

Transesterificación del aceite de palma utilizando arcillas impregnadas con NaOH y KOH como catalizadores

Claudia Blanco¹, Fiorella Toledano¹ y Ángel Morillo²

¹Escuela de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad Rafael Urdaneta. Maracaibo, Estado Zulia, Venezuela.

²Escuela de Química. Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia. Maracaibo, Estado Zulia, Venezuela.

Correo Electrónico: claudiablancof@gmail.com y toledano.fiore@gmail.com.

Recibido: 27-01-2019

Aceptado: 01-05-2019

Resumen

La presente investigación tuvo como propósito determinar el efecto del uso de arcillas impregnadas con NaOH y KOH como catalizadores en la reacción de transesterificación del aceite de palma. Para la realización de esta investigación, primeramente, se realizó la caracterización de la materia prima a utilizar (aceite de palma y metanol). Posteriormente, se realizó la impregnación de los distintos tipos de arcillas con NaOH y KOH a través del método de impregnación a humedad incipiente, utilizando una relación en masa de hidróxido:arcilla de 1:4. Además, se utilizaron como catalizadores las sales NaOH y KOH sólidas disueltas en metanol. La reacción de transesterificación fue llevada a cabo por medio de la tecnología High Throughput Screening a pequeña escala a 60°C, presión atmosférica, 168 rpm, utilizando un 10% en masa del catalizador y una relación molar metanol:aceite 8:1. Para el caso de las sales sólidas, ocurrió en ambos casos saponificación, debido al elevado porcentaje de hidróxido utilizado. El producto de reacción para las muestras de arcillas fue caracterizado por medio de índice de refracción y espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), demostrando que las arcillas sin impregnar no poseen actividad catalítica hacia la reacción de transesterificación, mientras que todas las arcillas impregnadas obtuvieron metilésteres como producto, indicando así que su actividad catalítica se debe a la presencia de los hidróxidos impregnados en las mismas.

Palabras claves: Arcillas, impregnación, transesterificación, metiléster.

Transesterification of palm oil using impregnated clays with NaOH and KOH as catalysts

Abstract

The present investigation's purpose was to determine the effect of using clays impregnated with NaOH and KOH as catalyzers for the transesterification of palm oil. For the development of this investigation first was carried out the characterization of the feedstock (palm oil and methanol). Afterwards the impregnation of the different types of clays was done with NaOH and KOH, through the incipient wetness method, using an hydroxide:clay weight ratio of 1:4. Besides, the solid salts NaOH and KOH were used as catalyzers dissolved in methanol. The transesterification reaction was carried out using the technology of High Throughput Screening, on a small scale, at 60°C, atmospheric pressure, 168 rpm, using a 10% in weight of the catalyzer, and a methanol/oil molar ratio of 8:1. For the case of the solid salts, saponification occurred in both cases, due to the high percentage of hydroxide used. The reaction product for the clay samples was characterized through refractive index and infrared spectroscopy (FT-IR), showing that the clays that were not impregnated have no catalytic activity towards the transesterification reaction, while all the impregnated clays obtained methylesters as a product, meaning that their catalytic activity was due to the presence of the impregnated hydroxides in them.

Key words: Clays, impregnation, transesterification, methylester.

Introducción

Los biocombustibles son, de forma general, todos aquellos combustibles cuyo origen reside en la biomasa, término que hace referencia a toda la materia orgánica que proviene de árboles, plantas y desechos de animales y que pueden ser convertidos en energía. El biodiesel se perfila como el combustible renovable más adecuado para reemplazar al diesel, debido a la similitud de sus propiedades.

Los aceites vegetales provenientes de las plantas oleaginosas representan la principal fuente para la producción de biodiesel, principalmente los extraídos de semillas oleaginosas tradicionales tales como girasol, soya, colza y palma africana. Existen varios métodos para la conversión de estos aceites vegetales a biodiesel, sin embargo, el más común es el proceso de transesterificación, en el cual un alcohol reacciona con el aceite para formar ésteres y glicerol.

El proceso de transesterificación requiere comúnmente de un catalizador que mejore el tiempo y el rendimiento de la reacción. La transesterificación catalizada por bases es la más económica y además, está actualmente puesta en práctica en diversos países para la producción de biodiesel. Los catalizadores comunes para la reacción de transesterificación son el hidróxido de sodio (NaOH), el hidróxido de potasio (KOH) y el metóxido de sodio (NaOCH₃), los cuales ofrecen altos rendimientos en cortos tiempos de reacción. Sin embargo, estos catalizadores, al estar disueltos en el medio de reacción, permanecen en el producto y forman jabones de ácidos grasos como subproductos, que ocasionan una baja velocidad de separación entre las fases de ésteres y de glicerol.

Las ventajas de un proceso con catalizadores heterogéneos, además de las altas velocidades de reacción, se deben a las características de los catalizadores heterogéneos, tales como: insolubilidad en el medio de reacción, larga vida de duración, resistencia a altas temperaturas, gran área superficial, mayor facilidad de separación y purificación y la posibilidad de recuperación. El carácter heterogéneo conduce a una disminución en el número de etapas del proceso de transesterificación, reduce la cantidad de productos no deseados y facilita la separación de la mezcla post reacción.

