

Sistema catalítico heterogéneo para generación de biocombustible

Sistema catalítico heterogéneo para geração de biocombustíveis

Heterogeneous catalytic system for biofuel generation

Alex Frederick Mosquera Canchingre

alex.mosquera.canchingre@utelvt.edu.ec

<https://orcid.org/0000-0003-2295-4211>

Facultad de Ingenierías de la Universidad Técnica Luis Vargas Torres de Esmeraldas-Ecuador.

Joseph Alfonso Cruel Sigüenza

joseph.cruel@utelvt.edu.ec

<https://orcid.org/0000-0002-3949-0049>

Facultad de Ingenierías de la Universidad Técnica Luis Vargas Torres de Esmeraldas, Ecuador.

Juan Enrique Tacoronte Morales

juan.tacaronte.morales@utelvt.edu.ec

<https://orcid.org/0000-0001-7325-7788>

Facultad de Ingenierías de la Universidad Técnica Luis Vargas Torres de Esmeraldas, Ecuador.

Carla Bernal Villavicencio

carla.bernal@utelvt.edu.ec

<https://orcid.org/0000-0002-1510-2996>

Facultad de Ingenierías de la Universidad Técnica Luis Vargas Torres de Esmeraldas, Ecuador.

María Elizabeth Canchingre Bone

elizabeth.canchingre@utelvt.edu.ec

<https://orcid.org/0000-0002-5575-9327>

Facultad de Ingenierías de la Universidad Técnica Luis Vargas Torres de Esmeraldas-Ecuador

RESUMEN

La utilización de aceite de fritura usado (AFU) como recurso eco-sustentable y económico, constituye una estrategia, a escala meso y macro, viable y técnicamente factible a escala de programas de I+D en universidades y en la implementación de políticas de aprovechamiento de residuales con alto valor agregado. El AFU de algunos centros gastronómicos de la Ciudad de Esmeraldas se utilizó como materia prima para la obtención de biocombustible (biodiesel) vía transesterificación en condiciones catalíticas heterogéneas. Como catalizador del proceso se usó fosfato de vanadilo (VOPO_4) sintetizado a partir de pentóxido de divanadio agotado proveniente de la síntesis de ácido sulfúrico. Para la obtención de biodiesel se aplicaron procesos de pretratamiento de las materias primas para eliminación de sólidos y disminución de índices de humedad y acidez; combustión en hornos de microondas, calcinación y síntesis sonoquímica para la obtención de catalizador. Utilizando aceite de frituras, fosfato de vanadilo y metanol en un micro reactor, a 115 °C y con 3% de catalizador se obtuvo biodiesel con satisfactorias características y rendimiento. Las condiciones óptimas determinadas del proceso de transesterificación fueron: relación molar aceite/metanol de 1:12,83 y 4,85 horas de reacción.

PALABRAS CLAVE: Aceite de frituras; Transesterificación; Catálisis heterogénea; Biodiesel; Fosfato de vanadilo.

ABSTRACT

The utilization of used frying oil (AFU) as an eco-sustainable and economic resource constitutes a viable and technically feasible strategy at the meso and macro scale for R&D programs in universities and in the implementation of policies for the use of waste with high added value. The AFU from some gastronomic centers in the city of Esmeraldas was used as raw material to obtain biofuel (biodiesel) via trans-esterification under heterogeneous catalytic conditions. Vanadyl phosphate (VOPO_4) synthesized from depleted divanadium pentoxide from sulfuric acid synthesis was used as a catalyst for the process. To obtain biodiesel, pre-treatment processes were applied to the raw materials to eliminate solids and reduce moisture and acidity indexes; combustion in microwave ovens, calcination and sonochemical synthesis to obtain the catalyst. Using frying oil, vanadyl phosphate and methanol in a micro-reactor, at 115 °C and with 3% catalyst, biodiesel was obtained with satisfactory characteristics and yield. The optimum conditions determined for the trans-esterification process were: oil/methanol molar ratio of 1:12.83 and 4.85 hours of reaction.

KEYWORDS: Frying oil; Transesterification; Heterogeneous catalysis; Biodiesel; Vanadyl phosphate.

RESUMO

A utilização de óleo de fritura usado (AFU) como recurso eco-sustentável e econômico constitui uma estratégia viável e tecnicamente viável, em meso e macro escala, na escala de programas de P&D em universidades e na implementação de políticas de aproveitamento. alto valor agregado. A AFU de alguns centros gastronômicos da cidade de Esmeraldas foi utilizada como matéria-prima para a obtenção de biocombustível (biodiesel) via transesterificação em condições catalíticas heterogêneas. Fosfato de vanadil (VOPO₄) sintetizado a partir de pentóxido de divanádio exaurido da síntese de ácido sulfúrico foi usado como catalisador do processo. Para a obtenção do biodiesel, foram aplicados processos de pré-tratamento da matéria-prima para eliminar sólidos e diminuir os índices de umidade e acidez; combustão em fornos de micro-ondas, calcinação e síntese sonoquímica para obtenção do catalisador. Utilizando óleo de fritura, fosfato de vanadil e metanol em microrreator a 115 °C e com 3% de catalisador, obteve-se biodiesel com características e desempenho satisfatórios. As condições ótimas determinadas para o processo de transesterificação foram: razão molar óleo/metanol de 1:12,83 e 4,85 horas de reação.

