

**Preparación de un surfactante para uso industrial empleando como materia prima el lodo colectado en las lagunas de oxidación de la industria de aceite de palma**

**Javier Chaparro Acosta**

**Trabajo de grado para optar el título de Magister en Ingeniería Química**

**Director:**

**Dr. Juan Manuel Urbina González**

**Universidad Industrial de Santander**

**Escuela de Ingeniería Química**

**Maestría en Ingeniería Química**

**Bucaramanga**

**2023**

## **Dedicatoria**

*A Dios, por esta vida bella.*

*A mi madre, que con sus palabras sabias siempre me motiva.*

### **Agradecimientos**

*A la Universidad Industrial de Santander, a las Escuelas de Química y de Ingeniería*

*Química, a los grupos de investigación LQOBio y LEAM.*

*Al Doctor Juan Manuel Urbina por darme la oportunidad de ser su estudiante de maestría y por sus grandes enseñanzas.*

*Al Doctor Enrique Mejía Ospino por su amabilidad y por abrirme las puertas de su equipo de trabajo; a Nelson Gutiérrez, siempre un buen compañero. Gracias.*

**Contenido**

	<b>Pág.</b>
Introducción .....	14
1. Planteamiento del problema.....	18
2. Objetivos.....	19
2.1 Objetivo General.....	19
2.2 Objetivos Específicos.....	19
3. Fundamento Teórico .....	20
3.1 Extracción Soxhlet .....	20
3.2 Extracción líquido-líquido .....	21
3.3 Lodo proveniente de la industria de aceite de palma – <i>Palm Oil Sludge (POS)</i> .....	22
3.4 Técnicas analíticas para la caracterización del Palm Oil Sludge (POS).....	24
3.4.1 Fundamentos de la espectroscopia infrarroja IR .....	24
3.4.2 Cromatografía en capa fina (CCF).....	25
3.4.3 Cromatografía en columna.....	26
3.4.4 Acoplamiento cromatografía de gases-espectrometría de masas.....	27
3.5 Esterificación de fischer ácidos grasos .....	28
3.6 Surfactantes.....	30
3.7 Equilibrio Hidrófilo-Lipófilo (HBL) .....	30

3.7.1 Cálculo HLB: Método de Davies.....	31
3.7.2 Clases de surfactantes .....	32
3.7.2.1 Surfactantes aniónicos .....	33
3.7.2.2 Surfactantes catiónicos.....	34
3.7.2.3 Surfactantes anfóteros ó anfotéricos .....	34
3.7.2.4 Surfactantes no iónicos .....	34
3.8 Adsorción y asociación de surfactanes .....	34
3.9 Mecanismo de acción de los surfactantes .....	35
3.11 Asociación del surfactante .....	38
3.12 Eficiencia, efectividad de un surfactante y factores que las afectan.....	40
3.13 Concentración Micelar Crítica (CMC) .....	41
3.14 Tensión Interfacial .....	43
3.14.1 Modelo matemático para medir la tensión interfacial.....	44
3.15 Emulsiones.....	47
4 Metodología para el aprovechamiento del lodo de aceite de palma: producción de un surfante .....	49
5. Caracterización del lodo de aceite de palma.....	52
5.1 Extracción Soxhlet .....	52
5.2 Espectroscopia infrarrojo .....	53
6. Modificación química del lodo: síntesis y caracterización del etil éster-emulsificante.....	54

7. Síntesis del metil ésteres del lodo de aceite de palma esterificación de Fischer .....	56
8. Preparación de la emulsión: tensión interfacial, micrografía y tiempo de desestabilización ...	60
8.1 Tensión interfacial .....	60
8.1.1 Medida de la concentración micelar crítica .....	61
8.1.2 Concentración micelar crítica por conductividad eléctrica.....	61
8.2 Microscopía óptica – morfología de la emulsión.....	63
8.3 Tiempo de desestabilización .....	66
9. Conclusiones .....	67
Bibliografía .....	69
Apéndices.....	74

**Lista de Tablas**

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1.</b> <i>Ubicación de las zonas productoras de palma en Colombia (2011) [2]</i> .....	15
<b>Tabla 2.</b> <i>Composición de los principales ácidos grasos que constituyen los TG del aceite de palma.</i> .....	16
<b>Tabla 3.</b> <i>Aplicaciones de emulsiones según su HLB [12]</i> .....	31
<b>Tabla 4.</b> <i>Contribución de grupos funcionales al valor de HLB [9]</i> .....	32
<b>Tabla 5.</b> <i>Clasificación y estructura molecular de algunos surfactantes.</i> .....	33

### Lista de Figuras

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b> <i>Esquema de una Extracción Soxhlet . [6] .....</i>	20
<b>Figura 2.</b> <i>Esquema de una Extracción líquido-líquido [7] .....</i>	21
<b>Figura 3.</b> <i>Lodo de aceite de Palma en la tercera laguna de oxidación. [Tomado de empresa palmas de Cesar S.A basado en 2] .....</i>	23
<b>Figura 4.</b> <i>Espectro electromagnético. [8] .....</i>	24
<b>Figura 5.</b> <i>Tipos de vibraciones moleculares.[8] .....</i>	24
<b>Figura 6.</b> <i>Pasos de la cromatografía capa fina. Fuente elaboración propia de autor basado en [9]. .....</i>	26
<b>Figura 7.</b> <i>Interfase entre dos líquidos inmiscibles .....</i>	35
<b>Figura 8.</b> <i>Adsorción del surfactante desde la fase a la interfase. ....</i>	36
<b>Figura 9.</b> <i>Adsorción del surfactante en la interfase agua aceite. ....</i>	37
<b>Figura 10.</b> <i>Formación de micelas por asociación de surfactante .....</i>	38
<b>Figura 11.</b> <i>Micela directa e inversa .....</i>	39
<b>Figura 12.</b> <i>Equilibrio dinámico entre surfactante en estado libre, adsorción y formación de micelas .....</i>	40
<b>Figura 13.</b> <i>Curva de concentración micelar crítica CMC. ....</i>	41
<b>Figura 14.</b> <i>La concentración micelar crítica (CMC).....</i>	43
<b>Figura 15.</b> <i>Tensiómetro de gota. Partes: 1. Banco de óptica, 2. Fuente luminosa, 3. Celda de medición, 4. Dosificador de gota, 5. Óptica y fotografía digital, 6. Computador, 7. Pantalla de control. ....</i>	44

<b>Figura 16.</b> <i>Perfil de una gota colgante</i> .....	45
<b>Figura 17.</b> <i>Sistema agua aceite y emulsión</i> .....	47
<b>Figura 18.</b> <i>Clases de emulsiones</i> .....	48
<b>Figura 19.</b> <i>Montaje modificado para extraer el lodo de aceite de palma</i> .....	52
<b>Figura 20.</b> <i>Espectro infrarrojo del lodo purificado por Soxhlet proveniente de la industria de aceite de palma.</i> .....	53
<b>Figura 21.</b> <i>K vs.T para reacción con metanol y etanol en la esterificación del ácido oleico</i> .....	54
<b>Figura 22.</b> <i>Curvas de Log K vs Temperatura, para la reacción de esterificación con metanol y etanol</i> .....	55
<b>Figura 23.</b> <i>Montaje para la esterificación de lodo de aceite de palma</i> .....	56
<b>Figura 24.</b> <i>Extracción líquido-líquido de la esterificación de Fischer del lodo de aceite de palma con metanol.</i> .....	57
<b>Figura 25.</b> <i>Método empleado para la caracterización por de GC-MS</i> .....	58
<b>Figura 26.</b> <i>Cromatograma (TIC) mezcla de etil ésteres</i> .....	59
<b>Figura 27.</b> <i>Espectro de masas señales 4 y 6 junto a la comparación de la base de datos NIST.</i>	59
<b>Figura 28.</b> <i>Medida de la tensión interfacial agua/surfactante/aceite de pino</i> .....	60
<b>Figura 29.</b> <i>Concentración micelar crítica aceite de pino-etil éster-agua</i> .....	61
<b>Figura 30.</b> <i>Concentración micelar crítica por conductividad eléctrica</i> .....	62
<b>Figura 31.</b> <i>Microscopia óptica.</i> .....	63
<b>Figura 32.</b> <i>Micrografía emulsiones (a) 1 % (b) 5% (c) 10% y (d) 20%</i> .....	64
<b>Figura 33.</b> <i>Imágenes fotográficas del estudio del tiempo de desestabilización.</i> .....	66

**Lista de Esquemas**

	<b>Pág.</b>
<b>Esquema 1.</b> <i>Sistema de tratamiento lagunar [2].</i> .....	16
<b>Esquema 2.</b> <i>Proceso de producción de aceite crudo de palma y palmiste [Fuente: Elaboración propia de autor basado en 2].</i> .....	22
<b>Esquema 3.</b> <i>Reacción de esterificación de Fischer</i> .....	29
<b>Esquema 4.</b> <i>Mecanismo de la esterificación de Fischer. [8].</i> .....	29
<b>Esquema 5.</b> <i>Diagrama de flujo de la metodología empleada en la investigación.</i> .....	49

**Lista de Apéndices**

	<b>Pág.</b>
<b>Apéndice A.</b> <i>Articulo Chemical Engineering Transactions</i> .....	74
<b>Apéndice B.</b> <i>Hoja Técnica Aceite de Pino al 55%</i> .....	80

## Resumen

**Título:** Preparación de un surfactante para uso industrial empleando como materia prima el lodo colectado en las lagunas de oxidación de la industria de aceite de palma\*

**Autor:** Javier Chaparro Acosta\*\*

**Palabras Clave:** lodo proveniente de la industria de aceite de palma, transesterificación, concentración micelar crítica

### Descripción

En los últimos años ha aumentado la producción de aceite de palma, el cual es usado para la producción de biodiesel y oleína de uso doméstico, dando como resultado que en la producción se generen varios subproductos y residuos (lodos) que generan vectores de contaminación. Para afrontar la problemática de los lodos que se obtienen en las piscinas facultativas se hace una modificación química para convertirlos en un producto útil para industria.

En este trabajo de investigación inicialmente se dispuso de un lodo proveniente de las lagunas de oxidación de la industria de aceite de palma y se trató, mediante una extracción Soxhlet, usando éter de petróleo como disolvente para extraer el contenido de material orgánico útil, liberándolo de lignina y sólidos inorgánicos, se utilizó la espectroscopia infrarroja para caracterizarlo.

En la segunda parte se modificó el lodo mediante una esterificación seguida de una transesterificación usando metanol sobre el lodo; la escogencia del metanol se basa en la comparación con etanol mediante la simulación con el software Aspen HYSYS®, donde se observó que la reacción de esterificación del ácido palmítico con metanol se da más fácilmente debido a menor impedimento estérico y favorecimiento termodinámico; además, el costo en el mercado del metanol es menor, por lo que su uso es viable pensando en su aplicación industrial.

Se usa ácido sulfúrico como catalizador, ya que es el catalizador más común para la esterificación de aceites. En este proceso se esterificaron los ácidos grasos libres produciendo el etil éster: se empleó un reactor batch, 5.00 gramos de lodo tratado, 10 ml de metanol, 0,13 g de ácido sulfúrico, calentamiento de 60 °C y tres horas de calentamiento a 300 rpm. Los productos de la reacción se neutralizaron con solución de carbonato de sodio, se separan mediante una extracción líquido – líquido, después evaporar al vacío el producto se caracterizó por espectroscopia infrarroja. Luego se hizo cromatografía de capa fina y de columna utilizando sílica gel para obtener un producto de mayor pureza. y por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas GC/MS. Por último, se prepararon emulsiones en agua destilada para concentraciones de los etil ésteres (surfactante) y aceite de pino comercial del 1, 5, 10, 20%; se evaluó la estabilidad en el tiempo y se analizaron las emulsiones por microscopia. De otro lado, se midió la tensión interfacial con el método de perfil de gota del surfactante en aceite de pino en concentraciones de 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 ppm, se calculó la CMC.

\*Trabajo de Investigación de Ingeniería Química: Área Ingeniería Química

\*\*Facultad de Ingenierías Físico- Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Juan Manuel Urbina G., Dr. rer. nat.

### Abstract

**Title:** Preparation of a surfactant for industrial use using as raw material the sludge collected in the oxidation ponds of the palm oil industry\*.

**Author:** Javier Chaparro Acosta

**Key Words:** palm oil sludge (POS), transesterification, critical micellar concentration

#### Description

In recent years the production of palm oil has increased, which is used to produce biodiesel and olein for domestic use, resulting in the production of several by-products and wastes (sludge) that generate pollution vectors. In order to face the problem of the sludge obtained in the facultative pools, a chemical modification is made to convert it into a useful product for industry. In this research work, the palm oil sludge was initially characterized by means of a main stage in which Soxhlet extraction was performed, using petroleum ether as solvent to extract the content of useful organic material, freeing it from lignin among other impurities, and infrared spectroscopy was used to characterize it.

In the second part, the sludge was modified with an esterification and interesterification using methanol with the treated sludge; the choice of methanol is based on the comparison with ethanol through simulation with the Aspen HYSYS software, where it was observed that the esterification reaction of palmitic acid with methanol occurs more easily due to steric and thermodynamic effects; in addition, the cost of methanol in the market is lower, so it is viable for its industrial application. Sulfuric acid is used as a catalyst, since it is the most common catalyst for oil esterification. In this process the free fatty acids are reduced producing the methyl ester under the following reaction conditions: a batch reactor was used, 5 grams of treated sludge, 10 ml of methanol, 0.13g of sulfuric acid, temperature of 60°C and three hours of heating at 300 rpm. The reaction products were neutralized with bicarbonate solution, separated with a liquid-liquid extraction, rotary evaporator with vacuum and the product was characterized with an infrared spectrum. Then, thin layer chromatography and column were performed using silica gel to obtain a product of higher purity, and thus characterized in gas chromatography coupled to GC/MS mass spectrometry.

Finally, emulsions were prepared in concentrations of methyl ester and commercial pine oil of 1,5,10, 20%, stability over time was evaluated and analyzed by microscopy. On the other hand, the interfacial tension was measured with the drop profile method in emulsions with concentrations of 200, 400, 600, 600, 800, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 ppm, the CMC was calculated.

\*Chemical Engineering Research Paper: Chemical Engineering Area.

\*\*Faculty of Physical-Chemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Juan Manuel Urbina G., Dr. rer. nat.

## Introducción

Los tensoactivos o surfactantes son sustancias químicas que al tener contacto con otros de una afinidad similar afectan la tensión superficial de un líquido, de una interfase entre dos líquidos o entre un líquido y un sólido, con el fin de constituir una dispersión termodinámicamente estable formada por sustancias inmiscibles o parcialmente miscibles, la cual se conoce como emulsión [1]. La industria mundial de surfactantes (tensoactivos) produce más de 20 millones de toneladas de productos por año, con un valor equivalente a 24.330 millones de dólares; la mayoría de los surfactantes son producidos en países como Estados Unidos y China, usando como materia prima productos derivados del petróleo [1].

Jens Mesa Dishington, presidente ejecutivo de Fedepalma, en su artículo relacionado con la consolidación de la agroindustria de palma de aceite en Colombia, publicado en el boletín “*El Palmicultor*”, de Fedepalma [2], resume en los siguientes párrafos (que se transcriben) el desarrollo de la industria palmicultora en las últimas décadas:

“El área sembrada en palma de aceite pasó de 5 mil hectáreas en 1962, año en que se funda Fedepalma, a 103 mil hectáreas a finales de los años 80, y supera hoy día las 500 mil hectáreas. La producción de aceite de palma pasó de 15 mil toneladas a inicios de los años 60, a 232 mil toneladas en 1989 y a más de 1.6 millones de toneladas en 2017, con un valor de la producción que bordea los \$ 3.3 billones en la actualidad. En la última década, la producción de aceite de palma ha crecido a una tasa promedio del 9,2 %, lo que refleja su dinamismo.

La cifra récord de producción en el último año significó un crecimiento de 42 % frente a 2016, con lo cual esta agroindustria avanza rápidamente para superar los dos millones de toneladas anuales de aceite de palma. En 2017 el sector palmero exportó la mitad de su producción, ocupando

el quinto lugar en el *ranking* de productos agropecuarios de exportación y convirtiéndose en el segundo producto con mayor aporte al crecimiento de las exportaciones de productos agropecuarios, alimentos y bebidas.

En el contexto internacional, Colombia es el cuarto productor mundial de aceite de palma (después de Indonesia, Malasia y Tailandia) y el primero de América, alcanzando en 2017 un rendimiento de 3,8 toneladas de aceite por hectárea, cifra que supera el promedio mundial y posiciona nuevamente a la palmicultura colombiana en niveles similares a los de países líderes como Indonesia y Malasia”.

En el Anuario Estadístico de Fedepalma, se registran los datos de las principales plantaciones de palma de aceite que están discriminados por zonas del territorio nacional, como se presenta en la Tabla 1.

**Tabla 1.**

*Ubicación de las zonas productoras de palma en Colombia (2011)*

<b>Zona palmera</b>	<b>Departamentos</b>	<b>Área (hectáreas)</b>	<b>No. De municipios</b>
<b>Norte</b>	Atlántico, Cesar, Córdoba, La Guajira, Magdalena	124.340	42
<b>Central</b>	Bolívar, Santander, Norte de Santander y sur del Cesar	121.221	33
<b>Occidental</b>	Cauca, Nariño, Valle del Cauca, Caquetá, Meta	18.630	3
<b>Oriental</b>	Casanare y Meta	163.447	30

*Nota.* Adaptado de [2].

La composición del aceite de palma corresponde a ácidos grasos insaturados que constituyen los triglicéridos (TG) del aceite de palma, como el ácido oleico (36-44%) y el ácido linoleico (9-12%), que tienen la insaturación con configuración *cis*. También posee los ácidos

grasos saturados palmítico (39,3-47,5%) y esteárico (3,5-6%). En lo fundamental, la composición de los triglicéridos del aceite es: 1-palmitoil-2,3-dioleoil-*sn*-glicerol (alrededor de 23%) y 1,3-dipalmitoil-2-oleoil-*sn*-glicerol (cerca del 18%). Dichos triglicéridos se caracterizan porque el ácido oleico se encuentra en mayor proporción en la posición *sn*-2 del TG, lo que proporciona una mejor biodisponibilidad de ácidos grasos monoinsaturados (Tabla 2) [3].

**Tabla 2.**

*Composición de los principales ácidos grasos que constituyen los TG del aceite de palma.*

Ácido graso	Número lipídico	[%]
Ácido palmítico	C16:0	39,3-47,5
Ácido oleico	C18:1 (d9)	36-44
Ácido linoleico	C18:2 (d9, d12)	9-12
Ácido esteárico	C18:0	3,5-6

*Nota.* Adaptado de [3]

**Esquema 1.**

*Sistema de tratamiento lagunar de los efluentes de la industria de aceite de palma [2].*



Ahora bien, en Colombia el tratamiento de los efluentes de las plantas extractoras de palma de aceite se realiza a través de un sistema de lagunas de oxidación, que está compuesto por cuatro etapas: (1) tratamiento preliminar (rejillas y florentinos), (2) lagunas de ecuialización, (3) lagunas

anaerobias y (4) lagunas facultativas. Dicho sistema remueve la materia orgánica con eficiencias superiores al 80% [4], y se resume en el Esquema 1.

Las aguas provenientes de la planta de beneficio llegan a los tanques florentinos, donde se recupera una parte de aceite que vuelve al proceso. El efluente es conducido por tubería hacia las lagunas de oxidación (anaerobias y facultativas) en donde se estabiliza el pH y la temperatura. En las lagunas anaerobias un grupo de bacterias mesófitas descomponen los compuestos orgánicos más complejos y los convierten en compuestos más sencillos. Estas bacterias forman ácidos para darle paso a otro grupo de bacterias, que ya en condiciones óptimas de pH y temperatura, los convertirán finalmente en metano y dióxido de carbono; hay aparición de burbujas gracias a la liberación de estos gases, y se logra remover aproximadamente el 85% de la Demanda Química de Oxígeno (DQO); finalmente, el efluente es llevado a las lagunas facultativas: la principal función de estas lagunas es la remoción de la carga permanente de material orgánico proveniente de la laguna anaerobia [2].

En este proyecto se pretendía usar el lodo (*Palm Oil Sludge* – POS) de las lagunas de oxidación de la industria palmera debido a su gran contenido de materia orgánica útil, caracterizarlo y modificarlo químicamente, obtener sustancias con un extremo polar y otro apolar, para así poderlas formular como un agente tensoactivo o surfactante en la preparación de una emulsión. Ahora bien, las sustancias tensoactivas (surfactantes) tienen un enorme interés industrial debido a sus múltiples aplicaciones tecnológicas; la gran mayoría de los sectores de la industria química los utilizan en la producción o en la aplicación de sus productos y son fundamentales en la industria farmacéutica, petrolera, alimentaria, cosmética, textil, de pinturas y de lubricantes entre otras.

