

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Epoxidación de Aceite de Palma Alto Oleico Utilizando Resinas de Intercambio Iónico como Catalizador

Steven Andrés Solarte Erazo

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Bogotá D.C, Colombia
2026

Epoxidación de Aceite de Palma Alto Oleico Utilizando Resinas de Intercambio Iónico como Catalizador

Steven Andrés Solarte Erazo

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería Química

Director (a):

Ph.D. Alvaro Orjuela Londoño

Codirector (a):

Ph.D. Laura Rosa Conde Rivera

Línea de Investigación:

Biorrefinerías y Biocombustibles

Grupo de Investigación:

Procesos Químicos y Bioquímicos

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Bogotá D.C, Colombia

2026

Dedicado a:

A mi madre, mi fuerza impulsora,

Por brindarme todo su esfuerzo, su apoyo incondicional y por inspirarme hacer posible la culminación de este camino.

Agradecimientos

Agradezco de manera especial a mi madre y mi hermana, quienes han sido el principal apoyo a lo largo de este proceso. Su motivación constante y su fortaleza han sido la fuerza impulsora que me permitió culminar esta etapa de formación académica.

Expreso mi más sincero agradecimiento a mi director Dr. Alvaro Orjuela, director académico de este trabajo, por su sabiduría, orientación técnica, su acompañamiento riguroso, motivación, su confianza, y por brindarme la oportunidad de integrarme a su grupo de investigación; experiencia que resultó fundamental para el desarrollo inicial de esta investigación.

De igual forma agradezco a la Dra. Laura Conde, por su disposición permanente y sus valiosos aportes académicos. Estos fueron primordiales para el desarrollo y calidad de este trabajo.

A la Universidad y al Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, por su respaldo institucional, la formación recibida y los espacios de alto nivel que me permitieron llevar a cabo todo este el proceso.

Al personal del laboratorio de catálisis, en especial a Ricardo, quién con su apoyo constante, su conocimiento y su disposición fue posible implementar el set-up experimental sin ningún inconveniente.

A la empresa Process Solution and Equipment S.A.S, especialmente a María Angélica Castellanos, quién me dio su confianza para vincularme profesionalmente a la empresa, y por brindarme las alternativas necesarias para continuar con mis estudios de maestría.

A la Convocatoria 15 de Becas y Maestrías para la Formación de Capital Humano de Alto Nivel, al Sistema General de Regalías y a Colfuturo por la convocatoria del 2022 al Programa Crédito Beca, por financiar y promover investigaciones orientadas al desarrollo científico, tecnológico e innovador en beneficio del departamento de Nariño.

Finalmente, agradezco a todas las personas que, de manera directa o indirecta, contribuyeron de manera especial al desarrollo y culminación de esta investigación.

Resumen

Epoxidación de aceite de palma alto oleico utilizando resinas de intercambio iónico como catalizador

El aceite de palma alto oleico (APAO) es un aceite producto de cultivos híbridos intraespecíficos entre el cruce de la especie *E. Guineensis* y *E. oleífera*, que cuenta con ventajas diferenciales, como un mayor contenido de insaturaciones ($> 70 \text{ g-l}_2/100 \text{ g-aceite}$), el cual lo convierte en una materia prima ideal para la producción de plastificantes y polioles a base de epóxidos de APAO. En este sentido, en este trabajo se evaluó la epoxidación de APAO con H_2O_2 mediante la formación ácido peracético *in-situ* y la resina de intercambio iónico Amberlite IR-120 como catalizador, en donde se evaluó el efecto de la carga de catalizador y ácido acético, la temperatura y la relación molar de los reactantes. Para minimizar el número de experimentos, se empleó un diseño experimental Box-Behnken. La evolución de la reacción se llevó a cabo mediante un método de espectroscopía de infrarrojo cercano, que permitió cuantificar el contenido de oxígeno oxirano e índice de yodo a lo largo del tiempo. Se evaluaron los fenómenos de transferencia de masa para asegurar cinética intrínseca y se evaluaron diferentes modelos cinéticos propuestos en la literatura (Ley de Potencias, Eley-Rideal y LHHW). Entre estos, los parámetros cinéticos del modelo de Ley de Potencias se ajustaron razonablemente bien a los datos experimentales con errores relativos inferiores al 10%. Este fue usado para el diseño, la optimización y análisis económico del proceso, mostrando su factibilidad técnica y económica. Se llevaron a cabo otros experimentos para evaluar la actividad de la resina tras varios ciclos de reutilización. Se comprobó que los catalizadores heterogéneos aumentaban la selectividad y la productividad en comparación con el H_2SO_4 , y que podían utilizarse hasta 5 ciclos sin pérdida significativa de conversión y selectividad.

Palabras clave: Aceite de palma alto oleico, epóxidos, catalizador heterogéneo, Amberlite IR-120, modelo cinético.

Abstract

High-oleic palm oil epoxidation using ion exchange resins as a catalyst

High-oleic palm oil (APAO) is an oil produced from intra-specific hybrid crops between the crossbreeding of the species *E. Guineensis* y *E. oleífera*, exhibiting differential advantages such as a high degree of unsaturation (> 70 g-I₂/100 g-oil), which makes it an ideal raw material for the production of plasticizers and polyols derived from APAO epoxides. In this regard, this work evaluated the epoxidation of APAO with H₂O₂ by mean of the *in-situ* peracetic acid process and the ion exchange resin Amberlite IR-120 as a catalyst. The effect of the catalysts and acetic acid loading, temperature and molar ratio of reactants was evaluated. To minimize the number of experiments, a Box-Behnken experimental design was employed. Reaction evolution was tracked using a calibrated near infrared spectroscopic method that enabled to quantify oxirane oxygen content and iodine value along time. Mass transfer phenomena were assessed to ensure intrinsic kinetics, and different kinetic models proposed in the literature (Power Law, Eley-Rideal, LHHW) were evaluated. Among these, the kinetic parameters of the Power Law model were reasonably well fitted to the experimental data with relative errors of less than 10%. This model was confidently used for process design, optimization and economic analysis of the process, proving the technical and economic feasibility of the process. Further experiments were carried out to assess the activity of the resin after several cycles of reuse. It was found that the heterogeneous catalysts increased the selectivity and productivity in comparison with H₂SO₄, and that it could be used up to 5 cycles without significant loss of conversion and selectivity.

Keywords: High-oleic palm oil, epoxides, heterogeneous catalyst, Amberlite IR-120, kinetic model.

Contenido

	Pág.
Resumen	VII
Lista de figuras	XII
Lista de tablas	XIV
Lista de Símbolos y abreviaturas	XVI
Introducción	1
1. Contextualización	5
1.1 Aceites de origen vegetal	5
1.1.1 Generalidades y conceptos básicos.....	7
1.1.2 Panorama del mercado de aceites vegetales	9
1.1.3 Aceites vegetales como materia prima en otros sectores productivos	13
1.2 Aceite de palma	16
1.2.1 Aspectos generales del aceite de palma.....	17
1.2.2 Propiedades del aceite de palma.....	19
1.3 Aceite de palma en Colombia.....	22
1.3.1 Producción.....	22
1.3.2 Importancia económica y social del aceite de palma	23
1.3.3 Perspectivas de aprovechamiento industrial del aceite de palma en Colombia	25
2. Epoxidación de aceite de palma alto oleico	28
2.1 Epóxidos de aceites vegetales	28
2.1.1 Mercado de aceites vegetales epoxidados	31
2.1.2 Panorama nacional.....	33
2.1.3 Aceite de palma como materia para la producción de epóxidos.....	35
2.2 Rutas de obtención de aceites epoxidados	36
2.2.1 Resinas de intercambio iónico como catalizador.....	42
2.2.2 Epoxidación de aceites vegetales utilizando resinas de intercambio iónico como catalizador	44
2.3 Modelos cinéticos reportados: velocidades de reacción en la reacción de epoxidación	49
2.3.1 Etapa 1: formación y descomposición del ácido percarboxílico.....	51
2.3.2 Etapa 2: reacción de epoxidación	55
2.3.3 Etapa 3: reacciones de degradación.....	55
3. Metodología investigación	59

3.1	Materiales y reactivos	60
3.2	Caracterización del aceite de palma alto oleico	60
3.3	Adecuación y caracterización del catalizador.....	61
3.4	Seguimiento de la reacción.....	62
3.5	Montaje experimental y procedimiento.....	65
3.6	Evaluación de fenómenos de transporte	67
3.7	Diseño experimental y selección de variables.....	68
3.8	Modelación cinética y optimización	70
3.8.1	Modelación cinética y reactor	70
3.8.2	Modelo usado para la reacción de epoxidación usando Amberlite IR-120 cómo catalizador	71
3.8.3	Regresión de parámetros cinéticos	83
3.9	Estabilidad del catalizador	84
3.10	Evaluación económica preliminar del proceso	85
3.10.1	Definición de balances de masa y energía	85
3.10.2	Determinación de CAPEX y OPEX.....	86
4.	Resultados y análisis.....	89
4.1	Caracterización de la materia prima.....	89
4.2	Caracterización del catalizador: Amberlite IR-120.....	90
4.2.1	Análisis granulométrico	91
4.3	Estandarización: seguimiento de la reacción de epoxidación por espectroscopía NIR	92
4.4	Limitaciones de transferencia de masa.....	95
4.5	Control de temperatura durante la reacción	99
4.6	Diseño experimental	100
4.6.1	Efecto de la temperatura	105
4.6.2	Efecto de la carga de catalizador	106
4.6.3	Efecto de la relación molar de ácido acético a dobles enlaces	108
4.6.4	Efecto de la relación molar de peróxido de hidrogeno a dobles enlaces.....	110
4.7	Regresión de parámetros cinéticos.....	112
4.7.1	Comparación del orden de reacción del ácido acético en las reacciones de degradación.....	113
4.7.2	Selección y validación del modelo cinético.....	114
4.7.3	Optimización cinética.....	116
4.8	Estabilidad del catalizador	118
4.9	Evaluación económica preliminar del proceso de producción de epóxidos de APAO 120	120
4.9.1	Localización de la planta de proceso.....	120
4.9.2	Capacidad de producción.....	121
4.9.3	Descripción y definición de las operaciones del proceso de producción de epóxidos de APAO.....	121
4.9.4	Balance de masa y energía y dimensionamiento de equipos	125
4.9.5	Evaluación económica.....	129
5.	Conclusiones y recomendaciones	135
5.1	Conclusiones	135
5.2	Recomendaciones	137
A.	Anexo: Normas para la caracterización del aceite de palma alto oleico.....	139

B. Anexo: Perfiles cinéticos.....	147
Bibliografía	153

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1: Esquema de reacción de esterificación de un ácido graso glicerol.....	6
Figura 1-2: Distribución del mercado de aceites de origen vegetal. Adaptado de (Custom Market Insights, 2023).....	10
Figura 1-3: Producción mundial de aceites vegetales para el año 2023/2024. Cifras en millones de toneladas métricas. Adaptado de (SoyStats, 2024).....	11
Figura 1-4: Panorama de los principales aceites vegetales en Colombia - 2023. Adaptado de. (DANE, 2024).....	12
Figura 1-5: Tipos de aceites vegetales clasificados por grado de insaturación y fuente de obtención. Adaptado de (Gaglieri et al., 2022)	15
Figura 1-6: Etapas y productos de la cadena productiva de la palma de aceite. RBD: Refinado, blanqueado y desodorizado. Tomado de Fedepalma. <i>Anuario Estadístico del sector palmero 2025</i>	17
Figura 1-7: Principales productores de aceite de palma. Adaptado de (Index Mundi, 2024)	18
Figura 1-8: Producción de aceite de palma por zona. 2020-2024. Datos tomados de (Fedepalma, 2025).....	23
Figura 2-1: Estructura del epóxido obtenido a partir de aceite de palma alto oleico.	29
Figura 2-2: Distribución del mercado de EVO's por aplicación. (Devansh et al., 2024b; Fortune Business Insights, 2024; MarketsandMarkets, 2025; Polaris Market Research, 2024; Verified Market Reports, 2023).....	33
Figura 2-3: Consumo de productos derivados de aceites epoxidados en Colombia. Tomado de (DANE, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024)	34
Figura 2-4: Reacción de Prilezhaev <i>in situ</i> . Adaptado de (Wai et al., 2019)	37
Figura 2-5: Reacciones indeseables secundarias del anillo oxirano en el método de Prilezhaev. Tomado de (Cogliano et al., 2024).....	38
Figura 2-6: Conjunto de reacciones en la etapa de formación y descomposición del ácido percarboxílico.....	51
Figura 3-1: Diagrama de metodología seguida en el estudio de la epoxidación de APAO	59
Figura 3-2: Imagen del montaje experimental usado en las reacciones de epoxidación.	66
Figura 3-3: Descripción del sistema de reacción durante la epoxidación de oleína de APAO con ácido peracético formado <i>in situ</i> y peróxido de hidrógeno, en presencia de Amberlite IR-120 como catalizador.	72
Figura 4-1: Lavado del catalizador	90