PALAVRAS-CHAVE: Óleo de fritura; transesterificação; catálise heterogênea; biodiesel; fosfato de vanadil

1. INTRODUCCIÓN y CONCEPTUALIZACIÓN

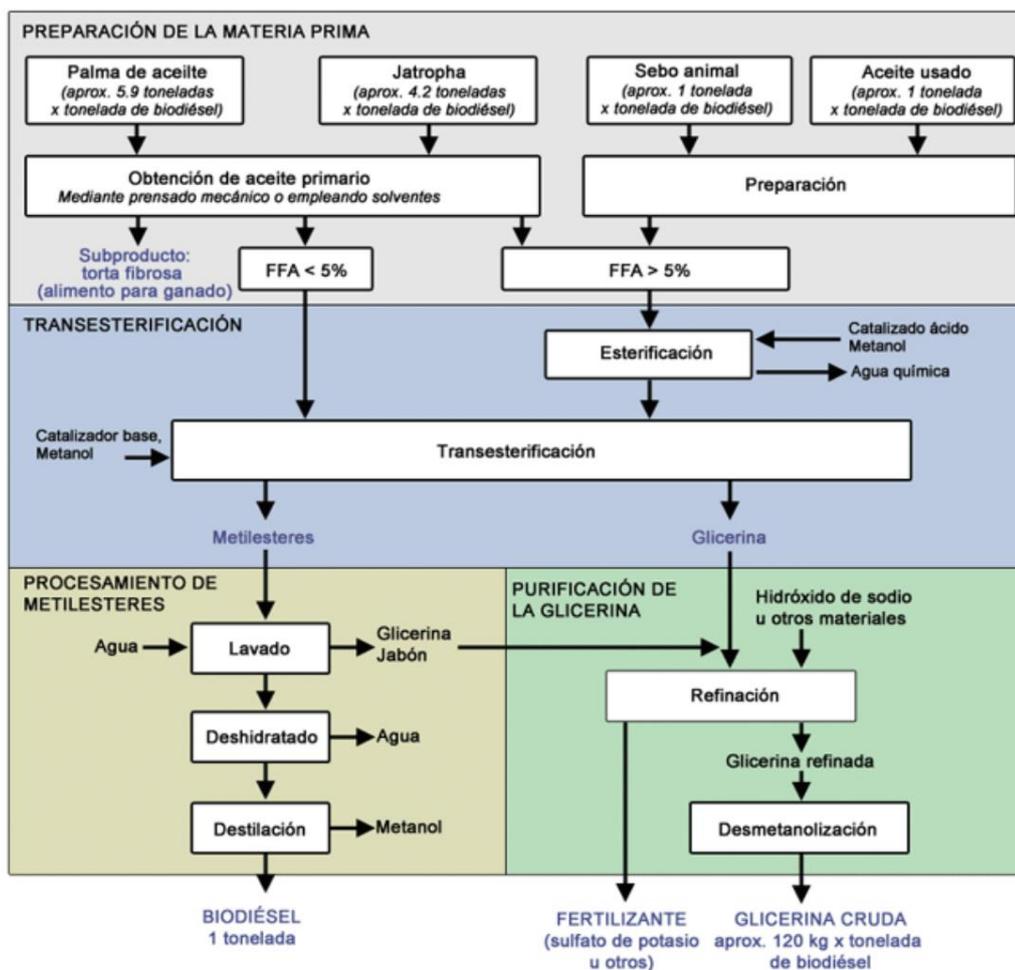
El incremento de los precios de combustibles fósiles y sus derivados, así como serias restricciones ambientales asociadas al cambio climático y uso estratégico de recursos en condiciones eco-sostenibles orientan en el siglo XXI a la búsqueda de fuentes alternativas de energía [1]. En este contexto, y considerando las capacidades reales de la UTELVT y de la Provincia de Esmeraldas, Ecuador, para desarrollar e implementar proceso y tecnologías limpias y de mínimo impacto ecológico, en correspondencia con el Protocolo de Kyoto y los ODM-ODS [2] el presente trabajo se enfoca en la determinación de las condiciones más adecuadas, a micro- y meso escala, para la producción de biodiesel, definido como un bio-combustible, biodegradable y renovable, con alto índice de cetano y mínima concentración de azufre [3] compuesto por monoésteres de alquilo de ácidos grasos de cadena larga (C12-C24: ácido láurico, palmítico, esteárico, oleico, y linoleico además de alcoholes de cadena corta, provenientes del metanol o el etanol), a partir de aceites vegetales o triglicéridos, *via* transesterificación, específicamente, de aceite de frituras usado, -AFU-, materia prima de segunda generación y altamente contaminante [4,5], en condiciones heterogéneas usando fosfato de vanadilo como catalizador.