## 1 Planteamiento del problema

En la producción de aceite de palma se obtiene un lodo en las lagunas de oxidación (*Palm Oil Sludge – POS*), el cual, cuando no es manejado apropiadamente, está generando contaminación a las fuentes hídricas, crecimiento de algas en las aguas residuales que luego desprenden gases de invernadero, muerte de peces, eutrofización, afectación a las propiedades fisicoquímicas del suelo y contaminación olfativa [5].

El gran contenido de materia orgánica útil del lodo proveniente de la industria de aceite de palma (*Palm Oil Sludge – POS*) intuye la utilización de este lodo-POS como un surfactante, ya que se pueden obtener moléculas derivadas de ácidos grasos, moléculas “largas”, con un extremo polar y otro apolar (sitios hidrófilo-lipófilo); vale la pena anotar que la industria mundial de los surfactantes emplea unos 20 millones de toneladas de estas sustancias al año [1], productos que también generan contaminación al ser compuestos mayoritariamente de sustancias derivadas de la industria petrolera. Ahora bien, en este trabajo el problema de investigación que se pretendía resolver estaba relacionado inicialmente con conocer la utilidad que pueda tener el lodo-POS que surge como residuo en las lagunas de oxidación de la industria del aceite de palma, determinando primero la composición promedio del producto principal que se pretende emplear como materia prima y usar estos datos para elegir el tipo de reacción para lograr una modificación adecuada (empleando postulados de química sostenible). Finalmente, con el producto preparado, elaborar un surfactante (tensoactivo) que a mediano plazo pueda emplearse en la preparación de emulsiones estables a condiciones ambientales y con uso potencial en diferentes áreas de la industria.

## 2 Objetivos

La propuesta inicial del trabajo pretendía el cumplimiento de los siguientes objetivos:

### 2.1 Objetivo General

Preparar un surfactante (tensoactivo) para uso industrial empleando como materia prima el lodo-POS colectado en las lagunas de oxidación de la industria de aceite de palma.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Comparar los parámetros fisicoquímicos (pH, sólidos totales, cenizas, grado de insaturación, triglicéridos totales, etc.) del lodo residual del proceso de obtención de aceite de palma, con aquellos parámetros existentes para lodos semejantes de otros países, reportados en la literatura química especializada.
- Modificar químicamente el componente principal (la materia prima) del residuo mediante una reacción de esterificación (y / o transesterificación).
- Preparar, a partir del producto químicamente modificado, emulsiones en diferentes fases (acuosa-oleosa: aceite de pino de 1 a 10%), variando concentraciones de fases-surfactante y evaluar sus propiedades.

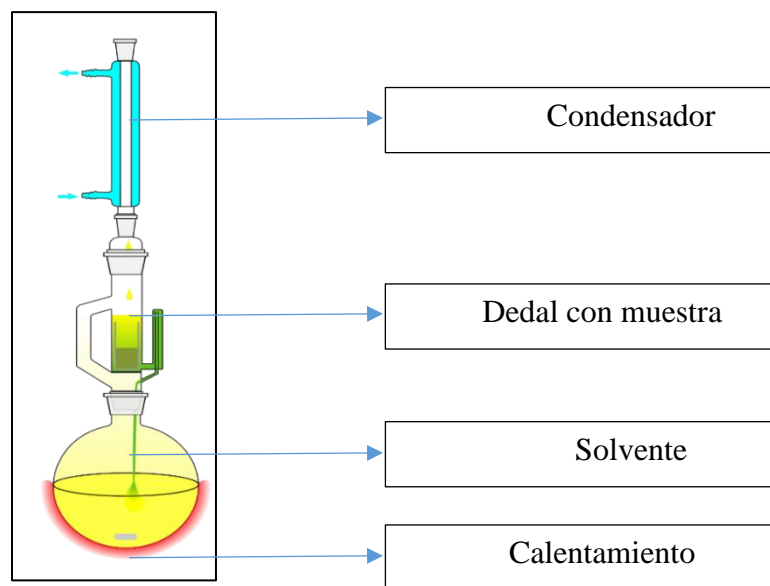
### 3 Fundamento Teórico

#### 3.1 Extracción Soxhlet

La extracción Soxhlet es una técnica muy usada para la extracción de sustancias, generalmente de naturaleza lipídica, a través del lavado continuo empleando un disolvente de naturaleza similar a la sustancia de interés; se emplea un aparato de Soxhlet, en el cual se instala la muestra en un dedal (o papel de filtro, como se observa en la Figura 1), y al calentar el disolvente este se evapora hasta llegar al condensador y cae sobre la sustancia; en este proceso el disolvente extrae la muestra que se encuentra dentro del dedal, liberándola de aquellos compuestos sólidos insolubles, entre otros, para así obtener una muestra más pura. [6]

#### Figura 1.

*Extracción Soxhlet. [6]*

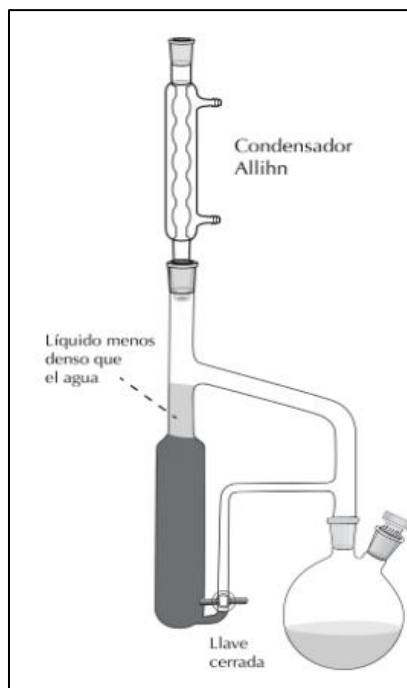


### 3.2 Extracción líquido-líquido

La extracción líquido- líquido es un proceso para separar componentes en solución por su distribución entre dos fases líquidas inmiscibles. En la extracción líquido-líquido, una alimentación líquida de dos o más componentes se pone en contacto con una segunda fase líquida, el disolvente, que tiene mayor afinidad por uno de ellos, siendo esta la característica que permite la separación. Por lo tanto, el disolvente incorpora parcialmente ciertas especies de la alimentación líquida, efectuando al menos una separación parcial de los componentes de la alimentación. Además de los embudos de decantación que habitualmente se usan para tal fin, existen extractores continuos para disolventes más densos (llave inferior abierta) y menos densos (llave inferior cerrada) con respecto al agua, como se observa en la Figura 2 [7].

#### Figura 2.

*Extracción líquido-líquido [7]*

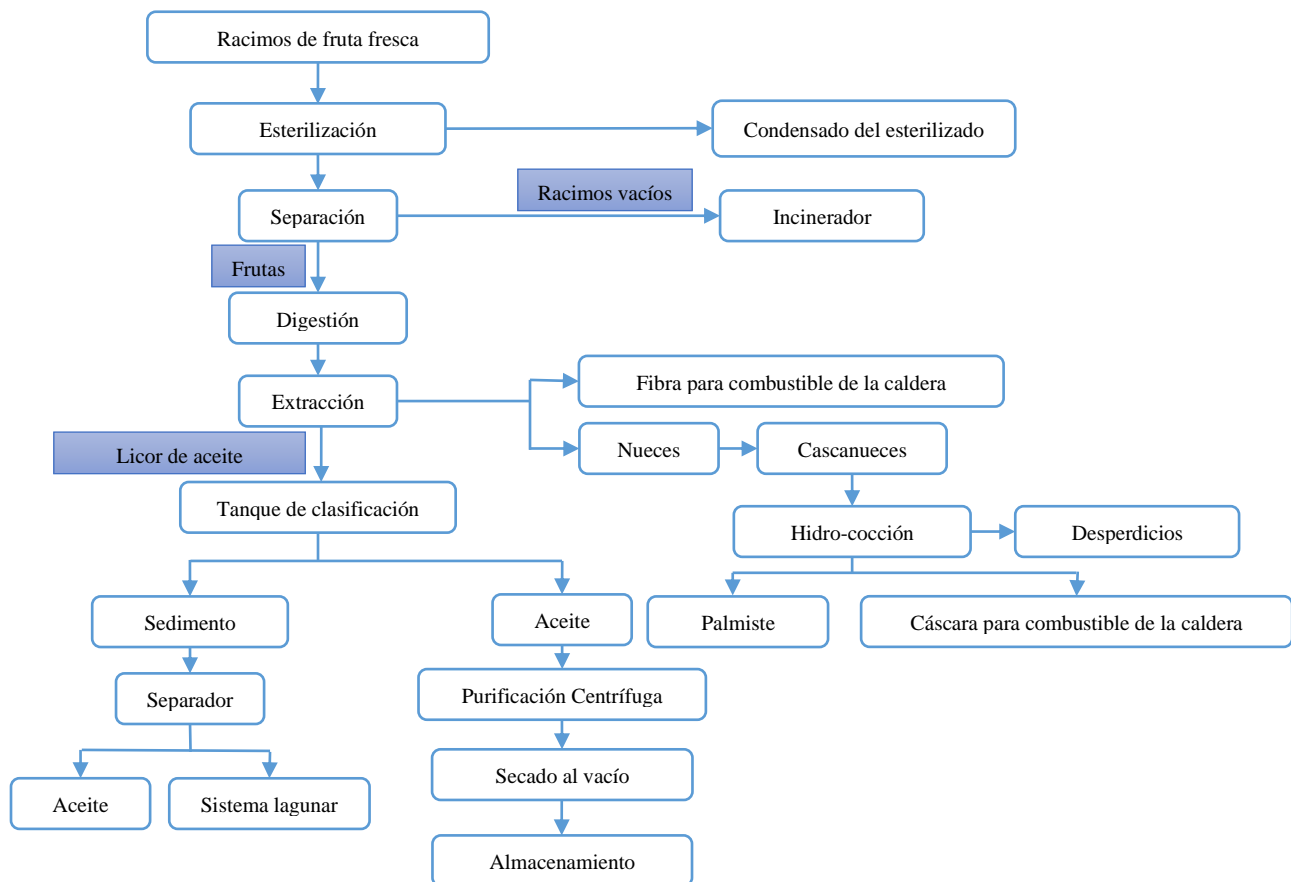


### 3.3 Lodo proveniente de la industria de aceite de palma – *Palm Oil Sludge (POS)*

Los aceites de palma y de palmiste se obtienen mediante una serie de procesos físicos y químicos, que consiste en separar por hidrodestilación del mesocarpio y de la almendra del fruto de la palma, el aceite crudo de palma y de palmiste, respectivamente; el proceso emplea vapor de agua. Los efluentes finales van al tratamiento mediante un sistema lagunar, de donde se obtiene el lodo-POS, como se presenta en el Esquema 2.

#### Esquema 2.

*Proceso de producción de aceite crudo de palma y palmiste (basado en [2])*



Como se mencionó anteriormente, los efluentes de las plantas extractoras de palma de aceite se tratan mediante sistemas de lagunas facultativas y de oxidación. El lodo proveniente de la industria de aceite de palma (*Palm Oil Sludge*, POS) que se usó para este trabajo de investigación se tomó de la tercera laguna de oxidación del sistema de tratamiento de efluentes de la empresa Palmas del Cesar S.A., ubicada en el municipio de San Martín, Departamento del Cesar. En la Figura 3 se aprecia el lodo proveniente del aceite de palma (*Palm Oil Sludge*, POS) sobrenadante, en la laguna de oxidación.

**Figura 3.**

*Lodo proveniente de la industria de aceite de palma (Palm Oil Sludge - POS) en la tercera laguna de oxidación. [Tomado de empresa Palmas de Cesar S.A., basado en 2]*



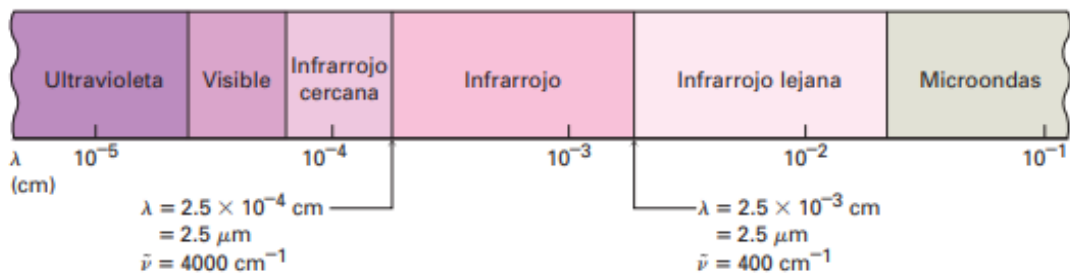
### 3.4 Técnicas analíticas para la caracterización del lodo proveniente de la industria de aceite de palma (Palm Oil Sludge – POS)

#### 3.4.1 Fundamentos de la espectroscopia infrarroja IR

La región infrarroja (IR) del espectro electromagnético ( $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ ) cubre el intervalo desde la región infrarrojo-cercana (junto al visible) hasta la región del infrarrojo-lejana (junto a las microondas), como se observa en la Figura 4 [8].

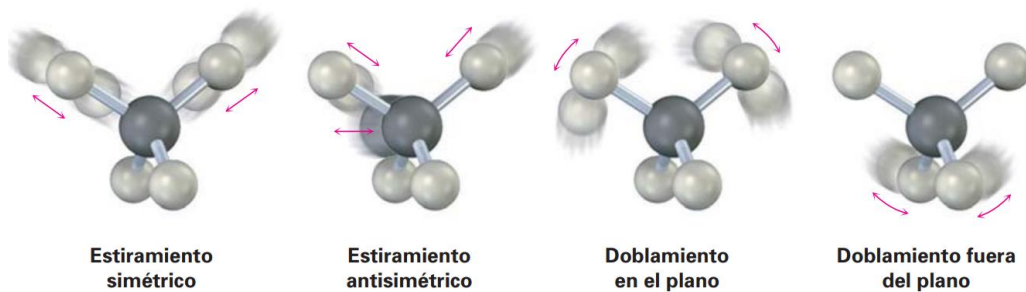
**Figura 4.**

*Espectro electromagnético [8]*



**Figura 5.**

*Tipos de vibraciones moleculares [8]*



Todas las moléculas absorben algunas longitudes de onda de la radiación IR debido a que tienen una cierta cantidad de energía y están en movimiento constante. Sus enlaces se estiran y se contraen, los átomos se mueven hacia atrás y hacia adelante y ocurren otras vibraciones moleculares. En la Figura 5 se presentan algunos de estos tipos de vibraciones.

La interpretación del espectro IR se hace mediante la relación de los diferentes tipos de estiramientos de enlace y movimientos de doblamiento, y por lo tanto, decenas de absorciones de diferente energía se relacionan en un espectro IR como huella digital de una sustancia química [8].

### 3.4.2 *Cromatografía en capa fina (CCF)*

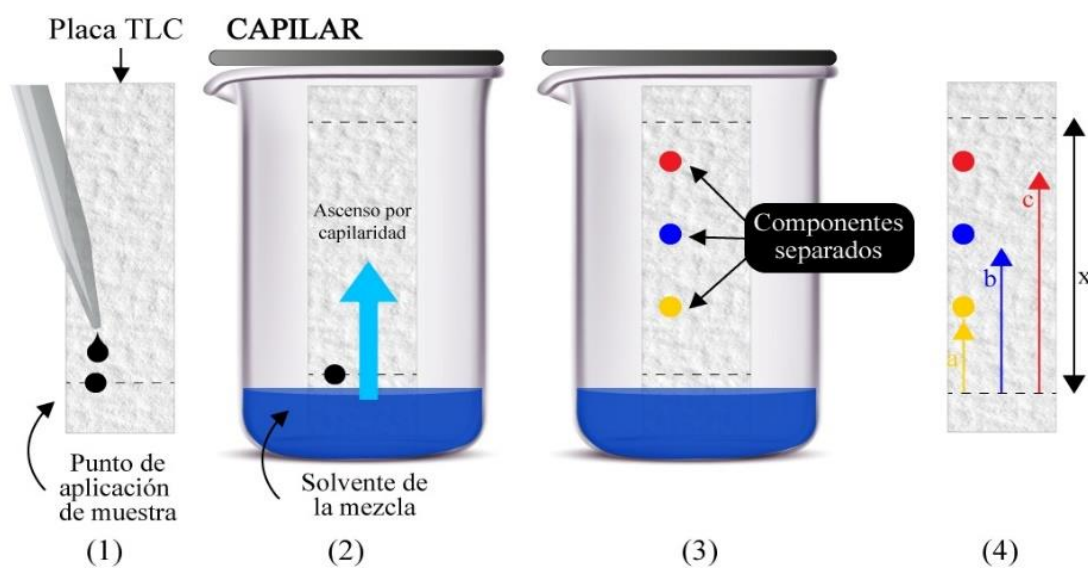
La técnica se basa en la separación de los analitos utilizando una fase móvil líquida que los transporta a diferentes velocidades a través de una fase estacionaria conocida como placa de CCF. Durante este proceso, el analito desde la fase líquida entra en contacto con el adsorbente sólido y se adhiere a su superficie mediante fuerzas físicas, lo que permite que el sistema de adsorción-desorción del analito desde y hacia la fase sólida sea reversible.

El procedimiento comienza introduciendo un pequeño volumen de solvente o una mezcla de solventes (fase móvil) en un recipiente cerrado y esperando a que el ambiente se sature. Luego, se introduce la fase estacionaria junto con la muestra (Figura 6.1). La fase móvil se desplaza a través de la placa debido a la capilaridad, lo que resulta en una distribución diferencial de los componentes de la muestra entre el solvente y el adsorbente (Figura 6.2). Una vez que el frente del solvente alcanza el límite de la placa, los puntos separados de la muestra (Figura 6.3) se pueden visualizar utilizando técnicas de absorbancia o fluorescencia, ya sea de forma natural o mejorada con agentes de visualización. Finalmente, se revelan los productos y se mide el factor de retención  $R_f$  (Figura 6.4). Los resultados obtenidos se comparan con un patrón de referencia para identificar las sustancias de interés presentes en la muestra.

En resumen, el parámetro cromatográfico utilizado en la CCF es la relación con el avance del frente de la fase móvil. Este parámetro está sujeto a variaciones debido a factores como cambios de temperatura en el ambiente, diferencias entre placas fabricadas por diferentes compañías y la calidad y pureza de los reactivos utilizados. Por lo tanto, es recomendable utilizar patrones de referencia en los análisis de placas en capa fina para garantizar la correcta identificación de las sustancias en estudio [9].

**Figura 6.**

*Pasos de la cromatografía en capa fina (basado en [9])*



### 3.4.3 Cromatografía en columna

La cromatografía en columna es una técnica de separación en la que se utiliza una fase estacionaria ubicada dentro de un tubo de vidrio (columna cromatográfica); usualmente se emplean columnas con un diámetro de 5 a 40 mm. A través de esta columna se hace pasar una fase móvil líquida que está constantemente en movimiento. La separación de las moléculas se produce en

función de su afinidad por la fase móvil o la fase estacionaria. La técnica proporciona información tanto cualitativa, al identificar los diferentes compuestos de la muestra, como cuantitativa, al ofrecer la cantidad de las sustancias separadas. Las fases estacionarias pueden estar compuestas de diversos materiales, como sílice, alúmina, derivados de dextranos (Sefadex), agarosa, poliacrilamida, esferas de vidrio, entre otros. [10]

#### **3.4.4 Acoplamiento cromatografía de gases-espectrometría de masas**

Para la identificación de mezclas de sustancias con un elevado número de componentes, la cromatografía de gases por sí sola no es suficiente, ya que el único dato disponible para identificar cada uno de los componentes es el tiempo de retención de los picos cromatográficos correspondientes. Por otro lado, la espectrometría de masas puede identificar de manera casi inequívoca cualquier sustancia pura. Sin embargo, normalmente no puede identificar los componentes individuales de una mezcla sin antes separar sus componentes, debido a la extrema complejidad del espectro obtenido por la superposición de los espectros particulares de cada componente.

Es por esta razón que la combinación de las dos técnicas resulta ser una solución a este problema. La cromatografía de gases (GC, por sus siglas en inglés, "*Gas Chromatography*") y la espectrometría de masas (MS, por sus siglas en inglés, "*Mass Spectrometry*") se unen en la técnica combinada GC-MS, la cual permite la separación e identificación de mezclas complejas. Ambas técnicas trabajan en fase gaseosa y requieren de una pequeña cantidad para analizar las muestras, lo que las hace compatibles. Sin embargo, el principal desafío al acoplarlas es que el efluente de la columna cromatográfica sale a presión atmosférica y debe ingresar al espectrómetro de masas que opera a alto vacío.