Figura 4-2: Fracciones de catalizador usadas en la reacción de epoxidación: A) $180 \mu m \leq dp \leq 212 \mu m$. B) $150 \mu m \leq dp \leq 180 \mu m$. C) $90 \mu m \leq dp \leq 150 \mu m$. dp : diámetro de partícula.....	91
Figura 4-3: Fracción másica acumulada "menor a" catalizador Amberlite IR-120	92
Figura 4-4: Espectro NIR de las muestras de oleína de APAO epoxidado con diferentes valores de oxígeno oxirano y RMSEC	93
Figura 4-5: Espectro NIR de las muestras de oleína de APAO epoxidado con diferentes valores de índice de yodo y RMSEC	93
Figura 4-6: Diagramas de paridad de índice de oxirano (g-O/10 g-aceite, $RO2 = 0.97$) e índice de yodo (g-I ₂ /100 g-aceite, $RIV2 = 0.98$).....	95
Figura 4-7: Efecto de la velocidad de agitación sobre la conversión de insaturaciones durante la epoxidación de APAO usando Amberlite IR-120 Comercial como catalizador	96
Figura 4-8: Efecto del tamaño del catalizador sobre el contenido de oxígeno oxirano durante la epoxidación de APAO usando Amberlite IR-120 Comercial como catalizador	97
Figura 4-9: Perfil de temperatura durante ensayos de epoxidación realizados para estudiar la eficiencia del control manual.	100
Figura 4-10: Efecto de la temperatura sobre la epoxidación de APAO. Relación molar AA:H ₂ O ₂ :C=C, 0.3:1.5:1; carga de Amberlite IR-120 10 %.	105
Figura 4-11: Efecto de la carga de catalizador sobre la epoxidación de APAO. Relación molar AA:H ₂ O ₂ :C=C, 0.5:1.5:1; y 70 °C	107
Figura 4-12: Efecto de la relación molar de ácido acético a dobles enlaces del APAO. Relación molar ratio H ₂ O ₂ :C=C, 1.5:1; carga de Amberlite IR-120 10%, 70 °C.....	108
Figura 4-13: Efecto de la relación molar de peróxido de hidrógeno a dobles enlaces en el APAO. Relación molar AA:C=C, 0.3:1; carga de Amberlite IR-120 10%, 70 °C.....	111
Figura 4-14: Diagrama de paridad de índice de oxirano (g-O/10 g-aceite) e índice de yodo (g-I₂/100 g-aceite) experimentales y calculado para todos los ensayos cinéticos realizados. (□) 60 °C (○) 70 °C (Δ) 80 °C.....	115
Figura 4-15: Perfiles cinéticos para las condiciones óptimas.....	118
Figura 4-16: Resultados de ensayos de reuso del catalizador Amberlite IR-120 comercial en múltiples ciclos de reacción de epoxidación de oleína de APAO. ~70 g, relación molar ácido acético: peróxido de hidrógeno: insaturación, 0.24:1.7:1; carga de Amberlite IR-120 (9.55 %) 7 g y una temperatura, 65 °C	119
Figura 4-17: Diagrama de operaciones de proceso epoxidación de APAO. A	124
Figura 4-18: Diagrama de operaciones de proceso epoxidación de APAO. B	125
Figura 4-19: Distribución de los costos CAPEX de los equipos.....	130
Figura 4-20: Distribución de costos operativos OPEX	133
Figura 4-21: Flujo de caja en valor presente neto (VPN), para la construcción y puesta en marcha de una planta de epóxido de APAO.....	134

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1: Ácidos grasos más comunes en los triglicéridos. Adaptado de (Wolf Hamm et al., 2013).....	7
Tabla 1-2: Características de los aceites crudos del sector palmero colombiano.	19
Tabla 1-3: Zonas de producción de aceite de palma en Colombia. Datos tomados de (Fedepalma, 2025).....	22
Tabla 2-1: Especificaciones comerciales de los aceites epoxidados según la norma NTC 2366 (ICONTEC, 2000).....	30
Tabla 2-2: Índice de yodo promedio y máximo contenido teórico de oxígeno oxirano para diferentes aceites vegetales. Adoptado de (Aguilera et al., 2018; Wolf Hamm et al., 2013)	31
Tabla 2-3: Epoxidación <i>in situ</i> de algunos aceites vegetales en presencia de ácidos minerales como catalizador.....	40
Tabla 2-4: Resinas de intercambio iónico usadas en epoxidación de aceites vegetales.	45
Tabla 2-5: Condiciones de operación epoxidación de aceites vegetales utilizando Amberlite IR-120 como catalizador	46
Tabla 2-6: Mejores condiciones de operación en la epoxidación de aceites vegetales utilizando Amberlite IR-120 como catalizador	46
Tabla 2-7: Estudios cinéticos de epoxidación de aceites vegetales y derivados mediante la reacción de Prilezhaev.	50
Tabla 3-1: Lista de reactivos usados durante la fase experimental.....	60
Tabla 3-2: Condiciones diseño experimental Box-Behnken.....	69
Tabla 3-3: Variables involucradas en las velocidades de reacción propuestas para la epoxidación de oleína híbrida usando Amberlite IR-120	74
Tabla 4-1: Resultados caracterización de la materia prima.....	90
Tabla 4-2: Matriz de tamizado del catalizador Amberlite IR-120	91
Tabla 4-3: Resultados diseño experimental y condiciones de operación A	103
Tabla 4-4: Resultados diseño experimental y condiciones de operación B.....	104
Tabla 4-5: Errores obtenidos durante el ajuste de diferentes modelos cinéticos en la epoxidación de APAO usando Amberlite IR-120 como catalizador	112
Tabla 4-6: Parámetros cinéticos regresados - Modelo 2.....	115
Tabla 4-7: Rango de variables para la optimización del proceso	117
Tabla 4-8: Variables de operación en las condiciones óptimas de reacción	117
Tabla 4-9: Balance de masa general corrientes principales.....	126

Tabla 4-10: Dimensionamiento básico equipos de almacenamiento	127
Tabla 4-11: Distribución inversión inicial del capital neto – Planta de producción de epóxidos de APAO 15000 t/año	130
Tabla 4-12: Costos unitarios de materias primas y compuestos empleados en el proceso	131
Tabla 4-13: Costos unitarios de servicios para el cálculo de costos operativos.....	131
Tabla 4-14: Costos de operación OPEx y costo del producto - Producción de 15.000 t/año de epóxido de APAO	132

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
n	Número de grupos saponificables	NA	Ecuación 1-1
M_w	masa molar media de la molécula de triglicérido	g/mol	Ecuación 1-1
Ha	Hectáreas	m^2	Área
IO_{max}	Índice de oxirano teórico	%	Ecuación 2-1
M_{I_2}	Masa molar yodo II	g/mol	Ecuación 2-1
M_O	Masa molar oxígeno	g/mol	Ecuación 2-1
pK_a	Constante de disociación ácida	NA	NA
r	Velocidad de reacción	$g/mol.L$	Ecuación 2-2
C_{AA}	Concentración de ácido de acético (AA)	$\frac{mol}{L}$	Ecuación 3-8
C_{APE}	Concentración de ácido peracético (APE)	$\frac{mol}{L}$	Ecuación 3-8
$C_{H_2O_2}$	Concentración de peróxido de hidrógeno (H_2O_2)	$\frac{mol}{L}$	Ecuación 3-8
C_{H_2O}	Concentración de agua (H_2O)	$\frac{mol}{L}$	Ecuación 3-8
$C_{C=C}$	Concentración de dobles enlaces	$\frac{mol}{L}$	Ecuación 3-12
C_O	Concentración de oxígeno oxirano	$\frac{mol}{L}$	Ecuación 3-8
C_D	Concentración de productos de degradación	$\frac{mol}{L}$	Ecuación 3-13
C_t	Capacidad de intercambio	$\frac{mol}{g - resina\ seca}$	Ecuación 3-8
W_{cat}	Masa de catalizador	$g - resina\ seca$	Ecuación 3-8
k_1	Constante cinética de la reacción directa	$\frac{L * 100\ g\ aceite}{min. mol^2}$	Ecuación 3-8
K_E	Constante de equilibrio de la reacción	-	Ecuación 3-8
k_{sr2}	Constante cinética de la reacción superficial	$\frac{100\ g\ aceite}{min. mol}$	Ecuación 3-9

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
k_{sr4}	Constante cinética de la reacción superficial	$\frac{L * 100 \text{ g aceite}}{\text{min. mol}^2}$	Ecuación 3-11
K_{AA}	Constante de equilibrio de adsorción para el ácido acético (AA)	$\frac{L}{\text{mol}}$	Ecuación 3-10
K_{APE}	Constante de equilibrio de adsorción para el ácido peracético (APE)	$\frac{L}{\text{mol}}$	Ecuación 3-10
$K_{H_2O_2}$	Constante de equilibrio de adsorción para el peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	$\frac{L}{\text{mol}}$	Ecuación 3-10
K_{H_2O}	Constante de equilibrio de adsorción para el agua (H ₂ O)	$\frac{L}{\text{mol}}$	Ecuación 3-10
$k_{AA,1}$	Constante cinética de adsorción para el ácido acético (AA)	$\frac{\text{g aceite}}{\text{mol. min}}$	Ecuación 3-10
$(-r_{H_2O_2})_1$	Modelo cinético descomposición de peróxido 1	$\frac{L. \text{min}}{\text{mol}}$	Ecuación 3-8
$(-r_{H_2O_2})_2$	Modelo cinético descomposición de peróxido 2	$\frac{L. \text{min}}{\text{mol}}$	Ecuación 3-9
$(-r_{H_2O_2})_3$	Modelo cinético descomposición de peróxido 3	$\frac{L. \text{min}}{\text{mol}}$	Ecuación 3-10
$(-r_{H_2O_2})_4$	Modelo cinético descomposición de peróxido 4	$\frac{L. \text{min}}{\text{mol}}$	Ecuación 3-11
T	Temperatura	°C	Ecuación 3-15
N_i	Moles de la especie i	mol	Ecuación 3-37

Abreviaturas

Abreviatura	Término
APAO	Aceite de palma alto oleico
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAGR	Crecimiento anual promedio
CPO	Aceite crudo de palma africana
DANE	Departamento Administrativo Nacional de Estadística
DVB	Divinilbenceno
EAM	Encuesta anual manufacturera
EVO's	Epóxidos de aceite vegetal
IV	Índice de yodo
II	Índice de yodo
IS	Índice de saponification
ISO	Organization for Satndarization
IEC	Capacidad de intercambio iónico
IO	Índice de oxirano
NTC	Norma Técnica Colombiana
PC	Pudrición del cogollo
PIB	Producto interno bruto
USD	Dolar americano
VOBP	Resinas con base en aceite vegetal

Abreviatura Término

VA Valor ácido

Introducción

Colombia es líder regional en la producción de aceite de palma. Desde el 2022, el país ha promediado una producción cercana a 1.7 Mt/año de aceite, el cual se usa en la industria de alimentos, concentrados para animales, en la producción de biodiesel y otras aplicaciones químicas (p. ej. jabones, productos cosméticos y algunas en especialidades químicas). En particular, en el mercado nacional el 50% de la producción se dedica a la industria de alimentos y el 50% restante a la producción de biodiesel (La República, 2022; OECD-FAO, 2022). Sin embargo, estos dos pilares de la industria del aceite de palma en Colombia no garantizan seguridad financiera de largo plazo, pues estos productos catalogados como *commodities*, son de bajo valor agregado y generan baja rentabilidad. Por esta razón, la industria química ha hecho esfuerzos para intentar aprovechar y transformar recursos oleaginosos en productos de mayor valor agregado de manera sostenible. En este contexto, los aceites vegetales se presentan como una materia prima biobasada prometedora para la fabricación de productos útiles en industria farmacéutica, alimenticia, química y de polímeros (Gaglieri et al., 2022; Orjuela et al., 2022). Lo anterior se debe a que sus propiedades, composición química, renovabilidad, bajos niveles de toxicidad, alta lubricidad, bajos puntos de ebullición y altos niveles de biodegradabilidad hacen que los aceites sean una alternativa atractiva para diferentes productos químicos funcionales (Fong & Salimon, 2011; Lligadas et al., 2013).

