posterior uso.

#### **4.2.4 Caracterización de la materia prima y su producto hidrolizado**

##### **4.2.4.1 Espectroscopia en la región infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).**

Para identificar los principales grupos funcionales presentes en los productos de hidrólisis y en la materia prima, se hizo un análisis por IR donde se utilizó un espectrómetro Nicolet iS5 FT-

IR (ThermoFisher), configurado para obtener un espectro con 32 lecturas y una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Antes de obtener el espectro, el procedimiento de obtención del background se realizó en ausencia de muestra, para reducir cualquier interferencia que pudiera perjudicar los resultados del análisis.

**4.2.4.2 Índice de acidez.** Este análisis determina el grado de acidez del aceite dado por la medida del contenido de ácidos grasos libres, expresado como ácido láurico para el aceite de almendra de macauba. Todos los productos obtenidos de los procesos de hidrólisis y la materia prima fueron caracterizados por esta técnica.

Se realizó una titulación ácido-base siguiendo el procedimiento usado por Souto de Souza. (2022), donde se preparó una solución de hidróxido de potasio (KOH) con concentración real de 0.0794 eq/L, la cual fue padronizada con biftalato de potasio.

De los productos obtenidos de la hidrólisis y el aceite de almendra se pesaron 0,5 g de cada uno, se le adicionaron 5 mL de tolueno, 5 mL de alcohol isopropílico y 3 gotas de fenolftaleína. En una bureta se colocó la solución de KOH y se procedió a titular hasta observar el cambio de color, la titulación se hizo por triplicado y el índice de acidez fue calculado a partir de la Ecuación 4.

$$(IA) = \frac{\text{volumen titulado (mL)} \times \text{concentración} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \times \text{masa molar del KOH} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}{\text{masa de la muestra (g)}} \quad (4)$$

**4.2.4.3 Analisis por termogavimetría (TG/DTG)** Las curvas TG/DTG fueron construidas a través de los datos obtenidos a partir del análisis de la materia prima y del producto hidrolizado, en un instrumento Q50 producido por TA instruments, utilizando un crisol de platino, en flujo de nitrógeno ( $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) en el rango de temperatura de 24 a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  con relación de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  por  $\text{min}^{-1}$ .

**4.2.4.4 Perfil de ácidos grasos.** La composición de ácidos grasos se realizó por cromatografía de gases usando un equipo GC-FID de la marca Shimadzu, modelo GC-201 con auto inyector AOC-5000, equipado con una columna cromatográfica DB-WAX ( $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,26 \text{ }\mu\text{m}$ ), temperatura del inyector  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , una división de flujo de 50 split, volumen de inyección de  $1,0 \text{ }\mu\text{L}$ . La programación del horno inicio en  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , seguida por una rampa de calentamiento de  $4 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  hasta  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ , mantenida por 25 minutos. El gas de arrastre fue hidrógeno con una velocidad lineal de  $28.1 \text{ cm s}^{-1}$  y el tiempo de análisis fue de 65 minutos, la temperatura del detector FID fue de  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , con un flujo de gas combustible en el detector de  $40 \text{ mL min}^{-1}$ , el flujo de aire en el detector fue de  $400 \text{ mL min}^{-1}$ . El flujo de gas auxiliar en el detector fue  $\text{N}_2$ ,  $30 \text{ mL min}^{-1}$ . Las muestras fueron esterificadas antes de ser inyectadas en el cromatógrafo.

### **4.3 Reacciones de desoxigenación**

La mejor condición de la mezcla de compuestos obtenida del proceso hidrolisis fue llevada desoxigenación, utilizando diferentes condiciones de temperatura y presión. Para el catalizador A se hizo una reacción de desoxigenación y para el catalizador B se hicieron 3 reacciones de desoxigenación, todas las reacciones se hicieron en el reactor previamente purgado y presurizado con  $\text{H}_2$ . Las condiciones de cada reacción pueden ser observadas en la Tabla 2.

**Tabla 2***Condiciones de las reacciones de desoxigenación*

<b>Reacción</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Presión inicial H<sub>2</sub> (bar)</b>	<b>Tiempo (horas)</b>
R1S	A	300	10	4
R2S	B	300	10	4
R3S	B	350	10	4
R4S	B	350	30	4

### **4.3.1 Caracterización del producto de desoxigenación**

**4.3.1.1 Cromatografía GC-MS.** Para la identificación de los compuestos presentes en la muestra fue utilizado un cromatógrafo a gas acoplado a un espectrómetro de masas GC-MS de la marca Shimadzu, modelo QP5050 con inyector automático AOC-20i, en el modo de ionización por impacto de electrones. El cromatógrafo a gas fue equipado con una columna DB-5 ms con 60 m de largo y 0,25 mm de diámetro. Configurado para permanecer 1 minuto a 30 °C y enseguida calentar hasta 90 °C, con una tasa de calentamiento de 3 °C min<sup>-1</sup>, después hasta 200 °C a 5 °C min<sup>-1</sup>, calentar hasta 262 °C a 8 °C min<sup>-1</sup>, en seguida hasta 300 °C a 3 °C min<sup>-1</sup> y finalmente permanecer en esta temperatura por 30 minutos. Fue utilizado helio como gas de arrastre mientras la temperatura del inyector permaneció a 320 °C y la del detector a 310 °C. Los espectros de masas fueron obtenidos en el rango de 45 a 550 m/z en tiempo de 18 a 160 minutos.

**4.3.1.2 Cromatografía GC-FID.** Para este análisis fue usado un cromatógrafo a gas con detector FID de la marca Agilent, modelo 8890 con muestreador automático 7650. Las condiciones cromatográficas fueron. Una columna DB-5 (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm), la temperatura del inyector fue de 320 °C, se utilizó una división de flujo de 20 split. El volumen de la inyección fue 1,0 µL, la programación del horno se realizó de la siguiente manera. Isotherma a 30 °C por 1 minuto, seguida de una rampa de calentamiento, que inicio a 3 °C min<sup>-1</sup> hasta 90 °C, mantenida 1 minuto. En seguida se calentó sobre una relación de 5 °C.min<sup>-1</sup>, mantenida por 2 minutos. Luego se calentó en una relación de 8 °C min<sup>-1</sup> hasta 262 °C, mantenida por 1 minuto y a 3 °C min<sup>-1</sup> hasta 300 °C, mantenida por 5 minutos. El gas de arrastre usado fue helio, con una velocidad lineal de 19,6 mL min<sup>-1</sup>, el tiempo de análisis fue de 72,42 minutos. La temperatura del detector FID fue de 350 °C, el flujo de gas combustible en el detector fue de 30 mL min<sup>-1</sup> y el flujo de aire en el detector de 300 mL min<sup>-1</sup>. El flujo de gas auxiliar en el detector fue N<sub>2</sub> a 30 mL min<sup>-1</sup>.

**4.3.1.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).** Los análisis por calorimetría diferencial de barrido se realizaron utilizando el modelo Q10DSC TA Instrument. El sistema se programó para calentar de -70 °C a -40 °C a una velocidad de 5 °C/min. Se utilizaron aproximadamente 10 mg de muestra y un caudal de N<sub>2</sub> de 50 mL/min.

**4.3.1.4 Destilación simulada.** Para conocer los patrones de destilación de los compuestos biohidrocarbonados, se realizaron análisis de destilación simulada (SimDis), en un cromatógrafo de la marca Agilent Technologies, modelo 8890 con detector FID, acoplado a un muestreador automático de líquidos (ALS)-7650. Para estos análisis fue usada una columna capilar DB-1 (7,5 m x 530 um x 1,5 m) con programación de temperatura para iniciar a 100 °C, seguido por el calentamiento a 330 °C con una tasa de 20 °C min<sup>-1</sup>, y un “aterrizaje” de 13 minutos. Los datos obtenidos fueron tratados en el software Dragon SimDis basado en la norma ASTM D2887-22 y comparado con patrones de compuestos hidrocarbonados y gasóleo.

**4.3.1.5 Rendimientos de las reacciones.** El rendimiento de las reacciones del producto líquido, producto en el rango del queroseno y rendimiento gaseoso, fueron calculados a partir de las siguientes ecuaciones:

*Selectividad C9 – C16*

$$= \left( \frac{\sum \text{Área porcentual relativa biohidrocarburos C9 – C16}}{\sum \text{Área porcentual relativa de todos los productos}} \right) \times 100 \quad (5)$$

*Rendimiento líquido (RL)*

$$= \frac{(\text{masa del sistema despues de la reacción} - \text{masa del catalizador} - \text{masa del reactor}) \times 100}{\text{masa de la materia prima}} \quad (6)$$

*Rendimiento gaseoso*

$$= \frac{(\text{masa del sistema despues de la reacción} - \text{masa del sistema antes de la reacción}) \times 100}{\text{masa de la materia prima}} \quad (7)$$

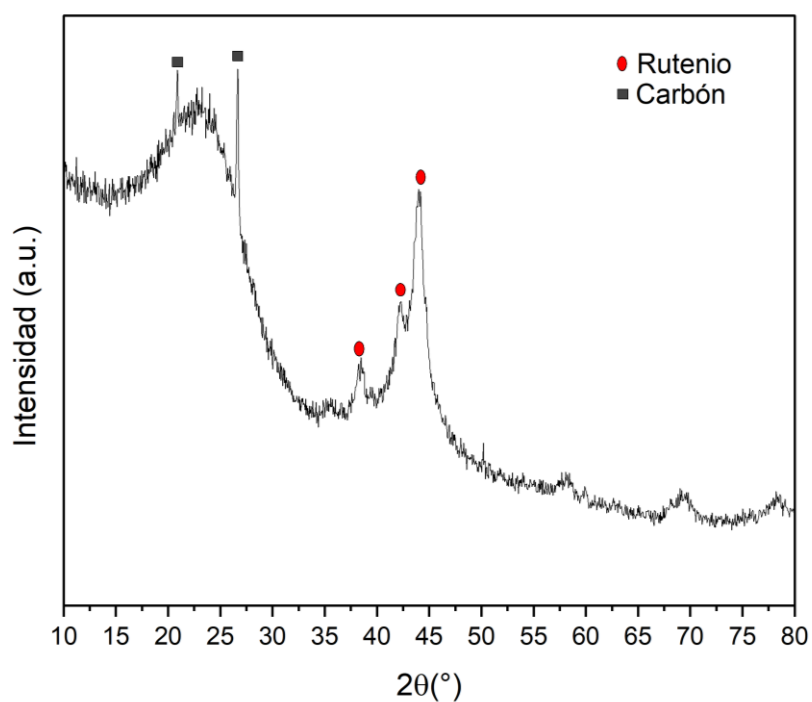
Los resultados obtenidos en base a las anteriores ecuaciones son semicuantitativos debido a que no se construyeron curvas de calibración para ningún compuesto.

## 5. Resultados y análisis

### 5.1 Caracterización del catalizador

**Figura 2**

*Difractograma de rayos X*



*Nota.* Se muestra el difractograma de rayos X para el catalizador B, Ru/C sin ningún tratamiento previo.