En la actualidad, el acoplamiento directo es fácil de lograr cuando se utiliza la cromatografía de gases capilar, que es la forma más común. En resumen, una mezcla de compuestos se inyecta en el cromatógrafo de gases y se separa en la columna cromatográfica, lo que resulta en la elución secuencial de los componentes individuales que luego pasan al espectrómetro de masas. Cada uno de estos componentes se registra como un pico cromatográfico y se identifica mediante su respectivo espectro de masas.

En este proceso, el espectrómetro de masas no solo proporciona los espectros, sino que también actúa como detector cromatográfico al registrar la corriente iónica total generada en la fuente iónica, lo cual se representa gráficamente como el cromatograma o "TIC" (*total ion current*). La corriente iónica generada por todos los iones produce un pico gaussiano cuya área es proporcional a la concentración del compuesto detectado. El cromatograma resultante puede contener muchos picos, algunos de ellos muy cercanos entre sí, lo que dificulta la identificación rápida y confiable de los compuestos de interés.

Cuando se desea localizar específicamente la presencia de uno o varios compuestos conocidos en su espectro, de manera rápida o con la máxima sensibilidad posible, se utiliza la técnica de detección SIR ("*selected ion recording*"). En este modo de trabajo, solo se detectan algunas masas de interés en lugar de trabajar con el total de los iones (TIC). Esto aumenta la selectividad del método y reduce el ruido de fondo [10].

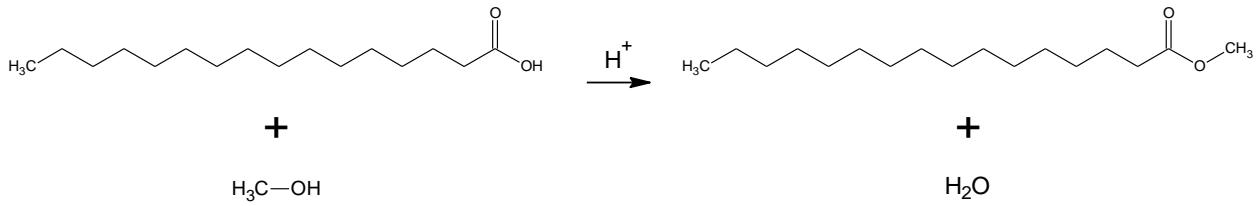
### **3.5 Esterificación de Fischer de ácidos grasos**

La esterificación es un proceso para la producción de un éster y se da mediante la reacción de un ácido orgánico y un alcohol; la reacción es catalizada usualmente por un ácido mineral (usualmente pequeñas cantidades de  $H_2SO_4$  o de  $H_3PO_4$ ). La reacción es reversible, y se desplaza

hacia el producto empleando usualmente un exceso del alcohol. El esquema de la reacción se presenta en el Esquema 3 [8].

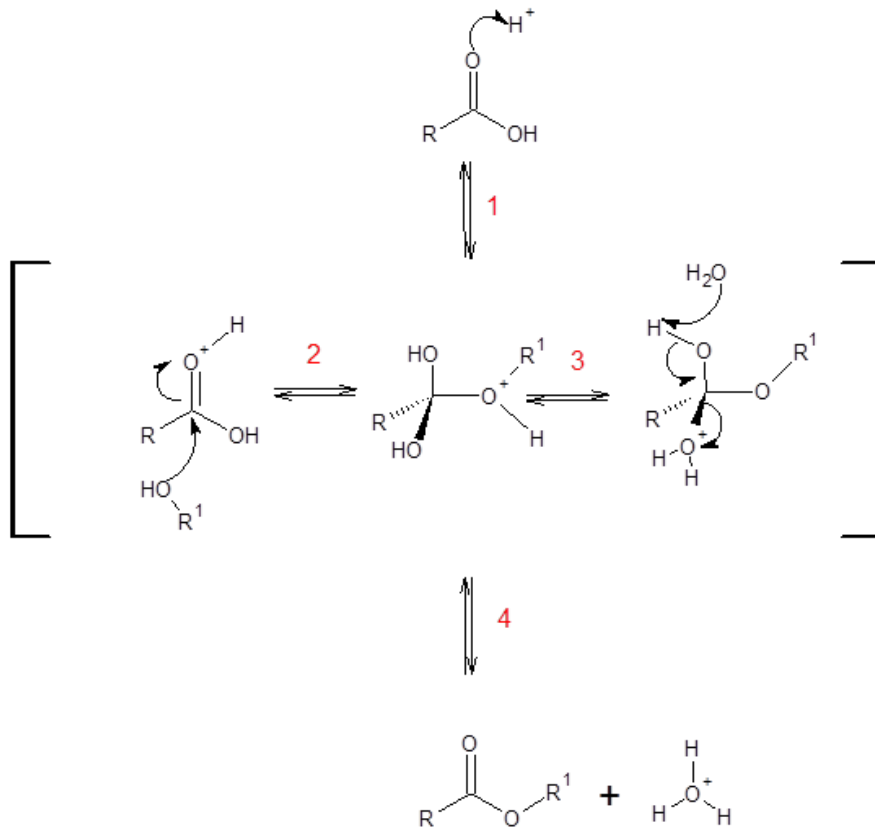
**Esquema 3.**

*Reacción de esterificación de Fischer del ácido palmítico con metanol, para la formación del palmitato de metilo*



**Esquema 4.**

*Mecanismo de la reacción de esterificación de Fischer (adaptado de [8])*



El mecanismo de la esterificación de Fischer corresponde a una sustitución nucleofílica en el grupo acilo de un ácido carboxílico, catalizada por ácido, y se da en cuatro pasos: [8]

1. La protonación de oxígeno del grupo carbonilo activa el ácido carboxílico.
2. Un ataque nucleofílico por el alcohol, produciendo un intermediario tetraédrico.
3. Transferencia de un protón de un átomo de oxígeno a otro produce un intermediario tetraédrico y convierte al grupo hidroxilo en un oxonio ( $R-OH_2^+$ ), un buen grupo saliente.
4. La pérdida de un protón y la expulsión de agua regeneran el catalizador ácido y da un éster como producto (Ver Esquema 4).

### **3.6 Surfactantes**

También llamados tensoactivos, son moléculas que poseen simultáneamente afinidad por el agua (parte hidrofílica) y afinidad por el aceite (parte lipofílica); por ello también se denominan sustancias anfifílicas. Se adsorben en las interfases haciendo disminuir la tensión superficial [11].

Estas moléculas se encuentran relacionadas con fenómenos intersuperficiales tan importantes como la emulsificación, la solubilización, la dispersión, la detergencia, la adherencia y la adsorción, por lo cual son ampliamente usadas en diversos sectores industriales; por ejemplo, la industria de jabones, detergentes, limpieza industrial e institucional, cuidado personal, farmacéuticos, agricultura, plásticos, minería, explotación petrolera y pinturas, entre otros [11].

### **3.7 Equilibrio Hidrófilo-Lipófilo (HLB)**

Este concepto fue reportado por W. C. Griffin en 1949 y es aplicado en una emulsión; el valor del equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de una sustancia emulsificante estima la atracción

simultánea que esta experimenta por las fases acuosa y oleosa. Valores bajos de HLB de un surfactante en una mezcla agua y aceite tienden a favorecer la fase oleosa; en valores aproximados a 10 existe el equilibrio de atracción y en valores altos (mayores a 10) la atracción se da a la fase acuosa [12].

**Tabla 3.**

*Aplicaciones de emulsiones según su HLB*

<b>HLB</b>	<b>Aplicación</b>
15-18	Solubilizantes
1.5-3	Agentes de deformación
3.5-6	Emulsificantes tipo agua en aceite
7-9	Agentes humectantes
8-18	Emulsificantes tipo aceite en agua
13-15	Detergentes

*Nota.* Adaptado de [12]

### 3.7.1 Cálculo HLB: Método de Davies

Se basa en cuantificar las contribuciones de los grupos químicos presentes en la molécula (ver Tabla 4). La ventaja de este método es que toma en cuenta el efecto de grupos hidrófilos fuertes y más débiles. El método utiliza la siguiente expresión: [13]

$$HLB = \sum HLB_{\text{grupos hidrófilos}} + HLB_{\text{grupos lipófilos}} + 7$$

$$HLB = m * H_h + n * H_l + 7$$

Donde:

m = Número de grupos hidrófilos de la molécula

$H_h$  = Valor de los grupos hidrófilos

n = Número de grupos lipófilos de la molécula

$H_l$  = Valor de los grupos lipófilos

**Tabla 4.***Contribución de grupos funcionales al valor de HLB*

<b>Grupos hidrófilos</b>	<b>Valor de los grupos hidrófilos</b>
$-SO_4^- Na^+$	38
$-COO^- Na^+$	9.4
$-COO^- K^+$	21.1
Amina terciaria	9.4
Éster (anillo de sorbitano)	6.8
Éster (libre)	2.4
- COOH	2.1
Hidróxido libre	1.9
-O-	1.3
Hidróxido anillo de sorbitano	0.5
<b>Grupos lipófilos</b>	<b>Valor de los grupos lipófilos</b>
$-CH -$	
$-CH_2 -$	-0.475
$CH_3 -$	
$= CH -$	

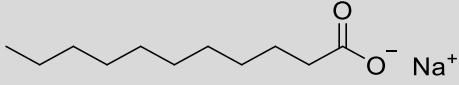
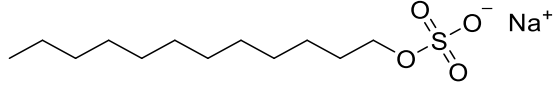
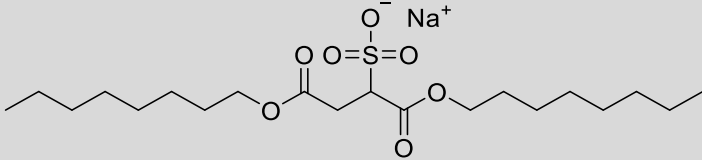
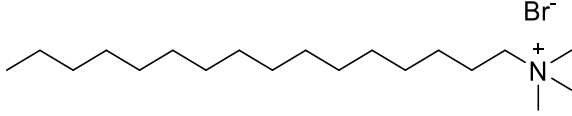
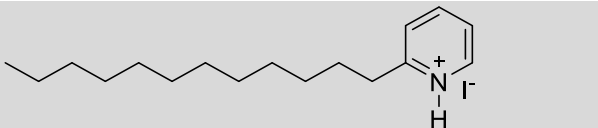
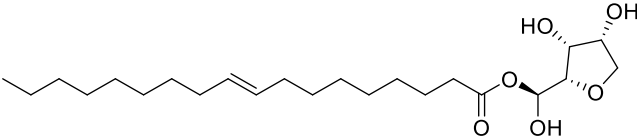
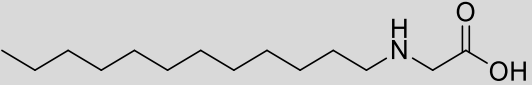
*Nota.* Adaptado de [9]

Si se calcula el valor de HLB para el oleato de etilo (considerando la composición mayoritaria de los ácidos grasos presentes en los aceites de palma), según [9], se obtiene como resultado un  $HLB = 0.85$ ; al comparar el valor con aquellos datos reportados en la literatura (según [12]) el oleato de etilo sería un surfactante del tipo solubilizante de agua en aceite.

### 3.7.2 Clases de surfactantes

Existen diferentes clases de surfactantes (tensoactivos), y su clasificación se basa en el poder de disociación del tensoactivo (si ocurre) en presencia de agua, y también de sus propiedades fisicoquímicas; las sustancias más comúnmente empleadas son iónicas o no-iónicas, y algunos ejemplos se presentan en la Tabla 5 [11].

**Tabla 5.***Clasificación y estructura molecular de algunos surfactantes*

Dodecanoato sódico	
Dodecil (lauril) sulfato sódico	
Dioctil sulfosuccinato sódico	
Bromuro hexadeciltrimetil amónico	
Yoduro de dodecilpiridinio	
Oleato de sorbitán	
N-Dodecilalanina	

*Nota.* Adaptado de [1]

Los surfactantes (tensoactivos) iónicos tienen fuerte afinidad por el agua; debido a su atracción electrostática hacia los dipolos del agua pueden arrastrar consigo a las cadenas de compuestos hidrocarbonados. Los surfactantes iónicos, según la carga que posea la cabeza polar que presenta la actividad de superficie, se clasifican como aniónicos, catiónicos y anfóteros.

**3.7.2.1 Surfactantes (tensoactivos) aniónicos.** En una solución acuosa se ionizan y, considerando el comportamiento de sus grupos funcionales en solución, el grupo hidrófilo queda

cargado negativamente, como el dodecanoato sódico, el laurilsulfato sódico y el dioctilsulfosuccinato sódico (Tabla 5) [11].

**3.7.2.2 Surfactantes (tensoactivos) catiónicos.** Son aquellos que en solución forman iones, resultando en ellos cargado positivamente el grupo hidrófilo de la molécula. En general, son compuestos cuaternarios de amonio o una amina grasa en medio ácido, como el bromuro de hexadeciltrimetil amonio y el yoduro de dodecil piridinio (Tabla 5) [11].

**3.7.2.3 Surfactantes (tensoactivos) anfóteros o anfotéricos.** Actúan dependiendo del pH del medio acuoso en el que se encuentren, ya que en medio básico son aniónicos y en medio ácido son catiónicos [11].

**3.7.2.4 Surfactantes (tensoactivos) no-iónicos.** Los surfactantes o tensoactivos no-iónicos son aquellos que, sin ionizarse, se solubilizan mediante un efecto combinado al presentar un cierto número de grupos “solubilizantes” débiles (grupos hidrófilos), tales como aquellos provenientes de enlaces tipo éter y éster, o por la existencia de grupos hidroxilo en la molécula [11].

### **3.8 Adsorción y asociación de surfactantes (tensoactivos)**

Los surfactantes tienen la capacidad de adsorberse en una forma organizada y orientada en la interfase de un sistema formado por dos fases inmiscibles, o juntarse a una de las fases para formar diferentes estructuras organizadas. Estas características son fundamentales para formar diferentes tipos de emulsiones.

### 3.9 Mecanismo de acción de los surfactantes (tensoactivos)

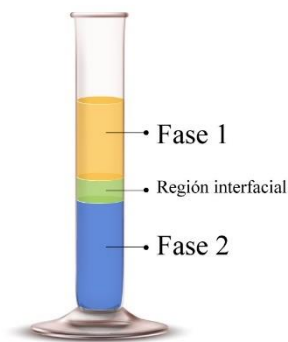
El mecanismo de acción de un surfactante tiene dos partes importantes, la primera correspondiente a la adsorción, en la cual se genera un sistema energético ordenado, y en la segunda parte la asociación, en la cual en el sistema se forman estructuras (micelas) que mantienen las partes del hidrofílicas en contacto con el agua y las lipofílicas alejadas de ella. El proceso se describe a continuación [14].

#### 3.9.1 Adsorción del surfactante

En el caso de que dos sustancias inmiscibles se pongan en contacto y donde no hay presencia de un surfactante, se forma una interfase o límite de las dos sustancias, cuyas características difieren a cada lado de la interfase [ver Figura 7]. En la zona de cada fase; las sustancias interactúan molecularmente con unas de la misma naturaleza y por ende con las mismas propiedades. En el caso de la región interfacial, las sustancias interactúan molecularmente con otras de diferente naturaleza y propiedades distintas.

#### Figura 7.

*Interfase entre dos líquidos inmiscibles (basado en [15])*



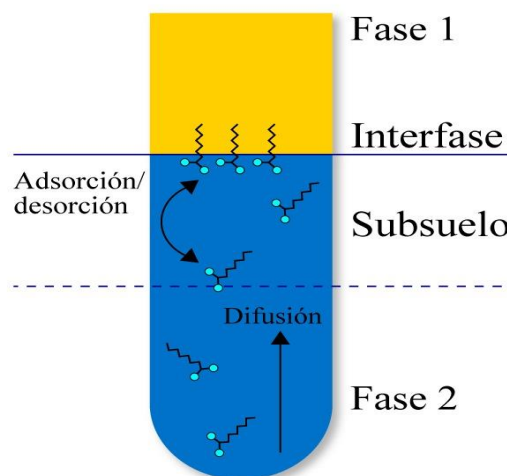
Todo el sistema está separado por una región donde las moléculas están interactuando diferente (interfase), generando una diferencia de energía interna. [15]

Al agregar un surfactante, un proceso de adsorción da inicio, en el cual moléculas de surfactante llegan a la zona de la interfase en un proceso que se da en dos etapas [16, 17]. La primera, en la que el surfactante llega a una capa cerca a la interfase y que se conoce como “subsuelo”, mediante una difusión de este por las fuerzas intermoleculares desfavorables o diferencias de concentración.

La segunda etapa es la transferencia de moléculas desde la zona llamada “subsuelo” hasta la interfase para lograr el equilibrio adsorción/desorción. Las moléculas de surfactante pueden adsorberse con facilidad hasta lograr una saturación en la zona de la interfase y empieza una repulsión estérica con moléculas de surfactante que ya están en la interfase. Por lo anterior es necesario que las moléculas que no alcanzaron la interfase, o no tienen la energía de activación necesaria para superar la interfase, requieran un suministro de energía externa [16, 17] (Figura 8).

### Figura 8.

*Adsorción del surfactante desde la fase a la interfase (basado en [16,17]).*

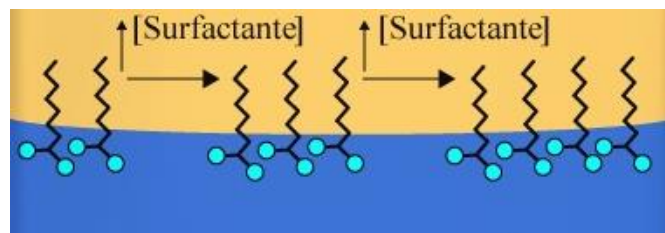


Cuando se mezclan sustancias aceitosas y agua se forma una interfase, como se mencionó anteriormente, y al poner un surfactante el grupo hidrofílico distorsiona la estructura del conjunto de moléculas de agua rompiendo los enlaces de hidrógeno (puentes de hidrógeno) intermoleculares provocando una reorganización molecular en el sistema, de tal manera que las moléculas de agua se organizan alrededor de la parte hidrofílica del surfactante. Ahora bien, se origina una pérdida de energía rotacional y traslacional de las moléculas y consecuentemente un aumento de energía libre total del sistema [19, 20].

La entropía del sistema se recupera debido al proceso por el cual las moléculas de agua se liberan, por efecto hidrofóbico, cuando las moléculas del surfactante se adsorben en la interfase, donde toda la estructura del surfactante propicia en él una orientación específica, de tal manera que la parte hidrofílica interacciona con la fase acuosa y el grupo lipofílico con la fase oleosa (fase oleosa en amarillo y la fase acuosa en azul), como se aprecia en la Figura 9 [15,21].

### Figura 9.

*Adsorción del surfactante en la interfase agua aceite (basado en [17]).*



Estando en la interfase, la partes hidrofílica y lipofílica reciben energía cohesiva de las moléculas de agua y aceite presentes en cada fase, lo que conduce a la formación de una región de una monocapa orientada del surfactante que disminuye la energía interfacial del sistema debido a la interacción favorable entre las moléculas del surfactante y las moléculas de las fases adyacentes

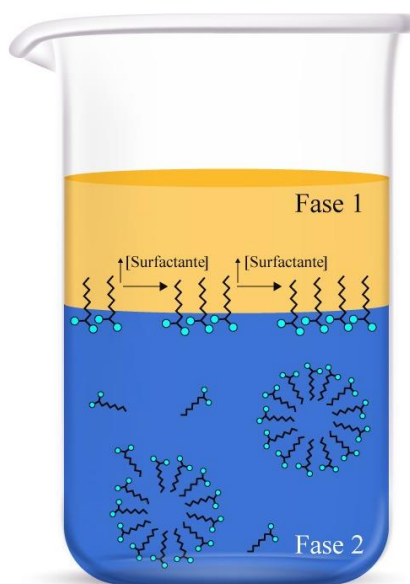
(ver Figura 9). De esta manera el proceso de adsorción determina la acción del surfactante [15, 22].