1.1. Procesos para la obtención de biodiesel

Existen diferentes métodos para la producción de biodiésel dependiendo del tipo de materia prima, la relación molar alcohol-aceite, la temperatura, la agitación, presión y tiempo de reacción, el contenido de humedad, y de ácidos grasos libres, así como del tipo de catalizador a utilizar (sólidos porosos, catalizadores ácidos o básicos, en condiciones homogéneas o heterogéneas, resinas de intercambio iónico, composites híbridos, etc.). También se utilizan lipasas (enzimas), fluidos supercríticos, ultrasonido, microondas y pirólisis [6]. Tradicionalmente, el biodiesel se obtiene mediante una transesterificación de aceites o grasas, haciendo reaccionar un alcohol de cadena corta (usualmente metanol, etanol, butanol) en presencia de un catalizador, tanto en condiciones hetero-, como homogéneas. Las materias primas más frecuentes para la producción de biodiesel son los aceites de las plantas oleaginosas, tales como girasol, soya, palma africana y otros [7].

Un esquema general ilustrativo de la producción de biodiesel a partir de diferentes fuentes se describe en la **Figura 1**

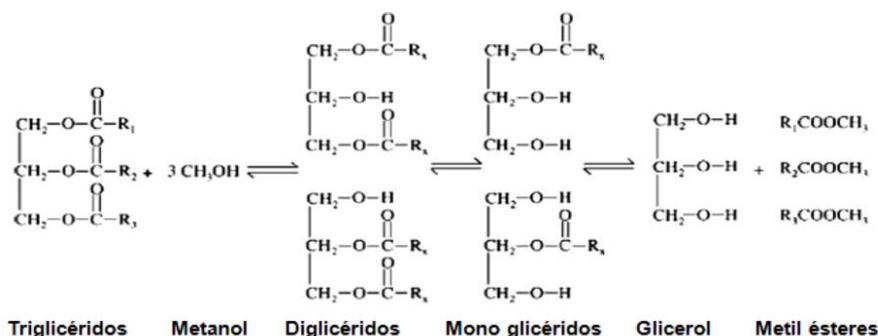
Figura 1. Esquema general ilustrativo de la producción de biodiesel a partir de diferentes fuentes



Fuente: <http://www.bioenergeticos.gob.mx/bio/index.php/biodiesel/produccion-de-biodiesel.html>

En la reacción de transesterificación [8], proceso químico base para la generación de biodiesel, que se muestra en la **Figura 2**, un mol de triglicéridos reacciona con tres moles de alcohol para formar un mol de glicerol y tres moles de los respectivos mono-alcilésteres de ácidos grasos, en una secuencia de tres reacciones reversibles donde los triglicéridos son transformados a diglicéridos, monoglicéridos y finalmente glicerol [9].

Figura 2. Reacción de transesterificación



1.2. Transesterificación catalítica heterogénea.

Los catalizadores heterogéneos sólidos, tanto ácidos como básicos, insolubles en la mezcla bifásica de alcohol-AFU, pueden ser diseñados para presentar una mayor actividad y selectividad en el caso de la producción de biodiesel mediante transesterificación heterogénea [10], facilitando el

proceso dual de esterificación y transesterificación simultáneamente, así como la viabilidad técnica y económica del proceso [11]. El uso de estos sistemas catalíticos heterogéneos sólidos, tales como óxidos metálicos, zeolitas, hidrotalcitas, bentonitas, aluminosilicatos, heteropoliácidos, metóxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, relativamente baratos y asequibles comercialmente, en reactores de flujo continuo, no solo permite la optimización de la reacción de transesterificación-obtención de biodiesel, sino también minimiza los costos de separación de la mezcla reaccionante y productos del catalizador, por decantación o filtración, el cual puede reciclarse o activarse a nuevos ciclos catalíticos, y la subsiguiente purificación del biodiesel [12].

La efectividad de la catálisis heterogénea se define por una serie de parámetros tales como: temperatura, cantidad del catalizador, agitación, relación molar alcohol-aceite, la presencia de impurezas, el tiempo de reacción, índice de hidrofobicidad superficial y porosidad del sistema catalítico [13]. Durante los procesos de transesterificación catalítica heterogénea y generación de biodiesel los tiempos de reacción oscilan en el intervalo de 0,5 a 5 h, presiones en el intervalo de 0,1 a 5 MPa y temperaturas desde 30 hasta 200 °C [14-16].

1.3. Catalizador heterogéneo fosfato de vanadilo.

El fosfato de vanadilo, y sus variantes alotrópicas, con gran superficie específica y porosidad, ha sido estudiado extensivamente, por su importancia en la selectividad catalítica del mismo en reacciones de oxidación de hidrocarburos, [17], preparación de composites polímeros-cerámicas [18], fabricación de electrodos de inserción y acción catalítica en procesos de polimerización [19].

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales y equipos

El aceite de frituras usado se obtuvo del restaurante Chifa Pacífico, ubicado en la ciudad de Esmeraldas (Olmedo y Rocafuerte). La tasa de utilización-reutilización es, en promedio, 1 galón durante aproximadamente 10 días.

El pentóxido de vanadio agotado, V_2O_5 , fue obtenido de la empresa PROQUIANDINOS S.A., ubicada en la provincia del Guayas, ciudad de Milagro, Km 6,5 vía Milagro-Naranjito, entidad que se encarga de la producción y comercialización de ácido sulfúrico y productos químicos derivados.

El filtro de celulosa (material de filtración) se construyó con botellas de plástico (300 mL) y material celulósico a partir de papel periódico, en una solución de NaOH al 1 %; para la retención de partículas sólidas suspendidas en la materia prima AFU y disminución del índice de acidez por neutralización-retención de ácidos grasos libres.