Debido a estas consideraciones, se determinó la utilización de catalizadores heterogéneos con carácter básico, como lo son las arcillas modificadas mediante impregnación con hidróxidos de sodio y potasio en la reacción de transesterificación del aceite de palma.

Fundamentos Teóricos

De acuerdo a la ASTM (American Society for Testing and Materials), el biodiesel se define como ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales o grasas de animales, y que se emplean en motores de ignición de compresión [1].

La obtención de biodiesel por transesterificación, hace referencia a una reacción catalizada donde, mediante el uso de un alcohol, los triglicéridos son transformados a alquil ésteres y glicerol como subproducto. Se basa en la reacción de moléculas de triglicéridos (el número de átomos de las cadenas está comprendido entre 15 y 23, siendo el más habitual de 18) con alcoholes de bajo peso molecular (metanol, etanol, propanol, butanol) para producir ésteres y glicerina [1].

El proceso de catálisis heterogénea se espera que sea un proceso efectivo para la producción de biodiesel, con bajos costos e impactos ambientales mínimos, debido a la posibilidad de simplificar los procesos de producción y purificación bajo condiciones moderadas [2].

Los minerales arcillosos son excelentes materiales para el desarrollo de tecnologías limpias, ya que consisten en soportes catalíticos y catalizadores en sí mismos, muy eficientes en una gran variedad de reacciones, mientras suelen exhibir al mismo tiempo una alta regio-selectividad o selectividad de forma [3].

Uno de los tratamientos más comúnmente utilizado para mejorar las propiedades catalíticas de las arcillas es la impregnación, la cual se realiza generalmente después de someter a la arcilla a acti-

vación ácida o a pilareado. Las propiedades de los silicatos laminares que los hacen efectivos como catalizadores heterogéneos, también son de gran importancia para su funcionamiento como soportes de catalizadores. Entre estas propiedades están la estructura de capa, la dimensionalidad reducida del espacio de reacción, la acidez superficial inherente, el área de superficie extensa y la abundancia de mesoporos [4, 5, 6]. Adicionalmente, los reactivos soportados ofrecen varias ventajas sobre sus homólogos en solución ya que ofrecen una difusión restringida de reactivos, activación/estabilización de sustratos, y promoción de la vía de reacción selectiva y facilidad de uso mediante la inmovilización de subproductos o sustancias químicas tóxicas [4].

Parte Experimental

Caracterización de la materia prima a utilizar

Se determinó la densidad del aceite de palma para ser comparada con la establecida en la norma COVENIN 703. Otros factores determinados del aceite fueron el porcentaje de cenizas, y el índice de acidez el cual se hizo según el método plasmado en la norma COVENIN 325:2001. Fue medido el índice de refracción de sustancias patrón de la reacción como lo son el aceite de palma, el metanol y la emulsión formada por una mezcla de estos dos utilizando un equipo marca ABBE, modelo 325. También se caracterizaron el aceite de palma y la mezcla aceite-metanol por medio de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) empleando reflectancia total atenuada (ATR), con una resolución de 4 cm^{-1} y 140 barridos espectrales, en una región comprendida entre 400 y 4000 cm^{-1} .

Impregnación de las arcillas con NaOH y KOH

Se utilizaron las arcillas comerciales STx-1, SWy-2, SHCa-1, KGa-1b, vermiculita, bentonita y permutita, las cuales fueron impregnadas con soluciones de NaOH y KOH equimolares al 1,6 M, por medio de impregnación a humedad incipiente, utilizando 2 mL de solución impregnante para cada 0,5 g de cada una de las arcillas, añadiendo 0,5 mL de solución gota a gota a cada arcilla, asegurando que quedaran completamente humedecidas, para posteriormente ser llevadas al horno por aproximadamente 30 minutos a 100°C . Este procedimiento fue repetido hasta completar los 2 mL de solución para cada arcilla. Una vez retiradas del horno, las arcillas impregnadas fueron trituradas, pesadas a masa constante y almacenadas en viales de vidrio identificados.

Desarrollo del procedimiento de transesterificación del aceite de palma utilizando la tecnología High Throughput Screening (HTS)

La reacción de transesterificación fue llevada a cabo utilizando Oleína de palma refinada marca "El puerto" y metanol con una pureza del 99%. Se identificaron 23 viales correspondientes a cada una de las muestras: 7 viales con las muestras de arcillas impregnadas con NaOH, 7 viales con las muestras de arcillas impregnadas con KOH, 7 viales con las muestras de arcillas sin impregnar y 2 viales con las sales NaOH y KOH disueltas en metanol. Se utilizaron 2 mL de aceite y un porcentaje de catalizador del 10% en masa del mismo, correspondiente a 0,179 g. Para el caso de las sales, se utilizaron 0,179 g de NaOH y una cantidad equimolar de KOH, correspondiente a 0,251 g. El equipo utilizado para llevar a cabo la reacción fue el Taitec personal H-10 incubator, a una temperatura constante de 60°C , agitación constante de 168 rpm y presión atmosférica. La relación molar metanol:aceite correspondió a 8:1, resultando en una cantidad de 0,8 mL. El tiempo de reacción fueron 2 horas.

Caracterización del producto de reacción

El producto de reacción fue caracterizado mediante índice de refracción con un equipo marca ABBE, modelo 325 y espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) empleando reflectancia total atenuada (ATR), con una resolución de 4 cm^{-1} y 140 barridos espectrales, en una región comprendida entre 400 y 4000 cm^{-1} .