Químicamente, existen diversas rutas para la transformación y valorización de los aceites vegetales, incluyendo maleinización, epoxidación, acrilación, hidroxilación, carboxilación, halogenación, hidrogenación, etc. Entre estas, las dos primeras son ampliamente utilizadas industrialmente, pues dan lugar a resinas maleicas y epóxidos, los cuales se han consolidado en el sector de los recubrimientos y polímeros (Gaglieri et al., 2022). En particular, el aceite vegetal epoxidado se usa como co-plastificante y estabilizante de resinas de PVC, como aditivo en resinas y adhesivos, y como materia prima para otros derivados oleoquímicos (Wai et al., 2019). En esta última aplicación, los epóxidos vegetales son precursores clave en la manufactura de productos de mayor valor agregado

como polioles, glicoles, resinas epóxicas, alcanos aminas, poliésteres, poliuretanos y aditivos.

Durante el proceso de epoxidación se adiciona un átomo de oxígeno a los dobles enlaces presentes en las cadenas de ácidos grasos de los triglicéridos. Allí se forma un éter cíclico de tres átomos (C-O-C) que comúnmente se denomina grupo epoxi o grupo oxirano. Por lo anterior, el número de grupos oxirano en una molécula de triglicérido dependerá de la cantidad de insaturaciones presentes en las cadenas de ácidos grasos originales. Esto a su vez depende de la fuente de aceite vegetal, pues algunos presentan un alto contenido de insaturaciones. Por esta razón, los aceites epoxidados se producen principalmente a partir de aceites vegetales altamente insaturados, principalmente de soya, linaza, girasol y canola (Bohórquez et al., 2022). En consecuencia, los aceites epoxidados de alto contenido de oxígeno oxirano, bajo índice de yodo residual y bajos niveles de acidez se consideran materias primas de alta calidad (Suzuki et al., 2018). Sin embargo, además de la materia prima, la calidad depende en gran medida del proceso de producción (Derawi et al., 2014; Suzuki et al., 2018).

En la escala industrial, la epoxidación de aceites vegetales se realiza principalmente por el método de Prilezhaev usando H_2SO_4 como catalizador (Bohórquez et al., 2022; Cogliano et al., 2024). Este proceso involucra la reacción con peróxido de hidrógeno usando un ácido carboxílico como intermedio. En el proceso se forma un ácido percarboxílico que transporta el oxígeno activo desde la fase acuosa a la oleosa. En esta última se da lugar a la formación del grupo oxirano y a la liberación del ácido carboxílico que se transporta a la fase acuosa para iniciar un nuevo ciclo de reacción. No obstante, este proceso presenta baja selectividad y productividad hacia el epóxido de interés, y hay problemas de corrosión en los equipos debido a la presencia del catalizador mineral. Además, para remover el catalizador es necesario la neutralización, con la consecuente generación de residuos en el lavado del producto. Por lo tanto, sería preferible utilizar catalizadores más selectivos, menos problemáticos y que permitan un proceso más sostenible. En la literatura se ha reportado el uso de diversos catalizadores que permiten superar las dificultades del H_2SO_4 , y entre ellos se destacan las resinas de intercambio iónico, las cuales parecen ser las más prometedoras para su implementación a gran escala. Sin embargo, para dicha implementación se requiere estudiar la reacción y su cinética, los cuales son específicos del aceite vegetal a procesar y el tipo de catalizador.

Como se indicó anteriormente, los aceites epoxidados se producen a partir de materias primas altamente insaturadas, pero el costo de estas es más elevado en comparación con los aceites más saturados, por ejemplo, el de palma africana. Como un indicador de idoneidad de la materia prima para la epoxidación se destaca el índice de yodo. Este es una medida del número de insaturaciones en el aceite, y los más utilizados en la epoxidación cuentan con índices de yodo por encima de 100 g-I₂/100 g-aceite. Estos dan lugar a epóxidos con un contenido de oxígeno oxirano por encima del 6%p. Por su parte, el aceite de palma rara vez se usa en epoxidación industrial porque su índice de yodo típico es alrededor de 55 g-I₂/100 g-aceite, y solo permite alcanzar un índice de oxirano máximo de 3-3.5 g-O/100 g-aceite (Bohórquez et al., 2022). Sin embargo, con el objetivo de mejorar la resistencia de las plantaciones a enfermedades, en Colombia recientemente se han desarrollado híbridos de las especies *Elaeis Guineensis* y *Elaeis Oleífera*. Los frutos de estos híbridos de palma generan un aceite con un mayor contenido de cadenas insaturadas de ácido oleico y linoleico. Por esta razón, el aceite de esta especie híbrida se denomina comercialmente como aceite de palma alto oleico (APAO) y se caracteriza por presentar índices de yodo de hasta 75 g-I₂/100 g-aceite. Esto abre la posibilidad de su uso en la producción de derivados oleoquímicos, en particular epóxidos, plastificantes y polioles de uso industrial.

Actualmente la producción de APAO está en crecimiento, pues está siendo reconocido por sus efectos positivos sobre la salud humana y su alto valor nutricional, y ha mejorado la percepción de los productos del aceite de palma en el mercado (Bohórquez et al., 2022). Por esta razón las palmas híbridas generadoras de APAO se han extendido ampliamente en algunas regiones del país. En particular, debido a la enfermedad de pudrición del cogollo, en el departamento de Nariño se hizo un recambio masivo de plantaciones de palma en la última década. Como resultado, más del 90% del aceite de palma producido actualmente en el departamento corresponde a APAO. Sin embargo, el APAO se dirige al mismo mercado del aceite de palma tradicional, lo que no permite obtener una mayor rentabilidad. Si bien el uso en oleoquímica podría abrir nuevos mercados, estas rutas de aprovechamiento han sido poco exploradas (Sánchez Cuéllar, 2016). En este sentido, es importante que los productores colombianos se orienten hacia la transformación sostenible del APAO en productos de mayor valor agregado. Es especial, se espera que la producción

de epóxidos de APAO pueda dar lugar a un amplio portafolio de derivados de origen natural para la industria.

En este contexto, este trabajo tiene como propósito estudiar el proceso de epoxidación de APAO. Para la reacción se explora el uso de catalizadores heterogéneos y se desarrollaron modelos cinéticos que serán útiles en la evaluación de factibilidad técnica y económica y en el escalado industrial. La epoxidación se llevó a cabo empleando la reacción Prilezhaev y la resina de intercambio iónico Amberlite IR-120 como catalizador heterogéneo. Para la determinación del modelo cinético, se contempló el análisis de expresiones asociadas a diferentes mecanismos de reacción propuestos en la literatura. El estudio incluyó la evaluación de potenciales restricciones de transferencia de calor y masa, y el efecto de las reacciones colaterales. Los diferentes modelos se obtuvieron a partir de regresión de parámetros respecto de los datos experimentales, permitiendo seleccionar la expresión más adecuada para describir el sistema heterogéneo de reacción. Además de la evaluación experimental del proceso y la modelación cinética, el trabajo propone un diseño preliminar del proceso de epoxidación del APAO y su evaluación económica. Con esto se espera contribuir a los estudios prospectivos orientados hacia la futura valorización del APAO, en especial en regiones de alta producción, como el departamento de Nariño.

1. Contextualización

En este capítulo se presentan un panorama y contexto sobre la producción y transformación de productos oleoquímicos, con énfasis en la epoxidación. Inicialmente se presentan las generalidades de los aceites de origen vegetal, así como los aspectos de mercado global, nacional y su importancia como materias primas en diferentes sectores productivos. Posteriormente se analiza y presenta el aceite de palma como materia prima oleoquímica, indicando características fisicoquímicas, propiedades y las particularidades del aceite de palma alto oleico. Finalmente se discute la importancia económica, social e industrial del sector palmicultor a nivel nacional, destacando las perspectivas de aprovechamiento del aceite de palma alto oleico y sus derivados en la generación de productos oleoquímicos de mayor valor agregado.

1.1 Aceites de origen vegetal

Los aceites de origen vegetal son mezclas de compuestos orgánicos o lipídicos generados en el metabolismo de las plantas. Estas los usan para almacenar energía a utilizar en diversas funciones vitales y se encuentran principalmente en las semillas y los frutos. Estos son compuestos insolubles en agua y solubles en solventes orgánicos; y se componen principalmente de triglicéridos o triacilgliceroles que corresponden a ésteres de glicerol (glicéridos) con diferentes ácidos grasos (T. W. Graham Solomons, 1999, pp. 1245-1247; Wolf Hamm et al., 2013). La **Figura 1-1** muestra el mecanismo de reacción de producción de los triglicéridos a partir de esterificación de glicerol con ácidos grasos. Dicha esterificación puede dar lugar inicialmente a la formación de α o β monoglicéridos. Posteriormente procede la formación de diglicéridos α,α o α,β , y finalmente la adición de otro ácido graso en el último grupo hidroxilo libre de la molécula de glicerol para formar el triglicérido. No obstante, dado que los aceites son ésteres, estos son susceptibles de hidrólisis en entornos ácidos o básicos y en presencia de humedad. Este proceso se utiliza

industrialmente para la producción de ácidos grasos libres o sus sales, con la correspondiente generación de glicerol (Jašek & Figalla, 2025).

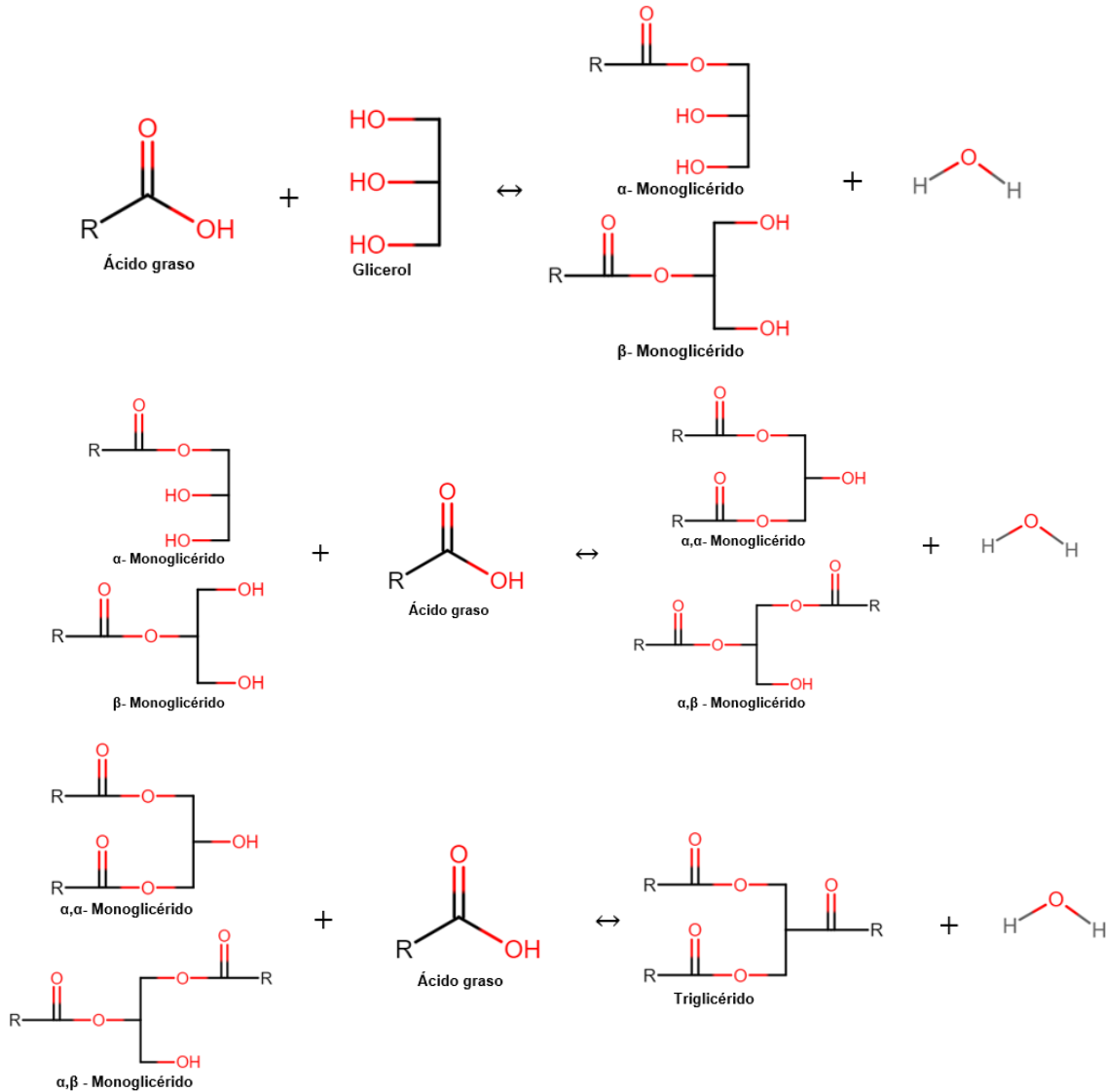


Figura 1-1: Esquema de reacción de esterificación de un ácido graso glicerol.