Se utilizó un equipo domestico convencional de microondas (LG-2800) para la combustión de los gases de azufre presentes en el catalizador como impurezas, al que se realizaron modificaciones estructurales como la incorporación de un extractor de gases en el equipo.

Se utilizó un equipo de Ultrasonido (Caltech-USA, 2500) en la obtención de fosfato de vanadilo mediante un método sonoquímico a 42 kHz de frecuencia sonora.

Se construyó un mini-Reactor con un pedazo de tubería de hierro forjado, provisto en su interior de un vaso de acero inoxidable de 100 mL de capacidad, en la parte un tapón hembra de hierro forjado y en la parte inferior un anillo de hierro forjado que se sujeta una placa de aluminio, sellado con silicona resistente a altas temperaturas y presiones. Este reactor tiene un manómetro y un equipo de calentamiento y agitación.

Los espectros IR se registraron en un equipo modelo PERKIN ELMER SPECTRUM VERSIÓN 10.4.0. (USA). Se realizaron mediciones en un rango entre 300 y 4000 cm^{-1} . Las muestras se prepararon por dilución en bromuro potásico (KBr) al 1 % en peso. La mezcla fue sometida a compresión en un portamuestras con la finalidad de formar una pastilla fina. Se realizaron 48 escaneos para cada muestra.

Para el registro de los cromatogramas gaseosos se utilizó un equipo de GC modelo SIMDIS HT750 (USA) Columna capilar marca Supelco (EQUITY-1) de sílice fundida, de 30 m de longitud, con un diámetro interno de 0,25 mm y 0,25 μm de espesor de película, con una fase estacionaria de poli (dimetil siloxano), que funciona con una temperatura máxima de 350 °C, con un inyector split/splitless y un detector de ionización de llama FID. Para la preparación analítica de las muestras de biodiesel se pesaron 100 mg de la muestra del proceso de transesterificación catalítica, que se introdujeron en un vial de 10 ml, adicionándose subsecuentemente 2,0 ml de la disolución de heptadecanoato de metilo (estándar interno) y 3,0 ml de n-heptano (disolvente) utilizando una pipeta. Antes de la preparación de las muestras para inyección, estas fueron revisadas visualmente para evaluar su homogeneidad y ausencia de sustancias en suspensión o precipitadas [20].

2.2. Método

2.2.1. Tratamiento del aceite de frituras

Se colocaron 300 mL de aceite de frituras usados en un recipiente de vidrio. El frasco de reacción se calentó en una estufa a 90 °C durante 3 horas. Transcurrido este tiempo, se filtró el aceite de frituras, en caliente, utilizando un filtro de celulosa y se evaluaron las propiedades fisicoquímicas del aceite de frituras antes y después del tratamiento de acuerdo a las normas INEN para aceites y grasas.

2.2.2. Obtención de fosfato de vanadilo

El pentóxido de vanadio agotado fue triturado exhaustivamente. Se tomaron 5g de muestra y se combustionó en un horno de microondas durante 10 min. Seguidamente el producto resultante del tratamiento con microondas se calcinó a 500 °C durante 3 horas. 1,5 g de pentóxido de vanadio tratado, se hace reaccionar con 23,6 mL de ácido fosfórico y 75 mL de agua destilada, en un reactor de ultrasonido durante 3 horas. El precipitado amarillo que se forma, es filtrado al vacío y se elimina el exceso de agua del catalizador sólido por calentamiento en estufa a 90 °C durante 3 horas. El proceso de activación térmica del catalizador se realiza vía calcinación en una mufla a 300 °C durante 3 horas.

2.2.3. Obtención de biodiesel mediante catálisis heterogénea en presencia de fosfato de vanadilo

Se colocaron 20 mL de aceite de frituras tratado, 3 % de catalizador en peso de aceite, y mediante un diseño factorial 2^2 en STATGRAPHICS, se determinó la relación metanol/aceite y tiempo de reacción para cada tratamiento, en un reactor a 80 PSI. El producto obtenido se separó por decantación en un embudo de separación. Se lavó al biodiesel decantado utilizando una relación (V/V) 1:2 agua/biodiesel. Se eliminó el exceso de agua mediante un calentamiento a 90 °C y 3 horas en una estufa, Se determinaron las propiedades fisicoquímicas del biodiesel obtenido de acuerdo a la norma ASTM D6751 y análisis instrumentales por cromatografía de gases y espectroscopia infrarroja.