El patron DRX del carbon activado muestra picos caracteristicos de este en  $2\Theta=21^\circ$  y un pico fuerte en  $2\Theta=26^\circ$ , el cual se encuentra asociado al plano cristalino (002) (Hui et al., 2023; Kumar et al., 1997).

La presencia del rutenio metálico está dada por 3 picos característicos asociados a este, que se encuentran en  $2\Theta = 39^\circ$  correspondiente al plano cristalográfico (100);  $2\Theta = 42^\circ$  correspondiente al plano cristalográfico (002) y  $2\Theta = 44^\circ$  asociado al plano cristalográfico (101) (Hossain et al., 2019; Zhou et al., 2020). La región de dispersión de ángulo bajo del rutenio sugiere que son nanocristalitos con pocos nanómetros de diámetro y que están incrustados en un producto amorfo (González et al., 2005), es decir, el soporte de carbón activado.

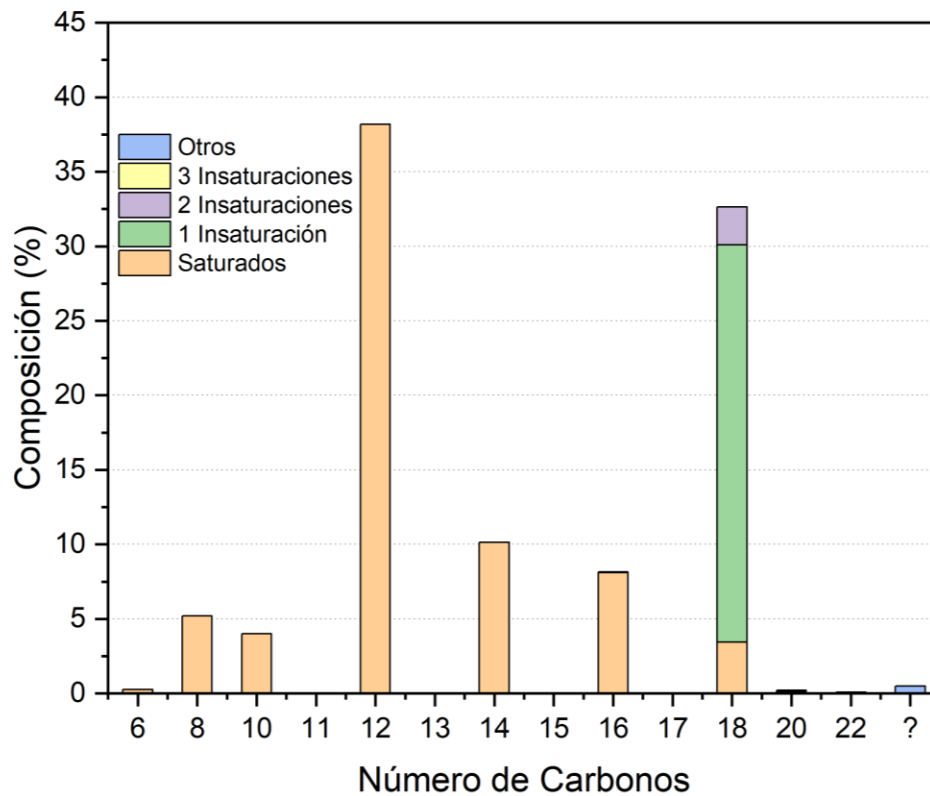
Para el catalizador A no se hizo ningún análisis debido a que presentó inconvenientes cuando se estaba preparando en el reactor (no se ajustó el reactor adecuadamente y el agitador intentó corroer las paredes de este).

## 5.1 Caracterización de la materia prima y de su producto hidrolizado

### 5.1.1 Perfil de ácidos grasos para la materia prima

#### Figura 3

*Perfil de ácidos grasos presentes en el aceite de almendra de macauba*



*Nota.* En la figura se presenta resumen del perfil de ácidos grasos obtenidos para la materia prima por medio de cromatografía con detector de ionización de llama (GC-FID). El signo de interrogación indica la presencia de otros compuestos por identificar.

Como se observa en la Figura 3, en el perfil de ácidos grasos para el aceite de almendras de macauba se encontró un predominio de ácidos grasos saturados de cadena corta (menor a 16

carbonos) principalmente ácido láurico 38,18%, seguido por la presencia significativa de ácido oléico 26,64%.

La composición del aceite de almendras de macauba es adecuada para la producción de biojet o biodiesel para aviación, debido a que los compuestos saturados de cadena corta tienen una baja temperatura de congelación y una alta estabilidad oxidativa (Silva et al., 2016a). El contenido total de compuestos saturados fue de 70,65% y el de compuestos insaturados de 29,34%.

Los resultados obtenidos para el perfil de ácidos grasos concuerdan con los encontrados en la literatura, entre los cuales podemos mencionar los resultados obtenidos por Silva et al. (2016a), quienes encontraron en el perfil de ácidos grasos del aceite de almendra de macauba: 41,85% de ácido láurico, 21,29% de ácido oleico y un total de 73,75% de compuestos saturados y 26,24% de compuestos insaturados.

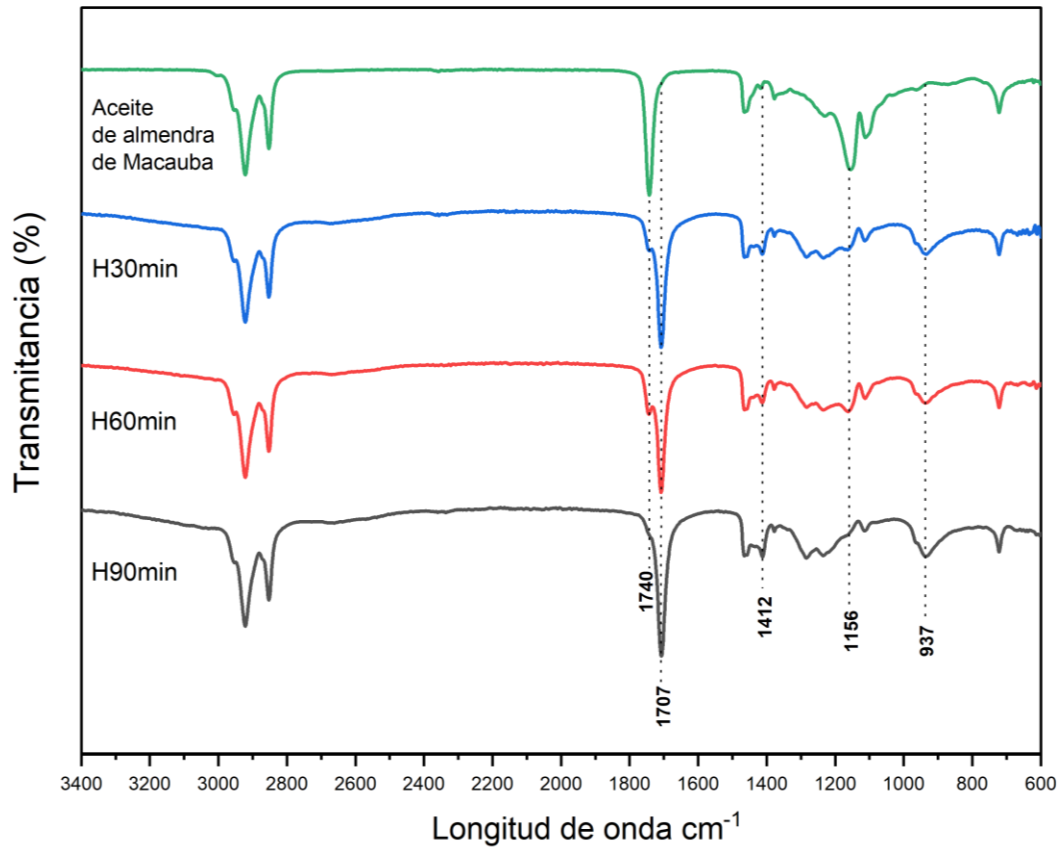
del Río et al. (2016) encontraron que en el aceite de almendra de macauba predominaba la presencia de ácidos grasos saturados con un 69%, donde el 32% era de ácido láurico y otros ácidos grasos saturados como el ácido mirístico con un 12%, ácido palmítico 11%, ácido esteárico 6,6% y ácido n-decanoico 4%. El ácido oléico (con una insaturación) fue el segundo ácido con mayor cantidad en la composición del aceite de almendra, 28%.

### ***5.1.2 Espectros FT-IR para la materia prima y los productos obtenidos de la hidrólisis***

En la Figura 4 se pueden observar los espectros IR del aceite de almendra de macauba y los productos obtenidos después del proceso de hidrólisis a 30, 60 y 90 minutos.

**Figura 4**

*Espectros FT-IR del aceite de almendras de macauba y de los productos obtenidos de la hidrólisis*



*Nota.* Se presentan los espectros de la materia prima en verde, y los productos de la hidrólisis a 30 minutos en azul, 60 minutos en rojo y 90 minutos en negro.

Comparando los productos hidrolizados respecto a la materia prima, se puede observar que la banda en 1740 cm<sup>-1</sup> perteneciente al grupo éster carbonilo C = O de los triglicéridos, presenta una disminución después del proceso de hidrólisis dando paso a un aumento en la intensidad de la banda en 1707 cm<sup>-1</sup> perteneciente al grupo C = O de los ácidos carboxílicos; lo cual indica la conversión de los triglicéridos en ácidos grasos libres (Silva et al., 2016b).

La reducción de la banda en  $1156\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los estiramientos C – O de los grupos éster, confirman la conversión de los triglicéridos a ácidos grasos libres. La aparición de bandas en  $937\text{ cm}^{-1}$  y  $1412\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de grupos OH provenientes de los ácidos carboxílicos (Silva et al., 2016b).

La presencia de estas bandas también indica que el proceso de hidroxigenación por medio de la ruta hidrotérmólisis catalítica ocurrió de manera poco significativa (Souto de Souza, 2022).

Se puede observar que la hidrólisis a 90 minutos fue la más favorecida en la conversión de ácidos carboxílicos debido a la intensidad de la banda en  $1707\text{ cm}^{-1}$ , seguida por la hidrólisis a 30 minutos y por la hidrólisis a 60 minutos. El producto de hidrólisis a 60 minutos presenta una ligera reducción en la banda a  $1707\text{ cm}^{-1}$ , la cual indica que hubo un proceso corto de hidroxigenación, pero poco significativo como se mencionó anteriormente; aún se pueden observar pequeñas bandas propias del grupo éster tanto en  $1740\text{ cm}^{-1}$  como en  $1156\text{ cm}^{-1}$ .

### ***5.1.3 Determinación del índice de acidez de la materia prima y los productos obtenidos de su hidrólisis***

Durante el proceso de hidrólisis se realizó la conversión de triglicéridos a ácidos grasos. Los productos obtenidos durante esta etapa fueron sometidos a test de cuantificación de acidez vía titulación, con el fin de seleccionar la mejor condición de trabajo.