Análisis y Discusión

Caracterización de la materia prima a utilizar

La densidad del aceite de palma se determinó mediante la relación masa-volumen de la muestra contenida en un cilindro graduado. Los resultados se plasmaron en la Tabla 1.

Tabla 1. Datos para la determinación de la densidad del aceite de palma

Muestra	Volumen de aceite (ml)	Masa del cilindro vacío (g)	Masa del cilindro+ aceite (g)	Densidad (g/ml)	Densidad relativa
1	50	85,519	130,272	0,895	0,898

En la Tabla 1 se observa que esta resultó poseer un valor de 0,895 g/mL. Además, la densidad fue expresada en forma de densidad relativa, resultando en un valor de 0,898, con la finalidad de poder compararla con la establecida por la norma COVENIN 703, la cual establece como límites para esta 0,8969-0,9020, por lo que la muestra se encuentra dentro de los límites permisibles de densidad para la oleína de palma.

Adicionalmente, se realizó la determinación de contenido de cenizas del aceite de palma, como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Datos para la determinación del contenido de cenizas del aceite de palma

Muestra	Masa del crisol vacío (g)	Masa del crisol + muestra (g)	Masa del crisol + muestra después de la calcinación(g)	Cenizas (%)
1	107,677	137,677	107,922	0,817

Con respecto al contenido de cenizas presentado en la Tabla 2, se puede observar que se obtuvo un bajo porcentaje para la muestra de aceite de palma analizada. Este valor representa las trazas de materia inorgánica en el producto, por lo que valores bajos proporcionan estabilidad al aceite.

Otra característica importante determinada en el aceite de palma, la corresponde el porcentaje de acidez, el cual se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3. Datos para la determinación del índice de acidez del aceite de palma

Muestra	Normalidad del NaOH	Volumen de NaOH gastado (ml)	Masa de la muestra (g)	Acidez (% de ácido palmítico)	Índice de acidez
1	0,1	0,4	28,2	0,04	0,0876

La acidez es el contenido de ácidos grasos libres de un aceite o grasa vegetal, expresada en gramos de ácido palmítico por cada 100 gramos de muestra. Como puede observarse en la Tabla 3, este valor resultó ser de 0,04. La norma COVENIN 325 expresa que la acidez libre para la oleína de palma debe tener un valor inferior a 0,1, por lo que la muestra posee un contenido de ácidos grasos libres dentro del rango permisible. Este valor es importante debido a que altos valores de acidez conllevan a la formación de jabones, disminuyendo el rendimiento de la reacción. Por otro lado, el índice de acidez corresponde al número de miligramos de hidróxido de sodio requeridos para neutralizar los ácidos grasos libres contenidos en 1 gramo de aceite. Para la muestra de aceite de palma, este resultó ser 0,0876.

Por otro lado, los valores obtenidos de índice de refracción de las materias primas se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Datos de la determinación del índice de refracción de las sustancias patrón.

Sustancia	Índice de refracción
Aceite de palma	1,4620
Metanol	1,3260
Emulsión metanol-aceite	1,4525

El índice de refracción del aceite de palma y del metanol fueron 1,4620 y 1,3260, respectivamente, como puede observarse en la Tabla 4. Resulta notable que al crear una emulsión metanol-aceite en una proporción de 50 y 50, el índice de refracción se modifica, disminuyendo su valor a 1,4525, encontrándose este valor más cercano al del aceite de palma que al del metanol. Es importante aclarar que este valor puede cambiar si se modifican las proporciones de la emulsión. Los valores de índice de refracción de las materias primas de partida son importantes, ya que permitirán determinar la presencia del producto deseado o de mezclas una vez finalizada la reacción.

Otro método utilizado para caracterizar la materia prima fue a través de espectroscopia de infrarrojo. En la Figura 1 se representa el FT-IR del aceite de palma.

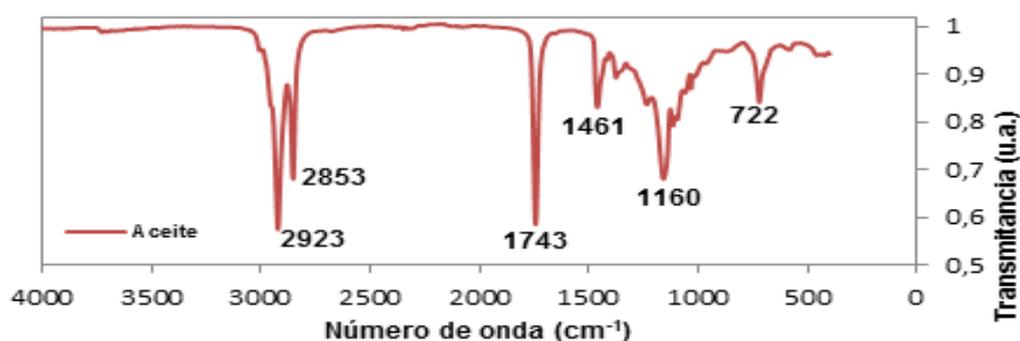


Figura 1. FT-IR del aceite de palma.