3. RESULTADOS

3.1. Tratamiento del aceite de frituras usado

El tratamiento del AFU, según el protocolo descrito, permitió obtener un aceite de frituras tratado, con una notable disminución en el índice de acidez (14 a 10,6 % ácidos grasos libres) y la retención de 8,51 g de sólidos por cada litro de aceite (Ver **Tabla 1**)

Tabla 1: Comparación de las propiedades fisicoquímicas entre el aceite de frituras usado y tratado

Parámetro de estudio	Norma	AFU	AFT
Densidad a 25°C, (g/mL)	INEN-0035	0,9279	0,9204
Viscosidad dinámica, Pa*s	Reómetro	0,1162	0.09413

Porcentaje de Humedad (%)	NMX-F-211	0,207	0,106
Índice de Refracción	INEN-ISO-6320	1,467	1,467
Índice de Acidez	INEN-ISO-660	1,403	1,064
Índice de Saponificación	INEN-ISO-3657	89,97	83,41

3.2. Obtención de fosfato de vanadilo

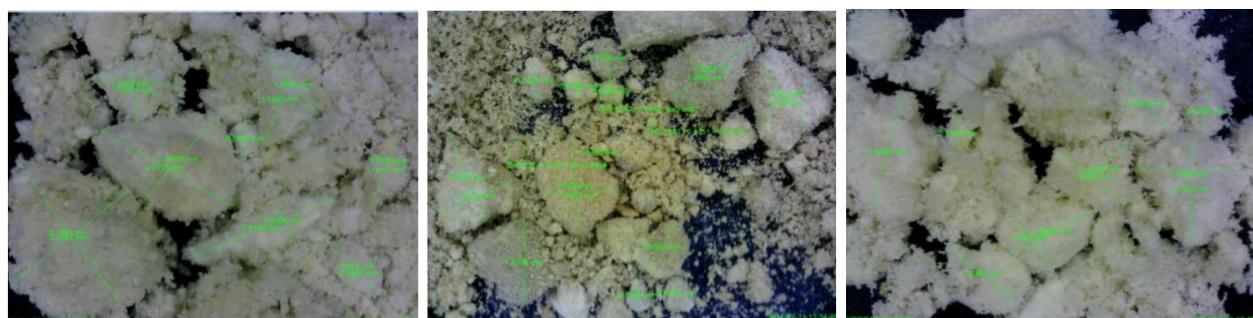
Se realizó una caracterización general para el pentóxido de vanadio agotado, tratado y fosfato de vanadilo generado. Los datos se reportan en las **Tabla 2**

Tabla 2. Características generales del pentóxido de vanadio agotado, tratado y fosfato de vanadilo.

Propiedades	Pentóxido de divanadio agotado, V ₂ O ₅	Pentóxido de divanadio tratado, V ₂ O ₅	Fosfato de vanadilo, VOPO ₄
Material	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , V ⁵⁺ , V ³⁺	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , V ⁵⁺ , V ³⁺	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , V-O, V-OH, P-O, V-P
Tamaño de partículas, mm (Microscopía óptica)	1, 55757	1,27924	1,26917
% de Vanadio, V	0,02	2,3	3.1
Densidad Real, g/mL	3,9618	3,0787	1,7200
Porosidad	0,7884	0,7979	0,6273
Forma (Microscopía óptica)	Irregular	Irregular	Esporas
Color	Verde	Anaranjado	Amarillo

Se valoró, mediante microscopía óptica, el tamaño y forma para cada catalizador. Los resultados comparativos se muestran en la **Figura 3**.

Figura 3. Imagen en microscopio digital del pentóxido de vanadio agotado (a), pentóxido de vanadio tratado (b) y fosfato de vanadilo (c)



(a)

(b)

(c)

Los resultados de espectroscopía infrarroja a cada material catalítico (gastado, tratado y generado, respectivamente) se reportan en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Resultados de espectroscopia infrarroja, en pastillas de KBr a 25 °C, para pentóxido de divanadio gastado, tratado y fosfato de vanadilo respectivamente.

Núm.	Localización de la señal en el espectro IR, cm^{-1}	Interpretación y asignación	V ₂ O ₅ gastado	V ₂ O ₅ tratado	VOPO ₄
1	3740	Alúminas activas	+	+	
2	3440	H-O-H	+	+	
3	2900	HS-	+	+	
4	2400	SO ₂	+	+	
5	1600	HSO ₃ -	+	+	
6	1110	V ⁵⁺ , P-O			+
7	1020	V ⁵⁺ , V=O	+	+	
8	850-840	V ⁵⁺ , V-OH, V-P			+
9	800	V ⁵⁺ , V-O-V <i>asim.</i>	+	+	
10	650-640	V ⁵⁺ , V-OH, P-OH			+
11	620	V-OH, V=O, P-O			+
12	600	V ⁵⁺ , V-O-V <i>sim.</i>	+	+	
13	500	O-P-O			+
14	480	O = Si = O	+	+	
15	300	V ³⁺ , V-O	+	+	+

Las señales analíticas características para fosfato de vanadilo se identifican entre 1100 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , que se atribuyen a los grupos V=O, V-OH, y P-OH, presentes en el catalizador.

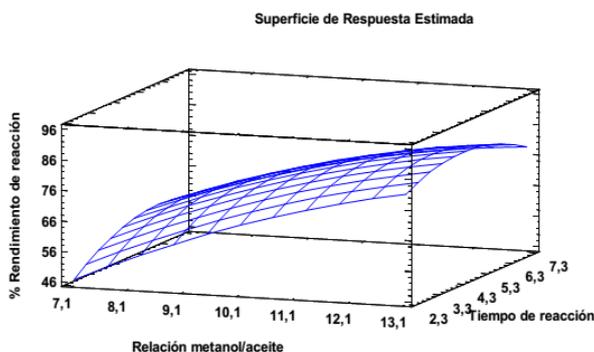
3.2. Obtención de biodiesel mediante catálisis heterogénea.