### 3.9.2 Asociación del surfactante

Cuando toda la extensión de la interfase ya ha sido ocupada por las moléculas de surfactante, otras moléculas ya no pueden ubicarse en la interfase y como se encuentran en la fase en masa y continúan experimentando interacciones energéticamente inestables para el sistema, entonces, para reducir las interacciones y contrarrestar el efecto sobre su energía libre, estas se auto asocian, como se observa en la Figura 10; esta auto asociación está determinada por las propiedades fisicoquímicas del surfactante y de la fase en masa en la que se encuentra el surfactante. Esta nueva auto asociación puede estar constituida por unas cuantas moléculas o por aglomerados moleculares de gran tamaño llamados micelas, que están en equilibrio [15].

#### Figura 10.

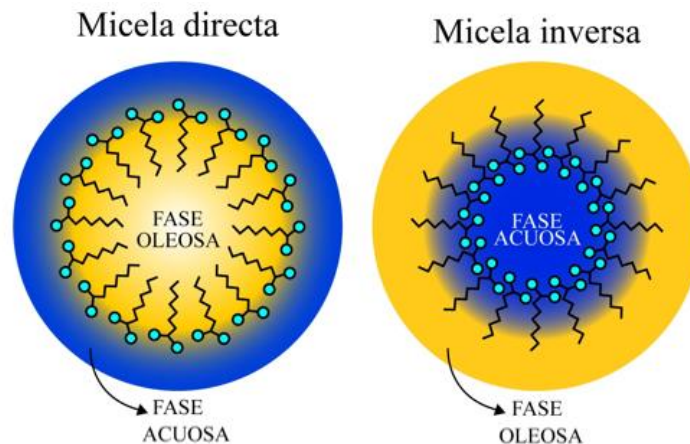
*Formación de micelas por asociación de surfactante (basado en [15])*



Las micelas son asociaciones moleculares o polímeros de asociación; en medios polares como un medio acuoso mantienen las partes lipofílicas en el interior y las partes hidrofílicas en contacto directo con el agua, formando un aglomerado molecular llamado micela directa. Y en medios no polares, los surfactantes también pueden asociarse debido a las interacciones dipolo-dipolo entre los grupos hidrofílicos presentes en la estructura [15]; a estas formaciones se les conoce como micelas inversas, y en ellas los grupos lipofílicos interaccionan con el medio apolar y los hidrofílicos en el interior con el agua, ver Figura 11.

### Figura 11.

*Micela directa e inversa (basado en [15])*

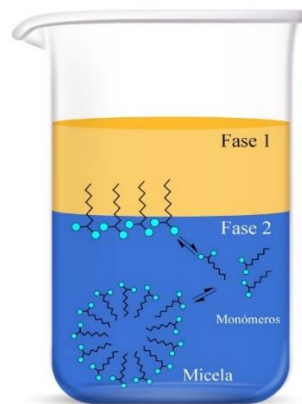


El proceso de formación de micelas se conoce como “micelación”, y para que este se logre es necesario alcanzar una concentración ideal de surfactante, conocida comúnmente como la concentración micelar crítica (CMC) [23]. Por debajo de la CMC la cantidad de surfactante presente en la fase y adsorbidas en la interfase se encuentran en equilibrio en un estado de flujo constante [24]. Por encima de la CMC hay un equilibrio dinámico entre las micelas formadas y las moléculas de surfactante que no se pueden adsorber debido a la saturación completa de la interfase. Generalmente se adsorben moléculas de surfactante y debido a esto, la micela debe superar la

barrera energética de adsorción [20]. Por lo anterior, tienden a disociarse total o parcialmente para formar un equilibrio de tipo dinámico [25-27], como se muestra en la Figura 12.

**Figura 12.**

*Equilibrio dinámico entre surfactante en estado libre, adsorción y formación de micelas (basado en [25,26,27])*



### 3.10 Eficiencia y efectividad de un surfactante y factores que las afectan

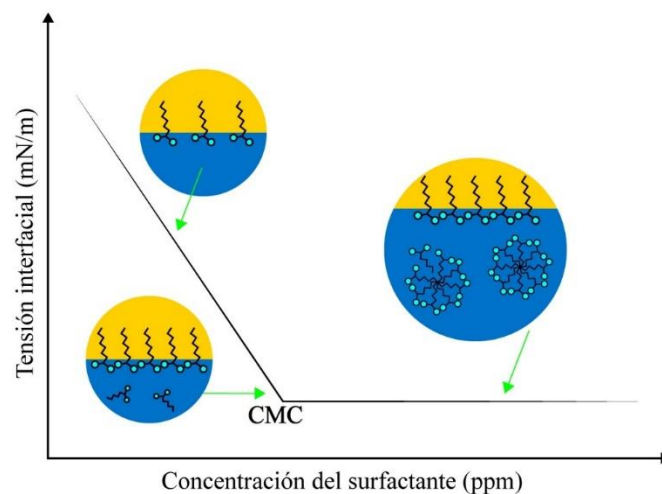
La eficiencia de un surfactante está relacionada con la cantidad de surfactante necesaria para producir una cantidad específica de cambio de tensión interfacial y se basa en la preferencia que tiene el surfactante por adsorberse en la interfase, en lugar de quedarse en alguna de las fases. La efectividad de un surfactante está relacionada con el máximo cambio que produce independiente de la concentración y está relacionado con los grupos funcionales que forman parte de su estructura química [15, 28]. Cabe resaltar que a menudo los surfactantes más efectivos no son los más eficientes [15,21].

### 3.11 Concentración Micelar Crítica (CMC)

Se ha mencionado anteriormente que a concentraciones bajas de surfactante las moléculas del surfactante se adsorben en la interfase agua/aceite y como resultado se genera una disminución de la tensión interfacial. Ahora bien, a medida que se satura la interfase con moléculas del surfactante los valores de tensión interfacial llegan a un punto mínimo, y la adición de surfactante ya no genera un efecto sobre los valores de tensión y en su lugar contribuye a la reducción de esta. Sin embargo, sí afecta la forma monomérica y por ende la forma, número y tamaño de la micela, ver Figura 13 [29].

#### Figura 13.

*Curva de concentración micelar crítica CMC (basado en [19]).*



Como se observa en la Figura 13, la concentración micelar crítica (CMC) es el punto mínimo de tensión interfacial obtenido; a partir de este punto el surfactante que se agregue ya se pierde. Este valor puede ser afectado por la estructura del surfactante, la salinidad, la temperatura y el valor del pH del sistema [29].

La CMC de un surfactante cargado positiva o negativamente se calcula por un cambio de pendiente de la conductividad específica, en función de la concentración  $C$ , teniendo en cuenta que las micelas se forman cuando la concentración de monómeros de surfactante excede la concentración micelar crítica CMC ya que cuando la concentración total del surfactante es menor que la CMC se asume que las micelas no están formadas. En estas condiciones la conductividad de los monómeros  $\lambda_a$  obedece la ley de Kohlrausch, la CMC es baja y la conductividad  $\lambda_a$  es casi constante, en consecuencia, se deduce que:

$$K_n = \lambda_a C_o V_F^n$$

Cuando la concentración de surfactante es más alta que la CMC la conductividad de la solución puede ser calculada por la contribución de los monómeros y de las micelas, con la hipótesis de que la concentración de monómero es constante e igual a la CMC; la concentración micelar  $C_m$ , está dada por:

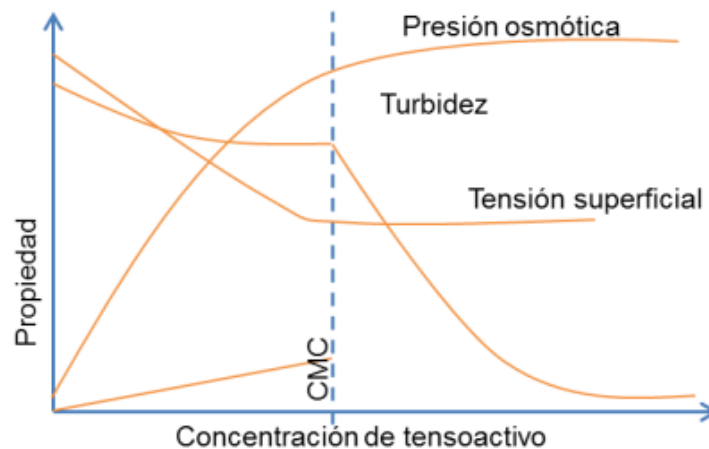
$$C_m = C_n \sim$$

### ***3.11.1 Concentración micelar crítica CMC por conductividad***

La concentración micelar crítica (CMC) es una característica única de cada surfactante y está determinada por la longitud de su cadena hidrocarbonada y la estructura de la molécula anfifílica. La CMC se define como la concentración del surfactante en la cual comienzan a formarse las primeras micelas. Esta concentración marca el punto de máximo cambio de pendiente en una curva que representa una propiedad coligativa. La mayoría de las propiedades físicas de las soluciones de surfactante experimentan un cambio abrupto cuando se alcanza la CMC (ver Figura 13). Por lo tanto, la CMC se puede determinar mediante propiedades físicas como la conductividad eléctrica, la presión osmótica, fluorescencia, entre otras.

**Figura 14.**

*La concentración micelar crítica (CMC)*



Tomada de: Hernández Méndez, A. (2017). Variación de las propiedades fisicoquímicas en función de la concentración del surfactante. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Tabasco, México. <https://ri.ujat.mx/jspui/bitstream/20.500.12107/3111/1/Ana%20Karen.pdf>

En el caso de la conductimetría, la CMC se puede determinar mediante la medición de la conductividad eléctrica en función de la concentración del surfactante, manteniendo la temperatura constante en intervalos establecidos. Es importante asegurarse de agitar la solución (surfactante y agua) de manera continua para garantizar la homogeneidad del sistema [36].

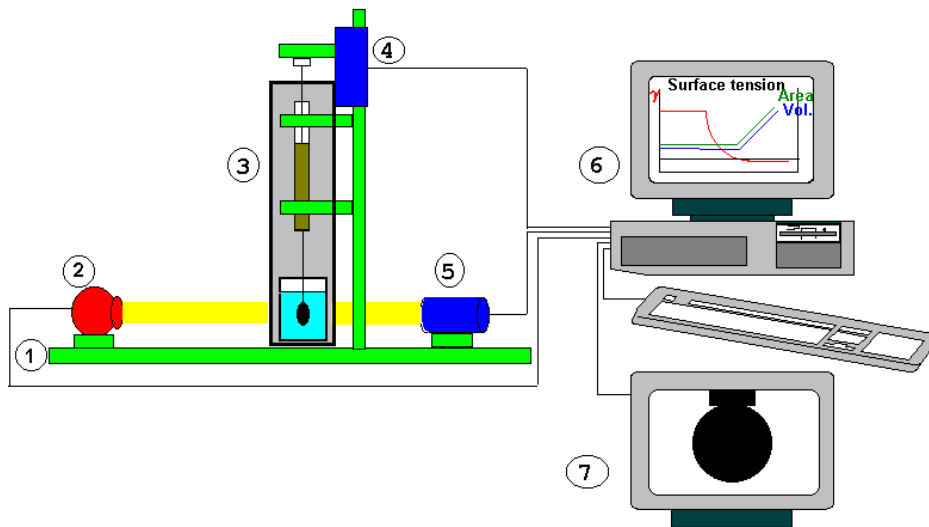
### 3.12 Tensión Interfacial

Cuando se ponen en contacto dos líquidos inmiscibles, el sistema considerado estará formado por las dos fases líquidas y la interfase de contacto entre ellas. Las moléculas de la

interfase entre los dos líquidos estarán sometidas a fuerzas de magnitudes diferentes a las que están sometidas las moléculas del seno de cada uno de los líquidos (Figura 12). Además, se tendrán también interacciones de tipo van der Waals con las moléculas del otro líquido en la interfase, lo que conducirá a que la tensión a la interfase (tensión interfacial) tenga un valor intermedio entre las tensiones superficiales de los dos líquidos condensados [30]. La tensión interfacial puede medirse por varios métodos, pero uno común es mediante el tamaño de gota. La descripción del sistema se muestra en la Figura 15.

**Figura 15.**

*Tensiómetro de gota. Partes: 1. Banco de óptica, 2. Fuente luminosa, 3. Celda de medición, 4. Dosificador de gota, 5. Óptica y fotografía digital, 6. Computador, 7. Pantalla de control.*



### 3.12.1 Modelo matemático para medir la tensión interfacial

En las siguientes ecuaciones se presenta el modelo matemático para estimar la tensión interfacial, el cual se calcula a partir de una constante de capilaridad ( $c$ ), un factor de forma

adimensional asociado al contorno y a la forma de la gota ( $\omega$ ), y la curvatura del vértice de la gota (b).

$$\omega = \left[ \frac{g\Delta\rho}{\gamma} \right] \frac{1}{b^2} - \frac{c}{b^2} \quad c = \left[ \frac{g\Delta\rho}{\gamma} \right]$$

Donde:

$g$ : Aceleración de gravedad terrestre [ $\text{m/s}^2$ ]

$\Delta\rho$ : diferencia de densidad entre los fluidos [ $\text{Kg/m}^3$ ]

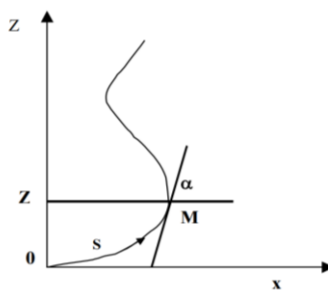
$\gamma$ : la tensión interfacial [ $\text{N/m}$ ]

$b$ : la curvatura del vértice de la gota [ $\text{m}$ ]

Cuando una gota se somete a una tensión interfacial se ve la relación entre la tensión con la forma de esta, la cual permite que se genere de una manera esférica y el efecto de la gravedad permite la elongación de la gota; al tener una gota colgante se tiende a generar una forma de pera. Para tener una mayor claridad de estos efectos en el perfil de una gota colgante, a continuación, se ilustra la geometría y símbolos utilizados.

### Figura 16.

*Perfil de una gota colgante*



Al tener  $b = 1$ , la forma de la gota depende únicamente de  $\omega$  con el mismo signo que

$\Delta\rho$  ; si se tiene una gota pendiente es positivo y para una gota colocada es negativo.

La ecuación de Young-Laplace indica la diferencia de presión que se genera a partir de la curvatura de la gota, la cual es proporcional a la curvatura promedio, dando como resultado la tensión interfacial.

$$\Delta P = \gamma \left[ \frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right]$$

$$R = \frac{ds}{d\alpha} \quad R' = \frac{x}{\text{sen}\alpha}$$

Donde:

$R$  y  $R'$ : radios de curvatura principales de la superficie

$x$ : abscisa del punto meridiano M de ordenada Z

S: abscisa curvilínea del punto M

$\alpha$ : ángulo de fase formado entre la normal y el eje de revolución

A partir de un equilibrio de fuerzas en el plano horizontal se genera la siguiente ecuación:

$$2\pi x \gamma \text{sen}\alpha = V(\rho_1 - \rho_2)g + \pi x^2 p$$

Donde:

$V$ : volumen del fluido sobre el plano

$\rho$  : densidad de los dos fluidos

$p$ : presión debido a la curvatura

De acuerdo con el principio de Pascal, se da la diferencia de presión entre el vértice y

el plano de la ordenada definiéndose así:

$$\Delta P = \Delta P_0 - \Delta \rho g Z = 2\gamma b - \Delta \rho g Z$$

$$\frac{1}{x} \frac{d(x \operatorname{sen} \alpha)}{dx} = 2b - cZ$$

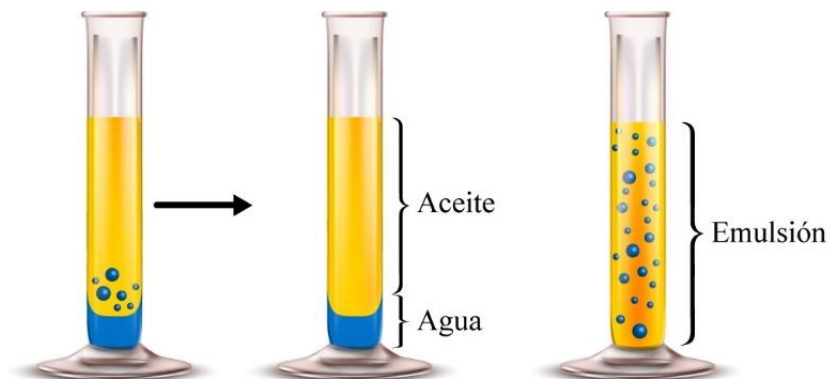
Una vez que se iguala la presión de Laplace y el equilibrio con la capilaridad, se obtiene la ecuación de Laplace para el proceso de integración numérica con ayuda de una computadora, considerando los puntos del contorno de la gota para deducir  $\omega$  y  $b$ , y luego la tensión interfacial.

### 3.13 Emulsiones

Una emulsión se define como una mezcla coloidal de dos líquidos inmiscibles o parcialmente miscibles, generalmente una fase aceitosa y una fase acuosa. Sin embargo, por sí sola, es termodinámicamente inestable.

**Figura 17.**

*Sistema agua aceite y emulsión (basado en [1]).*

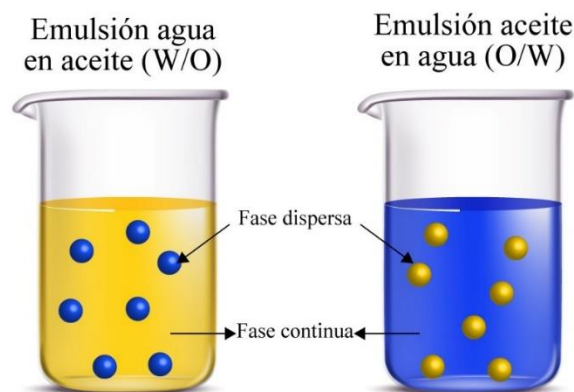


La adición de un tensoactivo o surfactante permite la estabilización de la emulsión debido a que esta sustancia es anfifílica, es decir, posee una parte apolar que se disuelve en el aceite y una parte polar que se disuelve en el agua. Esta característica permite la adsorción en las superficies de las gotas que se encuentran dispersas, evitando su coalescencia [1], ver Figura 17.

Es importante mencionar que las emulsiones pueden clasificarse según la distribución de sus fases. Se distinguen dos fases principales: la fase continua y la fase dispersa. Cuando la fase continua es agua y la fase dispersa es aceite, se conocen como emulsiones de aceite en agua o emulsiones directas (*oil-in-water, o/w*). Por otro lado, cuando la fase dispersa es agua y la fase continua es aceite, se denominan emulsiones agua en aceite o emulsiones inversas (*water-in-oil, w/o*), ver Figura 18.

### Figura 18.

*Clases de emulsiones (basado en [1])*



El tipo de emulsión formada está determinado por la actividad del agente emulsionante, es decir, por sus propiedades hidrófilas e hidrófobas. La afinidad del surfactante por el aceite o el agua se puede expresar mediante una escala empírica conocida como el balance hidrófilo-lipófilo (HLB) (ver 3.7 Equilibrio Hidrófilo-Lipófilo (HBL), pág.30). Se han establecido diversas

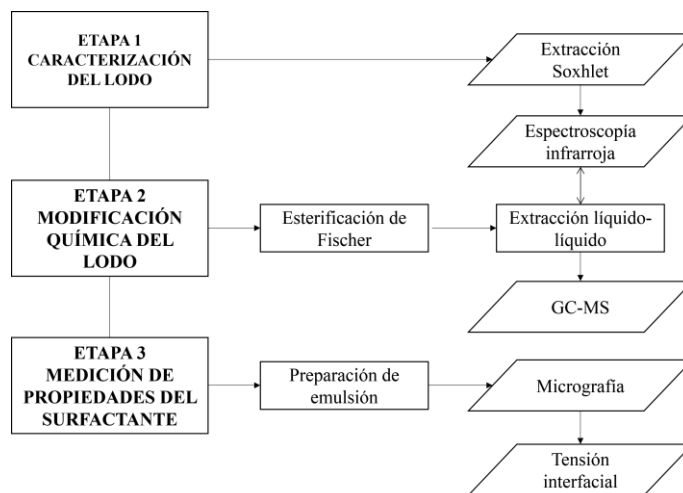
ecuaciones para calcular este parámetro, donde se consideran valores altos de HLB para sustancias con mayor afinidad por el agua (hidrofilicas) y valores bajos de HLB para sustancias con mayor afinidad por el aceite (lipofílicas). El valor de HLB puede variar según el tipo de electrolito, la temperatura y el tipo de aceite, ya que estos factores modifican la geometría de la capa de surfactantes en la interfase, lo que a su vez afecta su curvatura preferida [10].