Como puede observarse en la Figura 1, alrededor de 2800 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} se aprecian las dos bandas que indican la presencia de los enlaces simétricos y asimétricos de C-H. El pico a 2900 es característico de los aceites vegetales [8], mientras que la banda a 1743 cm^{-1} es característica de ésteres ácidos y ésteres de grasa, ya que en la región de los grupos funcionales de $1740\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ se tiene un pico intenso correspondiente al grupo carbonilo (C=O). Adicionalmente, se puede apreciar una señal estrecha a 1461 cm^{-1} de intensidad media, propia de la flexión del tijereteo de los grupos C-CH₂ con CH₂ o CH₃, y, en la región de 1164 cm^{-1} , se observa una señal medianamente ancha e intensa que corresponde a la tensión C-O. Además, se tiene una señal media a 722 cm^{-1} que representa el balanceo (deformación) de cadena de al menos 4 grupos CH₂ (cadena de metilenos).

Así mismo, en la Figura 2 se presenta el FT-IR de la mezcla metanol/aceite. Puede observarse que cuando se tiene una mezcla de metanol y aceite, sin que estos hayan reaccionado, se presentan las mismas señales que las que existen en el aceite, pero agregando una banda ancha de baja intensidad entre 3030 y 3600 cm^{-1} , la cual se debe al grupo OH del metanol presente.

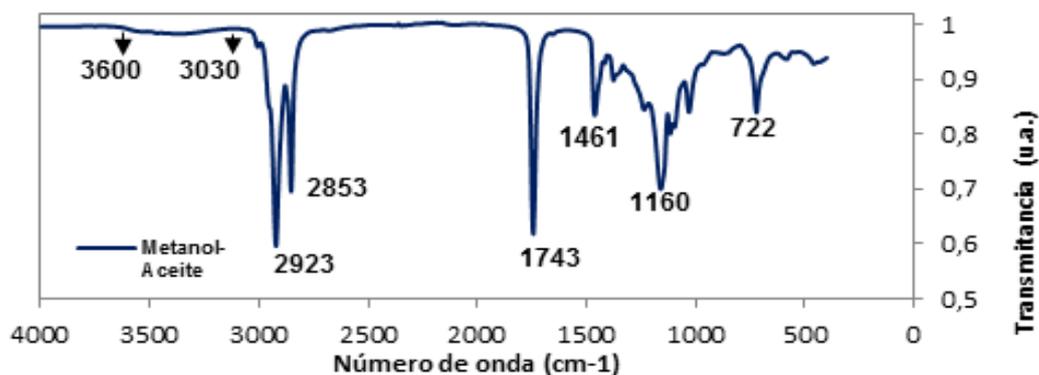


Figura 2. FT-IR de la mezcla metanol/aceite.

Impregnación de las arcillas con NaOH y KOH

En las tablas 5 y 6, se presentan las masas obtenidas de las arcillas después de realizado el procedimiento.

Tabla 5. Impregnación de las arcillas con NaOH

Tipo de arcilla	Masa después de la impregnación (g)
STx-1	0,53
SWy-2	0,55
Vermiculita	0,67
KGa-1b	0,57
SHCa-1	0,62
Permutita	0,55
Bentonita	0,52

Tabla 6. Impregnación de las arcillas con KOH

Tipo de arcilla	Masa después de la impregnación (g)
STx-1	0,58
SWy-2	0,63
Vermiculita	0,68
KGa-1b	0,65
SHCa-1	0,65
Permutita	0,57
Bentonita	0,63

El aumento en la masa desde la cantidad inicial de 0.500 g es un indicativo de que los hidróxidos se encuentran soportados en las arcillas. Puede notarse en las tablas 5 y 6, que las arcillas impregnadas con KOH tienen en general una mayor masa, esto se debe a que se utilizaron soluciones impregnantes equimolares y el KOH posee una mayor masa molecular que el NaOH. Además, puede observarse que tanto en las arcillas impregnadas con NaOH como con KOH, la arcilla que tuvo una mayor masa posterior a la impregnación fue la vermiculita.

Desarrollo del proceso de transesterificación del aceite de palma utilizando la tecnología High Throughput Screening (HTS)

A continuación, se presentan las figuras donde se puede observar el contenido de los viales antes y después de la reacción. Es importante señalar que las fotografías tomadas antes de la reacción fueron realizadas antes de añadir el metanol, ya que al ser añadido este, los viales debían colocarse inmediatamente en el equipo para comenzar la reacción. Por otro lado, las fotografías tomadas después de la reacción, fueron realizadas en un lapso de 24 horas luego de transcurrida la misma, con la finalidad de que se asentaran y se separaran las fases correctamente.



Figura 4. Producto de la transesterificación utilizando KOH como catalizador. (EL Artículo Original no tiene figura 3)

Como se aprecia en la Figura 4, cuando se realizó la transesterificación catalizada solo por los hidróxidos, los cuales se disolvieron en metanol, se observan dos fases, una fase inferior sólida blanquecina, y una fase superior líquida de color amarillo. Esta fase sólida observada es un indicador de que ocurrió una reacción de saponificación.