Los resultados del diseño factorial elemental, 2², y los rendimientos del proceso de transesterificación-obtención de biodiesel, se describen en la **Tabla 4** y la superficie de respuesta estimada se muestra en la **Figura 4**

Tabla 4. Diseño multifactorial 2² y rendimientos de reacción.

Experimento Núm.	Aceite de fritura, mL	VOPO ₄ , 3 %, g	Relación metanol/aceite	Tiempo h	Volumen de biodiesel, mL	Rendimiento proceso, %
1	20,0	0,55	7,17	4,5	11	53,25
2	20,0	0,55	8	3	13	62,93
3	20,0	0,55	8	6	14	67,77
4	20,0	0,55	10	2,5	13	62,93
5	20,0	0,55	10	4,5	15,5	75,04
6	20,0	0,55	10	4,5	15,5	75,04
7	20,0	0,55	10	6,6	15	72,62
8	20,0	0,55	12	3	17	82,29
9	20,0	0,55	12	6	17	82,20
10	20,0	0,55	12,83	4,5	17,5	84,72

Figura 4. Superficie de respuesta estimada para % de proceso de transesterificación



Considerando la superficie de respuesta estimada, se valoran las condiciones óptimas del proceso de obtención de biodiesel en las condiciones dadas, y se describen en la **Tabla 5**.

Tabla 5. Condiciones óptimas de reacción para máximo rendimiento

Factor	Valor de establecimiento
Relación metanol / aceite	12,82
Tiempo de reacción	4,85

3.3. Estudio cromatográfico comparativo vía CG-FID

El estudio cromatográfico preliminar vía cromatografía gaseosa, (140 °C x 5 min 240 °C a 4 °C/min x 15 min.) reveló para el AFU, tratado según el procedimiento descrito, la presencia de triglicéridos con un intervalo de átomos de carbono entre 48 y 66, típico para aceites vegetales y sus mezclas de triglicéridos C14-C24. El proceso de obtención de biodiesel, vía transesterificación directa en condiciones catalíticas heterogénea en presencia de fosfato de vanadilo, VOPO₄, reveló, como productos del proceso, mezclas de tri-, di- y monoglicéridos (monoésteres de alquilo de los ácidos grasos correspondientes) en un intervalo de masas de átomos de carbono: para monoglicéridos desde 18 hasta 22 átomos de carbono, para diglicéridos desde 36 hasta 42 átomos de carbono, y para triglicéridos desde 48 a 54 átomos de carbono, con una notable disminución de las intensidades de las señales para este último, corroborándose la efectividad catalítica del catalizador en procesos de transesterificación heterogénea. Los detalles se ilustran en la **Figura 5**.

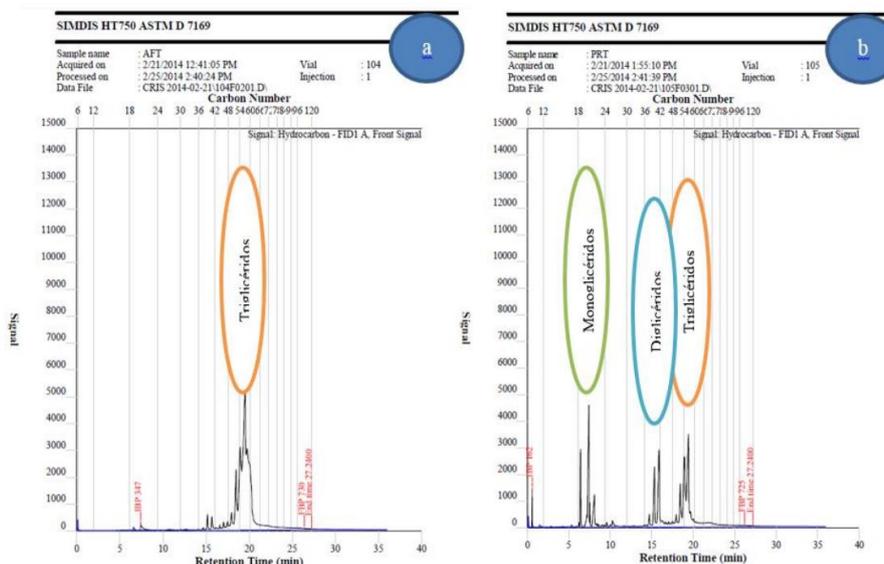


Figura 5. Comparación por cromatografía de gases a) aceite de frituras usado, y b) biodiesel generado

3.3. Estudio comparativo de las propiedades fisicoquímicas del biodiesel obtenido

El estudio de las propiedades fisicoquímicas del biodiesel obtenido en las condiciones experimentales descritas reveló los resultados que se detallan en la **Tabla 6**

Tabla 6. Propiedades fisicoquímicas del biodiesel obtenido

Parámetro	Norma	Biodiesel obtenido	Requisitos para Biodiesel	Requisitos para Diesel
Densidad a 25 °C, [g/mL]	INEN-0035	0,9045	0,86 - 0,90	0,86 - 0,90
Viscosidad a 40 °C [cst]	ASTM D-445	6,72	3,5 - 5	2,5 - 6.0
Punto de inflamación [°C]	ASTM D-93	140,1	>120	>50
Contenido de azufre, S, [%W]	ASTM D-4294	0,00027	< 0.001	< 0.05
Corrosión de lámina de cobre	ASTM D-130	1	3	3
Poder calorífico [MJ/Kg]	ASTM D-240	38,3014	~ 37, 500	~ 43, 000

4. DISCUSIÓN

El aceite de frituras usado crudo presenta un alto contenido de ácidos grasos libres y después del tratamiento, debido a una reacción de neutralización-retención y desgomado, en el filtro de celulosa se disminuye en un 4 % el índice de acidez.