El contenido de triglicéridos en los aceites vegetales crudos asciende a 95%, y después del proceso de refinación estos pueden alcanzar entre 97-99% en masa. Adicionalmente, los aceites pueden contener pequeñas cantidades de diglicéridos, monoglicéridos, ácidos grasos libres y otros componentes insolubles en soluciones acuosas básicas, comúnmente denominados como material insaponificable (Wolf Hamm et al., 2013).

1.1.1 Generalidades y conceptos básicos

Entre los ácidos grasos que hacen parte de los triglicéridos de origen vegetal se han identificado más de 1.000 estructuras diferentes con diferente contenido de carbono, hidrógeno y oxígeno. Estas varían en la longitud de cadena, grado de insaturación (p.ej. número de dobles enlaces, que normalmente varían en el rango de 0-6 centros olefínicos *cis* por ácido graso) y la presencia o ausencia de otros grupos funcionales como hidroxilo, epoxi y halógenos. Sin embargo, en los aceites de origen vegetal, la mayor parte de los ácidos grasos corresponden a cadenas mayoritariamente lineales entre 10 y 22 átomos de carbono (Avato & Tava, 2022; Wolf Hamm et al., 2013). En la **Tabla 1-1** se presentan los ácidos grasos más comunes que se encuentran en los aceites vegetales. En general, los aceites se pueden clasificar de acuerdo con su grado de insaturación, lo cual condiciona su aplicación industrial y depende principalmente del origen, método de extracción, clima y edad de la planta de origen (Gaglieri et al., 2022). A la vez, el número y posición de dobles enlaces gobiernan la reactividad química y estabilidad del aceite, y determinan sus propiedades fisicoquímicas. según el grado de insaturación, estos se clasifican en aceites monoinsaturados y poliinsaturados. Los monoinsaturados son aceites en los cuales predomina el ácido oleico (p.ej. aceite de palma, canola, palmiste, coco etc.), mientras que en los poliinsaturados prevalece el contenido del ácido linoleico y linolénico (p.e aceite de soya y linaza) (Gunstone et al., 2007, pp. 37-67; Shahidi & Zhong, 2010). Para el caso de las grasas, estas se componen principalmente de triglicéridos saturados, principalmente de ácido mirístico, palmítico y esteárico.

Tabla 1-1: Ácidos grasos más comunes en los triglicéridos. Adaptado de (Wolf Hamm et al., 2013)

Nombre común	Abreviatura	Nombre común	Abreviatura
Saturados		Monoinsaturados	
Láurico	12:0	Palmitoleico	16:1
Mirístico	14:0	Oleico	18:1
Palmítico	16:0	Gadoléico	20:1
Margárico	17:0	Erúcico	22:1
Esteárico	18:0	Polinsaturados	
Araquídico	20:0	Linoleico	18:2
Behénico	22:0	Linolénico	18:3
		Araquidónico	20:4
		Eicosapentaenoico (EPA)	20:5

Nota. En la abreviatura XX:Y el valor XX hace referencia al número de átomos de carbono del ácido graso. Y corresponde al número de insaturaciones en la cadena.

El índice de yodo (*II* o *IV*) es el parámetro más comúnmente utilizado para cuantificar el grado de insaturación del aceite y se expresa en $\text{g-I}_2/100\text{-g}$. Cada molécula de I_2 reacciona con un doble enlace en la estructura molecular de los componentes del aceite. Debido a la organización a nivel molecular, el *IV* da una idea de la fase predominante en el aceite, ya sea sólido o líquido. Un valor bajo de *IV*, que particularmente es propio de las grasas, otorga un arreglo compacto de las cadenas de los ácidos grasos saturados tal que su punto de fusión se eleva y su apariencia mayoritariamente es sólida. Por otro lado, valores de *IV* elevados, propio de los aceites, le confiere al aceite un estado líquido debido a la rigidez de los dobles enlaces presentes en los ácidos grasos del triglicérido, tal que no se permite su compactación (Gaglieri et al., 2022; Teresa Ramírez Nieves, 2018). Además del grado de insaturación, existen otras propiedades fisicoquímicas fundamentales que dependen de la naturaleza intrínseca de los ácidos grasos presentes y sus características. Entre estas se encuentran el índice de saponificación (*IS*) y el índice de acidez o valor ácido (*VA*), los cuales son parámetros que permiten caracterizar y evaluar la calidad de los aceites y grasas vegetales o animales (Correa et al., 2024).

La caracterización fisicoquímica de los aceites se realiza mediante diferentes métodos que han sido estandarizados de la American Oil Chemists' Society (AOCS). Sin embargo, existen otros procedimientos internacionales aceptados, tales como los desarrollados por la International Organization for Standardization (ISO), la American Society for Testing and Materials (ASTM) y las normas técnicas nacionales como la Norma Técnica Colombiana (NTC) (Islam et al., 2024). En general, la mayoría coinciden en las metodologías de caracterización, y debido a que en el texto se hace mención reiterada de estos, a continuación, se presenta una breve descripción de estos.

Índice de acidez: Por definición es la cantidad en miligramos (mg) de hidróxido de potasio (KOH) requerido para neutralizar los ácidos grasos libres de 1 gramo de aceite (Teresa Ramírez Nieves, 2018). Este parámetro es importante para la evaluación del estado de hidrólisis de los aceites y grasas y es indispensable para evaluar la aptitud del aceite en otros procesos. Para aceites crudos provenientes de semillas, el valor del índice de acidez es del orden de 4 mg-KOH/g, mientras que, para algunos aceites, como, por ejemplo, el aceite de palma crudo, el valor se ubica en el orden de 10 mg-KOH/g. Para aceites

refinados, este valor debe ser preferiblemente inferior a 0.6 mg KOH/g (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1999; Teresa Ramírez Nieves, 2018).

Índice de saponificación (IS): Este se define como la cantidad en miligramos (mg) de KOH requerido para saponificar 1 gramo de muestra (expresado en mg-KOH/g). La mayoría de los aceites poseen un valor promedio de 190 mg-KOH/g. Entre mayor sea este número mayor es la cantidad de glicéridos en el aceite y, por tanto, de mayor calidad es el aceite. En otros casos, este puede indicar la presencia de ésteres de ácidos grasos de alto peso molecular, que normalmente se denominan ceras (Correa et al., 2024). El *IS* permite estimar la masa molar promedio de las moléculas en el aceite por medio de la siguiente relación:

$$IS = \frac{n * 56100}{\overline{M}_w} \quad \text{Ecuación 1-1}$$

Aquí, n es el número de grupos saponificables (3, para triglicéridos), y \overline{M}_w es la masa molar media de la molécula de triglicérido representativa en el aceite. El valor de 56100 es la masa molecular del hidróxido de potasio (56100 mg/mol). Adicionalmente, el número de insaturaciones presentes en la molécula del triglicérido (b), se puede ser calcular por medio del índice de yodo y el peso molecular promedio usando la siguiente expresión

$$IV = \frac{256.8(b)}{\overline{M}_w} \quad \text{Ecuación 1-2}$$

1.1.2 Panorama del mercado de aceites vegetales

El mercado del sector productivo y del procesamiento de oleaginosas para la obtención de aceites vegetales es uno de los más dinámicos y esencial para la economía mundial (Bolsa mercantil de Colombia, 2024). El tamaño mundial del mercado de aceites vegetales se valorizó en 418 billones de dólares en 2025, con una proyección de crecimiento anual promedio (CAGR) entre el 4% y 7% en los próximos años (Grand View Research, 2024; Mordor Intelligence, 2025). Para el 2024, esto estuvo sustentado sobre una producción neta de 260 millones de toneladas de oleaginosas. El crecimiento del mercado se debe a que los aceites son insumos estratégicos en diferentes sectores productivos, y su funcionalidad los constituyen como una alternativa versátil y sostenible en aplicaciones

alimentarias y no alimentarias. En la **Figura 1-2** se presenta la distribución del mercado de los aceites vegetales respecto a su uso final. Como se observa, el mercado global está enfocado principalmente a la industria de alimentos humano y animal (58%), debido a que los aceites aportan nutrientes esenciales y ácidos grasos necesarios en una dieta equilibrada. Este sector representa un valor de más de ~240 billones de dólares anuales. Por otra parte, en los sectores de cosméticos (18%) y farmacéuticos (12%) los aceites encuentran usos principalmente como vehículos y solventes de los productos químicos activos.

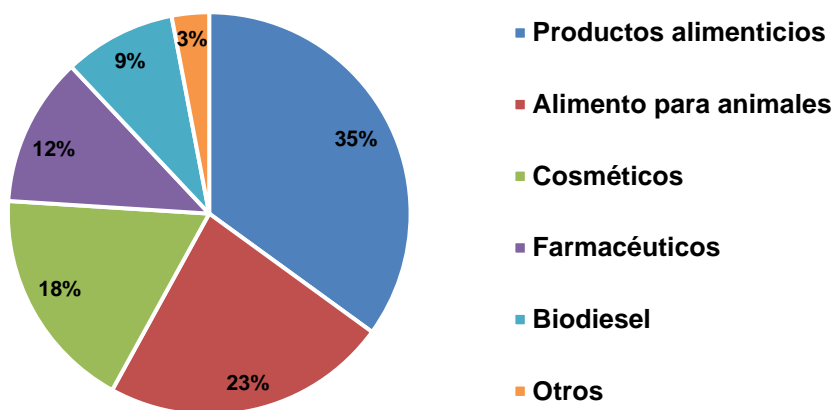


Figura 1-2: Distribución del mercado de aceites de origen vegetal. Adaptado de (Custom Market Insights, 2023).

Las Naciones Unidas ha estimado un crecimiento de la población mundial de cerca de 1.200 millones de personas en los próximos 20 años (Meninno, 2023). Tal aumento ha tenido como consecuencia un incremento en la industrialización y la urbanización en países altamente poblados (p. ej. China, India, EE.UU., Indonesia, etc.). Debido a que el mayor uso de los aceites es justamente en el sector de alimentos, esto explica el crecimiento en la producción y la demanda de aceites vegetales. Entre los países de mayor consumo se destacan China y EE. UU con un consumo neto de 42 y 30 millones de toneladas métricas por año respectivamente, lo que representa más del 25% del total de aceites producidos. La **Figura 1-3** presenta la segmentación del mercado de aceites vegetales por tipo. Entre los aceites más ampliamente utilizados se destacan el de palma, soja, canola/colza, girasol, palmiste, maní, maíz, algodón, coco y oliva. Sin embargo, a

nivel mundial el mercado de aplicaciones industriales está dominado por los aceites de palma y soja con un ~ 65 % del total.