La solución de KOH usada tuvo una concentración media de  $0.0794\text{ eq/L}$ , los cálculos para el índice de acidez se hicieron en base a la Ecuación 4 y los resultados obtenidos se observan en la Tabla 3.

**Tabla 3**

*Índice de acidez de los productos obtenidos de hidrólisis y de la materia prima (MP)*

Tiempo de reacción (min)	Número de Repeticiones	KOH (mL)	Masa de la muestra (g)	Índice de acidez (mgKOH/g)	Promedio índice de acidez (mgKOH/g)
30	1	23,5	0,51	182,53	184,11
	2	23,9	0,51	185,64	
	3	23,7	0,51	184,09	
60	1	20,9	0,51	162,34	159,75
	2	20,5	0,51	159,23	
	3	20,7	0,52	157,69	
90	1	27	0,51	209,72	211,45
	2	27,5	0,51	213,6	
	3	27,2	0,52	211,02	
MP	1	0,7	0,51	5,44	5,4
	2	0,7	0,51	5,44	
	3	0,7	0,52	5,33	

*Nota.* Se presenta el índice medio de acidez (mg KOH /g de muestra) para el aceite de almendra de macauba (MP) y los productos de su hidrólisis. Las fracciones orgánicas fueron diluidas en tolueno y alcohol isopropílico., titulación realizada con KOH.

Se puede comprobar que el proceso de hidrólisis a 90 minutos presenta mayor acidez, lo cual indica que presenta mayor cantidad de ácidos grasos libres como se observó en el espectro infrarrojo, pero en términos generales para el propósito de esta investigación, la hidrólisis a 30 minutos presenta un tiempo de proceso intermedio al igual que su acidez; lo cual permitiría optimizar el proceso, para la producción del biocombustible que se espera obtener.

La reacción a 60 minutos presentó menor índice de acidez, afirmando los resultados obtenidos en los espectros FT-IR del proceso de hidrólisis, los cuales dieron indicio de que durante este proceso ocurrió ligeramente algo de hidroxigenación (Souto de Souza, 2022).

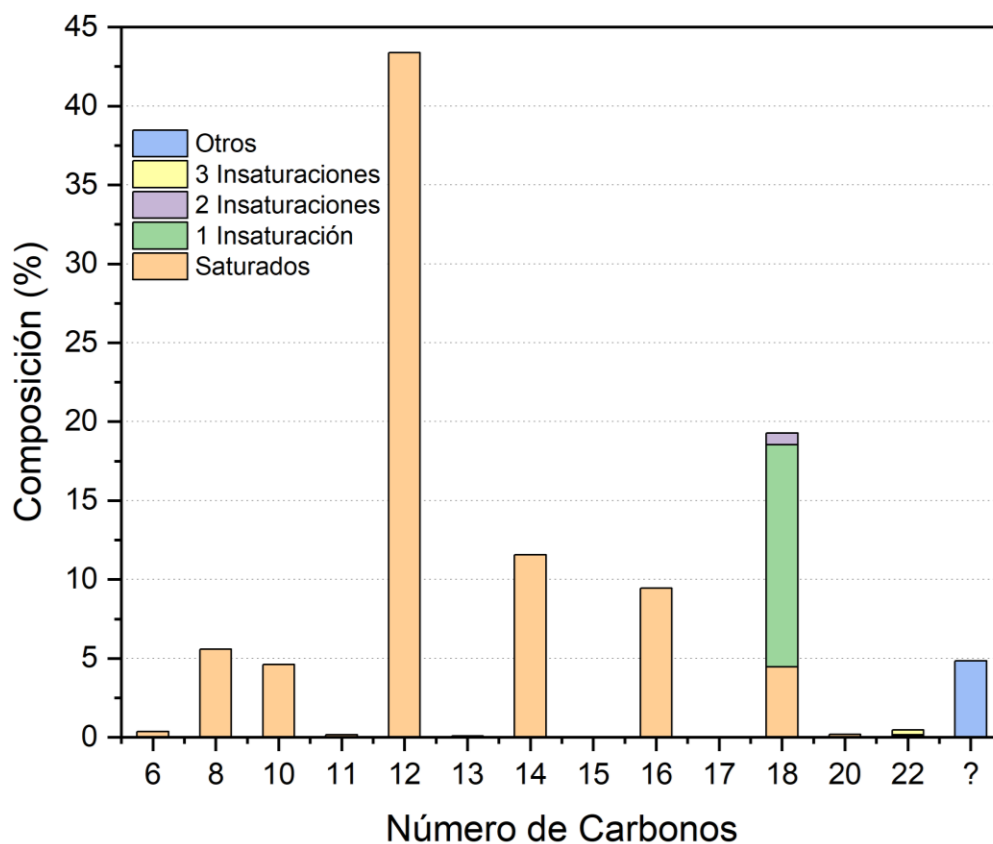
El bajo índice de acidez del aceite de almendra 5,4 mg KOH/g, era esperado debido a la protección que le brinda el endocarpio al grano, asegurando que este no quede expuesto al suelo,

al aire atmosférico rico en humedad y a los microorganismos, así como a la radiación solar y a otros factores que pueden acelerar los procesos de degradación de la almendra (Silva et al., 2016a). Este resultado es cercano a los valores encontrados por Luiz. (2023), quien determinó un índice de acidez de 4,69 mg KOH/g para este mismo aceite.

#### 5.1.4 Perfil de ácidos grasos para el aceite de almendra hidrolizado

**Figura 5**

*Perfil de ácidos grasos para el aceite de almendras hidrolizado a 30 minutos*



*Nota.* Se presenta el perfil de ácidos grasos obtenidos para el producto hidrolizado de la materia prima a 30 minutos, por medio de cromatografía con detector de ionización de llama (GC-FID).

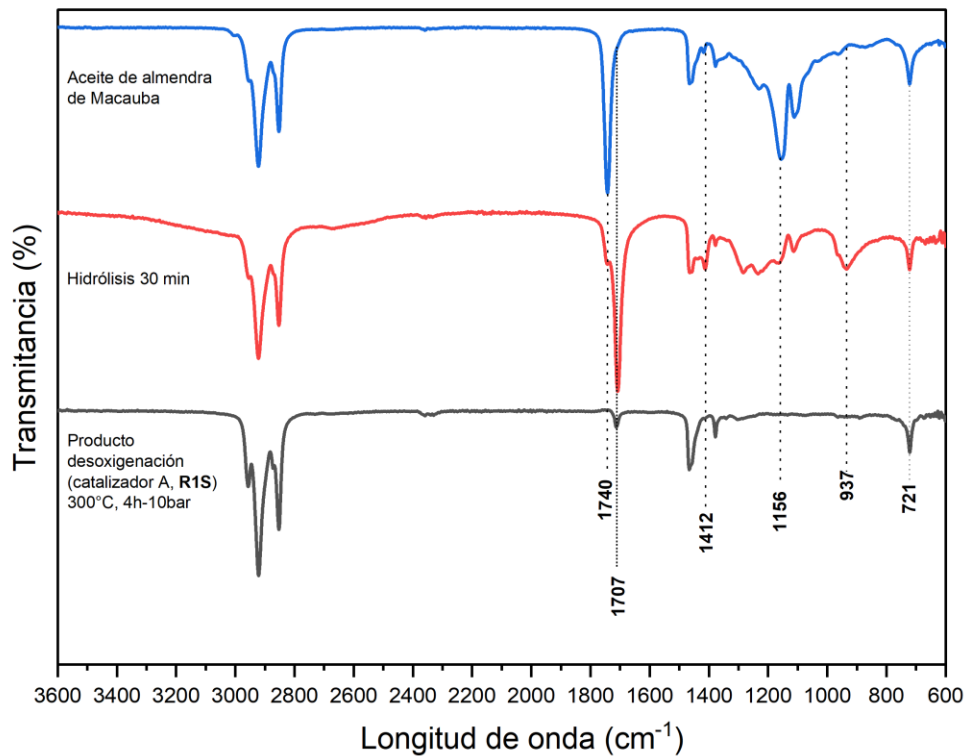
Entre las variaciones observadas respecto a la materia prima sin hidrolizar se destaca el ácido láurico, donde se presentó un aumento de 38,18% a 43,38%. Contario a lo encontrado en el ácido graso anterior, el ácido oleico presentó una disminución, pasando de 26,64% a 14,06%. Estos resultados eran esperados debido a que, durante el proceso de hidrólisis, las condiciones subcríticas del agua junto con la zeolita H-beta permiten un mayor craqueamiento de las moléculas, especialmente las de mayor tamaño.

En total el porcentaje de compuestos saturados paso de 70,65% a 80,21% y de compuestos insaturados de 29,34% a 14,93%, permitiendo comprobar la conversión de triglicéridos observada en los espectros IR de la Figura 4.

### 5.1.5 Espectro FT-IR del producto de desoxigenación con el Catalizador A

**Figura 6**

*Espectro IR del producto de desoxigenación con el Catalizador A*



*Nota.* Se muestra el espectro infrarrojo de la materia prima (color azul), producto de hidrólisis a 30 minutos (color rojo) y producto de desoxigenación con el catalizador A, R1S (300 °C, 4 h – 10 bar) (color negro).

Para el catalizador (A) ó reacción R1S, se puede observar que la banda en 1740 cm<sup>-1</sup>, correspondiente al estiramiento C = O del grupo éster desaparece por completo en la reacción de

desoxigenación realizada a 300 °C, 4h y 10 bar, al igual que la banda situada en 1156  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a los estiramientos C – O asociados al grupo éster (Silva et al., 2016).