La saponificación consiste en la formación de jabones por medio la hidrólisis alcalina de una grasa vegetal o animal. Los jabones formados son sales sódicas de diferentes ácidos grasos [9]. En un proceso de transesterificación homogéneo catalizado por hidróxidos, además de la reacción de transesterificación, es común que ocurra la saponificación del aceite (triglicérido) y de los ésteres alquílicos para formar jabón [10]. Esto ocurre simultáneamente con la reacción principal debido a la existencia de un equilibrio entre los hidróxidos y el alcóxido, como se muestra a continuación:



El equilibrio mostrado en la Ecuación 4 se ve afectado hacia la formación del hidróxido cuando el contenido de agua en el medio se incrementa [10]. Por otro lado, en la Figura 5 se muestra el mecanismo de reacción de la saponificación de ésteres alquílicos. En este caso, a pesar que en el medio de reacción se evitó la presencia de agua, la saponificación se vio favorecida debido a que se utilizó una elevada cantidad de hidróxido.

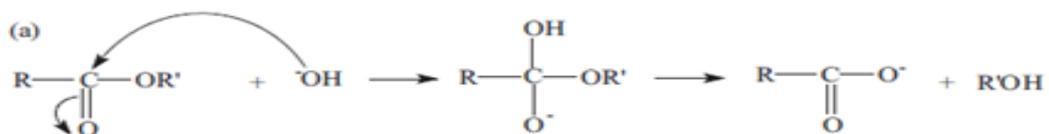


Figura 5. Mecanismo de reacción de la saponificación de ésteres alquílicos.

La saponificación de los ésteres es una reacción indeseable durante el proceso de transesterificación, ya que reduce el rendimiento y la calidad del producto (biodiesel). Por esta razón, se consideró

soportar los hidróxidos en arcillas, con la finalidad de evitar tales problemas indeseables en la reacción y así obtener un producto más puro y de mejor calidad.

En la Figura 6 se puede apreciar que, al realizar la transesterificación con una arcilla sin impregnar (STx-1b), después de la reacción se observa una fase inferior de color amarillo y mayor volumen que la fase superior, la cual es incolora. La fase inferior es igual en apariencia y volumen al aceite antes de la reacción, y la superior es totalmente incolora como el metanol, por lo que se puede decir que no hubo cambio de los reactivos al utilizar esta arcilla sin impregnar como catalizador. Este mismo comportamiento se puede ver con las otras arcillas sin impregnar.



Figura 6. Transesterificación utilizando arcilla STx-1b. Izquierda: Pre-reacción. Centro y derecha: Post-reacción.

El comportamiento mostrado por las Figuras 6 y 7 demuestra que las arcillas sin impregnar no poseen actividad catalítica hacia la reacción de transesterificación.

Por otro lado, en las muestras con la arcilla STx-1b impregnada, tanto con NaOH como con KOH, se observa una fase líquida rojiza en la parte inferior, y una fase líquida de aspecto oleaginoso y color amarillento en la parte superior, que tiene un mayor volumen que la fase inferior, como puede apreciarse en las figuras 8 y 9. Las otras arcillas impregnadas manifestaron la misma apariencia.

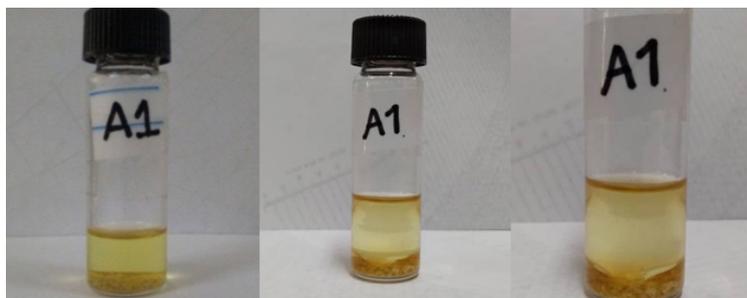


Figura 8. Transesterificación utilizando arcilla STx-1b impregnada con NaOH. Izquierda: Pre-reacción. Centro y derecha: Post-reacción.



Figura 9. Transesterificación utilizando arcilla STx-1b impregnada con KOH. Izquierda: Pre-reacción. Centro y derecha: Post-reacción.

La diferencia entre la apariencia de las fases al utilizar arcillas impregnadas en vez de arcillas sin impregnar como catalizadores, indica que con las impregnadas hubo un cambio en las sustancias presentes, lo que quiere decir que estas sí presentaron actividad catalítica hacia la reacción de transesterificación y, además, esta actividad catalítica está directamente relacionada con los hidróxidos impregnados.

Adicionalmente, las características que se observan, como la coloración rojiza de la fase inferior, y el aspecto amarillento y aceitoso de la superior, coincide con los resultados de investigaciones anteriores en las cuales la fase superior corresponde al biodiésel, y la inferior, por tener una mayor densidad, al glicerol [11, 12].

Luego de llevar a cabo la reacción y tomar las observaciones, se destaparon los viales para que el metanol que haya quedado sin reaccionar se evaporara. Al hacer esto, en los viales con arcillas impregnadas se seguían observando las mismas dos fases, pero con un volumen menor en ambas, indicando que antes el metanol se encontraba mezclado con ellas. En los viales con arcillas sin impregnar solo se mantuvo la fase amarillenta, ya que toda la fase incolora estaba compuesta por el metanol.

Caracterización del producto de reacción

A continuación, se muestran los resultados del índice de refracción y FT-IR que se le determinaron al producto de la reacción, con el fin de conocer el efecto de utilizar los catalizadores siendo investigados en la transesterificación del aceite de palma. Las muestras tomadas para dichos análisis fueron de la capa superior aceitosa de color amarillo presente en los viales.