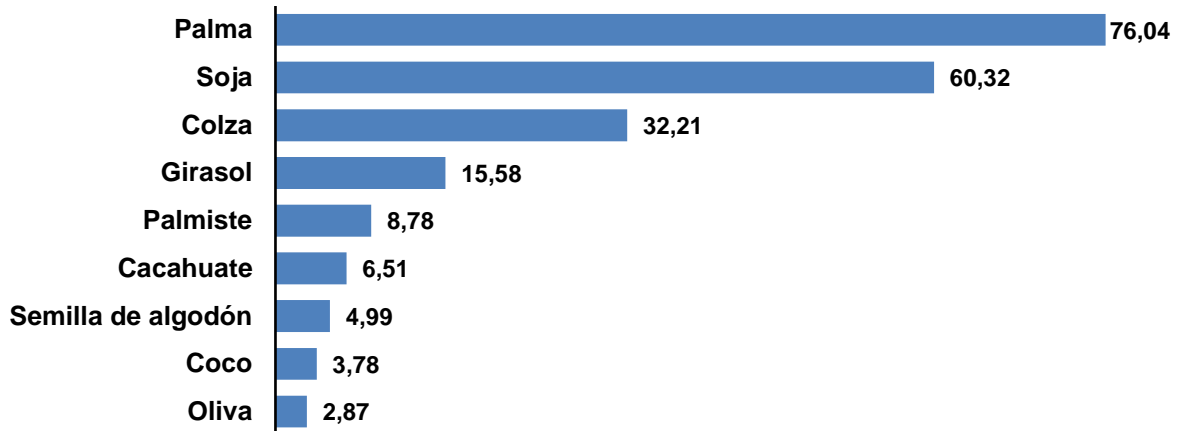


Figura 1-3: Producción mundial de aceites vegetales para el año 2023/2024. Cifras en millones de toneladas métricas. Adaptado de (SoyStats, 2024)

Cómo se observa, actualmente el aceite de palma representa cerca de un tercio del mercado mundial de aceites y se espera que se mantenga en un comportamiento similar para la siguiente década (MMR, 2022). La demanda de este aceite está impulsada por varios factores, entre los que se destaca primordialmente su rentabilidad, pues la producción por hectárea es mucho mayor que con las demás oleaginosas. El rendimiento de aceite crudo de palma por hectárea cultivada oscila entre 3 y 4 t/año, mientras que para el resto de aceites se presentan valores menores a 1 tonelada al año (Our World in Data, 2022). Esto redundo en precios más atractivos para la producción de *commodities* derivados de la palma en los diferentes sectores industriales del mercado. Sumado a lo anterior, el aceite de palma cuenta con propiedades deseables como una textura suave y cremosa, ausencia de olor y un efecto conservante natural (asociado a bajas insaturaciones y un alto contenido de antioxidantes naturales) que extiende la vida útil de los productos alimenticios (Ramírez Jiménez, 2020).

En el ámbito nacional, el sector de oleaginosas, aceites y grasas en Colombia es un factor clave en el desarrollo de la agroindustria y economía rural del país. Según la encuesta anual manufacturera (EAM) del DANE (2023); en el país este mercado se desarrolla y concentra alrededor del aceite de palma, soja, girasol, y en menores proporciones el de

algodón y palmiste. Esto se verifica en la **Figura 1-4**, en la cual se presenta la producción y consumo de los principales aceites vegetales en Colombia para el año 2023.

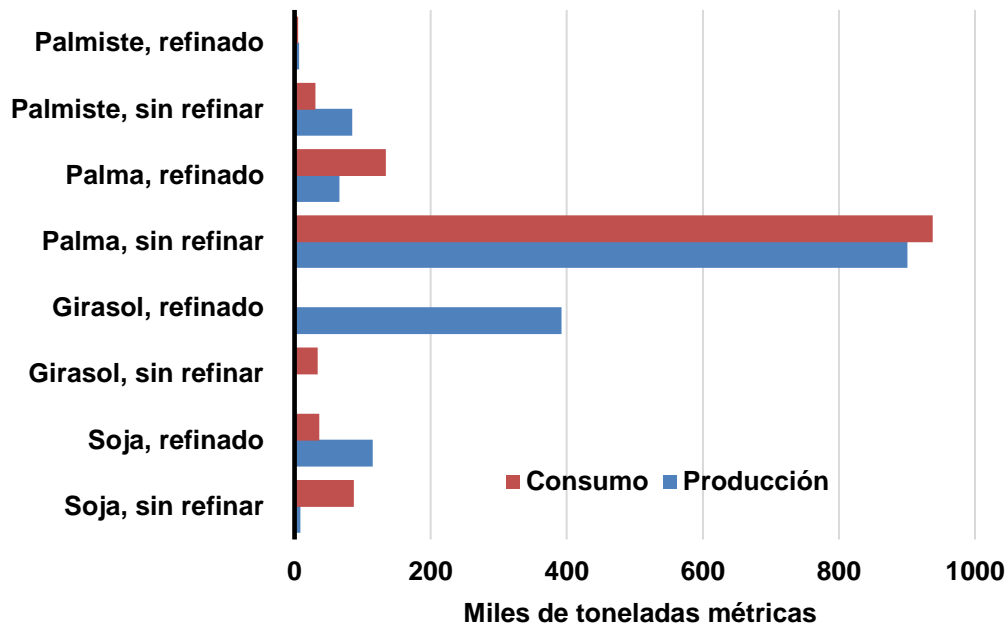


Figura 1-4: Panorama de los principales aceites vegetales en Colombia - 2023.
Adaptado de. (DANE, 2024)

En Colombia, la producción total de aceites y grasas está dominada por el aceite de palma, el cual representa más del 90% del mercado. Los demás aceites presentan una baja producción local, y los demás aceites refinados se producen principalmente a partir de materias primas importadas. Esto indica que el país es fuertemente dependiente de la importación de aceites para la industria de alimentos, como el de soja y girasol. En el caso del aceite de girasol, el consumo de aceite crudo es del orden de ~30.000 toneladas, y provino casi exclusivamente de las importaciones. Aquí es importante mencionar que los aceites importados corresponden principalmente a aquellos con un alto grado de insaturaciones, por lo que el APAO también podría encontrar un potencial de mercado como sustituto parcial de dichos aceites.

1.1.3 Aceites vegetales como materia prima en otros sectores productivos

Desde el siglo XVIII el mundo evidencia un incremento exponencial en la población (Foflonker, 2023), por lo que el consumo no solo de alimentos, sino también de combustibles, productos químicos y plásticos, presentaron un enorme crecimiento (Takahashi, 2000). Este a su vez se vio reflejado en el crecimiento e importancia de la industria petroquímica, dado que el petróleo ha sido principal materia prima para este tipo de derivados. Sin embargo, esta industria ha enfrentado una crisis estructural en este siglo debido a sus impactos ambientales y a la volatilidad de los precios. Esto último se atribuye a factores geopolíticos, económicos y a un consumo desmedido como fuente de energía, productos químicos y otros materiales esenciales (Kayani et al., 2023). Esta situación ha motivado a la industria química a encontrar materias primas alternativas y renovables capaces de reemplazar a las tradicionales de origen fósil. En este contexto, los aceites vegetales han emergido como una alternativa prometedora para diversos sectores de la industria, especialmente para la industria alimenticia, de biocombustibles, farmacéutica y de materiales poliméricos biobasados (Gaglieri et al., 2022; Orjuela et al., 2022). Dentro de los diferentes bioproductos químicos plataforma que pueden dar lugar a biorrefinerías similares a las del petróleo se destacan justamente los aceites vegetales. Estos cuenta con amplia disponibilidad global, diversidad estructural y potencial de transformación química, además de contar con procesos maduros de refinación y transformación (Meninno, 2023). Esto último se ha consolidado en la industria oleoquímica actual, la cual se espera que adquiera más relevancia en el futuro.

En general, la industria oleoquímica se ha enfocado en la producción y procesamiento de materias primas derivadas de aceites y grasas de origen vegetal y animal, con el objetivo de generar otros materiales finales e intermedios tales como ácidos grasos, alcoholes grasos, ésteres, polioles, epóxidos, tensioactivos y/o emulsificantes. Estos derivados pueden ser incorporados directamente en productos finales o pueden servir como bloques de construcción (*building blocks*) en múltiples cadenas de valor e importancia industrial (Cuellar Sánchez, 2000). La importancia de los aceites vegetales como materias primas radica en sus propiedades, composición química, renovabilidad, bajos niveles de toxicidad, alta lubricidad, estabilidad térmica y altos niveles de biodegradabilidad, lo cual representa una ventaja comparativa respecto de materias primas fósiles (Fong & Salimon, 2011;

Lligadas et al., 2013). En particular, los derivados oleoquímicos son de interés en la industria de polímeros, pues los productos de este sector son de mayor valor agregado en comparación con productos alimenticios y de biocombustibles (Miao et al., 2014).

En el caso particular de los polímeros, estos materiales han desempeñado un papel crucial en el desarrollo de la humanidad gracias a su resistencia mecánica, estabilidad térmica, compatibilidad química, versatilidad y precios asequibles (Chowdhury et al., 2021). No obstante, algunos polímeros convencionales presentan limitaciones asociadas a la gestión de sus residuos, dificultades técnicas y económicas para su reciclaje en determinadas aplicaciones, así como impactos ambientales derivados de su acumulación en ecosistemas (p. ej. plastificantes a base de ftalatos) (Losada, 2023), en los últimos años se ha promovido el desarrollo de monómeros y aditivos de origen biobasados, biodegradables y renovables. Por esta razón cada vez más las industrias del sector plantean el uso de los aceites vegetales y sus derivados como materias primas. Esto permitiría incorporar aditivos biobasados, biocompatibles, renovables, biodegradables y de alta disponibilidad en la cadena productiva (Orjuela et al., 2022; Skoczinski et al., 2020). La tendencia hacia la producción de biopolímeros se ha fortalecido hasta el punto de representar ingresos de ~18 M USD en el 2025, y se espera un crecimiento anual de 3.600 M USD en los próximos años (MarketsandMarkets, 2025)

Los polímeros de base biológica se producen mediante la polimerización o combinación de unidades más pequeñas llamadas monómeros. Los principales monómeros sobre los cuales se ha investigado la síntesis de polímeros biobasados son la colofonia (resina de pino), los terpenos y principalmente los aceites vegetales. Estos últimos han dado lugar a diversos polímeros y resinas con base en aceite vegetal (VOBP) (Miao et al., 2014; Xie et al., 2023). Estos aceites normalmente contienen cadenas insaturadas como grupos funcionales o sitios de anclaje para unirse a los polímeros. Sin embargo, aunque la polimerización directa es posible, las olefinas tienen baja reactividad. Esto implica que los aceites se deben modificar químicamente para alterar sus propiedades, su reactividad y, en consecuencia, sus aplicaciones. Esto se puede lograr por adición de grupos oxirano en las insaturaciones, de grupos hidroxilo primarios o de grupos carbonilo. Las moléculas resultantes se pueden incorporar como monómeros en termoplásticos y en la síntesis de resinas termoestables (MarketsandMarkets, 2025). Además, dichos compuestos también

se pueden usar como productos químicos funcionales, siendo útiles como aditivos en la manufactura de plásticos. Entre los usos como aditivos se destacan aplicaciones plastificantes y de estabilizantes térmicos. En miras al uso en la industria de polímeros, la **Figura 1-5** describe el grado de insaturación de diferentes aceites vegetales según su fuente. Aquí se destaca el de soja, linaza y girasol como los recursos más valiosos para la preparación de diversos biopolímeros (Miao et al., 2014), sin embargo el de palma es el más asequible.