#### 4 Aprovechamiento del lodo proveniente de la industria de aceite de palma para la preparación de un surfactante

Este proyecto de investigación se desarrolló en tres etapas, como se muestra en el Esquema 5, correspondientes a la caracterización del POS, a la modificación química del POS y, por último, a la evaluación de la mezcla de ésteres preparados como surfactante.

#### Esquema 5.

*Diagrama de flujo de la metodología empleada en la investigación*



#### **4.1 Etapa 1. Caracterización del lodo proveniente de la industria del aceite de palma (Palm Oil Sludge, POS)**

El lodo obtenido de las lagunas de oxidación en la industria de aceite de palma requirió de una purificación previa a su caracterización. Con este propósito, se empleó el método de extracción Soxhlet utilizando éter de petróleo (PE) para separar impurezas de las sustancias orgánicas de interés, tales como el material inorgánico (arena) y el material orgánico no soluble (principalmente madera y celulosa). Posteriormente, se llevó a cabo un análisis mediante espectroscopia infrarroja (IR) de las sustancias extraídas con éter de petróleo, con el fin de determinar los grupos funcionales presentes en dicha muestra. La técnica de IR permite obtener información sobre las vibraciones moleculares y los enlaces químicos presentes en el material orgánico, facilitando así su caracterización química y molecular.

#### **4.2 Etapa 2. Modificación química del lodo**

El material orgánico obtenido de la extracción Soxhlet se sometió a una esterificación de Fischer utilizando metanol y ácido sulfúrico como catalizador en un reactor discontinuo (de tipo Batch), para la obtención de esteres metílicos. Posterior al calentamiento, la masa de reacción se mezcló con una solución acuosa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para neutralizar el catalizador presente. Para eliminar el exceso de metanol que no reaccionó durante la esterificación, se realizó una extracción líquido-líquido continúa utilizando acetato de etilo como solvente. Este paso permitió separar y retirar los ésteres de la mezcla.

Como resultado de este proceso, se obtuvo un residuo oleoso que posteriormente fue purificado mediante cromatografía de columna (CC). La fracción purificada obtenida se sometió

a un análisis por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) con el fin de identificar los compuestos presentes en la muestra. Para la identificación de los espectros de masa obtenidos, estos se compararon con los espectros de masas presentes en la biblioteca NIST (Instituto Nacional de Estándares y Tecnología) para obtener una coincidencia y determinar la composición química de los compuestos presentes en la muestra.

### 4.3 Etapa 3. Medida de propiedades del surfactante

En esta etapa final, se llevó a cabo la formación de emulsiones utilizando el producto aceitoso purificado, que consistió principalmente en ésteres etílicos (ver **Apéndice A**. Artículo publicado en la revista *Chemical Engineering Transactions*). Se prepararon soluciones acuosas con diferentes concentraciones del surfactante para la formulación de las emulsiones con el propósito de determinar la concentración micelar crítica (CMC) del surfactante utilizado.

Para determinar la CMC, se realizaron diversas mediciones de propiedades físicas como la tensión superficial, la conductividad eléctrica y el tamaño de las gotas de la fase dispersa formada en las emulsiones utilizando técnicas de microscopía. Estas propiedades son indicadores clave para identificar el punto en el cual se forma la primera micela y ocurre un cambio significativo en el comportamiento de la emulsión

Además de determinar la CMC, también se evaluó la estabilidad de las emulsiones a lo largo del tiempo. Se realizaron observaciones y análisis periódicos para verificar si las emulsiones presentaban cambios en su apariencia, tamaño de gotas o separación de fases, lo que podría indicar una falta de estabilidad.

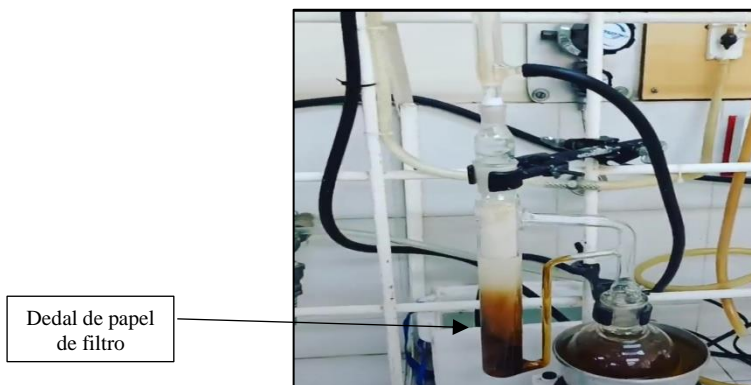
## 5 Caracterización del lodo proveniente de la industria de aceite de palma (Palm Oil Sludge, POS)

Con los resultados en las etapas uno y dos (caracterización del lodo y síntesis de los etil ésteres), se publicó un artículo en la revista **Chemical Engineering Transactions** titulado *Methanol-Based Esterification of Palm Oil Sludge – Preparation of Palmitic and Oleic Fatty Acid Ethyl Esters via Ethyl Acetate Transesterification*, DOI: 10.3303/CET2293059, que se presenta en el Apéndice A. A continuación, se resumen los procedimientos empleados durante la parte experimental:

### 5.1 Extracción Soxhlet

#### Figura 19.

*Montaje modificado para extraer el lodo proveniente de la industria de aceite de palma*



El lodo proveniente de la industria de aceite de palma (*Palm Oil Sludge, POS*) usado para este estudio fue colectado desde la tercera laguna de oxidación del complejo lagunar de tratamiento de efluentes de la empresa Palmas del Cesar S. A., ubicado en La Loma (municipio de San Martín,

Departamento del Cesar, Colombia) y fue purificado mediante una extracción Soxhlet con éter de petróleo, como se muestra en la Figura 19.

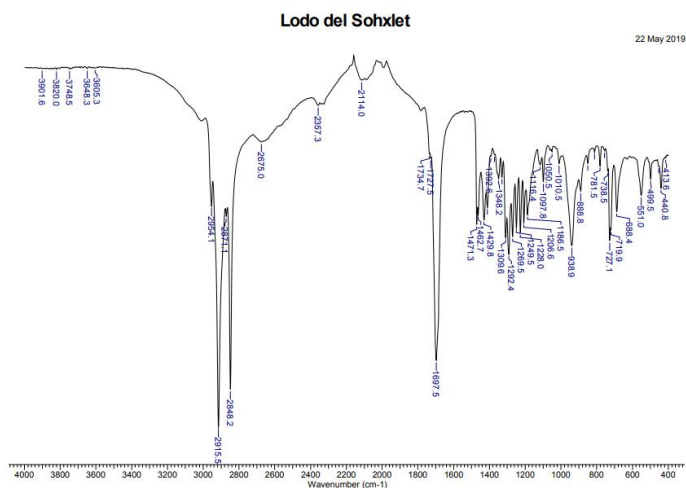
El material orgánico que se separó del lodo proveniente de la industria de aceite de palma (*Palm Oil Sludge, POS*) empleando el éter de petróleo estaba libre de residuos de lignina y de material inorgánico. El material extraído fue roto evaporado hasta que el peso del balón colector fue constante, y posteriormente el sólido obtenido fue secado al vacío antes de su respectiva toma de espectro infrarrojo.

## 5.2 Espectroscopia infrarroja

El espectro FT-IR muestra que el material orgánico que se separó del lodo-POS contiene principalmente una mezcla de ácidos grasos libres (*Free Fatty Acids, FFAs*): aparece una señal de absorción en  $1697\text{ cm}^{-1}$ , señal correspondiente al grupo (C=O) de los ácidos carboxílicos (Figura 20). No se observa la banda para los ésteres de glicéridos, que sí está presente en el aceite de palma.

**Figura 20.**

*Espectro infrarrojo de los FFAs, material purificado proveniente del lodo-POS*

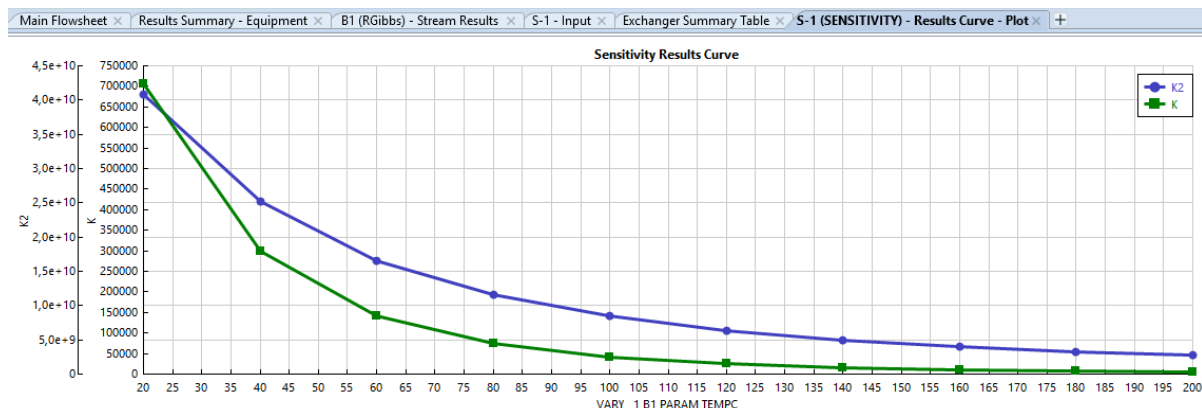


## 6 Modificación química de los FFAs aislados del lodo-POS: síntesis y caracterización de la mezcla de etil ésteres de ácidos grasos (FAEEs) y su potencial uso como surfactante en la preparación de una emulsión

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la caracterización previa y de acuerdo a lo reportado en la literatura especializada [32], se realizó una transesterificación a los ácidos grasos libres (*Free Fatty Acids, FFAs*), el material purificado proveniente del lodo-POS, usando metanol; la escogencia de metanol se basó en la comparación respecto al etanol, mediante la simulación realizada con el software Aspen HYSYS® [35], donde se observó que una reacción entre el ácido oléico y un alcohol se da más fácilmente con metanol, asociado a su menor efecto estérico y favorecimiento en aspectos termodinámicos (ver Figura 21); además, el costo comercial del metanol es menor que el del etanol, por lo que su uso es viable pensando en una posterior aplicación industrial.

**Figura 21.**

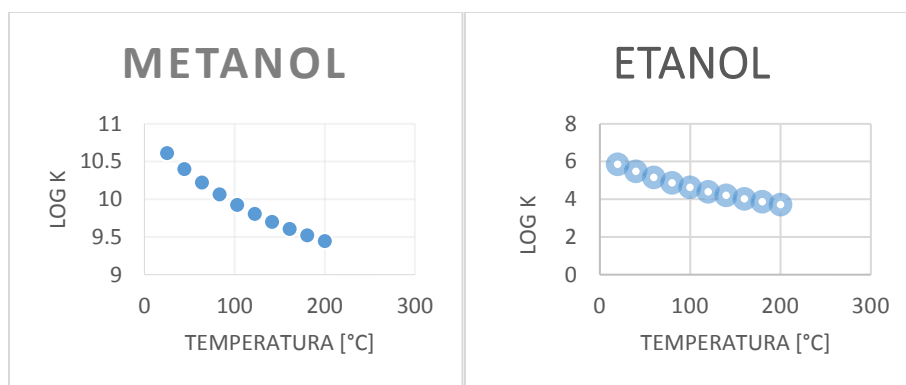
*K vs. T para reacción con metanol y etanol en la esterificación del ácido oleico (mediante simulación con Aspen HYSYS® [26])*



Ahora bien, al graficar  $\log(K)$  vs.  $T$  para verificar cuál reacción está favorecida en condiciones normales, se observa:

### Figura 22

Curvas de  $\text{Log } K$  vs. Temperatura para la reacción de esterificación de ácido oleico con metanol y con etanol.



De las anteriores figuras se observa que, si se emplea metanol como reactivo, los valores de  $\text{Log}(K)$  se encuentran por encima de 9, mientras que para el etanol estos valores son menores que 6, por lo que se concluye que la reacción con metanol se daría más fácilmente.

De otro lado, se usó ácido sulfúrico como catalizador, similar a lo reportado por Nata *et al.* [32], ya que es el catalizador homogéneo más común para la esterificación de aceites, debido a su eficiencia y a su bajo costo.

Las condiciones de reacción empleadas se basan en las reportadas por Hayyan *et al.* [18] para la transesterificación del aceite de palma; en nuestro caso, se hizo la esterificación / transesterificación de los FFAs, el material proveniente de la purificación del lodo de aceite de palma. La reacción reportada por Hayyan *et al.* [18] emplea un reactor discontinuo (tipo batch) de 1,5 litros, reacción molar 16/1 (aceite /metanol), catalizador (ácido sulfúrico) 0,25 %, temperatura de 60 °C y tres horas de calentamiento a 400 rpm; en nuestro caso se replicó la reacción en un

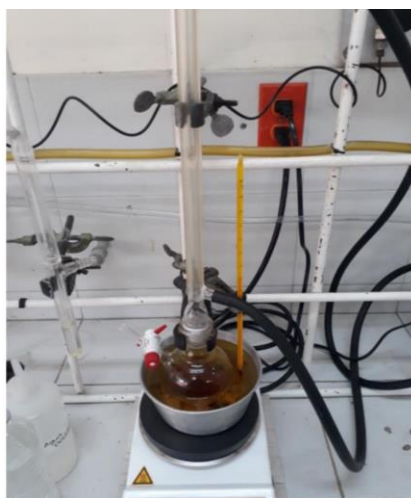
reactor de menor capacidad, empleando las mismas condiciones. A diferencia del procedimiento mencionado, en nuestro caso los productos de la reacción no se pudieron separar por decantación (aprovechando la diferencia de solubilidad de la mezcla de ésteres en agua mediante el uso de un embudo de decantación), lo que hizo necesario el uso del extractor líquido-líquido continuo.

## 7 Reacción de esterificación de Fischer de ácidos grasos (FFAs) aislados del lodo de aceite de palma (POS); síntesis de los etil ésteres de ácidos grasos (FAEEs)

Se utilizaron 5.0 g de los ácidos grasos libres (FFAs) aislados del lodo-POS colectado, 10 ml de metanol y 0.13 g de ácido sulfúrico como catalizador, usando las siguientes condiciones de reacción: la mezcla se calentó a 60 °C con el agitador a 300 rpm durante tres horas según [33] (ver Figura 23).

### Figura 23.

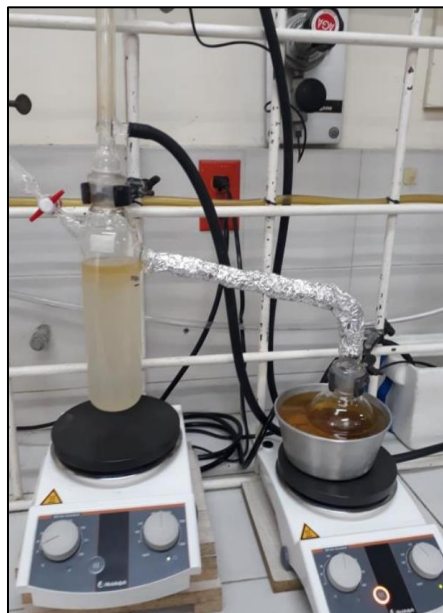
*Montaje para la esterificación de los FFAs provenientes del lodo de aceite de palma-POS*



A la mezcla resultante de la reacción de esterificación, después de enfriar a temperatura ambiente, se le agregó 200 mL de solución saturada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hasta obtener un pH mayor de 10 y así verificar que el ácido sulfúrico que se usó como catalizador estaba neutralizado, al igual que los ácidos grasos libres que no reaccionaron; la masa de tratamiento se separó mediante una extracción líquido-líquido usando 150 mL de acetato de etilo, y calentamiento a reflujo por 24 horas, como se observa en la Figura 24.

**Figura 24.**

*Extracción líquido-líquido de la masa de tratamiento de la esterificación de Fischer de los FFAs aislados del lodo proveniente de la industria de aceite de palma (POS) con metanol*

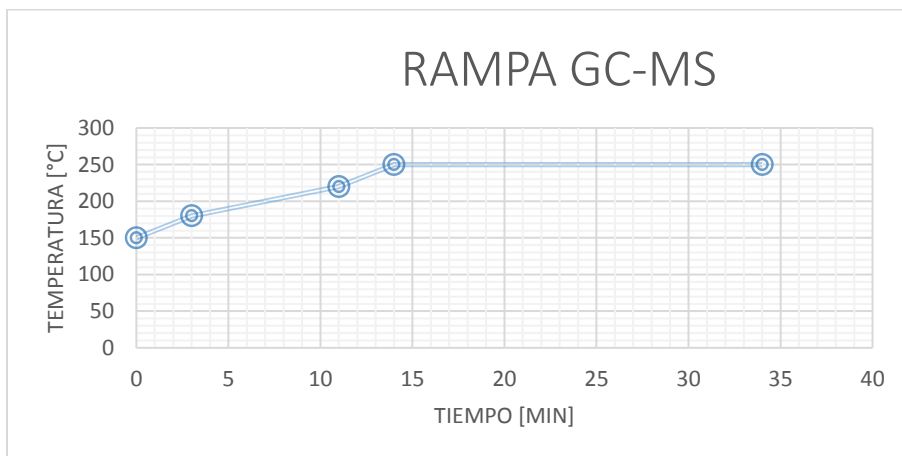


Una vez finalizado el proceso de extracción, la mezcla de ésteres se roto evaporó a 40 °C y posteriormente se colocó durante 3 horas en la bomba de vacío para eliminar los residuos de disolventes (metanol y acetato de etilo), hasta obtener un peso constante de 4.7 g, correspondiente a una recuperación de masa equivalente al 96 %.

El producto obtenido se purificó por el tradicional método isocrático de cromatografía en columna (CC) empleando un soporte de sílica gel 60 (230-400 mesh ASTM, Merck) usando como eluyente una mezcla de éter de petróleo : acetato de etilo en proporción 90 : 1. Después de coleccionar las fracciones correspondientes al  $R_f = 0.33$ , se logró aislar 1.65 g de un aceite incoloro cuya composición fue identificada por cromatografía de gases-espectrometría de masas. Se usó el equipo Agilent 5977B GC/MSD, Santa Clara, CA 95051 (Estados Unidos); la descripción de la columna y de los equipos se puede apreciar en el Apéndice 1. La rampa que se usó se muestra en la Figura 25 (inyector 150 °C, rampas de 10 °C/min hasta 180 °C, 5 °C/min hasta 220 °C, 10 °C/min hasta 250 °C, hold time por 20 min).

**Figura 25.**

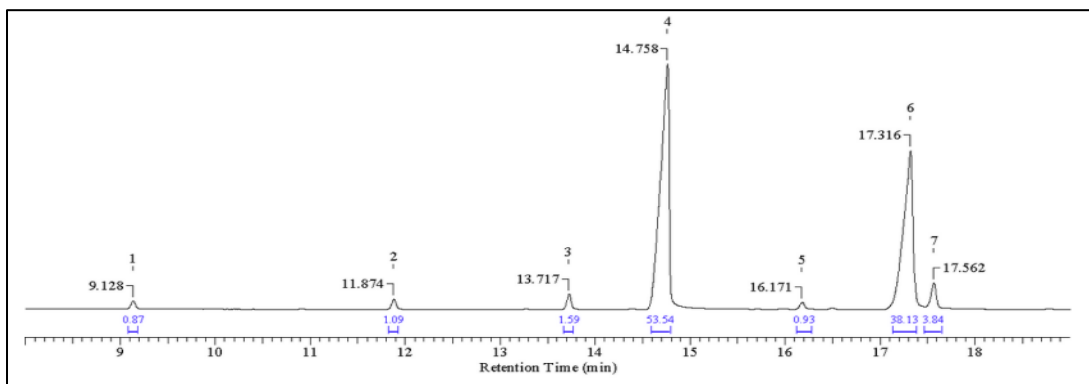
*Método empleado para la caracterización por GC-MS*



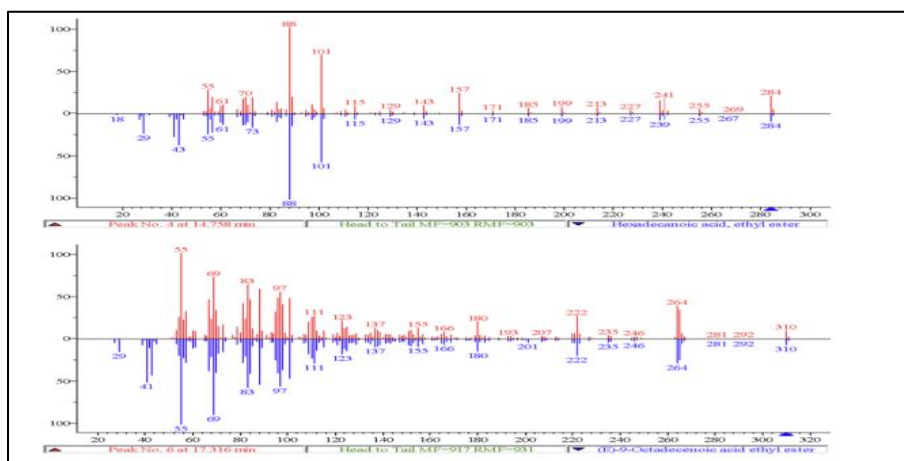
Se obtuvo el cromatograma que se muestra en la Figura 26, en el cual se puede observar una mezcla de ésteres; las señales principales corresponden al palmitato de etilo (señal No 4, 53.6 %) y al oleato de etilo (señal No 6, 38.1 %); para la identificación de las otras señales, ver la Tabla 1 del Apéndice 1.