En las figuras 10 y 11, puede observarse los índices de refracción de la fase oleaginoso de las muestras de la transesterificación con arcillas impregnadas con NaOH y KOH. Como se puede ver, todas tienen un valor similar entre sí, pero diferente al del aceite puro, indicando que en todas se formó el mismo producto a partir del aceite. El índice de refracción obtenido también es diferente al de la emulsión del aceite y del metanol, por lo que también se puede descartar que simplemente se hayan mezclado los reactivos sin que ocurriera ninguna reacción.

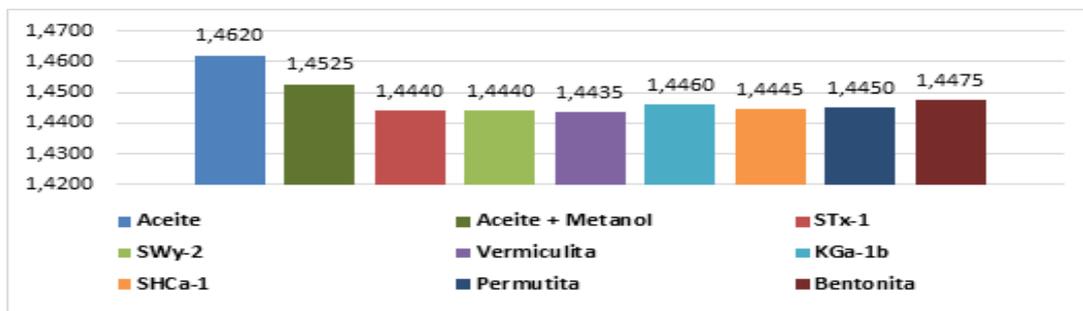


Figura 10. Índice de refracción de la fase oleaginoso obtenida al realizar la reacción de transesterificación con las muestras de arcillas impregnadas con NaOH.

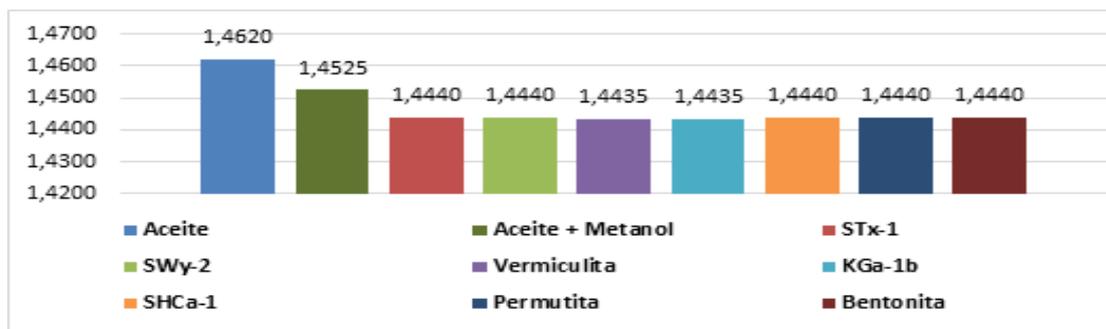


Figura 11. Índice de refracción de la fase oleaginoso obtenida al realizar la reacción de transesterificación con las muestras de arcillas impregnadas con KOH.

Estos resultados pueden corroborarse con la investigación realizada por [13] en la que, partiendo de un aceite de palma cuyo índice de refracción fue de 1,4720, y realizando la reacción de transesterificación utilizando etanol y un catalizador básico, en todos los casos (variando temperatura de reacción, tiempo de reacción y porcentaje de catalizador), se observó que el índice de refracción del producto obtenido disminuía a valores cercanos a 1,4300.

En la Figura 12 se puede ver que el índice de refracción de la fase oleaginoso del producto de la transesterificación con las arcillas sin impregnar es muy cercano al del aceite puro, indicando que al utilizar estas arcillas, no ocurre ningún cambio en dicho reactivo. Es notable que el valor de estas muestras con respecto al aceite tiene una pequeña diferencia, que se puede deber a trazas de metanol que quedaran mezcladas con el aceite después de la evaporación, ya que todas tienen un índice de refracción menor. Sin embargo, se puede decir que la mayoría del metanol fue evaporado, ya que el índice de refracción obtenido no es similar al de la emulsión metanol-aceite.

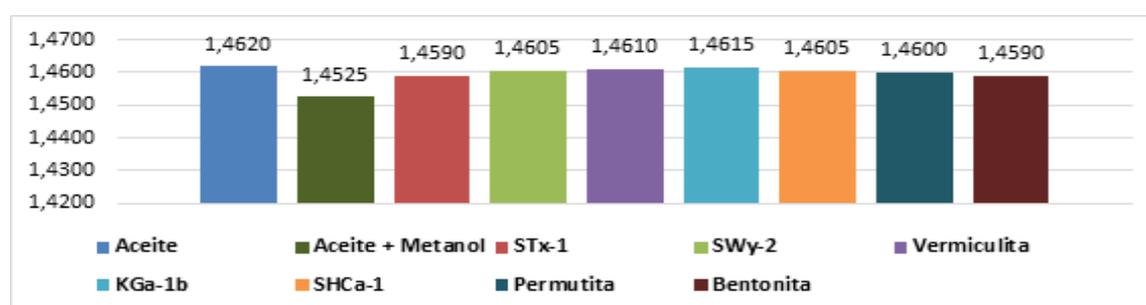


Figura 12. Índice de refracción de la fase oleaginoso obtenida al realizar la reacción de transesterificación con las muestras de arcillas sin impregnar.