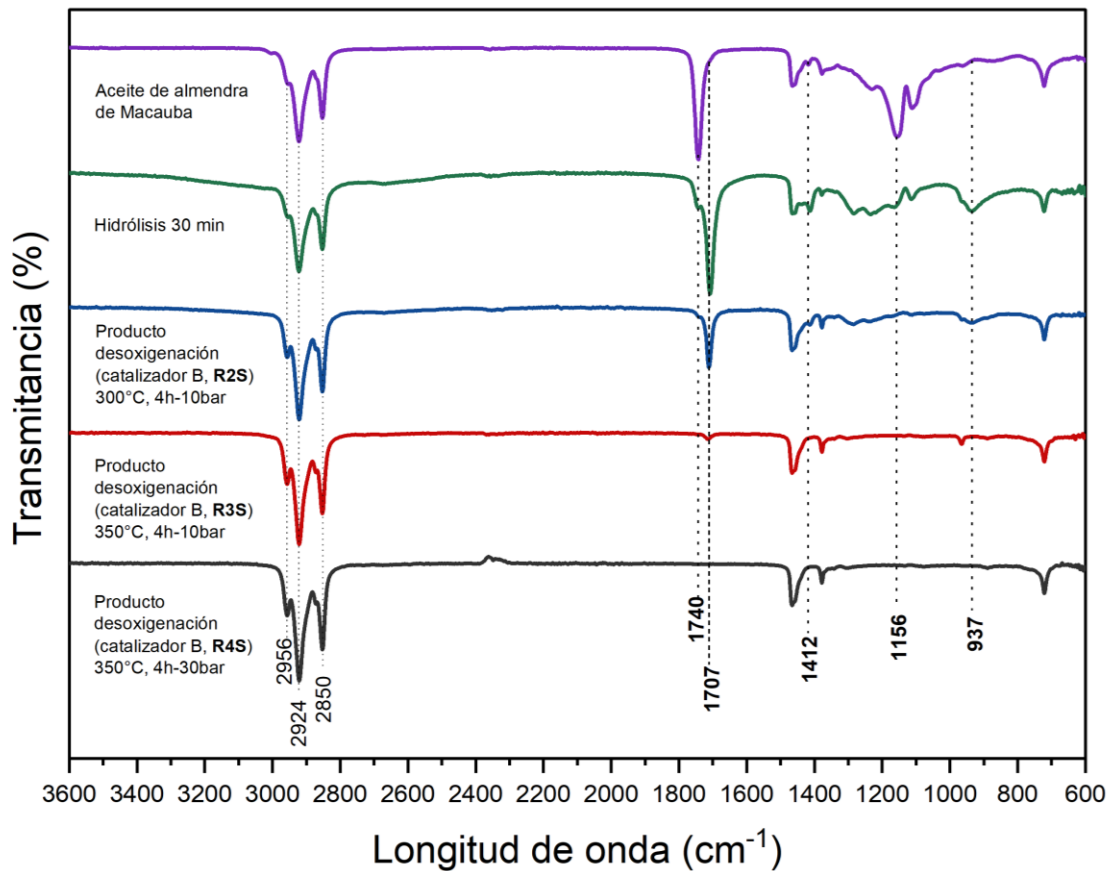
La banda correspondiente al estiramiento C = O de los ácidos carboxílicos en 1707  $\text{cm}^{-1}$ , también desaparece casi por completo en el producto obtenido del proceso de desoxigenación. Las bandas correspondientes a las deformaciones angulares de los grupos O – H situadas en 937  $\text{cm}^{-1}$  y 1412  $\text{cm}^{-1}$  desaparecen, lo cual corrobora que el proceso de desoxigenación ha ocurrido de manera exitosa (Silva et al., 2016b).

La banda correspondiente a 721  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la superposición de  $-(\text{CH}_2)_n$ , se encuentra presente en todos los espectros (Luciano et al., 2020).

### 5.1.6 Espectros FT-IR de los productos de desoxigenación con el catalizador B

**Figura 7**

*Espectro FT-IR de los productos de desoxigenación con el catalizador B*



*Nota.* Se observan los espectros de infrarrojo del aceite de almendra de macauba (morado), producto de hidrólisis a 30 minutos (verde) y producto de desoxigenación con el catalizador B, R2S (300° C, 4h – 10 bar) en color azul; R3S (350° C, 4h – 10 bar) en color rojo y R4S (350° C. 4h – 30 bar) en color negro.

Para el catalizador (B) puede observarse que el producto de desoxigenación R2S fue el que obtuvo una menor desoxigenación debido a que se puede observar con mayor intensidad la banda en  $1707\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento  $\text{C} = \text{O}$  del grupo de los ácidos carboxílicos, también se alcanzan a observar las bandas en  $937\text{ cm}^{-1}$  y  $1412\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las deformaciones angulares del  $\text{O} - \text{H}$  pertenecientes a los grupos carboxílicos.

Para la reacción R3S se puede observar que la desoxigenación ocurrió casi por completo debido a la reducción casi completa de la banda en  $1707\text{ cm}^{-1}$ , perteneciente a los estiramientos  $\text{C} = \text{O}$  de los ácidos carboxílicos; obsérvese la desaparición de las bandas en  $937\text{ cm}^{-1}$  y  $1412\text{ cm}^{-1}$  asociadas a los  $\text{O} - \text{H}$  de los grupos carboxílicos, lo cual confirman la formación de compuestos biohidrocarbonados (Silva et al., 2016b).

Para la reacción R4S no se observa ninguna banda en  $1707\text{ cm}^{-1}$ , lo cual indica que la desoxigenación de los ácidos grasos ocurrió de manera eficiente; esto también puede ser confirmado con la desaparición de las bandas en  $937\text{ cm}^{-1}$  y  $1412\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las deformaciones angulares de los grupos  $\text{O} - \text{H}$ .

En todos los espectros de los productos de desoxigenación, tanto para el catalizador A como para el B, se puede observar un hombro en  $2956\text{ cm}^{-1}$ , el cual indica el estiramiento asimétrico de los grupos  $\text{CH}_3$ . También se pueden observar bandas características al estiramiento simétrico y asimétrico del  $\text{CH}_2$  en la región que va desde  $2850\text{ cm}^{-1}$  hasta  $2924\text{ cm}^{-1}$  (Luciano et al., 2020).

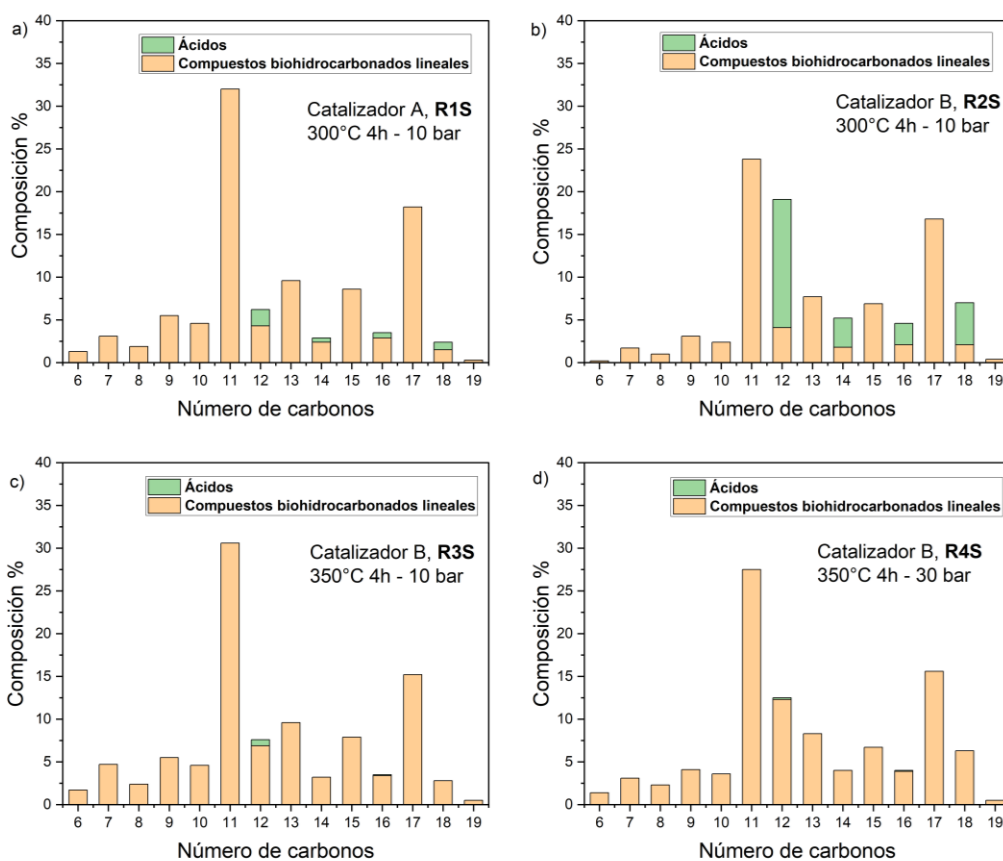
El catalizador en cada reacción fue recuperado con ayuda de acetona a través de filtración con ayuda de un embudo y papel de filtro. Después de recuperado se almacenó para posteriores usos.

### 5.1.7 Composición del producto líquido

Para conocer qué clase de compuestos biohidrocarbonados se obtuvieron, se analizó la composición del producto líquido por cromatografía GC-MS y GC-FID.

#### Figura 8

*Composición del producto líquido obtenido por la desoxigenación*



*Nota.* Se presentan resultados derivados de los cromatogramas del producto líquido obtenido por desoxigenación Ru/C, por GC-FID. a) Catalizador A, R1S (300 °C 4h – 10 bar); b) Catalizador B, R2S (300 °C 4h – 10 bar); c) Catalizador B, R3S (350 °C 4h – 10 bar) y d) Catalizador B, R4S (350 °C 4h – 30 bar).

Se puede observar en la Figura 8 la formación de cadenas lineales de compuestos biohidrocarbonados con diferentes números de carbono, desde C6 hasta C19, lo cual puede ser atribuido a la buena capacidad del catalizador en lo que respecta a las reacciones de craqueo, resaltando su carácter bifuncional (Souto de Souza, 2022).