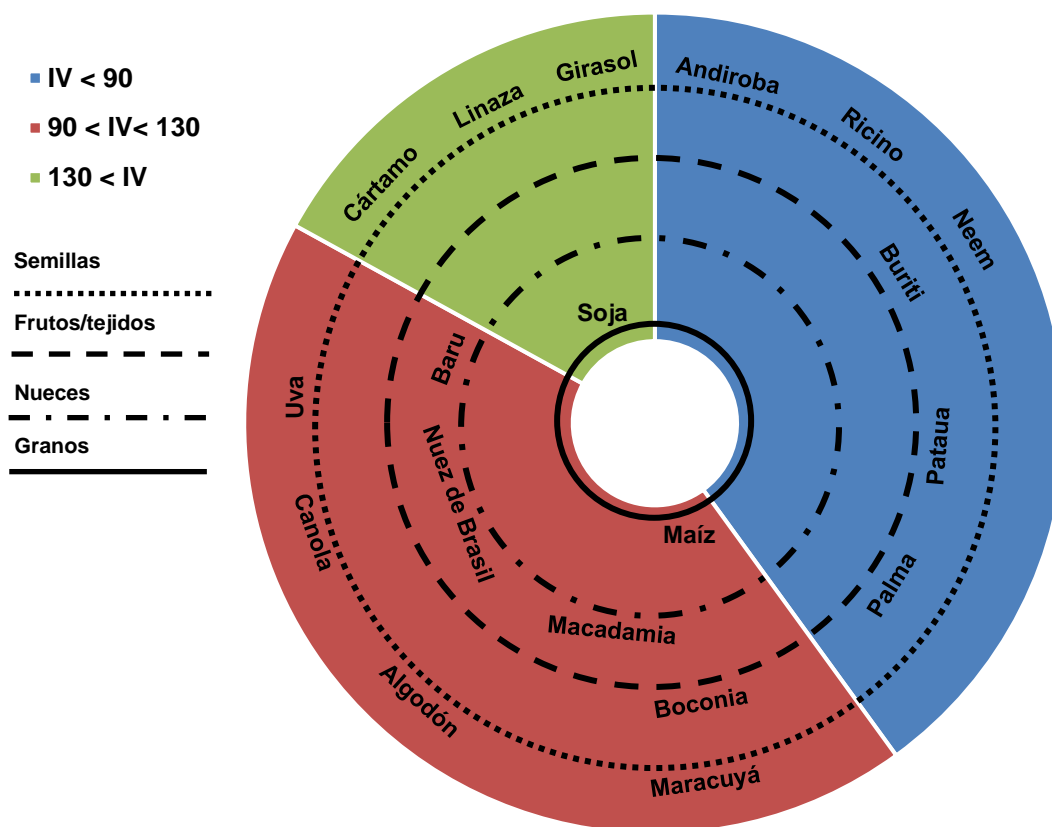


Figura 1-5: Tipos de aceites vegetales clasificados por grado de insaturación y fuente de obtención. Adaptado de (Gaglieri et al., 2022)

Existen diversas rutas químicas para modificar la funcionalidad y reactividad de un aceite vegetal. Entre estas se destacan maleinización, epoxidación, acrilación, hidroxilación, carboxilación, halogenación, hidrogenación, entre otras. De estas, las dos primeras tienen mayor interés industrial (Gaglieri, et al., 2022; Rodríguez Aguero et al., 2022), especialmente la epoxidación, debido a la alta reactividad del anillo oxirano resultante de

este proceso. Esto facilita el uso del aceite epoxidado como materia prima para diversas reacciones importantes en la industria (Wai et al., 2019). La alta reactividad de los grupos oxirano convierte a los epóxidos vegetales en un producto intermedio clave para la fabricación de diversos derivados incluyendo alcoholes pesados, polioles, resinas epóxicas, alcanos aminas, poliéteres, poliésteres, poliamidas, y poliuretanos, entre otros. Entre estas aplicaciones, el uso en la fabricación de resinas epóxicas y poliuretanos es clave, pues representan un tercio del mercado mundial actual de los polímeros biobasados (Derawi et al., 2014; Skoczinski et al., 2020; Wai et al., 2019). Además, los aditivos como los plastificantes a base de epóxidos, dedicados casi por completo del mercado del PVC, también representan un tercio del mercado total de los plastificantes biobasados (MMR, 2022). Este último segmento seguirá en crecimiento debido a políticas públicas relacionadas con la disminución del uso de ftalatos en algunos polímeros. Todo lo anterior pone de manifiesto la importancia de los aceites vegetales, y en particular de los epóxidos, como insumo clave y necesario en la industria de polímeros.

1.2 Aceite de palma

La palma de aceite es un cultivo de climas tropicales y perenne, pues es una planta cuya vida útil puede prolongarse hasta los cien años e incluso un poco más. En las plantaciones comerciales su vida productiva normalmente se limita a 25-30 años. Sin embargo, su edad se limita para evitar que la altura del tronco dificulte el corte de los racimos de fruto, es decir, la cosecha (Rincón Vargas, 2016). Las plantaciones son propias de climas cálidos en regiones con abundante brillo solar y humedad, y que se encuentran ubicadas por debajo de los 500 m.s.n.m. (Garcés Jiménez, 2020; Rincón Vargas, 2016). Este cultivo adquirió relevancia en las colonias portuguesa, ya que la palma de aceite se usaba como medio de alimentación para esclavos. Posteriormente, con su introducción en el continente americano durante el periodo colonial, una gran diversidad de comunidades nativas adoptó su cultivo. Esto permitió la integración en los sistemas agrícolas de la época, hasta constitución del sistema agroindustrial actual (Garcés Jiménez, 2020). Hoy en día, la cadena productiva del cultivo de palma aceitera es más diversa. Los racimos cosechados pasan a plantas extractoras donde se obtiene el aceite de palma crudo del fruto y la almendra. De esta última se obtiene el aceite de palmiste. Posteriormente, estos aceites crudos pasan por etapas de refinación y fraccionamiento para la obtención de oleínas y

estearinas. Estas últimas se emplean en la formulación de una gran variedad de productos alimenticios y otros derivados oleoquímicos de uso industrial. En la **Figura 1-6** se presenta un diagrama simplificado de las etapas de procesamiento, materias primas y productos obtenidos de la actual cadena productora de aceite de palma en Colombia.

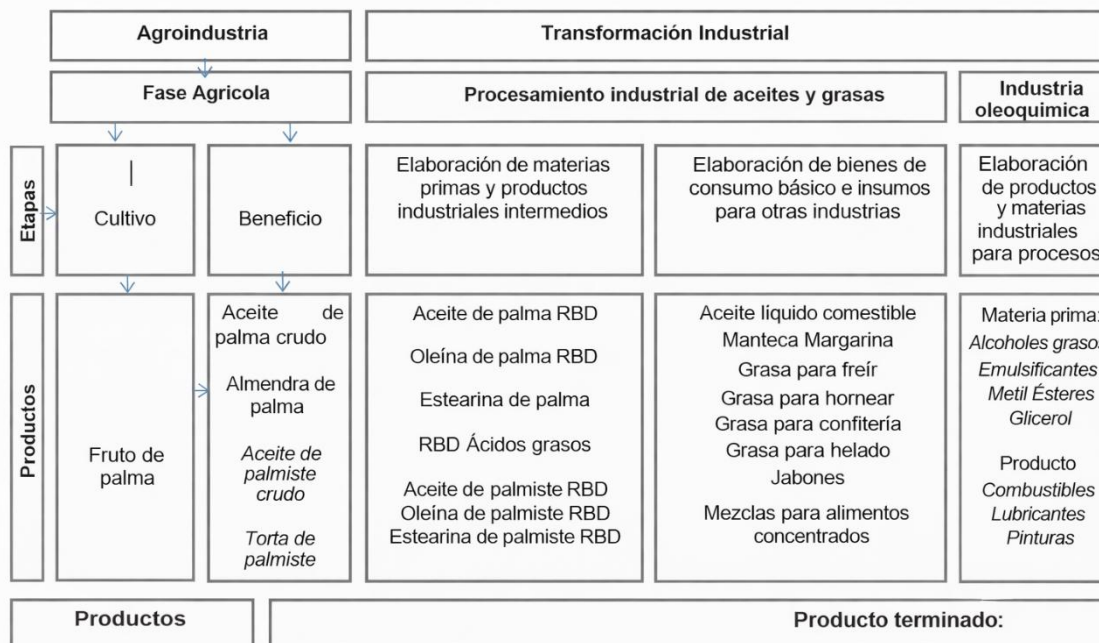


Figura 1-6: Etapas y productos de la cadena productiva de la palma de aceite. RBD: Refinado, blanqueado y desodorizado. Tomado de Fedepalma. *Anuario Estadístico del sector palmero 2025.*

1.2.1 Aspectos generales del aceite de palma

El aceite de palma (extraído de la pulpa) y el de palmiste (extraído de la nuez o almendra), son aceites vegetales que se obtienen del fruto de la palma africana (*Elaeis Guineensis*) o palma americana (*Elaeis Oleífera*). En particular, la especie *Elaeis Guineensis* se caracteriza por ser la más abundante en el mundo, pues presenta los mejores rendimientos de cultivo. Recientemente, con una producción total de ~80 Mt/año, el mercado mundial del aceite de palma se valorizó en ~75 billones de dólares en 2024, y se espera que alcance un valor del orden de ~115 billones de dólares en el 2030 (Grand View Research, 2025). La **Figura 1-7** muestra los principales países productores de aceite de palma. Como se evidencia, este mercado está ampliamente dominado por países del sureste asiático, pues cerca del ~87 % de la producción se concentra en Indonesia, Malasia y Tailandia. Colombia por su parte es el cuarto mayor productor global, representando cerca del 2 %

del total con una producción estimada de 1.7 Mt/año. Sin embargo, en el contexto continental, el país se ubica como primer productor.

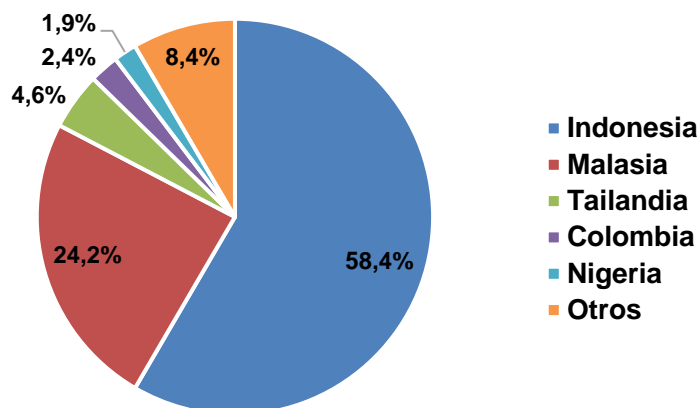


Figura 1-7: Principales productores de aceite de palma. Adaptado de (Index Mundi, 2024)

En Colombia, el aceite de palma proviene mayoritariamente del fruto de la palma africana. No obstante, desde el año 1964 cuando se registró por primera vez la enfermedad de la pudrición del cogollo (PC) originada por el microorganismo *Phytophthora Palmivora* (Martínez et al., 2008), se han realizado varios esfuerzos por encontrar una especie más resistente a esta enfermedad. En la actualidad la PC ha afectado diferentes regiones del país y ha erradicado miles de hectáreas del cultivo. Una solución parcial y prometedora al problema de la enfermedad PC fue el desarrollo de especies híbridas. El híbrido OxG proviene de la hibridación entre las dos especies de palma (*Elaeis Guineensis* y la *Elaeis Oleífera*), y se desarrolló buscando aprovechar las características genéticas favorables de ambas especies. La *Elaeis Oleífera* confiere un mayor grado de resistencia genética en los híbridos resultantes, mientras que la especie *Elaeis Guineensis* mantiene los altos rendimientos del cultivo (Mejía Gómez, 2021).

La enfermedad de PC no solo se ha presentado en Colombia, pues en Ecuador y Brasil la enfermedad se registró hacia los años 1974 y 1990 respectivamente. Aunque es difícil determinar el lugar y fecha exacta de la obtención del primer híbrido, hay varias variantes del híbrido OxG que se han desarrollado en diferentes regiones. Por ejemplo, una variante

conocida como OxG Amazon, tiene su origen genético en palmas madre de Manaus, Brasil (Scovino, 2016) y otra variante, el híbrido OxG Corpoica El Mira, fue desarrollada en Tumaco – Nariño (AGROSAVIA, 2021). A esta última variante se le atribuye como la primera especie híbrida desarrollada en Colombia.

1.2.2 Propiedades del aceite de palma

Aceite crudo de palma africana – *Elaeis Guineensis* (CPO)

El aceite crudo de palma (CPO) se obtiene del mesocarpio (pulpa) del fruto de la palma de aceite africana. Este es de color rojizo y de consistencia semisólida a temperatura ambiente, y algunas de sus especificaciones típicas se reportan en la **Tabla 1-2**.

Tabla 1-2: Características de los aceites crudos del sector palmero colombiano.