**Figura 26.**

*Cromatograma (TIC) de la mezcla de los etil ésteres de los ácidos grasos (FAEEs)*

**Figura 27.**

*Espectro de masas de las señales 4 y 6 (arriba en rojo), junto a la comparación de los espectros de la base de datos NIST (abajo en azul).*



En la Figura 27 se observa la comparación de los espectros de masas de las señales 4 y 6 (en rojo) con los reportados en la base de datos NIST LIBRARY (en azul), los cuales corresponden con el palmitato de etilo y con la mezcla de isómeros del oleato de etilo; para un análisis más detallado, ver el artículo publicado como resultado de esta investigación, que aparece en el Apéndice 1.

## 8 Preparación de una emulsión usando como surfactante los FAEEs preparados: tensión interfacial, micrografía y tiempo de desestabilización

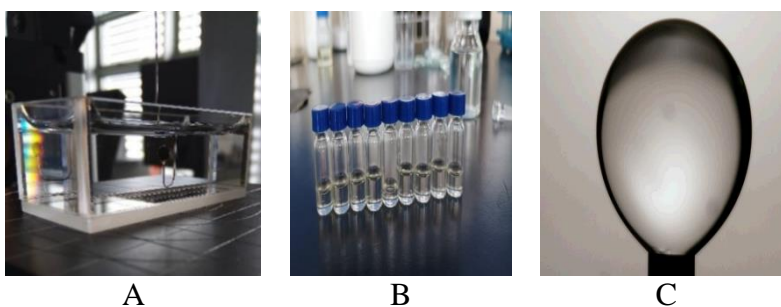
### 8.1 Tensión interfacial

La tensión interfacial se midió usando un tensiómetro de gota ubicado en el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM), ubicado en la sede UIS Guatiguará. El principio del método consistió en formar una gota en un extremo de una aguja de una jeringa colocada en una cubeta que contiene la fase acuosa (Figura 28A); para ello se prepararon 10 soluciones en el rango de 0 a 2000 ppm de los FAEEs como surfactante en aceite de pino (Figura 28B).

Una vez preparadas las soluciones se realizaron las medidas de tensión, iniciando con el blanco (solo aceite de pino), y luego se midió desde la menos concentrada (200 ppm) hasta la más concentrada (2000 ppm); se tomó para cada concentración la medida de la estabilización de la gota, ver Figura 28C. En cada medida, tanto la jeringa como el agua se retiraron, y el instrumental se lavó y se secó con aire para no tener influencia por contaminación.

#### Figura 28.

*Medida de la tensión interfacial agua/surfactante/aceite de pino*

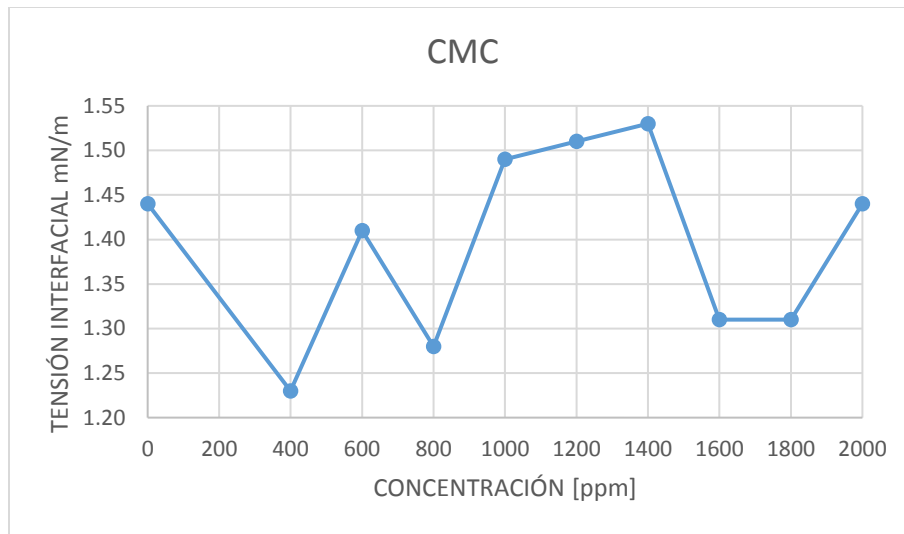


### 8.1.1 Medida de la concentración micelar crítica

Con los datos obtenidos del anterior experimento y usando el programa software sc20 se calculó la CMC, ver Figura 29.

#### Figura 29.

*Concentración micelar crítica para la mezcla de aceite de pino / FAEEs en agua*



Como se observa en la Figura 29, el valor mínimo corresponde a la concentración de 400 ppm, lo que indica que este punto debe corresponder a la concentración micelar crítica [29]. Es claro que no se observa una tendencia en los datos registrados, una dispersión relacionada con la alta sensibilidad del equipo a las vibraciones. Mediciones más rigurosas están pendientes para verificar los datos encontrados en el experimento.

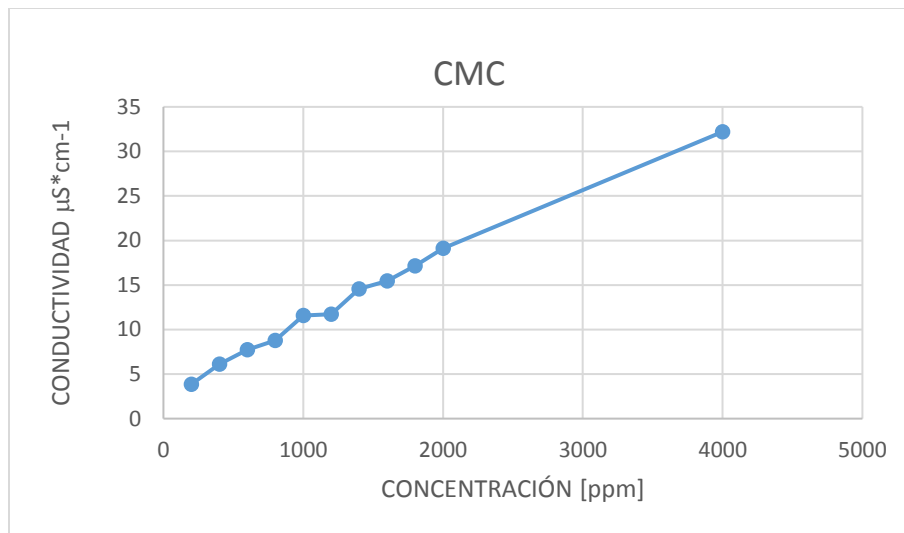
### 8.1.2 Concentración micelar crítica por conductividad eléctrica

Para esta medir la CMC usando este método como se hizo en [34] se usó medidor multiparámetro EDGE-® HI 2030 HANNA INSTRUMENTS; se prepararon soluciones con agua

desionizada y la mezcla de ésteres (FAEEs como surfactante), partiendo de 200 ppm hasta 2000 ppm; luego se preparó y midió la conductividad a una solución de 4000 ppm para observar el comportamiento a un cambio brusco de concentración, como se observa en la Figura 30.

**Figura 30.**

*Concentración micelar crítica por conductividad eléctrica*



En la Figura 30 se puede observar que entre 1000 y 1200 ppm aparece un cambio en la tendencia de la conductividad y dentro de estos valores esta se estabiliza; posiblemente en este rango de concentraciones aparece el valor de concentración micelar crítica. Ahora bien, desde 1400 ppm hasta 4000 ppm, que corresponde a la concentración máxima de surfactante preparada, se observa un comportamiento lineal entre la concentración y la conductividad. Nuestra hipótesis para este comportamiento se fundamenta en el hecho de que para este experimento no se empleó una muestra purificada por cromatografía de columna, sino aquella proveniente directamente del extractor continuo, por lo que principalmente iones de sodio pueden estar presentes, encargándose estos últimos de permitir la conductividad dentro de la matriz acuosa.

## 8.2 Microscopía óptica – morfología de la emulsión

Se prepararon 4 emulsiones de aceite de pino en agua empleando el surfactante en concentraciones de 1, 5, 10 y 20 %, preparando la emulsión mediante el uso de 1 minuto de ultrasonido. La elección de aceite de pino tuvo ver con sus múltiples aplicaciones industriales (ver la ficha técnica en el Apéndice B. Hoja Técnica Aceite de Pino al 55%). Para la observación de las emulsiones por microscopía óptica se utilizó un microscopio óptico Nikon Eclipse 80i (Nikon Co., Ltd., Tokio, Japón) que lleva incorporada una cámara (ExwaveHAD, modelo No. DXC-190, Sony Electronics Inc., Park Ridge, Nueva Jersey, EE. UU, Figura 31). Una alícuota de cada formulación se colocó sobre un portaobjetos de vidrio. Las muestras se observaron a 50X y 100X, las imágenes fueron capturadas como se observa la Figura 31.

### Figura 31.

*Microscopía óptica*

**Tabla 6**

*Datos de la preparación de emulsiones para microscopía óptica*

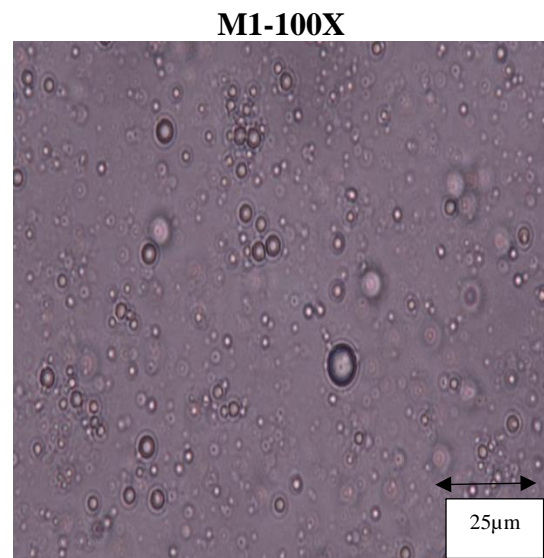
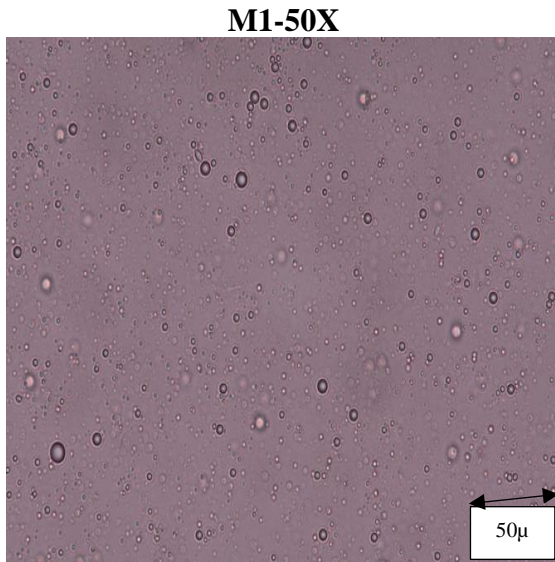
# Emulsión	Aceite de pino / FAEEs [% p / % p]
1	1 / 1
2	5 / 5
3	10 / 10
4	20 / 20



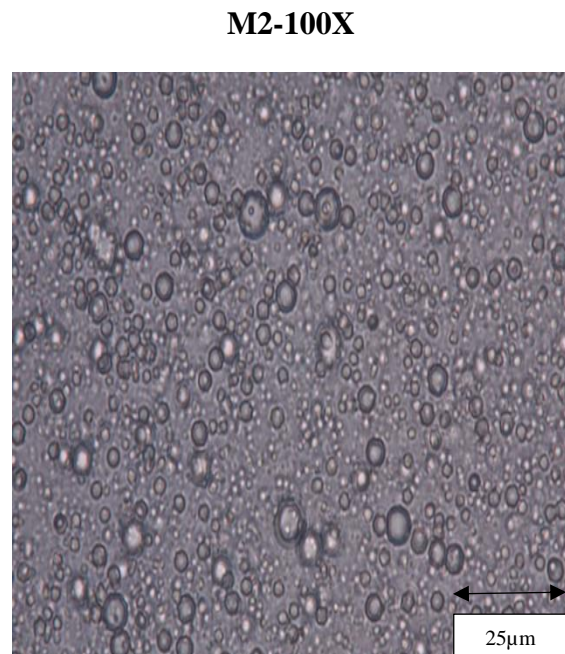
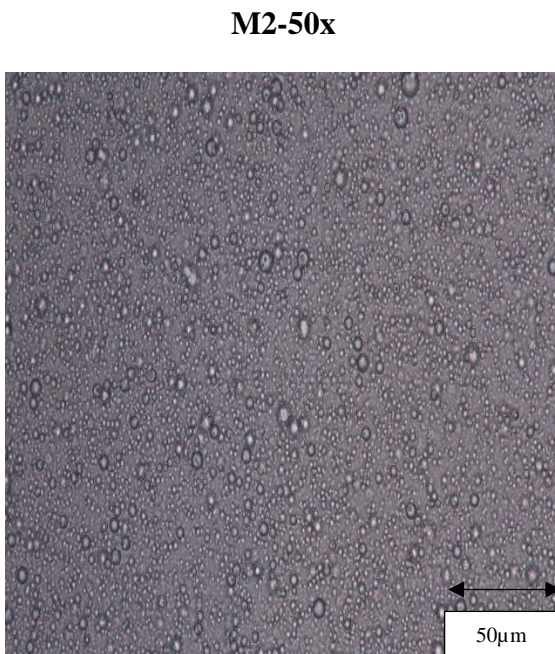
**Figura 32.**

*Micrografía de las emulsiones: (a) 1 %; (b) 5 %; (c) 10 % y (d) 20 %*

(a) Emulsión #1: 1 % Aceite de pino / 1 % Surfactante

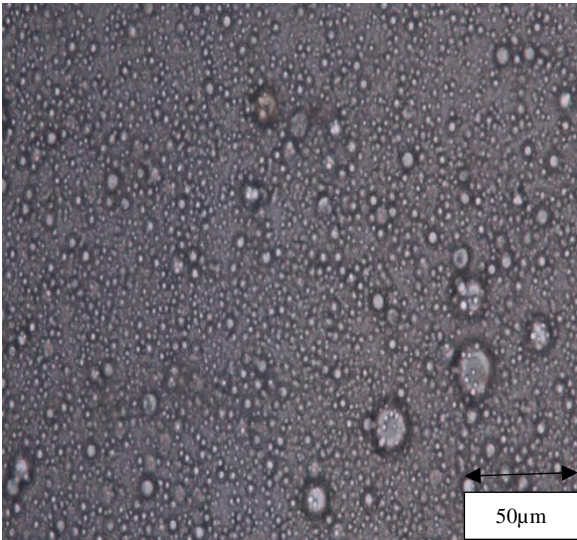


(b) Emulsión #2. 5 % Aceite de pino / 5 % Surfactante

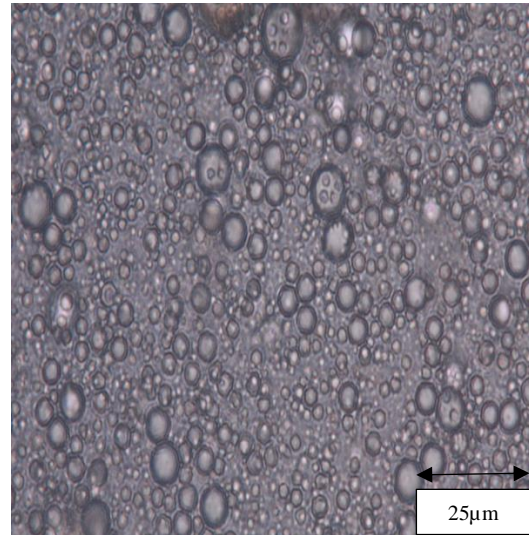


(c) Emulsión #3. 10 % Aceite de pino / 10 % Surfactante

**M3-50X**

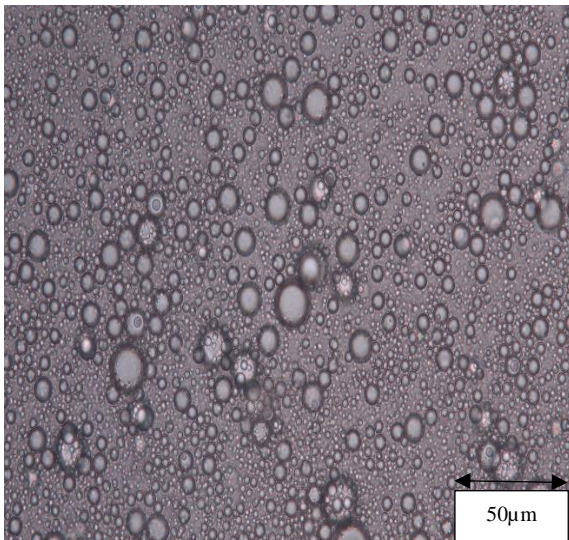


**M3-100x**

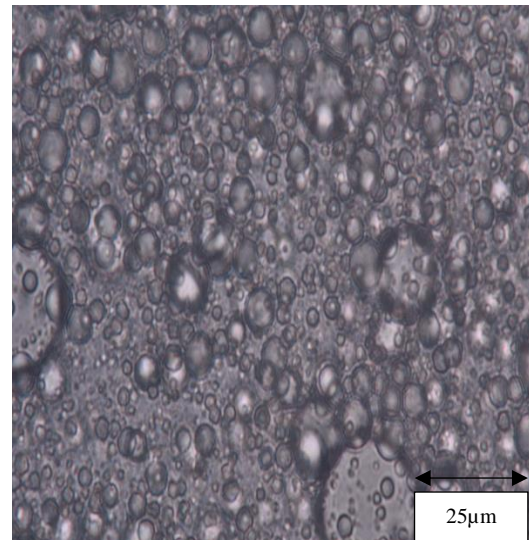


(d) Emulsión #4. 20 % Aceite de pino – 20 % Surfactante

**M4-50X**



**M4-100X**



Las emulsiones preparadas (1 - 4), fueron identificados bajo el microscopio óptico como los sistemas M1, M2, M3, M4. Observados al microscopio óptico con luz ordinaria (ver Figura

32) todos los sistemas observados mostraron una fase interna homogénea en cuanto al tamaño de los glóbulos; en los sistemas M1 y M4 el tamaño de los glóbulos muestra una diferencia notable, siendo los glóbulos de la muestra M4 más grandes ( $10\ \mu\text{m}$ ) que los de M1 ( $2\ \mu\text{m}$ ), por lo que se puede suponer en M4 una menor estabilidad. En los sistemas M3 y M4, si bien los glóbulos de la fase interna fueron más homogéneos macroscópicamente, la mezcla preparada mostró una viscosidad más alta, por la alta concentración de FAEEs empleada durante la preparación.

### 8.3 Tiempo de desestabilización

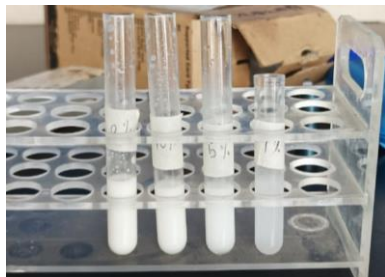
Los tubos de ensayo con las cuatro emulsiones preparadas se ubicaron en una gradilla para hacer un estudio de estabilidad con el tiempo, como se observa en la Figura 33. Se hizo monitoreo durante 60 días, tomando fotografías cada 15 días.