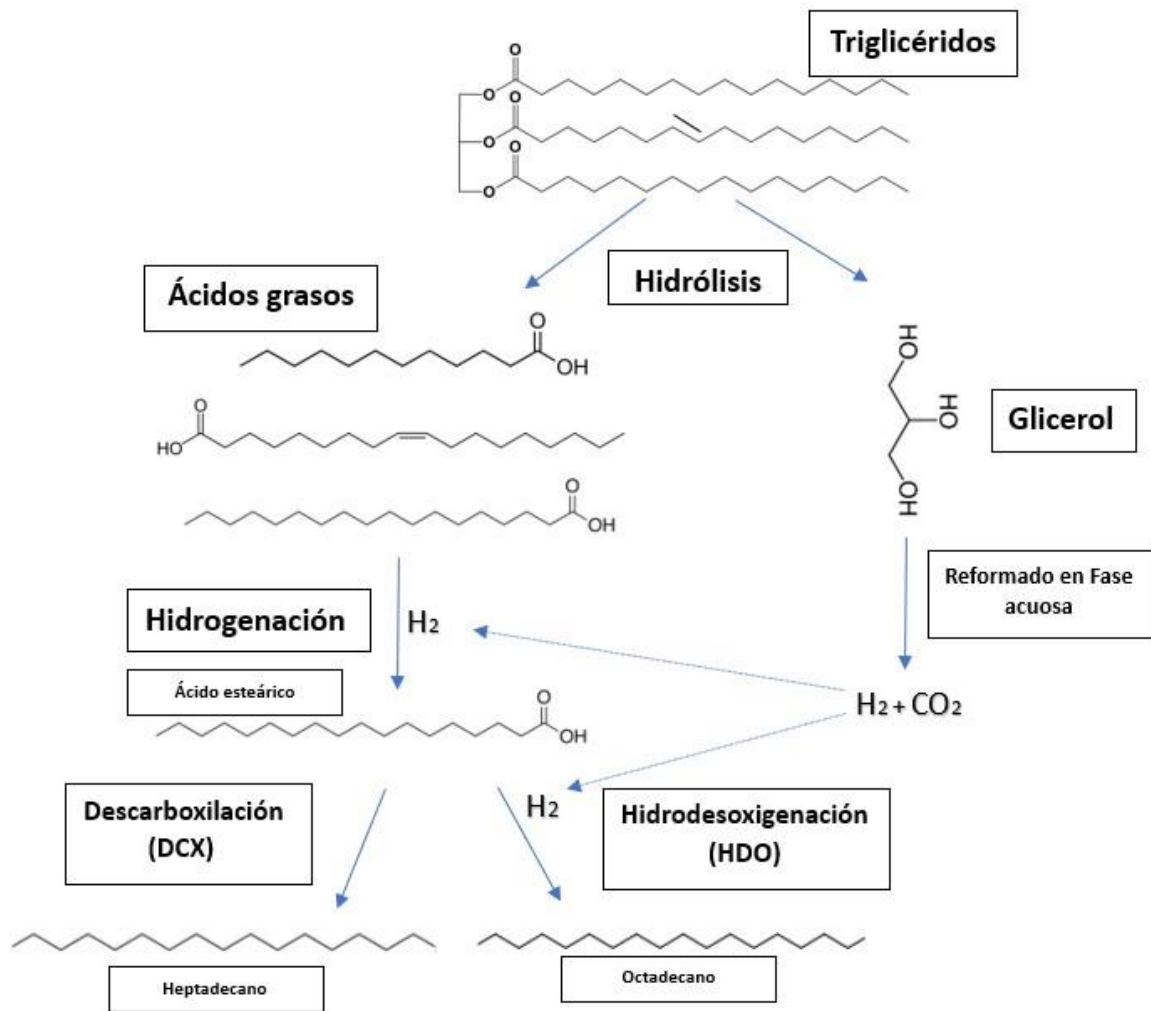
La distribución de los productos no oxigenados muestra mayor formación de compuestos biohidrocarbonados con 11 y 17 carbonos. Para el undecano (derivado del ácido graso con 12 carbonos, es decir, ácido láurico), para el heptadecano (derivado del ácido graso de 18 carbono, es decir, ácido oleico). Silva et al. (2016b) encontraron que en el aceite de almendra de macauba desoxigenado con Pd/C predominó la formación de heptano sobre la de undecano opuesto a los resultados aquí obtenidos; los autores creen que esto se debió a que la desoxigenación predominó en cadenas de carbono más largas.

Estos compuestos con números impares de carbono se producen por reacciones de descarboxilación o descarbonilación, en cuanto a las moléculas con números par de carbono, su formación puede estar asociada a reacciones de hidrogenación más deshidratación, las cuales ocurrieron debido a la baja concentración de H<sub>2</sub> (Sousa et al., 2018).

En la Figura 9 se presenta un esquema del proceso de producción de compuestos hidrocarbonados desde de la ruta de hidrotermólisis catalítica, hasta las reacciones de desoxigenación.

**Figura 9**

*Producción de compuestos hidrocarbonados a partir de la hidrólisis de triglicéridos*



*Nota.* Para este proyecto no se hizo reformado en fase acuosa del glicerol, este fue descartado junto con el agua obtenida del proceso de hidrólisis. Adaptado de (Zhang et al., 2019).

Todos los productos presentan una pequeña formación de biogasolina automotriz, es decir, de compuestos biohidrocarbonados de cadena corta C6 a C8. La mayor distribución de productos se encuentra en compuestos biohidrocarbonados con 9 y 16 átomos de carbono, los cuales están en el rango del queroseno de aviación, seguido por los compuestos con 17 a 19 átomos de carbono los cuales están el rango del diésel verde, como se observa en la Tabla 4.

**Tabla 4**

*Porcentaje (%) de compuestos biohidrocarbonados del producto líquido*

Reacción	Compuestos Biohidrocarbonados %			
	Biogasolina	Bioqueroseno	Diesel verde	Compuestos
	C6 a C8	C9 a C16	C17 a C19	Oxigenados
R1S (Cat A)	6,3	69,9	20	3,9
R2S (Cat B)	2,9	51,9	19,3	25,8
R3S (Cat B)	8,8	71,7	18,5	0,8
R4S (Cat B)	6,8	70,4	22,4	0,3

*Nota.* Se presenta el contenido porcentual de compuestos biohidrocarbonados presentes en el producto líquido obtenido por desoxigenación Ru/C. R1S catalizador A(300 °C 4 h – 10 bar), R2S catalizador B (300 °C 4 h – 10 bar), R3S catalizador B (350 °C 4 h – 10 bar) y R4S catalizador B (350 °C 4 h – 30 bar).

**Tabla 5**

*Porcentajes (%) de conversión del producto líquido*

Reacción	Desoxigenación	Selectividad	Rendimiento (%)	
	(%)	C9 - C16	Líquido	Queroseno
R1S (Cat A)	96,1	69,9	78,58	54,62
R2S (Cat B)	74,2	51,9	80,47	41,76
R3S (Cat B)	99,2	71,7	85,49	61,29
R4S (Cat B)	99,7	70,4	88,71	62,45

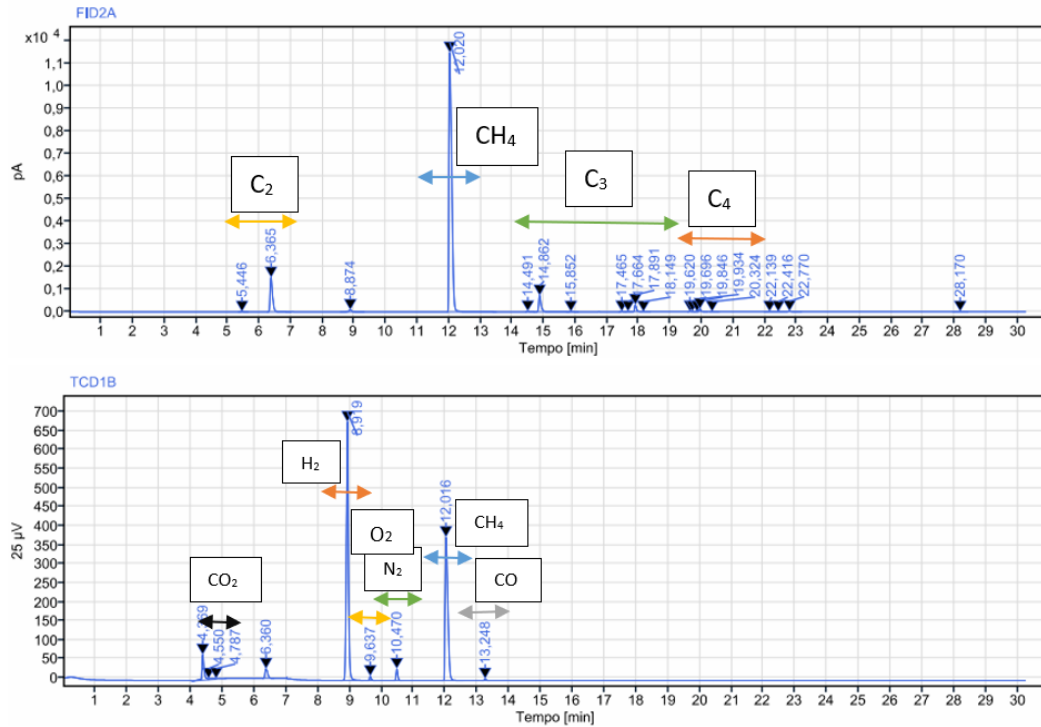
*Nota.* Se muestran los resultados de conversión para los productos obtenidos de las reacciones de desoxigenación. Porcentaje de compuestos desoxigenados, selectividad en el rango del queroseno, rendimiento líquido de cada producto y rendimiento en el rango del queroseno. Los cálculos de los rendimientos líquidos, de queroseno y gaseoso fueron tomados de las ecuaciones 5,6 y 7.

En la tabla 5 se puede observar que todas las reacciones tuvieron un alto porcentaje de desoxigenación. De las reacciones con el catalizador B, la reacción R2S tuvo menor porcentaje de desoxigenación, a su vez menor porcentaje de rendimiento en el rango del queroseno. Las reacciones R3S y R4S fueron las reacciones con mayor grado de desoxigenación y mayor rendimiento del producto líquido y producto en el rango del queroseno. Los resultados concuerdan con los obtenidos en la Tabla 4.

5.1.8 Composición del producto gaseoso

Figura 10

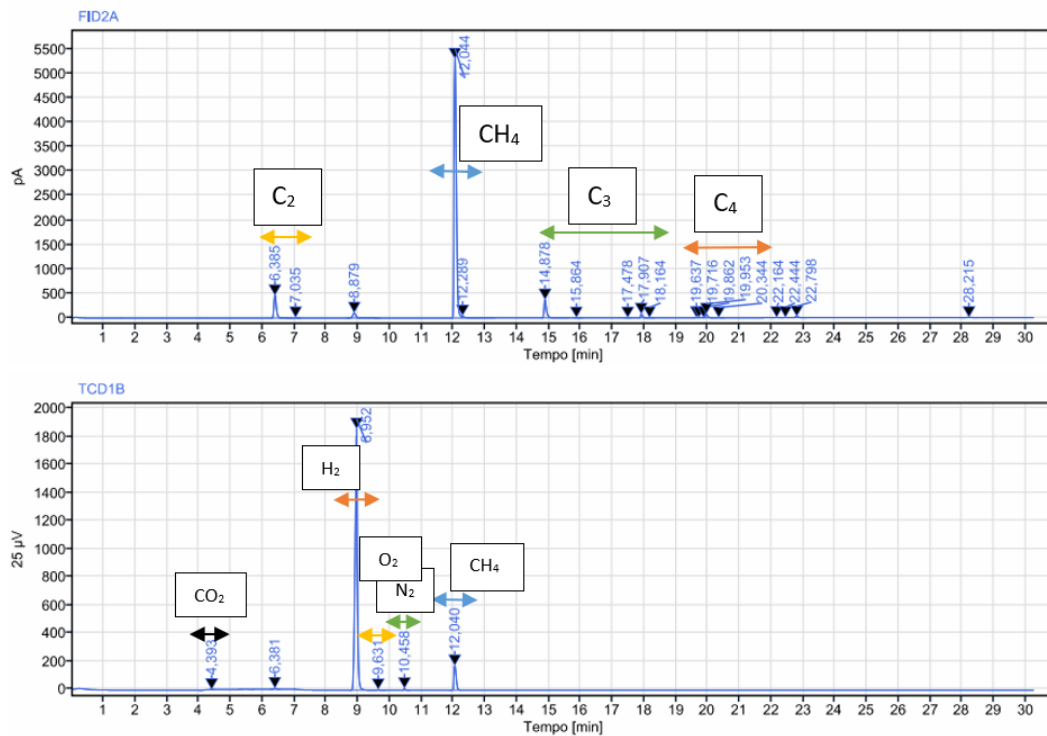
Composición producto gaseoso reacción R2S



Nota. Se presentan los cromatogramas obtenidos por GC-FID y GC-TCD para los compuestos gaseosos de los productos de desoxigenación R2S.