En la Figura 13 se representan los FT-IR de la fase oleaginoso obtenida al utilizar las muestras de arcilla sin impregnar en la reacción de transesterificación. Se puede observar en la región entre 2800 y 3000 cm^{-1} las señales que corresponden específicamente a la tensión del enlace C-H de los carbonos de tipo CH_3 , CH_2 y CH . Asimismo, se presenta una señal estrecha a 1461 cm^{-1} de intensidad media, propia de la flexión del tijereteo de los grupos C- CH_2 con CH_2 o CH_3 . Además, en la región entre 1700 y 1800 cm^{-1} , se tiene la señal que pertenece a la tensión del grupo C=O. Esta señal se encuentra a 1743,9 cm^{-1} y es característica de ésteres alifáticos saturados [14].

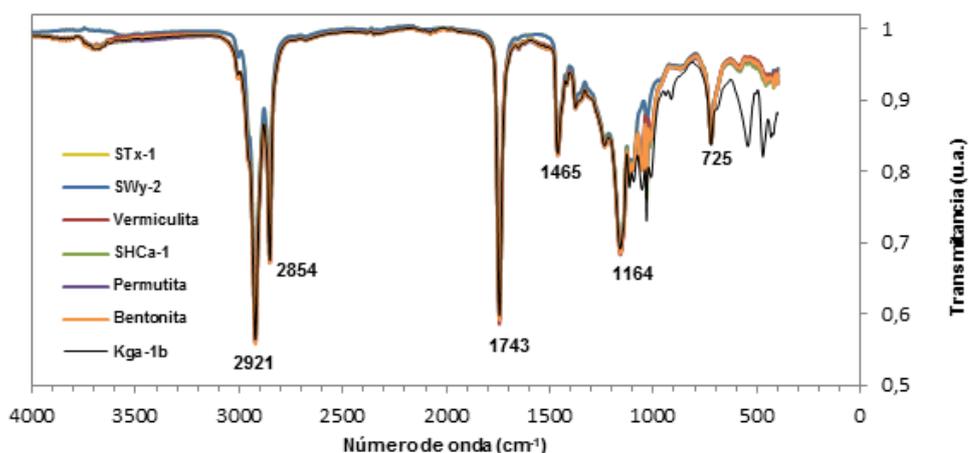


Figura 13. FT-IR de la fase oleaginoso obtenida al realizar la reacción de transesterificación con las muestras de arcillas sin impregnar.

En la región de la huella dactilar (por debajo de 1400 cm^{-1}), se observan las señales correspondientes a las vibraciones de tensión del enlace C-O. En la región de 1164 cm^{-1} se observa una señal medianamente ancha e intensa que corresponde a la tensión C-O. Además, se tiene una señal media a

722 cm^{-1} que representa el balanceo (deformación) de cadena de al menos 4 grupos CH_2 (cadena de metilenos).

Este comportamiento es similar al observado para la muestra del aceite de palma, en la Figura 1, lo que quiere decir que al realizar la transesterificación utilizando arcillas sin impregnar como catalizadores, la reacción no se lleva a cabo, ya que no existe formación del producto esperado, los metil ésteres.

Los FT-IR de la fase oleaginosa obtenida utilizando las arcillas impregnadas con NaOH y KOH para catalizar la transesterificación se presentan en las figuras 14 y 15, estas son similares entre sí, mostrando el comportamiento descrito a continuación:

Al igual que en el aceite de palma puro, se encuentran las señales correspondientes a la tensión del enlace C-H de los carbonos de tipo CH_3 , CH_2 y CH en la región de 2800 y 3000 cm^{-1} . También se encuentra la señal a 1743,9 cm^{-1} perteneciente a la tensión del grupo C=O, y característica de los ésteres alifáticos saturados. Además, se observa nuevamente la señal media a 722 cm^{-1} que representa el balanceo (deformación) de cadena de al menos 4 grupos CH_2 (cadena de metilenos).

A diferencia del aceite que presenta una sola señal estrecha a 1461 cm^{-1} , en estas muestras existen dos señales, a 1460 y 1440 cm^{-1} correspondientes a la deformación asimétrica del enlace C-H. Esto concuerda con [15], quienes reportan que entre 1425 y 1447 cm^{-1} existe una señal debida a esta deformación que se presenta en el biodiésel, mas no en el aceite.

Figura 14. FT-IR de la fase oleaginosa obtenida al realizar la reacción de transesterificación con las muestras de arcillas impregnadas con NaOH.

Adicionalmente, según [14], los metilésteres de ácidos grasos de cadena larga presentan un patrón de tres bandas cercanas a 1250, 1205 y 1175 cm^{-1} , siendo la cercana a 1175 cm^{-1} la de mayor intensidad, y en los resultados obtenidos, existen tres bandas similares a estas descritas, en 1250, 1197 y 1170 cm^{-1} para el caso de las arcillas impregnadas con NaOH y en 1250, 1200 y 1171 cm^{-1} para las arcillas impregnadas con KOH.