#### Figura 33.

*Imágenes fotográficas del estudio del tiempo de desestabilización.*

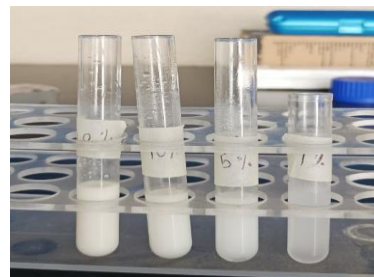
Fotografía 1 - Día 1

[20% - 10% - 5% - 1%]



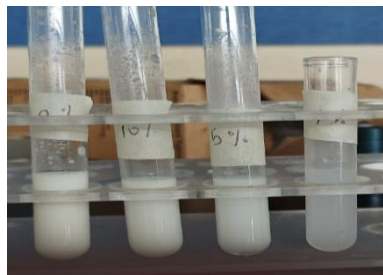
Fotografía 2 - Día 15

[20% - 10% - 5% - 1%]



Fotografía 3 - Día 30

[20% - 10% - 5% - 1%]



Fotografía 4 - Día 60

[20% - 10%]



Como puede observarse en la Fotografía #2, que corresponde a los 15 días de su preparación, ya se va separando las emulsiones de 1 y 5% (M1 y M2). También en la secuencia fotográfica se observa que las emulsiones más concentradas (10 y 20 %) a los 60 días aún se conservan homogéneas y estables, pero con aparición de hongos, ya que no se agregó un fungicida para no alterar el estudio con otras sustancias químicas.

## 9 Conclusiones

El lodo POS que se obtiene en la tercera laguna de oxidación del complejo lagunar de la industria de aceite de palma se purificó y el producto se caracterizó por espectroscopia infrarroja, en la cual se observa que la sustancia aislada está libre de glicéridos y corresponde a ácidos grasos libres (FFAs), por lo que se concluye que las bacterias presentes en las lagunas ya hicieron un proceso preliminar transformando los triglicéridos en ácidos grasos libres, evidenciado por el

espectro IR. Además, se observó la banda de absorción de enlace C=O correspondientes a los ácidos grasos libres (FFAs) y no se observó la banda correspondiente a ésteres del glicerol.

En la investigación se caracterizó y se transformaron los FFAs aislados del lodo-POS por medio de una esterificación de Fischer en una mezcla de ésteres (FAEs). La técnica de análisis cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) permitió determinar que el producto obtenido tiene una concentración mayor al 90% de una mezcla de oleato de etilo y palmitato de etilo, por lo que se concluye que en el proceso de extracción líquido-líquido, en donde se usó carbonato de sodio para neutralizar el ácido sulfúrico y los ácidos grasos libres, el empleo acetato de etilo a reflujo dio lugar a una reacción de transesterificación del acetato de etilo a acetato de metilo y consecuentemente una interesterificación, convirtiendo los ésteres metílicos (FAMES) en los ésteres etílicos (FAEEs), principalmente el oleato y el palmitato de etilo.

Como se observó en el estudio de estabilidad con el tiempo los FAEEs funcionaron como un surfactante a concentraciones altas, ya que generaron glóbulos grandes, pero con viscosidad mayor a las de concentraciones bajas, por lo que se concluye que los FAEEs son un surfactante no eficiente pero sí efectivo, ya que genera otras propiedades fisicoquímicas macroscópicas de gran importancia para la estabilidad de las emulsiones preparadas.

Los datos de tensión interfacial mostraron que a 400 ppm aparece la concentración de mínima tensión, de este valor y a mayores concentraciones de tensión no permaneció constante, al contrario, volvió a aumentar hasta valores altos, de lo que se concluye (y en conjunto con el resultado de la desestabilización en el tiempo) que a los FAEEs preparados que se estudiaron como emulsificante, se le debe formular un modificador reológico como la [goma xantana u otro] para que a concentraciones bajas actúe como un surfactante eficaz y eficiente.

### Bibliografía

1. Gómez Mendoza, N. A. (2013). Modelamiento y simulación de un reactor industrial de película descendente para la producción de surfactantes aniónicos. Departamento de Ingeniería. UNAL. Trabajo de grado – Maestría. (pp. 4 – 9). Obtenido de <https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/21077/4101005.2013.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
2. Mesa Dishington, J. (2020). Fedepalma, 55 años de gestión gremial para desarrollar y consolidar la agroindustria de la palma de aceite en Colombia. Boletín El Palmicultor, (552 Febrer). (pp. 5 – 7). Obtenido de <https://publicaciones.fedepalma.org/index.php/palmicultor/article/view/12333>.
3. Rincón, S. M. & Martínez, D. M. (2009). Análisis de las propiedades del aceite de palma en el desarrollo de su industria. Palmas, 30(2), 11-24.
4. Martínez Valencia, L.P.; Yáñez Angarita, E.E.; García Núñez, J.A. (2011). Estudio de los efluentes líquidos de las plantas de beneficio, orientado al cumplimiento de normas ambientales nacionales - Informe - CENIPALMA 2011.
5. Avendaño, F. & Martínez, J. (2015). Recuperación de lodos de las lagunas de oxidación provenientes del proceso de extracción de aceite de palma, para usar como abono en cultivos de palma africana. UNAD. Trabajo de grado- Pregrado. (pp. 6-14). Obtenido de <http://repository.unad.edu.co/bitstream/10596/3823/3/91530880.pdf>.
6. Franco, A. G. & Yepes, P. N. M. (2001). Experimentos de química orgánica. ELIZCOM SAS. (pp. 71-72). Obtenido de <https://n9.cl/gqit5>

7. Glasstone, S., & Sesonske, A. (2021). Ingeniería de reactores nucleares. España. Reverté. (pp. 545-546). Obtenido de <https://n9.cl/0fag3>.
8. McMurry, J., Mondragón, C. H. & Pozo, V. G. (2008). *Química orgánica* (Vol. 5). México: Cengage Learning. (pp. 517-522). Obtenido de <https://acortar.link/RZkNjc>
9. Vallejo-Rosero, Y. J., Barrios-Correa, L. & Anaya-Gil, J. (2021). La cromatografía en capa fina: una alternativa vigente en la industria farmacéutica. *Revista de Química*. (pp. 20-21). Vol. 36 Núm. 2 (2022). ISSN: 2518-2803 (en línea).
10. Gutiérrez Bouzán, M. & Droguet, M. (2002). La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: identificación de compuestos causantes de mal olor. *Boletín Intexter*, 2002, núm. 122, p. 35-41. Obtenido de <https://onx.la/4cae9>
11. Sharma, M. K., & Shah, D. O. (1989). Use of surfactants in oil recovery. *Developments in Petroleum Science*. Volumen 17, Part B, 1989, (pp. 255-315).
12. Griffin, W.C. Classification of surface active agents by "HLB." *J. Soc. Cosmet. Chem.* 1949, 1, 311–326.
13. Davies, J. T. (1957). A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent. In *Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interfaces. Proceedings of 2nd International Congress Surface Activity*, Butterworths, London. Vol. 42, (pp. 6-438). Obtenido de [https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/07/57\\_Chap\\_Davies.pdf](https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/07/57_Chap_Davies.pdf).
14. Fernandez, A. ; Salager, J. L. & Scorzza, C. (2004). *Surfactantes. Generalidades II. Materias primas. Cuaderno FIRP S301-PP*. Universidad de Los Andes (ULA). Mérida. (pp. 11-26). Obtenido de <https://onx.la/fe261>
15. Goddard, E.D. (1989). Surfactants and interfacial phenomena. In *Colloids and Surfaces* (Vol. 40). Obtenido de [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(89\)80030-7](https://doi.org/10.1016/0166-6622(89)80030-7)

16. Staszak, M. (2016). A Linear Diffusion Model of Adsorption Kinetics at Fluid/Fluid Interfaces. *Journal of Surfactants and Detergents*. (Vol 2), 297-314. Obtenido de <https://doi.org/10.1007/s11743-016-1789-8>
17. Yunfei, H., S., Honglai, L., Dominique, L. & Anniina, S. (2012). Surfactant adsorption onto interfaces Measuring the surface excess in time. *Langmuir*, 28(6), 3146-3151. Obtenido de <https://doi.org/10.1021/la20474547>
18. Dynamics, M., & Carlo, M. (n.d). INTERFACIAL TENSION : MOLECULAR INTERPRETATION.
19. Myers, D. (1999). *Surfaces, interfaces, and colloids* (Vol.4).
20. Schlossman, M. L. & Tikhonov, A. M. (2008). Molecular ordering and phase behavior of surfactants at water-oil interfaces as probed by X-ray surface scattering. *Annual Review of Physical Chemistry*, Vol. 59, pp. 153-177. Obtenido de <https://doi.org/10.1146/annurevphyschem.59.032607.093822>
21. Eastoe, J. & Tabor, R. F. (2014). Surfactants and Nanoscience. *Colloidal Foundations of nanoscience*. Elsevier B.V. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59541-6.00006-0>
22. Nakama, Y. (2017). Surfactants. In *Cosmetic science and technology : Theoretical Principles and Applications*. Elsevier Inc. Japón, Kanagawa. (pp. 232 – 240). Obtenido de <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802005-0.00015-X>.
23. Melorose, J., Perroy, R., & Careas, S. (2015). Emulsions de Pickering. *Statewide Agricultural Land Use Baseline 2015*. (pp. 1 – 18). Obtenido de <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

24. Mohrbach, H. (2005). Kinetics of nonionic surfactant adsorption at a fluid-fluid interface from a micellar solution. *Journal of Chemical Physics*, (vol. 12). (pp. 123- 126). Obtenido de <https://doi.org/10.1063/1.2036968>
25. Hadgiivanova, R., Diamant, H. & Andelam, D. (2011). Kinetics of surfactant micellization : A free energy approach. *Journal of Physical Chemistry B*, 115(22), 7268-7280. Obtenido de <https://doi.org/10.1021/jp1073335>
26. Noskov, B.A. (2002). Kinetics of adsorption from micellar solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 95(2-3), 237-293. Obtenido de [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00085-3](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00085-3)
27. Liao, Y.C., Basaran, O.A., & Franses, E.I. (2003). Micellar Dissolution and Diffusion Effects on Adsorption Dynamics of Surfactants. *AIChE Journal*, 49(12), 3229-3240. Obtenido de <https://doi.org/10.1002/aic.690491222>
28. Holmberg, K., Lindman, B., & Kronberg, B. (2014). *Surface chemistry of surfactants and polymers*. John Wiley & Sons. Chapter 12 : Surface and interfacial tension. (pp. 231-249). Obtenido de <https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=11CnBAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP13&dq=Surface+Chemistry+of+Surfactants+and+Polymers&ots=RUXsdM6hCG&sig=QCjy1LIXKuDq9QPsLGjXCVctCoY#v=onepage&q=Surface%20Chemistry%20of%20Surfactants%20and%20Polymers&f=false>
29. Wu, J., & Ma, G.H. (2016). Recent Studies of Pickering Emulsions : Particles Make the Difference Small (*Weinheim an Der Bergstrasse, Germany*), 12(34), 4633-4648. obtenido de <https://doi.org/10.1002/sml.201600877>

30. Valladares, S. M. (2005). Estabilidad de emulsiones relacionada con el proceso de deshidratación de crudos. *Universidad de los Andes, 134*. Obtenido de <https://acortar.link/LfxCQN>
31. Dubey, M. & Saxena, V. (2016). Impact of emulsified water/diesel mixture on engine performance and environment. *International Journal of Engineering Trends and Technology, 36(9)*, 461-466.
32. Hayyan, A.; Alam, MZ; Mirghani, ME; Kabbashi, NA; Hakimi, NINM; Siran, YM Tahiruddin, S. (2011). Reducción del alto contenido de ácidos grasos libres en lodos de aceite de palma vía catalizador ácido para la producción de biodiesel. *Tecnología de procesamiento de combustible, 92 (5)*, (pp. 920-924).
33. Sianipar, R. N. R.; Ariyani, D. & Nata, I. F. (2017). Conversion of palm oil sludge to biodiesel using alum and KOH as catalysts. *Sustainable Environment Research, 27(6)*, 291-295.
34. Celi, J., Gómez, F., & Enríquez, B. (2021). Análisis de la Tensión Interfacial Entre Dos Fluidos Inmiscibles con el Uso de Cuatro Surfactantes (Catiónico, No-Iónico), de la Arena Productora U Inferior del Campo Pindo. Quito, Ecuador. *Revista Politécnica, vol.47 no.2*. (pp. 27-40). Obtenido de [http://scielo.senescyt.gob.ec/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1390-292021000200027](http://scielo.senescyt.gob.ec/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1390-292021000200027)
35. Aspen HYSYS®. (2017). AspenTech: Bedford, MA 01730.
36. Hernández Méndez, A. K. (2017). *Síntesis y caracterización de un tensioactivo polimerizable*. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

## Apéndices

Apéndice A. Artículo publicado en la revista *Chemical Engineering Transactions*

349



**CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS**

VOL. 93, 2022

Guest Editors: Marco Bravi, Alberto Brucato, Antonio Marzocchella  
Copyright © 2022, AIDIC Servizi S.r.l.  
ISBN 978-88-95608-91-4; ISSN 2283-9216

A publication of



The Italian Association  
of Chemical Engineering  
Online at [www.cetjournal.it](http://www.cetjournal.it)

DOI: 10.3303/CET2293059

## Methanol-Based Esterification of Palm Oil Sludge – Preparation of Palmitic and Oleic Fatty Acid Ethyl Esters via Ethyl Acetate Transesterification

Javier Chaparro<sup>a</sup>, Juan-Manuel Urbina<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup>Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, 680002, Bucaramanga, Colombia.

<sup>b</sup>Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander, 680002, Bucaramanga, Colombia.  
[jurbina@uis.edu.co](mailto:jurbina@uis.edu.co)

Acid-catalysed Fischer esterification of fatty acids with methanol as a reagent and solvent is regularly used to prepare long chain alkyl methyl esters. Transesterification of palm oil in basic media using methanol is also a synthesis route to prepare methyl esters of fatty acids. In this work, we report a Fischer esterification in methanol of a sample of local palm oil sludge (rich in fatty acids) where a column chromatography fraction analysed by gas chromatography-mass spectrometry matched an unexpected mixture of ethyl esters of oleic and palmitic acids, probably as result of a transesterification reaction that occurred during the extraction step using ethyl acetate in basic media.

### 1. Introduction

Biodiesel, a mixture of monoalkyl esters of biodegradable long chain fatty acids, contains insignificant amounts of sulphur and is nontoxic and renewable (Abdullah et al., 2017). Esterification and similar chemical reactions (transesterification and interesterification) for biodiesel production from renewable resources has been recently reviewed (Chuah et al., 2021). Biomass conversion via the transesterification of palm oil sludge (POS) with methanol is a common route to synthesize fatty acid methyl esters (FAMES) (Abdullah et al., 2017). Similarly, and currently under study for potential applications as renewable oils and biofuels (Nduwayezu et al., 2015), fatty acid ethyl esters (FAEEs) are commonly prepared using ethanol, a less toxic solvent relative to methanol (Yusoff et al., 2014). The preparation and comparative characteristics of fatty acid methyl and ethyl esters has already been reviewed by Yusoff et al. (2014) as well as the most important catalysts used in FAMES production (Nisar et al., 2021). Most used biodiesel technologies based on FAMES production has also been compared (Ryms et al., 2013) and the use of innovative technologies simulated and its implementation on industrial scale highly encouraged (Petrescu et al., 2020).

Our interest is modifying locally produced POS to produce fatty acid alkyl esters, and during our experiments to prepare FAMES an additional transesterification reaction was observed under basic conditions, and FAEEs were detected in gas chromatography-mass spectrometry analysis. As novelty of this work, we describe that local POS used in our experiments, coming from the third oxidation lagoon ponding system, contains mainly free fatty acids (FFAs) (glycerol or glycerides were not observed in the analysed products) and the conditions used during the reaction treatment by a continuous liquid-liquid extraction generated a transesterification that in situ converted FAMES to FAEEs; with this work we hope to encourage others to build upon previous research in this field and eventually prepare substances of added value, e.g., surfactants.

### 2. Experimental

#### 2.1 Materials and methods

POS used in this study was obtained from the third lagoon of Palmas del Cesar S. A. oxidation ponding system, at the plantation located in La Loma (San Martín municipality, Cesar Department, Colombia). The collected POS was purified by Soxhlet extraction with petroleum ether (PE). Then, 5.0 g of POS was poured

350

into a round bottom flask, and 10 mL of methanol and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.13 g) as catalyst were added. The mixture was heated at 60 °C at 300 rpm for 3 h according to Abdullah et al. (2017). After cooling the reactor, the mixture was added to 200 mL saturated  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution to pH >10 to neutralize the  $\text{H}_2\text{SO}_4$  catalyst; then, it was poured into a continuous liquid-liquid extractor using 150 mL ethyl acetate (EA) as solvent and heated under reflux for 24 h (schematic setup for the liquid-liquid extraction in Figure 4). The organic layer was rotavaporated, and solvents (methanol and ethyl acetate) were removed at 40 °C under vacuum, until a constant weight was obtained (4.78 g, 96 % mass). The resulting oily residue was purified by column chromatography (CC) on  $\text{SiO}_2$  (70-230 mesh, Merck) using petroleum ether (PE):ethyl acetate (EA) (ratio 90:1) as the eluent. After purification, 1.65 g of a colourless oily sample was isolated (35 % mass),  $R_f = 0.33$  (PE:EA, ratio 90:1).

### 2.2 Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis

Compounds inside the obtained fraction (purified by column chromatography) were identified by gas chromatography-mass spectrometry GC-MS (Agilent 5977B GC/MSD, Santa Clara, CA 95051, United States) using an HP-5MS column (30 m; 0.25 mm internal diameter; 0.25 mm film thickness), analysed over a mass per charge ( $m/z$ ) range of 50–550 and identified by comparing the mass spectra with the NIST (National Institute of Standards and Technology) mass spectral library. NIST MS Search 2.3 was used for mass spectra comparison (NIST Mass Spectrometry Data Center, 2017). MS Interpreter version Beta 3.1a (Mirokhin et al., 2017) (part of the NIST Mass Spectral Search program) was used to obtain the formula and RDBE (ring and double bond equivalent) for selected mass spectra.

## 3. Results and discussion

### 3.1 Sample preparation and Fourier Transformed Infrared (FT-IR) analysis

PE Soxhlet extraction separated the substances of interest from insoluble inorganic (sand) and organic material (mostly wood and cellulose). The FT-IR spectrum shows that the sludge contains mainly free fatty acids. Figure 1 (top) shows the main absorption signal of C=O stretching at  $1697.5\text{ cm}^{-1}$  for carboxylic acids, where no ester band of glycerides is observed. The FT-IR spectrum in Figure 1 (bottom) shows the typical C=O stretching band for the synthesized esters (fraction isolated by column chromatography) at  $1737.5\text{ cm}^{-1}$ .

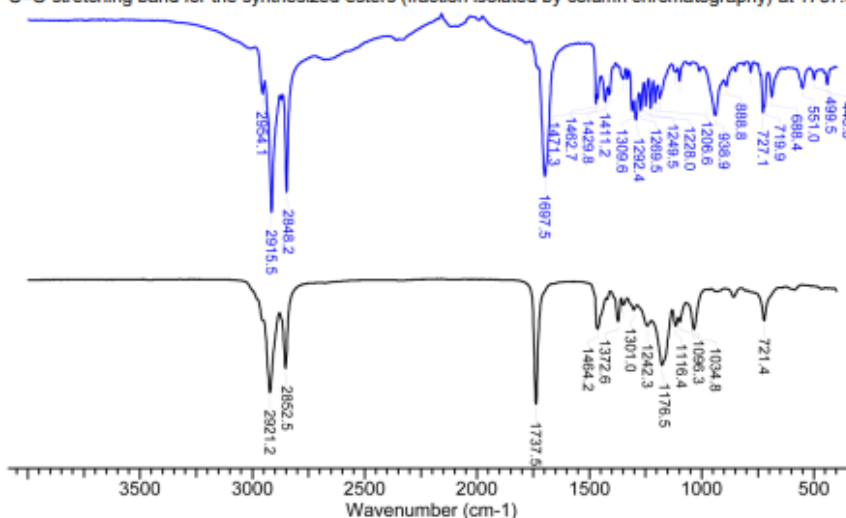


Figure 1: FT-IR spectra of the palm oil sludge after Soxhlet extraction (blue) and the obtained fatty acids esters mixture (black). The C=O stretching signal appears at  $1697.5\text{ cm}^{-1}$  for carboxylic acids (top) and for the esters mixture at  $1737.5\text{ cm}^{-1}$  (bottom).

### 3.2 Fischer esterification and solvent mediated transesterification determined by GC-MS

Methanol-based esterification was performed according to Abdullah et al. (2017). Due to the difficulty in performing a liquid-liquid extraction in a separatory funnel, a continuous liquid-liquid extractor with EA was

351

used. Then, the ester interchange reaction was carried out with continuous heating for 24 h (Dijkstra, 2008), as corroborated by MS spectra of the less polar fraction obtained after CC.