El cromatograma gaseoso obtenido para el aceite de frituras usado y tratado según el procedimiento descrito (Ver **Figura 5**), indica que está compuesto, por triglicéridos, por átomos de carbono comprendidos entre 42 y 66, con un tiempo de retención de 15 a 22 minutos. Esta zona, en el registro de cromatogramas gaseosos para aceites y derivados, es característica para triglicéridos como la trioleína, tripalmitina, triestearina, etc. [21].

El rendimiento de la reacción sonoquímica de obtención de fosfato de vanadilo es de 86,38 % en 3 horas.

El proceso y rendimiento de la reacción de obtención de biodiesel están afectados por cuatro parámetros fundamentales: la cantidad de catalizador, la temperatura, la relación metanol/aceite y el tiempo de reacción; en este contexto, es notorio destacar que, en aras de una optimización más eficiente del proceso, se debía utilizar un diseño experimental completo de 2^4 , donde tendríamos 4 factores con dos niveles cada uno, pero, al tener un reactor que soporta un máximo de 100 PSI de presión, por cuestiones de seguridad, se consideró realizar la experimentación a 80 PSI y 115 °C, pues a estas condiciones el rendimiento de obtención de biodiesel supera 52 % (ver **Tabla 4**). Cabe mencionar que la cantidad de catalizador fijada al 3 % y experimentada con 3 %, 5 % y 7 % de catalizador reveló que no existe una dependencia significativa en la obtención de biodiesel. Teniendo en cuenta lo expresado, y dada una razón operacional, se realizó un diseño experimental factorial 2^2 , donde se tienen dos factores independientes que son tiempo de reacción y la relación metanol/aceites experimentados a dos niveles cada uno.

El análisis cualitativo vía CG permitió identificar algunos ésteres metílicos presentes en la muestra de biodiesel obtenido mediante transesterificación catalítica heterogénea del AFU en presencia de fosfato de vanadilo. El cromatograma (**Figura 5**, b) muestra 4 picos en el intervalo de tiempos de retención entre 5 y 10 minutos, que, en correspondencia con la biblioteca de compuestos del equipo se identificaron como palmitato de metilo (C16:0); estearato de metilo (C18:0); oleato de

metilo (C18:1) y linoleato de metilo (C18:2) respectivamente. Estos resultados relacionados con la composición de monometilésteres del biodiesel generado en condiciones catalíticas, están en concordancia con los resultados presentados por Hoekman y col. [22] y también con los resultados descritos en [23].

El estudio de los espectros IR revela una intensa señal en 1740 cm^{-1} perteneciente al grupo funcional éster (-O-C(O)- el cual es propio, y característico, del biodiesel dado que esta constituido por esteres de ácidos grasos y metanol, corroborándose la obtención de monometilésteres, componentes fundamentales del biodiesel [24].

5. CONCLUSIONES

El aceite de frituras usado es una materia prima adecuada para la reacción de transesterificación previo tratamiento de homogenización y eliminación de sólidos, así como disminución del índice de acidez y humedad.

A partir de pentóxido de vanadio tratado, ácido fosfórico en medio acuoso y mediante una reacción sonoquímica se obtiene fosfato de vanadilo (80 %, 3 horas). El fosfato de vanadilo presenta propiedades catalíticas en la producción de metil ésteres (> 50 %, 115 °C y 80 PSI). Los factores tiempo de reacción y relación metanol/aceite definen, en las condiciones experimentales descritas, el rendimiento del proceso de obtención de biodiesel. El estudio IR reveló la existencia de una señal intensa en 1740 cm^{-1} perteneciente al grupo funcional éster, propio y característico del biodiesel, lo que corrobora la obtención del producto y la versatilidad funcional del procedimiento. Las condiciones óptimas del proceso, en correspondencia con el diseño experimental valorado son: 3% de fosfato de vanadilo, relación molar aceite: metanol 1:12,83 a 115 °C durante 4,85 horas, permiten alcanzar un rendimiento de 82,45 %.

Este procedimiento descrito puede aplicarse a micro- y meso- procesos de obtención de biodiesel a partir de diferentes fuentes en condiciones catalíticas y eco-sustentables. Actualmente se desarrollan estudios de caracterización molecular, escalado y evaluación de sus propiedades en motores de combustión interna, cuyos resultados se patentarán y publicarán próximamente.