**Figura 11**

*Composición producto gaseoso reacción R4S*



*Nota.* Se presentan los cromatogramas obtenidos GC-FID y GC-TCD para los compuestos gaseosos de los productos de desoxigenación R4S.

Los principales productos gaseosos obtenidos en ambas muestras incluyen metano, dióxido de carbono, compuestos orgánicos con 2, 3 y 4 carbonos, oxígeno, hidrogeno y nitrógeno. Este último se obtuvo por contaminación de la muestra. Observando la Tabla 6 podemos encontrar gases inferiores a C<sub>4</sub>, este resultado indica que hubo agrietamiento a altas temperaturas de compuestos de cadena corta producido por el rompimiento de enlaces C = C (Yuan et al., 2021). La mayor cantidad de gases formada está conformada por CH<sub>4</sub>, esto se encuentra asociado al

craqueamiento de las moléculas de alcanos más largas por escisión secuencial de los grupos metilo terminales (Zhang et al., 2019).

**Tabla 6**

*Compuestos gaseosos reacciones R2S y R4S por GC-FID*

<b>Compuesto</b>	<b>R2S %</b>	<b>R4S %</b>
C <sub>2</sub>	9,76	7,4
CH <sub>4</sub>	82,05	80,89
C <sub>3</sub>	6,31	7,29
C <sub>4</sub>	0,8	1,29
Otros	1,07	3,15

*Nota.* El porcentaje de compuestos gaseosos obtenidos de los productos de desoxigenación de las reacciones R2S y R4S está dado por el área del cromatograma, GC-FID.

A partir de los resultados obtenidos por GC-TCD es posible observar en la Tabla 7 un mayor porcentaje de H<sub>2</sub> en la fase gaseosa, asociado al reformado de alcanos y ácidos grasos. También es posible ver que ambas reacciones produjeron CO<sub>2</sub>, el cual se formó como subproducto de las reacciones de desoxigenación de los ácidos grasos donde se escinde el grupo terminal CO<sub>2</sub>. Se detectó una cantidad poco significativa de CO, que podría indicar que se formó poco monóxido de carbono o que el CO formado se consumió rápido en las reacciones de metanación (Zhang et al., 2019).

**Tabla 7**

*Compuestos gaseosos reacciones R2S y R4S por GC-TCD*

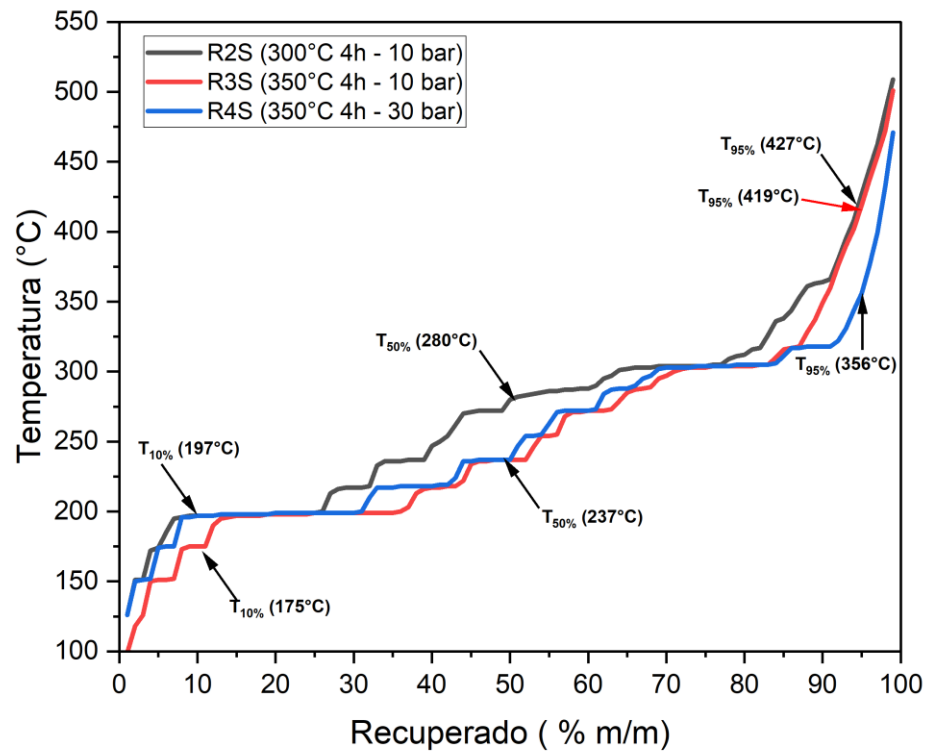
<b>Compuesto</b>	<b>R2S %</b>	<b>R4S %</b>
CO <sub>2</sub>	0,52	0,02
H <sub>2</sub>	50,92	90,65
O <sub>2</sub>	0,63	0,16
N <sub>2</sub>	1,84	0,44
CH <sub>4</sub>	38,23	8,33
CO	0,28	-
Otros	7,57	0,38

*Nota.* El Porcentaje de compuestos gaseosos obtenidos de los productos de desoxigenación R2S y R4S está dado por el área del cromatograma, GC-TCD.

### 5.1.9 Destilación simulada

**Figura 12**

*Destilación simulada*



*Nota.* Destilación simulada para el producto de desoxigenación obtenido del catalizador B, R2S (300 °C, 4 h – 10 bar), R3S (350 °C, 4 h – 10 bar), R4S (350 °C, 4 h – 30 bar).

Colombia se rige por la especificación estándar para los combustibles de turbina de aviación ASTM D1655. En la cual, se menciona que cuando se ha recuperado el 10% del volumen destilado, la temperatura máxima para el Jet A y el Jet-1 es de 205 °C, y cuando se ha recuperado el 100% del destilado la temperatura máxima es de 300 °C (ASTM, 2023).

Para el diésel verde, Colombia se guía por el método ASTM D86 y para los requisitos de calidad que se deben cumplir con este tipo de combustibles, se basa en la norma técnica colombiana (NTC 6031). Cuando se ha recuperado el 95% del volumen destilado, mínimo debe haber alcanzado una temperatura de 160 °C y máximo una temperatura de 360 °C (ICONTEC, 2013).

En Brasil, la regulación de los combustibles está controlada por la Agencia Nacional de Petróleo (ANP), que en su resolución N° 842 del 14 de mayo del 2021 menciona que cuando el diésel verde ha recuperado el 10% del volumen del destilado la temperatura límite deberá alcanzar 180°C; cuando el 50% del volumen se ha recuperado, las temperaturas deberán conseguir entre 245 °C – 295 °C; por último, cuando se ha recuperado el 95% de volumen del destilado la temperatura deberá alcanzar 370 °C (ANP, 2021).

Para el queroseno de aviación las especificaciones están dadas por la resolución de la ANP N°856 del 22 de octubre del 2021, la cual menciona que cuando se ha recuperado el 10% del volumen destilado, la temperatura máxima para el Jet A y el Jet-1 es de 205 °C, y cuando se ha recuperado el 100% del destilado la temperatura máxima es de 300 °C (ANP, 2021), al igual que en Colombia.

Con base en las regulaciones anteriormente mencionadas y observando la Figura 12 podemos decir, que cuando se ha recuperado el 10% del destilado, las reacciones con el catalizador B R2S y R4S tienen una temperatura de 197 °C, acercándose a la temperatura que debe tener el queroseno fósil cuando se ha recuperado este mismo porcentaje de destilado, la cual son 205 °C. La reacción R3S se encuentra más cerca al valor aprobado por la ANP para el diésel verde que es de 180 °C al 10% de destilado recuperado.

La mayor parte de los compuestos de las reacciones R2S, R3S y R4S destilan entre 200 °C y 300 °C, lo cual se presenta en la Figura 11, en forma de escalera. Esto puede asociarse a que a este rango de temperaturas destilan la mayoría de los compuestos hidrocarbonados de cadena corta, los cuales predominaron en el proceso de desoxigenación.

La Tabla 8 presenta las temperaturas que alcanzan los productos a medida que se va recuperando el destilado.

**Tabla 8**

*Porcentaje (m/m) de destilado recuperado*

Destilado Recuperado % m/m	Temperatura °C		
	R2S	R3S	R4S
10	197	175	197
20	198	198	199
30	217	199	199
50	280	237	237
70	304	297	303
90	364	349	318
95	427	419	356

*Nota.* En la Tabla se presentan los porcentajes m/m de destilado recuperado para las reacciones R2S (300 °C, 4 h – 10 bar), R3S (350 °C, 4 h – 10 bar), R4S (350 °C, 4 h – 30 bar).

Cuando se ha recuperado el 50% del destilado, la reacción R2S tiene una temperatura de 280 °C la cual está dentro del límite de diésel verde, según la ANP para ese porcentaje de producto recuperado.

Según la Norma Técnica Colombia para el diésel verde, cuando se ha recuperado el 95% del destilado, la temperatura debe estar entre 160 °C y 360 °C. Basado en esto solo la reacción R4S está dentro de los límites permitidos. Para este mismo tipo de combustible, cuando se ha

recuperado más del 95% del destilado, la temperatura debe estar en 360 °C según la NTC y en 370 °C según la ANP. Observando la Tabla 8 solo la reacción R4S está dentro de estos límites, lo cual lleva a deducir que esta reacción presenta cualidades de este tipo de combustible. Lo anterior se puede corroborar con la Tabla 4, donde se observa que esta fue la reacción que más compuestos hidrocarbonados en el rango del diésel verde presentó.