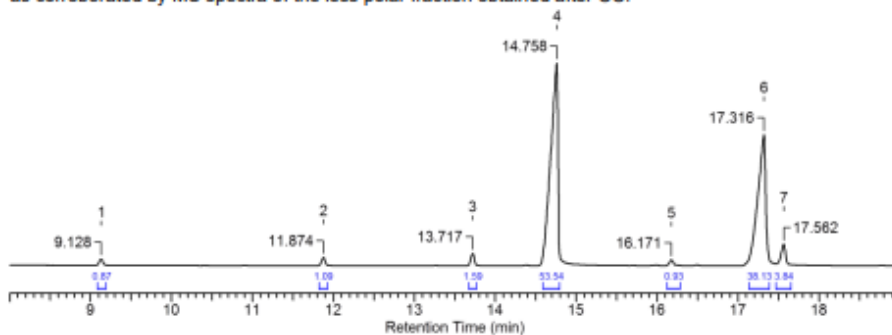


Figure 2: Total Ion Current (TIC) obtained for the GC-MS of the ester mixture. Approximately 53.5 % corresponds to ethyl palmitate (peak No. 4) and 38.1 % to ethyl oleate (peak No. 6). For the identification of other peaks, see Table 1.

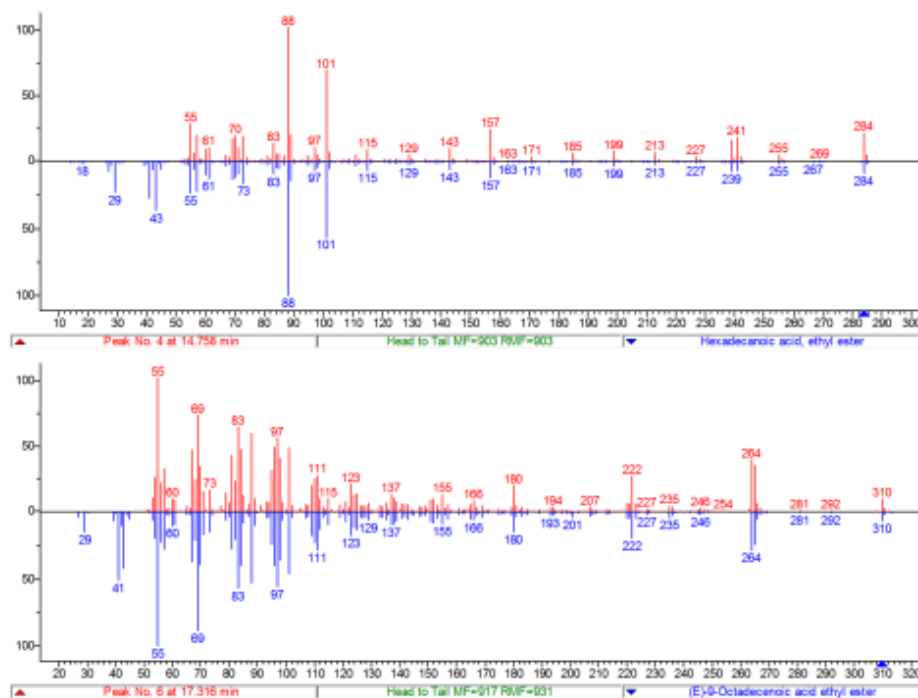


Figure 3: Mass spectra comparison for obtained GC-MS data with NIST library. MS spectrum for peak No. 4 ( $m/z = 284.2$  g/mol, red) matches ethyl palmitate library spectrum (blue, top), and MS spectrum for peak No. 6 ( $m/z = 310.3$  g/mol, red) matches isomeric ethyl oleate library spectrum (blue, bottom) [Match factor (MF) and reverse match factor (RMF) for each comparison are also included].

Analytes MS spectra comparison using a mass spectral library search (Kind et al., 2010) corroborated the formation of ethyl esters of fatty acids (FAEEs) instead of the expected methyl esters (FAMES). Figure 2

352

presents the resulting gas chromatogram; the two main compounds in the fraction (91.7 %) were identified as ethyl palmitate ( $C_{18}H_{36}O_2$ , 53.6 %) and ethyl oleate ( $C_{20}H_{38}O_2$ , 38.1 %) with a higher match factor correspondence for its (*E*)-stereoisomer, in agreement with Abdullah et al. (2017). The match factor is the measured value of the direct match of peak *m/z* values and relative intensities, while the reverse match factor ignores all peaks that are in the sample spectrum but not in the library spectrum (Stein et al., 2017). Clearly, a transesterification reaction occurred during the liquid-liquid extraction with EA and turned the methyl esters into their ethyl derivatives, as the MS spectra data comparison demonstrates. The MS comparison for ethyl palmitate is shown in Figure 3 (top) and in Figure 3 (bottom) for ethyl oleate.

NIST MS Search 2.3 was used to compare the mass spectra of methyl and ethyl ester derivatives with the same molecular ion mass (same molecular formula). Considering the absence of glycerides (as ester signals) in the sludge FT-IR spectra (Figure 1, black spectrum), the POS contained predominantly carboxylic acids similar to compositions described in other reports (Aranda et al., 2008), i.e., palmitic acid and oleic acid as the main components. Then, the POS sample (rich in FFAs) underwent a Fischer esterification (heating under reflux the carboxylic acid mixture in methanol), and the resulting reaction mixture was heated in basic aqueous media with ethyl acetate; under these conditions, the only expected derivatives of our POS were methyl and ethyl ester carboxylates. Based on that assumption, the molecular formula and ring and double bond equivalent (RDBE) assignments of the main signals in the chromatogram were calculated with MS Interpreter version Beta 3.1a considering only  $C_xH_yO_2$  formulas. NIST MS Search 2.3 was used for the mass spectra comparison, and the results for the match factors are summarized in Table 1.

Table 1: Match factors from mass spectra comparison of main analytes from the ester mixture GC spectrum with compounds in the NIST library

Peak number	GC retention time(min)	Area (%)	Scan No.	Molecular ion mass (g/mol)	Assigned formula	RDBE*	Assigned compound	Match factor
1	9.128	0.87	444	228.2	$C_{14}H_{28}O_2$	1.0	Ethyl laurate [Ethyl dodecanoate]	870
							Methyl tridecanoate	584
2	11.874	1.09	924	256.2	$C_{16}H_{32}O_2$	1.0	Ethyl myristate [Ethyl tetradecanoate]	910
							Methyl pentadecanoate	632
3	13.717	1.59	1246	270.3	$C_{17}H_{34}O_2$	1.0	Methyl palmitate [Methyl hexadecanoate]	947
							Ethyl pentadecanoate	605
4	14.758	53.54	1428	284.2	$C_{18}H_{36}O_2$	1.0	Ethyl palmitate [Ethyl hexadecanoate]	903
							Methyl heptadecanoate	625
5	16.171	0.93	1675	296.3	$C_{19}H_{38}O_2$	2.0	Methyl oleate [Methyl (9Z)-octadec-9-enoate]	926
							Methyl (9E)-octadec-9-enoate	922
6	17.316	38.13	1868	310.3	$C_{20}H_{38}O_2$	2.0	Ethyl (9E)-octadec-9-enoate	917
							Ethyl oleate [Ethyl (9Z)-octadec-9-enoate]	892
7	17.562	3.84	1918	312.3	$C_{20}H_{40}O_2$	1.0	Ethyl stearate [Octadecanoic acid ethyl ester]	782
							Methyl nonadecanoate	671

\* Ring and double bond equivalent

As reported by Ataya et al. (2006), for our similar biphasic system, ester interchange should occur in the interphase, as shown in Figure 4. The use of a weak base solution allowed the removal of the free fatty acids (FFAs) into the aqueous layer as carboxylates (Nitbani et al., 2020), avoiding any interference in the reaction.

Considering that a small concentration of methoxide anion was formed in the basic media through deprotonation of the residual methanol used in the previous Fischer esterification (Figure 4, orange arrow), an alkaline transesterification occurred in a similar way to the normal alkaline-catalyzed transesterification of vegetable oils to produce FAMES and glycerol (Nitbani et al., 2020). With that assumption, our hypothesis is that the methoxide anion initially transesterified the ethyl acetate used as extraction solvent, turning it into methyl acetate and liberating an ethoxide anion into the interphase, where conditions allowed the ester interchange from FAMES to FAEEs. The contact of the warm solvent with the aqueous layer provided the energy needed to drive the reaction to form FAEEs products, and the equilibrium was shifted by excess of ethyl acetate and the extended duration of the process (24 h).

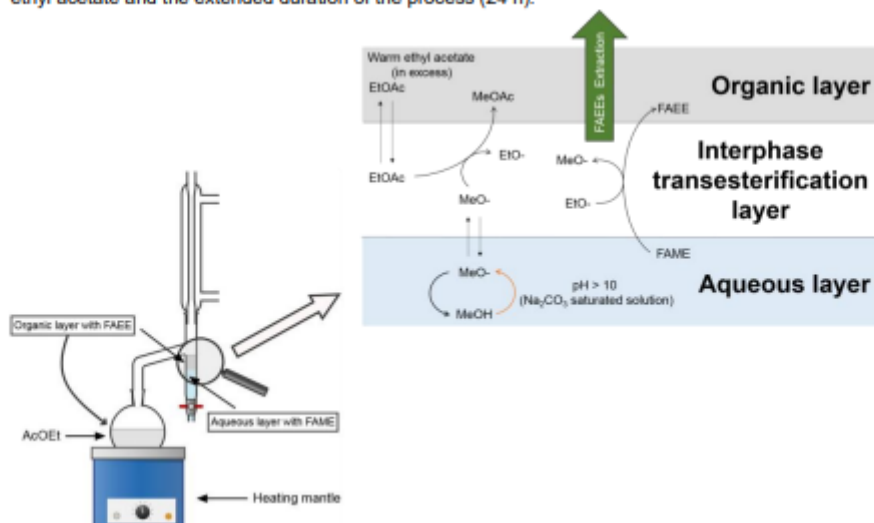


Figure 4: Schematic setup for the liquid-liquid continuous extractor used in the experiment and hypothetical sequence of reactions to convert FAMES into FAEEs.

Although very low amounts of ester derivatives of linoleic acid were expected, they were not observed. Work is in progress to increase the yield of the first separated fraction analyzed in this work and assess the repeatability, reproducibility in the observed transesterification. This research covered several aspects of green chemistry, and the main compounds obtained are expected to serve as surfactants in diverse oil/water systems.

#### 4. Conclusions

In this study, free fatty acids (palmitic and oleic acids) contained in local palm oil sludge were unexpectedly converted from their methyl esters (FAMES) into their ethyl esters (FAEEs) by a sequence of Fischer esterification and transesterification reactions. The amount of palmitic and oleic acid ethyl esters in the analysed fraction was more than 90 % of the extracted FAEEs. The transesterification process probably occurred during the liquid-liquid extraction when warm ethyl acetate from the liquid-liquid extractor dropped continuously into the basic aqueous phase containing FAMES. The novelty of the work was the observation of these appropriate conditions to convert methyl esters into their corresponding ethyl ester derivatives, as demonstrated by mass spectra data comparison.

#### Acknowledgments

This work was partially supported by internal grants UIS-VIE 1870 and UIS-VIE 2476.

The authors wish to thank the Vicerrectoría de Investigación (VIE) at the Universidad Industrial de Santander (UIS) and Chemical Analysis Laboratory (Lab-308) at the School of Chemistry-UIS for providing the FT-IR and GC-MS analyses (and particularly to Lucía Novoa for analytical technical support). We particularly acknowledge Palmas del Cesar S. A. for providing the palm oil sludge sample.

354

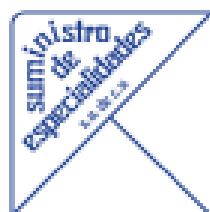
J. Chaparro performed the laboratory experiments and reported the results from the FT-IR and GC-MS analyses. J.M. Urbina supervised the experiments, checked the data and wrote the final report. All authors read and approved the final manuscript.

#### References

- Abdullah, Rahmawati Sianipar, R.N., Ariyani, D., Nata, I.F., 2017. Conversion of palm oil sludge to biodiesel using alum and KOH as catalysts. *Sustainable Environment Research* 27, 291–295. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2017.07.002>
- Aranda, D.A.G., Santos, R.T.P., Tapanes, N.C.O., Ramos, A.L.D., Antunes, O.A.C., 2008. Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids. *Catal. Lett.* 122, 20–25. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9318-z>
- Chuah, L.F., Klemeš, J.J., Bokhari, A., Saira, A., 2021. A Review of Biodiesel Production from Renewable Resources: Chemical Reactions. *Chemical Engineering Transactions* 88, 943–948. <https://doi.org/10.3303/CET2188157>
- Dijkstra, A.J., 2008. Revisiting the mechanisms of low-temperature, base-catalysed ester interchange reactions. *OCL* 15, 208–212. <https://doi.org/10.1051/ocl.2008.0200>
- Nduwayezu, J.B., Ishimwe, T., Niyibizi, A., Munyentwali, A., 2015. Biodiesel production from unrefined palm oil on pilot plant scale. *Int. J. Sustain. Green Energy* 4, 11–21. <https://doi.org/10.11648/j.ijrse.20150401.13>
- Nisar, S., Hanif, M.A., Rashid, U., Hanif, A., Akhtar, M.N., Ngamcharussrivichai, C., 2021. Trends in Widely Used Catalysts for Fatty Acid Methyl Esters (FAME) Production: A Review. *Catalysts* 11, 1085. <https://doi.org/10.3390/catal11091085>
- Nitbani, F.O., Tjitda, P.J.P., Nurohmah, B.A., Wogo, H.E., 2020. Preparation of Fatty Acid and Monoglyceride from Vegetable Oil. *J. Oleo Sci.* 69, 277–295. <https://doi.org/10.5650/jos.ess19168>
- Petrescu, L., Galusnyak, S.-C., Chisalita, D.-A., Cormos, C.-C., 2020. Modelling and Simulation of Methanol and Biodiesel Production Processes Using Innovative Technologies. *Chemical Engineering Transactions* 80, 181–186. <https://doi.org/10.3303/CET2080031>
- Ryms, M., Lewandowski, W.M., Januszewicz, K., KLungmann-Radziemska, E., Ciunel, K., 2013. Methods of liquid biofuel production - the biodiesel example. *Proceedings of ECOpole* 7, 511–515. [https://doi.org/10.2429/proc.2013.7\(2\)067](https://doi.org/10.2429/proc.2013.7(2)067)
- Yusoff, M.F.M., Xu, X., Guo, Z., 2014. Comparison of Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters as Biodiesel Base Stock: a Review on Processing and Production Requirements. *J Am Oil Chem Soc* 91, 525–531. <https://doi.org/10.1007/s11746-014-2443-0>

The data set (GC-MS file in \*.ms format) generated and analysed during this study is available in the Zenodo repository [DOI 10.5281/zenodo.5142503 at <https://doi.org/10.5281/zenodo.5142503>]

## Apéndice B. Hoja Técnica Aceite de Pino al 55%

**Hoja Técnica**

Código: ACP  
 Fecha de Emisión: 11-01-2001  
 Fecha de Revisión: 27-01-2019  
 No. de Revisión: 01

**Producto:*****Aceite de Pino al 55%*****Descripción:**

El **Aceite de Pino al 55%** es un aceite claro de color amarillo pálido, con un fuerte, agradable y bien definido olor a pino de baja volatilidad.

**Características típicas:**

Propiedades	Unidades	Valor
Alcoholes terciarios totales	%	54.0 – 56.0
Color APHA	-	150 Máx.
Índice de refracción a 20 °C	-	1.470 – 1.485
Humedad	%	0.5 Máx.
Densidad a 20 °C	g/cm <sup>3</sup>	0.896 – 0.915
Olor	-	Característico
Apariencia	-	Líquido claro libre de partículas

\*Las características típicas solo son ilustrativas y no deben ser consideradas como especificación.

**Modo de acción:**

El **Aceite de Pino al 55%** es un poderoso disolvente para muchas resinas, aceites, grasas y ceras de muy baja solubilidad en agua. Es altamente soluble en los disolventes orgánicos más comunes, promueve la actividad dispersante y de suspensión; posee una alta actividad bactericida cuando es formulado apropiadamente.

El **Aceite de Pino al 55%** es un grado especial de aceite de pino proveniente de los alcoholes terpénicos de la madera de pino, que a su vez son obtenidos de la gomasina del pino. El **Aceite de Pino** es una mezcla de componentes relacionados, predominantemente alcoholes terpénicos y compuestos terpénicos monocíclicos con cantidades menores de compuestos terpénicos bicíclicos. En la mezcla de terpenos predominan los alcoholes terciarios, con pequeñas cantidades de hidrocarburos, ésteres élicos y cetonas. Su contenido de alcoholes terpénicos no es tan alto como en otros tipos de esencia de pino. Sin embargo, el **Aceite de Pino al 55%** posee un alto valor de Kauri - Butanol, así sus mezclas con aguarrás muestran únicamente un poder disolvente ligeramente menor que con mezclas similares preparadas con esencia de pino con contenido más alto de alcoholes terpénicos.

El **Aceite de pino al 55%** aporta a las formulaciones poder humectante, penetrante y disolvente, es fácilmente soluble y emulsificable, así como también brinda actividad germicida altamente efectiva.

**Aplicaciones:**

El **Aceite de Pino al 55%** tiene las siguientes aplicaciones:

- Constituye un tipo especial de aceite de pino para uso en pinturas y barnices, es un excelente disolvente de resinas. Pequeños porcentajes de este aceite mezclados con adelgazadores y diluyentes de bajo poder solvente, derivados del petróleo, serán útiles para otorgar poder de disolución a la mezcla, dar protección a la precipitación de los sólidos de la pintura terminada, si es que se agrega un exceso de adelgazador de baja solvencia antes de usarla. Posee un efecto anti-nata, que protege al producto terminado durante su almacenamiento.
- Se utiliza en vehículos de resinas sintéticas, barnices óleo resinosos y aceites secantes; el uso de la esencia de pino mejora la humectación de los pigmentos durante la operación de la molinda y colabora a la dispersión. En la pintura terminada mejora las propiedades de brocheo y nivelación, siendo especialmente efectiva en pinturas que se aplican a superficies difíciles de mejorar, su uso en barnices y esmaltes de horno, así como en esmaltes para alambre, contribuye a las propiedades de flujo con lo que se disminuye al mínimo la formación de pequeños cráteres.
- Debido a sus propiedades de ser no secante, tener baja volatilidad y poseer un poder solvente sobre pintura parcialmente seca, la esencia de pino constituye un medio ideal para lavar y preservar las brochas.
- Gracias a su actividad superficial, su agradable aroma a pino, alto poder disolvente de resinas, aceites, sebos, grasas y ceras y actividad germicida contra bacterias Gram negativas, la esencia de pino es especialmente apropiada para la fabricación de desinfectantes, limpiadores y sanitizantes industriales y domésticos.
- Posee excelentes propiedades humectantes, penetrantes, dispersantes y de suspensión, por lo que se utiliza en la fabricación de auxiliares para procesos textiles, como agentes antiespumantes y niveladores en operaciones de revestimiento, así como en muchas otras aplicaciones especializadas.
- Ya que las esencias de pino son esencialmente insolubles en agua, muchos de los usos finales mencionados requieren de adicionar un jabón surfactante no iónico para ayudar a emulsificar la esencia de pino cuando es diluida en agua.

**Presentación:**

El **Aceite de Pino al 55%** está disponible en:

- Tambores de 190 kg.
- Parrones de 50 kg.

**Manejo del material:**

Manténgase en lugares techados, secos y ventilados. Consultar la hoja de seguridad del **Aceite de Pino al 55%** para mayor información.

La información contenida aquí se cree que es confiable, pero ninguna información o garantía de cualquier clase se da en razón de su exactitud, ya que depende de las aplicaciones y uso del material particulares. La información está basada en trabajo de laboratorio con equipo a pequeña escala y no indica necesariamente el comportamiento en el producto final. Las pruebas a gran escala y el producto final son responsabilidad del consumidor. Suministro de Especialidades, SA de CV no tendrá responsabilidad y el cliente asume todo el riesgo y la responsabilidad por cualquier uso o manejo del material más allá de nuestro control directo. El vendedor no otorga ninguna garantía, expresa o implícita adicional. Nada de la información contenida aquí puede ser considerado como permiso, recomendación o inducción para practicar cualquier invención patentada sin permiso del propietario de la patente. □