Los autores agradecen a la Universidad Técnica “Luis Vargas Torres” de Esmeraldas por facilitar las instalaciones y servicios para este proyecto, y declaran que no existen conflictos de intereses.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Dahiya, A., Williams, C. & Porter, P. (2015). Introduction to Bioenergy. Bioenergy: Biomass to biofuels. Elsevier, 1-4.
- [2] García, A. (2013). Estimación del potencial de producción de biocombustibles en Costa Rica a partir de cultivos energéticos, agro-energéticos y aceites usados, al 2021. (Tesis de pregrado, Instituto Tecnológico de Costa Rica). Recuperado desde http://repositoriotec.tec.ac.cr/bitstream/handle/2238/3151/estimacion_potencial_produccion_biocombustibles.pdf?sequence=1, febrero 2022
- [3] Demirbas A. (2009). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*;50(1):14–34
- [4] Kamaruzaman, W.; Mohamad Zin, N. (2019). Conference paper Recycle of Used Cooking Oil. June 2019 Conference: International Professional Learning Communities in Education 2019, 1-5.
- [5] Math M., Sudheer Prem, K., Soma V. (2010), Technologies for biodiesel production from used cooking oil. *Energy for Sustainable Development*, Vol. 14, 339–345.
- [6] Mahlia, T. M. I., Syazmi, Z. A. H. S., Mofijur, M., Abas, A. E. P., Bilad, M. R., Ong, H. C., & Silitonga, A. S. (2020). Patent landscape review on biodiesel production: Technology updates. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 118, 109526. doi: 10.1016/J.RSER.2019.109526

- [7] Rizwanul Fattah I.M., Ong H.C., Mahlia T.M.I., Mofijur M., Silitonga A.S., Rahman S.M.A. and Ahmad A. (2020) State of the Art of Catalysts for Biodiesel Production. *Front. Energy Res.* 8:101. doi: 10.3389/fenrg.2020.001013
- [8] Zarli, A. (2019). Oleochemicals: all time players of green chemistry. *Catalysis, Green Chemistry and Sustainable Energy*, 77–95. doi:10.1016/b978-0-444-64337-7.00006-9
- [9] Mumtaz, M. W., Adnan, A., Mukhtar, H., Rashid, U., & Danish, M. (2017). Biodiesel Production Through Chemical and Biochemical Transesterification. *Clean Energy for Sustainable Development*, 465–485. doi:10.1016/b978-0-12-805423-9.00015-6
- [10] Mukhtar, A. *et al.* (2022) Current status and challenges in the heterogeneous catalysis for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 157(4), 112012
- [11] Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D.; Suwannakaran, K.; Brucer, D.A.; Goodwin, J.G. (2005) Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 5353-5363.
- [12] Kulkarni, M.G.; Ajay, K.D. (2006). Waste cooking oil an economical source for biodiesel: a review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 2901-2913.
- [13] *The biodiesel handbook.* (2005) Champaign, IL: AOCS Press.
- [14] Jacobson, K.; Gophinat, R.; Meher, C.L. (2008). Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. *Appl. Catal. B-Environ.*, 85, 86-91
- [15] Zabeti, M., Wan Daud, W. M. A., and Aroua, M. K. (2009). Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. *Fuel Process. Technol.* 90, 770–777. doi: 10.1016/j.fuproc.2009.03.010
- [16] Corma, A.; Iborra, S.; Miquel, S.; Primo, J. (1998). Catalysts for the production of fine chemicals: production of food emulsifiers, monoglycerides, by glycerolysis of fats with solid base catalysts. *J. Catal.*, 173, 315-321.
- [17] N.G. Park, K.M. Kim, y S.H. Chang. (2001). Sonochemical synthesis of the high energy density cathode material VOPO₄.2H₂O, *Electrochem. Commun.* 3, 553-556
- [18] Cuentas-Gallegos A.K, Vijayaraghavan, R., M. Lira-Cantú, M., N. Casañ-Pastor, N., Gómez-Romero P. (2014). Materiales híbridos basados en fosfato de vanadilo y polímeros conductores como cátodos en baterías reversibles de litio. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.* 43(2), 429-433
- [19] Baldeón, Iván, Sun-Kou, Rosario, & Picasso, Gino. (2019). Preparación de catalizadores basados en vanadil fosfatos de Fe soportados sobre Γ -Al₂O₃ para la deshidrogenación oxidativa del etano. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 85(1), 69-84. Recuperado en 02 de febrero de 2022, de http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1810-634X2019000100008&lng=es&tlng=es.
- [20] Narváez Rincón, P.; Torres, J.; Sánchez Castellanos, F.; Ponce de León, L. (2005). Determinación por cromatografía de gases de alquil ésteres (metílico y etílico) de ácidos grasos, en presencia de mono-, di-, y triglicéridos *Ingeniería e Investigación*, vol. 25(1), 58-62
- [21] Alfred Thomas (2002). *Fats and Fatty Oils.* «Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry». Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH. ISBN 978-3527306732. doi:10.1002/14356007.a10_173
- [22] Hoekman, K., Broch, A., Robbins, C., Cenicerros, E. & Natarajan, M. (2012). Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 143-169.
- [23] Filliers, R.; Benjelloun-Mlayah; M., Delmas, M. (1995) Ethanolysis of rapeseed Oil: Quantitation of Ethyl Esters, Mono- Di- and triglycerides and Glycerol by High performance Size Exclusion Chromatography, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 72 (4), 427-432.
- [24] Zhang, W.-B. (2012). Review on analysis of biodiesel with infrared spectroscopy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 6048–6058. doi:10.1016/j.rser.2012.07.003.]