También cabe destacar que en la muestra con bentonita impregnada con KOH, hay una banda ancha de baja intensidad en la región de 3400 cm^{-1} , que puede deberse al OH presente por metanol que no se evaporó y quedó mezclado con la muestra. Esta banda también podría darse por la presencia de agua, sin embargo, en este caso es poco probable ya que se tomaron medidas en el desarrollo de la impregnación y de la transesterificación para evitar la existencia de la misma.

Figura 15. FT-IR de la fase oleaginosa obtenida al realizar la reacción de transesterificación con las muestras de arcillas impregnadas con KOH.

Debido a la presencia de señales características de los metilésteres que se obtienen de aceites vegetales en el producto de reacción, se puede confirmar que las arcillas impregnadas con NaOH y KOH sirven como catalizadores en la transesterificación del aceite de palma. Se puede decir por esto, que las propiedades catalíticas de las arcillas impregnadas se deben a los hidróxidos presentes en ellas, ya que se evidenció en los resultados del índice de refracción y FT-IR, que con las arcillas sin impregnar, no existe la formación de producto.

Conclusiones

Se llevaron a cabo los objetivos de la investigación y se llegó a las conclusiones mencionadas a continuación. Con respecto a la materia prima utilizada, ésta cumple con los parámetros fisicoquímicos requeridos, y el aceite de palma específicamente cumple con los parámetros requeridos por la norma CONVENIN. La impregnación de los hidróxidos en las arcillas consistió en un procedimiento sencillo y efectivo. El emplear la tecnología de High Throughput Screening (HTS) permitió llevar a cabo la reacción de transesterificación utilizando un mayor número de muestras en un menor tiempo. Al utilizar un alto porcentaje de los hidróxidos disueltos en metanol, se evidenció que ocurre la reacción indeseable de saponificación. Las arcillas naturales, sin impregnar, no poseen actividad catalítica para

la reacción de transesterificación, mientras que todas las arcillas impregnadas tanto con NaOH como con KOH mostraron actividad catalítica para la reacción de transesterificación.

Referencias Bibliográficas

- [1] García J.M. y García J.A. (Editorial Universidad del Rey Juan Carlos), Biocarburantes líquidos: biodiesel y bioetanol. Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía, (CITME), Madrid, España. (2006),
- [2] Narkhede N., Singh S. y Patel, A. Recent progress on supported polyoxometalates for biodiesel synthesis via esterification and transesterification, *Revista Green Chemistry*, No. 17, (2015). DOI: <https://doi.org/10.1039/C4GC01062K>
- [3] Galeano L., Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn, Memoria que se presenta para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca, departamento de química inorgánica, Salamanca, Colombia. (2011).
- [4] Cornelis A. y Laszlo P. Oxidation of alcohols by clay-supported iron(III) nitrate; a new efficient oxidising agent, *revista Synthesis*, No. 10, (1980), pp. 849–850. DOI: 10.1055/s-1980-29236
- [5] Cornelis A., Depaye N., Gerstmans A. y Laszlo P., Clay-supported reagents 4. A novel coupling of thiols into disulfides, via thionitrite intermediates using a clay-supported nitrosation reagent, *revista Tetrahedron Letters*, Vol. 24, No. 30, (1983). pp. 3103–3106.
- [6] Laszlo P., Catalysis of organic reactions by inorganic solids, *revista Accounts of Chemical Research*, 19, (1986), pp 121–127.
- [8] Ortiz M., García P. y Lagunes L., Obtención de biodiesel a partir de aceite crudo de palma (*Elaeis guineensis* Jacq.). Aplicación del método de ruta ascendente, *revista Acta Universitaria, Multidisciplinary Scientific Journal*, (2016).
- [9] Marcano D. y Cortés L. (Ediciones de la biblioteca EBUC), Fundamentos de química orgánica, segunda edición, Universidad Central de Venezuela, Venezuela, (2014).
- [10] Eze V., Harvey A. y Phan A., Determination of the kinetics of biodiesel saponification in alcoholic hydroxide solutions, *revista Fuel*, N° 140, (2015), pp 724.730.
- [11] Cova J. y Linares D., Comparación de la efectividad de las resinas de intercambio aniónicas y catiónicas como catalizadores en la producción de biodiesel, Trabajo Especial de Grado presentado para optar al título de Ingeniero Químico, Universidad Rafael Urdaneta. Maracaibo, Venezuela, (2018).
- [12] Vera A., Actividad catalítica de una arcilla pilareada para la síntesis de biodiesel, Tesis presentada como requisito parcial para obtener el grado de ingeniero químico. Universidad autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, Saltillo, Coahuila. (2012).
- [13] Murillo J., Producción de biodiesel a partir de aceite de palma. Trabajo de grado para obtener el título de Ingeniero Químico, Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, Departamento de Ingeniería Química, Manizales, Colombia, (2003).
- [14] Silverstein R., Webster F. y Kiemle, D. (John Wiley & Sons Inc) Spectrometric identification of organic compounds, Séptima edición, Universidad de Nueva York. College of Environmental Science & Forestry, (2005).

[15] Mahamuni N. y Adewuyi Y., Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Method to Monitor Soy Biodiesel and Soybean Oil in Transesterification Reactions, Petrodiesel-Biodiesel Blends, and Blend Adulteration with Soy Oil, revista Energy & Fuels, N° 23, (2009).