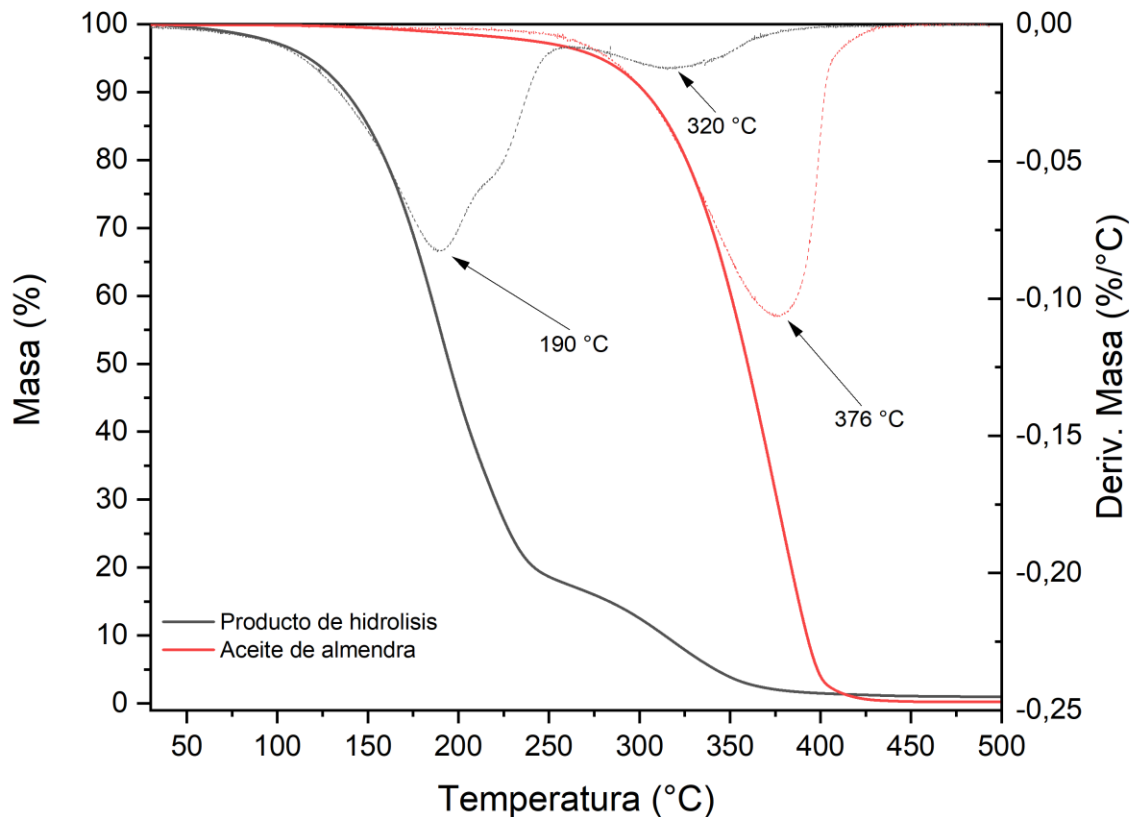
Cuando se ha recuperado el 95% del destilado, las reacciones R2S y R3S se han alejado bastante de la temperatura de ebullición del queroseno y del diésel verde, esto podría deberse a que todavía presentan compuestos con alto punto de ebullición, también a que con la destilación simulada se crean puntos de ebullición más altos que pueden generar algunos problemas cuando se llega al 90% de la destilación recuperada (Bachler et al., 2010).

Los tres productos tienen potencial para ser usados como queroseno de aviación y diésel verde, teniendo en cuenta que los resultados aquí obtenidos son del producto crudo sin previa refinación.

### 5.1.10 Análisis por Termogravimetría (TG/DTG)

**Figura 13**

*Análisis por Termogravimetría (TG/DTG)*



*Nota.* La figura muestra la curva de estabilidad térmica obtenida por análisis de termogravimetría TG/DTG para el aceite de almendra de macauba y el producto de hidrólisis a 30 minutos.

Las características térmicas del aceite de almendra de macauba y del producto obtenido después del proceso de hidrólisis fueron analizadas por termogravimetría, como se observa en la Figura 13, donde se muestra una descomposición térmica que va desde los 300 °C hasta los 450

°C para la materia prima, sin que queden residuos después de los 500 °C. Al aumentar la temperatura, los triglicéridos que son los compuestos que conforman la mayor parte del aceite de almendras comienzan a descomponerse, produciendo compuestos volátiles, que se eliminan constantemente, presentando un pico máximo de descomposición a 376 °C, asociado a la descomposición de los triglicéridos insaturados (del Río et al., 2016).

Observando la descomposición del producto obtenido de la hidrólisis se puede apreciar una descomposición térmica que va desde los 125 °C hasta los 400 °C, donde se observan dos picos de descomposición. El primero a 190 °C, el cual corresponde a la descomposición de los ácidos grasos producidos durante el proceso de hidrólisis y el segundo pico a 320 °C, el cual corresponde a la descomposición de los triglicéridos que aún siguen presentes después del proceso de hidrólisis (Mothé et al., 2011).

Algunos autores como Souza et al. (2004) consideran que el proceso de descomposición de ácidos grasos está basado en varias etapas. Primero se descomponen los ácidos grasos poliinsaturados como el ácido linoléico, luego se descomponen ácidos grasos monoinsaturados como el ácido oleico y por último se descomponen a mayores temperaturas los ácidos grasos saturados como el ácido palmítico. Otros como Vecchio et al. (2008) afirman que estos tres tipos de ácidos grasos se descomponen en el primer paso.

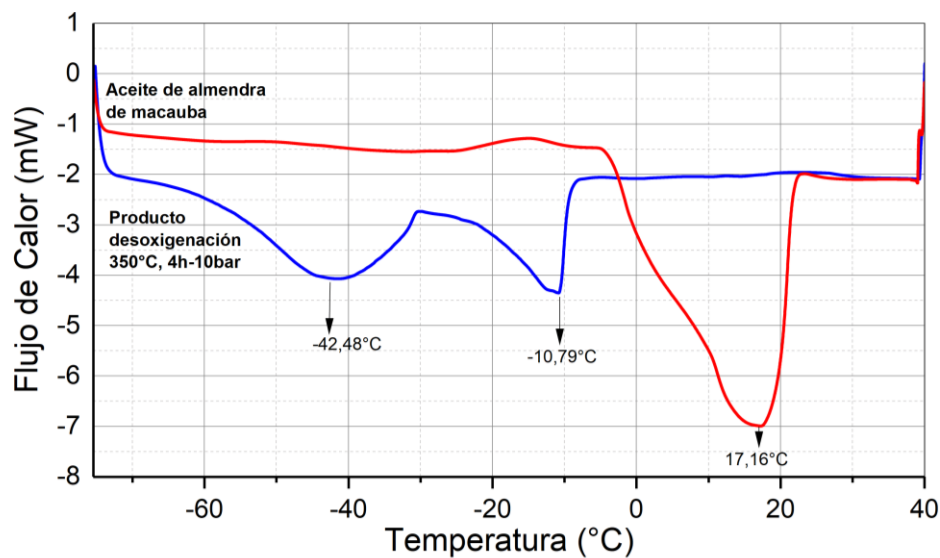
La etapa correspondiente a la primera descomposición se considera la más importante para la caracterización de la estabilidad térmica de aceites vegetales de plantas o animales, debido a que, en función de la temperatura inicial de la descomposición térmica, se pueden analizar diferentes tipos de estabilidad de los aceites y la eficacia de cualquier suplemento antioxidante (Szabo et al., 2012).

### 5.1.11 Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Se realizó un análisis de calorimetría diferencial de barrido, para estudiar las propiedades al frío del producto obtenido y realizar su posterior comparación con las normas establecidas por la ASTM para el uso de biocombustibles en turbinas de aviación.

#### Figura 14

Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)



*Nota.* Se presentan las curvas DSC para el producto de desoxigenación obtenido del catalizador B, reacción R3S a 350 °C, 4 h – 10 bar.

El mejor producto obtenido después del proceso de desoxigenación fue conseguido con el catalizador B, reacción R3S (350 °C, 4h – 10 bar), al cual se le realizó análisis por DSC.

En los análisis por calorimetría diferencial de barrido para el aceite de almendra se puede observar una endoterma a 17.16 °C, este pico se encuentra acompañado de un hombro. La

aparición de estos se debe a transiciones de fase las cuales corresponden a reordenamientos estructurales en las cadenas de glicéridos que hacen parte de la estructura del aceite (del Río et al., 2016).

Las transiciones de fase implican ruptura y formación de enlaces de hidrógeno, los cuales están determinados en gran parte por el grado de heterogeneidad de la composición. A mayor contenido de enlaces de hidrógeno y mayor heterogeneidad del aceite se dará una menor temperatura para su endoterma (asociado a una mayor fluidez a temperatura ambiente). Como observación se puede decir que el aceite de almendra de macauba no es más estable térmicamente que el aceite de pulpa de esta debido a la ausencia de diglicéridos en su aceite (del Río et al., 2016).

Para el producto desoxigenado se presentan fracciones de cristalización de las cuales se observan dos picos a  $-42.48\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $-10.79\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El primer pico cumple con el punto de congelación para los aviones Jet A  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y aunque se acerca al punto de congelación del queroseno para aviación Jet A-1  $-47\text{ }^{\circ}\text{C}$ , requiere un paso adicional de fraccionamiento para cumplir con las especificaciones requeridas por la ASTM; sin embargo, presenta potencial para ser usado sin previa refinación en mezclas con queroseno fósil, sin pérdidas significativas en sus propiedades de frío. El segundo pico presenta características de punto de congelación asociadas al diésel verde, el cual podría mezclarse con su homólogo fósil sin pasos adicionales de tratamiento (Sousa et al., 2018).

## 6. Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos en este proyecto, se comprueba una vez más que es posible producir compuestos biohidrocarbonados a partir del aceite de almendra de macauba. Los compuestos obtenidos, además de tener cualidades para ser usados como bioqueroseno de aviación, también pueden ser usados en el rango del diésel verde y biogasolina.

El proceso de hidrólisis a través de la ruta de hidrotermólisis catalítica muestra resultados satisfactorios en cuanto a la economía de hidrógeno, debido a la excelente conversión de triglicéridos a ácidos carboxílicos y al craqueamiento de moléculas conseguido durante esta etapa del proceso, lo cual resulta fundamental para economizar en los costos que implica todo el proceso de producción de un biocombustible, donde el gasto de hidrógeno se torna uno de los mayores retos debido a su alto costo de adquisición, lo cual incrementa el precio final del combustible haciéndolo poco atractivo.

El catalizador de Ru/C, presentó una muy buena actividad catalítica en la desoxigenación de los ácidos grasos obtenidos en la hidrolisis, favoreciendo las reacciones de descarboxilación; debido a que la mayoría de los compuestos biohidrocarbonados obtenidos presentaron número impar de átomos de carbonos, también sobresale la capacidad del catalizador para el craqueamiento de moléculas debido a la cantidad de compuestos biohidrocarbonados de diferentes tamaños de cadenas obtenidos después del proceso de desoxigenación.

Cuando el aceite de almendra de macauba pasa por una etapa previa de hidrólisis, es posible ahorrar hidrógeno en el proceso de desoxigenación de los ácidos grasos generando un efecto positivo en la composición de los compuestos biohidrocarbonados producidos. En todas las reacciones de desoxigenación predominó la composición de compuestos lineales saturados, lo cual

genera una buena estabilidad oxidativa, sin alterar las propiedades al frío que son cualidad de los compuestos de cadena corta que presenta la materia prima.

Los resultados para generar un biocombustible sostenible y sustentable son prometedores teniendo en cuenta que el producto final no fue sometido a ninguna etapa de refinación o adición de anticongelantes.