Propiedad	Aceite crudo de palma	Aceite crudo de palma alto oleico
Valor ácido - ácido palmítico (%)	4 max.	3.5 max.
Índice de Saponificación (mg KOH/g aceite)	195-205	189-199
Impurezas sólidas (%)	0.1 max.	1 max.
Humedad (%)	0.4 max.	1 max.
Índice de refracción	1.455-1.449	1.4558-1.4561
Densidad a 40 °C (g/mL)	0.8965	0.895
Índice de yodo (Wij's)	50-58	60-72
Punto de fusión (°C)	34-40	24-28
Láurico(C12:0)	<0.4	0.11-0.38
Mirístico(C14:0)	5-2	0.4-0.7
Palmítico(C16:0)	41-47	25-34
Palmitoleico(C16:1)	<0,6	0.75 max.
Esteárico (C18:0)	3.5-6	2-3.8
Oleico(C18:1)	36-44	48-58
Linoleico (C18:2)	6.15-12	10-14
Linolénico (C18:3)	NA	0.6 max.
Alquídico (C20:0)	NA	0.4 max.
Referencia	Biocosta green energy s.a.s	Salamanca Oleaginosas

Con respecto a otros aceites vegetales, el CPO tiene un valor de acidez alto, lo que indica que su contenido de ácidos grasos libres es mayor. Este posee una resistencia alta a la

oxidación y un alto contenido de vitamina A, vitamina E, antioxidantes y de grasas saturadas (Hui, 1996). El aceite crudo se considera de alto rendimiento, pues su contenido de glicéridos (fracción saponificable) es de aproximadamente el 97 % y esto permite una alta recuperación de aceite refinado en la producción de grasas hidrogenadas o aceites comestibles. En general, en el CPO el contenido de triglicéridos es de 92 %, el de diglicéridos de 5 % y el de monoglicéridos está en el nivel de trazas (ppm). Sin embargo, esto puede variar de acuerdo con la calidad de la cosecha y post cosecha. La longitud de las cadenas de los ácidos grasos del aceite está en un rango entre C12 - C20, el cual es un valor común para los aceites comestibles. No obstante, en los triglicéridos predomina el ácido palmítico (C16:0). El contenido de insaturaciones (i.e. ácidos grasos con dobles enlaces) es normalmente del 50 %, siendo el ácido oleico (C18:1) el más abundante (Gibon et al., 2007, pp. 315-335). Como resultado del perfil de ácidos grasos característicos, el aceite de palma africana posee valores de *IV* normalmente menores a 60 g-l₂/ 100-g.

Entre los compuestos minoritarios del aceite, que corresponden a ~3 %, se encuentran fosfátidos, carotenoides, esteroides, vitaminas, antioxidantes, pesticidas, proteínas, y otras biomoléculas e impurezas inorgánicas insolubles (p. ej. tierra, metales). Los carotenoides son pigmentos orgánicos y forman parte del grupo de compuestos nutricionales de la vitamina A. Estos se encuentran en el aceite en una concentración entre 500 y 700 ppm, le dan su intenso color rojo y su resistencia a la oxidación. Durante la refinación del aceite de palma es común retirar gran cantidad del pigmento con el fin de tener un aceite más suave. Sin embargo, esto afecta sus características nutricionales por lo que debe mantenerse un equilibrio (Hui, 1996). Por su parte, los tocoferoles y tocotrienoles están dentro del grupo de moléculas que hacen parte de la vitamina E. Estos tienen capacidad antioxidante y su contenido es alrededor de 600 y 1.000 ppm; de estos se conserva aproximadamente el 50 % en el aceite refinado (Gibon et al., 2007). Finalmente, las impurezas inorgánicas insolubles (p. ej. tierra, limadura de metales) que contaminan el aceite durante la postcosecha (etapas de molienda, extracción, etc.), tienen que ser retirados porque intensifican los procesos de enranciamiento del aceite. Estos contaminantes pueden actuar como catalizadores de las reacciones de oxidación sobre los ácidos grasos polinsaturados y de hidrólisis de los grupos éster. Junto con los fosfátidos (p. ej. gomas), estas impurezas disminuyen drásticamente la estabilidad del aceite y por ende deben ser removidos durante la refinación (Hui, 1996).

- **Aceite crudo de palma alto oleico (APAO)**

Como el nombre lo indica, el aceite de palma alto oleico es un aceite con mayor contenido del ácido graso ácido oleico en sus triglicéridos. Como se indicó anteriormente, este aceite se obtiene del híbrido intraespecífico OxG, y se produce en gran volumen en algunas regiones del país. Al comparar la composición del aceite de palma africana con la del aceite híbrido (ver **Tabla 1-2**), se observa que el aceite de palma OxG posee una proporción más alta de cadenas de ácidos grasos mono y poliinsaturados, y una menor concentración de ácido palmítico. Esto resulta en índices de yodo superiores a 60 g-I₂/100 g-aceite (Orjuela et al., 2022).

Debido a las características intrínsecas del aceite de alto oleico, este se ha consolidado en los últimos años como una alternativa más saludable respecto del aceite de palma tradicional. Esto se debe a su alto contenido de ácido oleico, el cual le confiere propiedades cardioprotectoras asociadas a su capacidad para reducir el colesterol baja densidad (LDL, conocido comúnmente como colesterol malo) y por aumentar el colesterol de alta densidad (HDL, conocido como el colesterol saludable) (Serna & Betancourt, 2015). Además de lo anterior, el aceite de híbrido de palma se caracteriza por sus efectos antioxidantes y antiinflamatorios. Debido a la presencia de compuestos antioxidantes, el aceite alto oleico se caracteriza por una alta resistencia a los procesos de enranciamiento, a pesar de su mayor contenido de insaturaciones. El aceite obtenido del híbrido de palma OxG se puede someter a procesos de pretratamiento y refinación idénticos a los procesos utilizados para el CPO. Sin embargo, típicamente las temperaturas de procesamiento son menores en comparación con las usadas en la refinación habitual para conservar la tonalidad rojiza, reducir la degradación de las insaturaciones y preservar la mayoría de nutrientes característicos (Oot et al., 1998). Adicionalmente a esto, el alto contenido de insaturaciones es atractivo no solo desde el punto de vista nutricional, sino que también abre la posibilidad de usarlo en la síntesis de una gran variedad de derivados oleoquímicos de mayor valor agregado, incluyendo epóxidos y polioles (Bohorquez Malaver, 2021).

1.3 Aceite de palma en Colombia

1.3.1 Producción

Según el anuario estadístico de Fedepalma (2025), el mercado del aceite de palma en Colombia registró para el 2024 una producción cercana de 1.7 millones de toneladas de aceite de palma crudo, con cultivos distribuidos en 69 municipios pertenecientes a 21 departamentos (Murcia, 2023). De estos, debido al recambio de cultivos de palma africana a través de los años, actualmente en Colombia se producen cerca de 345.000 t/año de aceite de palma alto oleico (~20% del total) y se espera que este valor siga en crecimiento (Federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite, 2023). Lo anterior se debe no solo a su mayor resistencia a la PC, sino a que el aceite presenta un alto valor nutricional, y ha permitido mejorar la percepción de los productos del aceite de palma convencional en el mercado internacional.

El sector palmicultor colombiano cuenta con casi 600.000 hectáreas distribuidas en 4 zonas geográficas. Este ha experimentado un crecimiento notorio a lo largo de la historia, pues mientras que en 1960 se contaba únicamente con 18.000 hectáreas disponibles, hoy en día se ha convertido en el primer productor de Latinoamérica (CropLife, 2017). Las zonas palmeras son: central, norte, oriental y suroccidental (Murcia, 2023). La **Tabla 1-3** resume los principales departamentos con áreas sembradas de palma aceitera y la distribución de área, y en la **Figura 1-8** se presenta el histórico de producción por zonas.

Tabla 1-3: Zonas de producción de aceite de palma en Colombia. Datos tomados de (Fedepalma, 2025)

Zona	Área sembrada (%)	Departamento
Zona Norte	33,9	Parte de Antioquia, Atlántico, Bolívar, Cesar, Choco, Córdoba, La Guajira, Magdalena, Sucre
Zona Oriental	44,9	Arauca, Casanare, Cundinamarca, Guaviare, Meta, Vichada
Zona Central	17,5	Parte de Antioquia, Bolivar, Cundinamarca, Cesar, Norte de Santander, Santander
Zona Suroccidental	3,7	Caquetá, Nariño

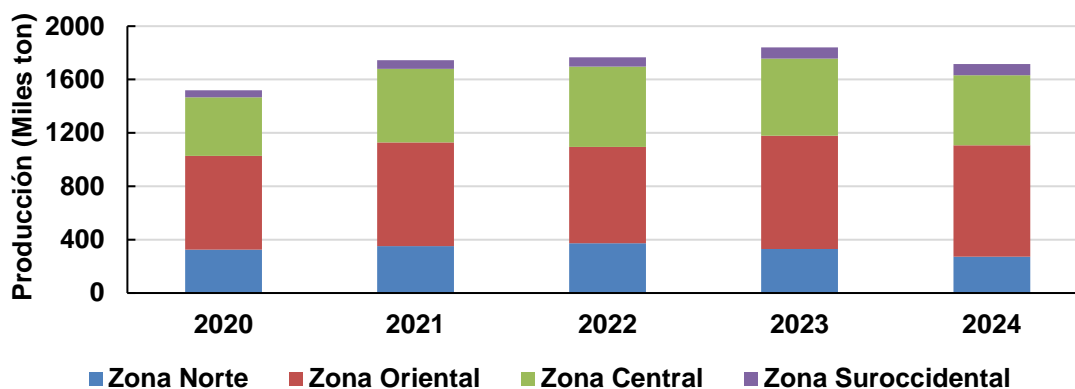


Figura 1-8: Producción de aceite de palma por zona. 2020-2024. Datos tomados de (Fedepalma, 2025)

Como se observa, la zona oriental es la de mayor siembra, seguida por la zona centro y norte, mientras la zona con menor participación es la suroccidental. Estas zonas no solo representan una delimitación departamental, sino que son regiones que obedecen factores climáticos, geográficos y socioeconómicos. Por esta razón, algunos departamentos pueden pertenecer a más de una zona productora. Dada la mayor siembra, las zonas central y oriental son las de mayor producción con una participación del ~80% de la producción total. Para el 2024 la zona norte ha presentado una caída de más del 15% con respecto a los años anteriores, pues desde el 2022 los cultivos del departamento del Cesar y Magdalena han sufrido una crisis debido al incremento de los casos reportados de cultivos con la presencia de la PC (ICA, 2022). Por su parte, la zona suroccidental ha presentado un aumento significativo de más del 50% en los últimos 5 años debido a la transición de cultivos de palma africana por cultivos híbridos (Fedepalma, 2025).

1.3.2 Importancia económica y social del aceite de palma

Cómo se ha mencionado previamente, el aceite de palma representa más del 30% de la producción mundial de aceites vegetales, y se espera que tenga un comportamiento similar para la siguiente década debido a sus ventajas sobre otras oleaginosas. Esto impacta positivamente a Colombia pues, como se indicó antes, el país se encuentra entre los 5 mayores productores de aceite de palma a nivel global. El alto nivel de producción hace que la agroindustria de la palma de aceite se destaque como una de las más importantes del país. El sector genera aproximadamente 233.000 puestos de trabajo, entre directos e indirectos, y contribuye con el 17 % al PIB agropecuario (Fedepalma, 2025; Federación

Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite, 2023; Murcia, 2023). Este aporte beneficia a las zonas donde prevalece la pobreza extrema, desigualdad, abandono estatal y la violencia del conflicto armado y narcotráfico, cómo, por ejemplo, en la zona suroccidental.

La zona suroccidental de producción de aceite de palma comprende actualmente los departamentos del Caquetá y Nariño. En particular el municipio de Tumaco, ubicado en el departamento de Nariño, es la zona que mayormente produce aceite de palma y abarca más del 90% de la capacidad neta anual de la zona productora. Sin embargo, a diferencia de las demás zonas productoras del país, en Tumaco la producción se da en minifundios y está encabezada por pequeños productores informales, por lo que el cultivo de palma aceitera ha sido un motor de desarrollo económico y tecnológico de la región. A Tumaco los cultivos de palma llegaron hacia los años setenta, y su potencial fue tan grande que para el 2005, la región contaba con ~35.000 Ha sembradas, aportando cerca del 15% de la producción nacional (Fedepalma, 2010). No obstante, debido a las condiciones adversas de humedad de la zona, en este mismo año los cultivos de material *Guineensis* se vieron afectados por la enfermedad de la PC, amenazando la permanencia del sector palmero en la región. En Tumaco se perdieron casi en su totalidad las hectáreas cultivadas, siendo el municipio más afectado de Colombia y generando la pérdida de más de 17.000 empleos directos e indirectos. Sin embargo, se logró sostener la producción a través de la renovación de los cultivos con el híbrido interespecífico proveniente del cruce de especies (*E. Oleífera* x *E. Guineensis*). (Quiñones Forero, 2018).