### Referencias Bibliográficas

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). (2021), *Resolução anp n° 842, de 14 de maio de 2021*. Recuperado abril 1, 2024, de <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-anp-n-842-de-14-de-maio-de-2021-320059616>

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). (2021), *Resolução anp n° 856, de 22 de outubro de 2021*. Recuperado abril 1, 2024, de <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-anp-n-856-de-22-de-outubro-de-2021-354349404>

American Society for Testing and Materials (ASTM). (2023), *Standard specification for aviation turbine fuels. D1655-02*. Recuperado marzo 12, 2024, de <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/20296/af5046fc9376466ea627f8c22a874258/ASTM-D1655-02.pdf>

American Society for Testing and Materials (ASTM). (2024), *Standard specification for aviation turbine fuel containing synthesized hydrocarbons*. Recuperado mar 25, 2024, de <https://www.astm.org/>

Aminzadegan, S., Shahriari, M., Mehranfar, F., & Abramović, B. (2022). Factors affecting the emission of pollutants in different types of transportation: A literature review. *Energy Reports*, 8, 2508-2529. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.01.161>

- Ampese, L. C., Buller, L. S., Monroy, Y. M., Garcia, M. P., Ramos-Rodriguez, A. R., & Forster-Carneiro, T. (2021). Macaúba's world scenario: A bibliometric analysis. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-19. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01376-2>
- Bachler, C., Schober, S., & Mittelbach, M. (2010). Simulated distillation for biofuel analysis. *Energy & Fuels*, 24(3), 2086-2090. <https://doi.org/10.1021/ef901295s>
- Cabrera, E., & de Sousa, J. M. M. (2022). Use of sustainable fuels in Aviation—A review. *Energies*, 15(7), 2440. <https://doi.org/10.3390/en15072440>
- Cabrera, O. G., Grimaldi, L. M., Grimaldi, R., & Ribeiro, A. P. B. (2022). Macauba (*Acrocomia aculeata*): Biology, oil processing, and technological potential. *Oilseed crops-uses, biology and production*. IntechOpen. 10.5772/intechopen.105540
- de Barros Dias Moreira, J., Bastos de Rezende, D., & Márcia Duarte Pasa, V. (2020). Deoxygenation of macauba acid oil over co-based catalyst supported on activated biochar from macauba endocarp: A potential and sustainable route for green diesel and biokerosene production. *Fuel*, 269, 117253. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117253>
- del Río, J. C., Evaristo, A. B., Marques, G., Martín-Ramos, P., Martín-Gil, J., & Gutiérrez, A. (2016). Chemical composition and thermal behavior of the pulp and kernel oils from macauba palm (*Acrocomia aculeata*) fruit. *Industrial Crops and Products*, 84, 294-304. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.018>

- Díaz, L. J. (2022). *Metabolismo de ácidos grasos y síntesis de biocombustibles en pseudomonas putida* (Tesis de Doctorado). Universidad Pablo Olavide, España.  
<http://hdl.handle.net/10433/15310>
- Eswaran, S., Subramaniam, S., Geleynse, S., Brandt, K., Wolcott, M., & Zhang, X. (2021). Dataset for techno-economic analysis of catalytic hydrothermolysis pathway for jet fuel production. *Data in Brief*, 39, 107514. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111516>
- González-Huerta, R. G., González-Cruz, R., Citalán-Cigarroa, S., Montero-Ocampo, C., Chavez-Carvayar, J., & Solorza-Feria, O. (2005). Development and electrochemical studies of ruthenium nanoparticles as cathode in a PEMFC. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 8(1), 15-23.
- Hossain, M. A., Phung, T. K., Rahaman, M. S., Tulaphol, S., Jasinski, J. B., & Sathitsuksanoh, N. (2019). Catalytic cleavage of the  $\beta$ -O-4 aryl ether bonds of lignin model compounds by ru/C catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 582, 117100.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.05.034>
- Hui, W. U., Zheng, J., Zuo, Y., Xu, L., Ye, M., & Chao, W. (2023). Preparation of rice husk-based carbon supported ruthenium catalyst for the hydrolysis of ammonia borane to produce hydrogen. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 51(8), 1201-1208.  
[https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(23\)60349-4](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(23)60349-4)
- ICONTEC. (2013), *Diesel renovable para uso en motores diésel. Especificaciones. NTC 6031:2013*. Recuperado marzo 29, 2024 de <https://tienda.icontec.org/>

Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. (2017). *Cadena de producción sustentable de bioqueroseno vinculada a los territorios rurales en la América latina y el caribe*. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA). Recuperado agosto 22, 2023 de <http://repositorio.iica.int/handle/11324/6216>

Kay Lup, A. N., Abnisa, F., Wan Daud, W. M. A., & Aroua, M. K. (2017). A review on reactivity and stability of heterogeneous metal catalysts for deoxygenation of bio-oil model compounds. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 56, 1-34. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.06.049>

Khalifa, R., Alherbawi, M., Elomri, A., & Al-Ansari, T. (2022). Alternative fuels' blending model to facilitate the implementation of carbon offsetting and reduction scheme for international aviation. *Fuel*, 326, 124974. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124974>

Kumar, K., Saxena, R. K., Kothari, R., Suri, D. K., Kaushik, N. K., & Bohra, J. N. (1997). Correlation between adsorption and x-ray diffraction studies on viscose rayon based activated carbon cloth. *Carbon*, 35(12), 1842-1844. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)87258-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)87258-2)

Li, L., Coppola, E., Rine, J., Miller, J. L., & Walker, D. (2010). Catalytic hydrothermal conversion of triglycerides to non-ester biofuels. *Energy & Fuels*, 24(2), 1305-1315. <https://doi.org/10.1021/ef901163a>

Luciano, V. A., Perigolo, D. M., Rosmaninho, M. G., & Teixeira, A. P. C. (2020). Production of fuels via thermal decomposition of copper oleates from CuO. *Fuel*, 261, 116456. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116456>

- Luiz, N. L. (2023). *Estudo do coprocessamento de óleos vegetais para a conversão de bio-hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação* (Trabajo de maestría en química). <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/51267>
- Mahene, W. L., Kivevele, T., & Machunda, R. (2023). The role of textural properties and surface chemistry of activated carbon support in catalytic deoxygenation of triglycerides into renewable diesel. *Catalysis Communications*, 106737. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2023.106737>
- Makcharoen, M., Kaewchada, A., Akkarawatkhoosith, N., & Jaree, A. (2021). Biojet fuel production via deoxygenation of crude palm kernel oil using pt/C as catalyst in a continuous fixed bed reactor. *Energy Conversion and Management: X*, 12, 100125. [10.1016/j.ecmx.2021.100125. https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100125](https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100125)
- Mothé, C. G., de Castro, B. C. S., & Mothé, M. G. (2011). Characterization by TG/DTG/DSC and FTIR of frying and fish oil residues to obtain biodiesel. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 106(3), 811-817. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1795-z>
- Müller, J. M. (2013). *Desenvolvimento de zeólitas por desaluminização para desidratação de álcoois* (Trabajo de maestría en química). Universidade de Brasília, Brasil. <http://repositorio2.unb.br/jspui/handle/10482/14039>
- Müller, T. E. (2023). *Catalysis with ruthenium for sustainable carbon cycles*. IntechOpen. 10.5772/intechopen.112101. DOI: 10.5772/intechopen.112101

- Parr Instrument Company. (2024), *Reactores con agitación micro serie 4590 de 25-100 ml*. Parr Instrument (Español). Recuperado abril 3 del 2024, de <https://www.parrinst.com/es/products/stirred-reactors/series-4590-micro-stirred-reactors/>
- Petrobras. (2021), *Querosene de aviação. Informações técnicas*. Petrobras. Recuperado marzo 22 del 2024, de <https://petrobras.com.br/pt/assistencia-tecnica/>
- Sánchez, L. A., & Martínez, J. A. (2012). Hidrocarburos a partir de la biomasa: Hidrobiodiésel y bioqueroseno. *Ingeniería Química*, (504), 58-67.
- Silva, L. N., de Sousa, F. P., Rodrigues de Carvalho, A., & Pasa, V. M. D. (2021). Study of direct synthesis of bio-hydrocarbons from macauba oils using zeolites as catalysts. *Fuel*, 287, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119472>
- Silva, L. N., Cardoso, C. C., & Pasa, V. M. (2016a). Synthesis and characterization of esters from different alcohols using macauba almond oil to substitute diesel oil and jet fuel. *Fuel*, 166, 453-460. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.070>
- Silva, L. N., Fortes, I. C. P., de Sousa, F. P., & Pasa, V. M. D. (2016b). Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C. *Fuel*, 164, 329-338. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.081>
- Sousa, F. P., Silva, L. N., de Rezende, D. B., de Oliveira, L. C. A., & Pasa, V. M. D. (2018). Simultaneous deoxygenation, cracking and isomerization of palm kernel oil and palm olein over beta zeolite to produce biogasoline, green diesel and biojet-fuel. *Fuel*, 223, 149-156. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.020>

- Souto de Souza Rodrigues Curvelo, J. (2022). *Conversão de óleo de macaúba para biohidrocarbonetos na faixa do bioquerosene de aviação através da hidrotermólise catalítica (CHJ)*. (Trabajo de Pregrado em química). Universidad Federal de Minas Gerais, Brasil.
- Souza, A., Santos, J. C., Conceição, M. M., Silva, M. C., & Prasad, S. (2004). A thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 21, 265-273. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322004000200017>
- Szabo, M., Chambre, D., & Idiçoiu, C. (2012). TG/DTG/DTA for the oxidation behavior characterization of vegetable and animal fats. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110(1), 281-285. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2253-2>
- Torroba, A. (2023). *Descarbonizando los cielos: Biocombustibles sostenibles de aviación*. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA). Recuperado marzo 28, 2024 de <https://repositorio.iica.int/handle/11324/21441>
- Vecchio, S., Campanella, L., Nuccilli, A., & Tomassetti, M. (2008). Kinetic study of thermal breakdown of triglycerides contained in extra-virgin olive oil. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91(1), 51-56. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8373-4>
- Wang, W., & Tao, L. (2016). Bio-jet fuel conversion technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 801-822. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.016>
- Wei, H., Liu, W., Chen, X., Yang, Q., Li, J., & Chen, H. (2019). Renewable bio-jet fuel production for aviation: A review. *Fuel*, 254, 115599. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.06.007>

- Yogin Soodesh, C., Seriyala, A. K., Navjot, Chattopadhyay, P., Rozhkova, N., Michalkiewicz, B., Chatterjee, S., & Roy, B. (2024). Carbonaceous catalysts (biochar and activated carbon) from agricultural residues and their application in production of biodiesel: A review. *Chemical Engineering Research and Design*, 203, 759-788. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2024.02.002>
- Yuan, C., Liu, Q., Li, P., Barati, B., Viswanathan, K., Zhao, S., Wang, S., Cao, B., & Hu, Y. (2021). Biofuel characteristic of waste clay oil pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 156, 105117. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105117>
- Zhang, J., Huo, X., Li, Y., & Strathmann, T. J. (2019). Catalytic hydrothermal decarboxylation and cracking of fatty acids and lipids over Ru/C. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(17), 14400-14410. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00215>
- Zhou, Y., Xie, Z., Jiang, J., Wang, J., Song, X., He, Q., Ding, W., & Wei, Z. (2020). Lattice-confined Ru clusters with high CO tolerance and activity for the hydrogen oxidation reaction. *Nature Catalysis*, 3(5), 454-462. <https://doi.org/10.1038/s41929-020-0446-9>