Como resultado de la transición de cultivos, hoy en día Tumaco cuenta cerca de 22.000 Ha sembradas de palma de aceite híbrida, de las cuales 19.000 Ha están en producción (Fedepalma, 2025), y representan más del 95% del área total sembrada. Estas cifras reflejan un grado significativo de recuperación de la palmicultura en la región. No obstante, factores socioeconómicos internos y externos continúan ejerciendo presión sobre los palmicultores de esta zona. Por un lado, la actividad agrícola relacionada con el cultivo de palma de aceite es de las pocas actividades formales y legales económicamente presentes en la zona, pero es fuertemente afectada por el conflicto armado y los cultivos ilícitos. Más del 50% de los habitantes viven en extrema pobreza, cerca del 60% de los mayores de 18 años no logran completar su ciclo escolar, y más del 95% de la población se dedica a actividades agrícolas. El municipio posee una estructura productiva primitiva y carece de

un nivel elevado de tecnología, lo que resulta en que los ingresos obtenidos solo cubren las necesidades básicas de subsistencia (Guevara, 2022; Marin Palomino, 2020; Mercado, 2020). Por lo tanto, se considera que la promoción de la producción, uso y transformación del aceite de palma en productos de alto valor agregado puede contribuir al crecimiento económico y social de esta región.

1.3.3 Perspectivas de aprovechamiento industrial del aceite de palma en Colombia

Se ha descrito la importancia estratégica del aceite de palma en el mercado nacional. No obstante, Colombia representa menos del 2 % del aceite de palma producido en el mundo, ubicándose muy por debajo de países como Indonesia y Malasia (Quiñones Forero, 2018). Como consecuencia de esta disparidad y el hecho de ser un *commodity*, el precio del aceite de palma está determinado principalmente por el mercado internacional (Malasia). Este a su vez depende de las grandes producciones externas y de las decisiones de geopolíticas internacionales. Por ejemplo, en los últimos años se han dado excesos de inventarios en el mercado global debido a la suspensión de la prohibición de exportaciones a Indonesia en 2022 (La República, 2022). Esta situación ha generado una desvalorización del aceite de palma en el mercado global en los últimos años y ha afectado adversamente la economía de este segmento. En este caso los más afectados han sido los pequeños palmicultores del país quienes deben cumplir cuotas de exportación.

Adicionalmente, según los anuarios estadísticos de Fedepalma (2025), la distribución de ventas de aceite de palma en Colombia se divide en promedio, en un 72% para el mercado local y el 28% restante para exportaciones. En el mercado nacional, cerca del ~50% del aceite se destina a la industria alimentaria, el otro ~50% restante a la producción de biodiesel y una muy pequeña proporción (< 1%) se destina a la industria de especialidades químicas. Los mercados de bajo valor agregado a los que se ha enfocado el aceite de palma no generan altas rentabilidades y no brindan seguridad económica de largo plazo al sector palmero. Lo anterior debido a que se ha estancado el consumo de biodiesel desde el año 2020, y se proyecta el mismo comportamiento para la próxima década. Lo anterior se debe a que el consumo de este biocombustible está vinculado a las políticas nacionales de diversificación de la matriz energética, la cual ha promovido la implementación de motores híbridos, la electrificación de la flota vehicular y la investigación en otros

biocombustibles (p. ej. HVO) (OECD-FAO, 2022). Por otro lado, el elevado porcentaje de grasas saturadas (~50%) que se asocian a problemas de salud pública, y la presencia de contaminantes clorados (p. ej. 3-MCPD y/o ésteres glicídicos) (Lucci, 2023a) han limitado el crecimiento en el sector de alimentos. Sumado a lo anterior, los problemas ambientales asociados a los cultivos extensivos y la percepción negativa del aceite de palma, han generado una disminución en su consumo, particularmente en Europa.

Este panorama hace que Colombia no sea un país competitivo en el mercado internacional, y que seguir concentrando la cadena agroindustrial del aceite de palma sobre los mismos productos finales de bajo valor agregado no garantizaría la sostenibilidad en el largo plazo. Por lo tanto, resulta imperativo que Colombia se oriente hacia la producción sostenible de productos de mayor valor agregado en el sector oleoquímico (CENIPALMA, 2008). Entre estos se destacan los ácidos grasos y sus derivados (p. ej. ésteres), los cuales tienen amplio mercado en diferentes sectores. Estos se utilizan como ingredientes para la formulación de productos de aseo personal y también hacen parte del proceso de elaboración de llantas, velas, jabones y alimentos fortificantes para animales. En el caso de productos oleoquímicos tensoactivos como son los ésteres metílicos sulfonados (MES), el incremento de valor agregado es ~20% con respecto al precio del aceite de palma. Así mismo, el jabón de tocador representa un incremento del 64% con respecto al oleoquímico básico (ácido esteárico), y este representa un incremento del 20% de valor referente al aceite de palma (Agronegocios, 2024; Cendales V. & Cuellar S., 2004). Sin embargo, el país no ha desarrollado tecnologías, pues según la encuesta anual manufacturera, la balanza comercial para el sector de ácidos grasos es negativa para Colombia (DANE, 2024). Adicionalmente, debido a que la principal fuente de ácidos grasos es el cebo, el aceite de coco y el de palmiste, la producción de ácidos grasos a partir de aceite de palma no parece ser la solución para buscar el crecimiento del sector palmero en el país.

En contraste, y como se indicó anteriormente, el sector de biopolímeros presenta un crecimiento exponencial en el mercado. En este sentido, el sector podría explorar la manufactura de productos de mayor valor agregado dirigidos a la producción de polímeros biobasados (p. ej. polioles, poliésteres, poliuretanos poliamidas, epóxidos etc.). Stavila (2023) y Bohórquez (2021) hicieron una revisión respecto de la potencial aplicación del aceite de palma como recurso versátil para la producción de polímeros. Entre los usos con

más potencial se destacan la producción epóxidos a partir de APAO. Estos se pueden convertir en una alternativa para la manufactura de especialidades químicas en la creciente industria de polímeros biobasados, con aplicaciones plastificantes y en espumas, fibras, recubrimientos, resinas epoxi y otros materiales especiales (Bohorquez Malaver, 2021; Corporación Centro de Investigación en Palma de Aceite et al., 2022; Stavila et al., 2023).

Adicionalmente, cabe destacar que la producción APAO en Colombia está en constante crecimiento, atribuible a su reconocimiento por sus efectos positivos sobre la salud humana, su alto valor nutricional y la mejora en la percepción de los productos del aceite de palma convencional en el mercado (Lucci, 2023b). Estas ventajas asociadas principalmente a su mayor contenido de ácido oleico le confieren un mayor valor comercial y abren oportunidades para su inserción en cadenas de valor de mayor sofisticación, particularmente en la industria oleoquímica y de biopolímeros (Bohorquez Malaver, 2021; Orjuela et al., 2022). Esto no solo permitiría atender mercados internacionales con creciente demanda por materias primas renovables y funcionalidades (mercado de polímeros biobasados), sino que al mismo tiempo se incentivaría la expansión de áreas sembradas con híbrido interespecífico OxG en Colombia. Se espera que esto ayude a promover el uso del APAO en el sector industrial, fortaleciendo la cadena agroindustrial del sector palmicultor. Esto no solo permitiría contribuir a la sostenibilidad y el crecimiento del sector palmero, sino que también fortalecería la economía local y el desarrollo social y tecnológico de cada región productora.

2. Epoxidación de aceite de palma alto oleico

En este capítulo se presentan los fundamentos teóricos de la epoxidación de aceites vegetales y derivados, abordando los principios básicos del mecanismo de la reacción, propiedades de los aceites epoxidados y su importancia en la industria oleoquímica. Asimismo, se describen las principales propiedades que definen la calidad de los aceites epoxidados y las variables que los afectan. Igualmente, se resumen las principales rutas de obtención de aceites epoxidados, las condiciones de operación, y los catalizadores más comunes. Aquí se hace énfasis en sistemas catalíticos heterogéneos, particularmente resinas de intercambio iónico, utilizados en la formación *in situ* de peroxiácidos. Posteriormente se presenta al APAO como materia prima para la producción de epóxidos de origen vegetal, resaltando el efecto de su elevado contenido de ácido oleico sobre el potencial químico y competitividad frente otros aceites vegetales. Finalmente se presenta el estado del arte en modelación cinética en la reacción de epoxidación de aceites vegetales mediada por resinas de intercambio iónico como catalizador. Se presentan los modelos cinéticos reportados hasta el momento para las etapas de formación del perácido, reacción de epoxidación y las reacciones de degradación. Esto establece las bases teóricas para la selección y desarrollo del modelo cinético empleado en la etapa experimental posterior.

2.1 Epóxidos de aceites vegetales

Los epóxidos de aceites vegetales (EVO's), también conocidos como epóxidos vegetales, se obtienen mediante epoxidación de aceites vegetales insaturados (Rincón Vija, 2018). Estos son fluidos viscosos de apariencia traslúcida y una leve coloración blanca (Ramírez Jiménez, 2020). La reacción corresponde a una conversión de un grupo olefínico (insaturación) presente en los triglicéridos del aceite, en un éter cíclico con anillos de tres miembros, más conocido como epoxi o grupo oxirano (León, 2005). Este grupo funcional exhibe una alta reactividad, lo que facilita el uso del aceite epoxidado como materia prima

o intermediario para diversas reacciones de importancia industrial (Wai et al., 2019). En general, el anillo oxirano puede reaccionar con una gran variedad de nucleófilos dando lugar a la producción de alcoholes, glicoles, alcianoaminas, compuestos carbonílicos, y polímeros como poliésteres, poliuretanos y resinas epóxicas (Bohorquez Malaver, 2021; Rincón Vija, 2018). La **Figura 2-1** presenta una molécula típica de triglicérido del APAO antes y después de la epoxidación. A pesar de que no se describen explícitamente, es importante mencionar que los dobles enlaces en las cadenas de ácidos grasos forman estructuras *cis*. Como se observa, el perfil lipídico del aceite epoxidado corresponde al perfil del aceite sin epoxidar, pues la reacción de epoxidación no modifica el número de carbonos en la cadena.

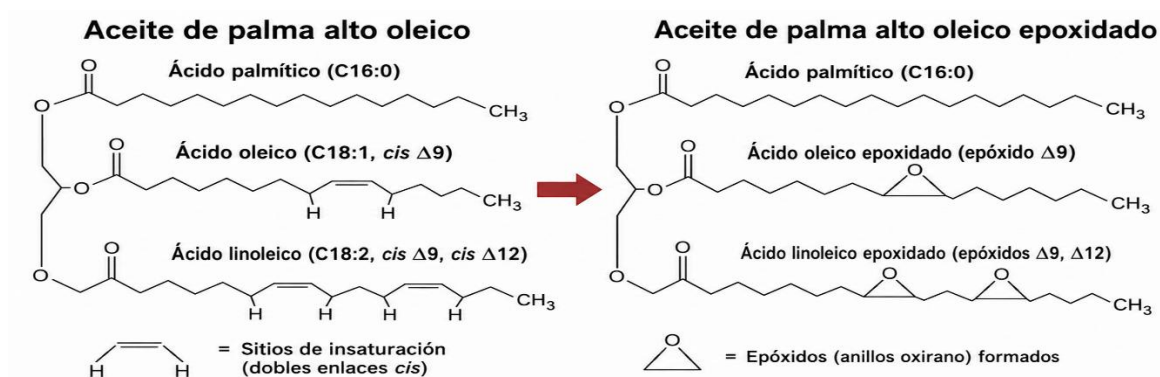


Figura 2-1: Estructura del epóxido obtenido a partir de aceite de palma alto oleico.

Los aceites epoxidados se producen principalmente a partir de aceites vegetales altamente insaturados como los de soya, linaza, girasol y canola (Bohórquez et al., 2022). La **Tabla 2-1** resume algunas de las especificaciones mínimas de la NTC 2366 para aceites epoxidados provenientes de aceites de soya y linaza. Como se observa, éstos se pueden clasificar en tres grados particulares: grado industrial, grado alimenticio y grado farmacéutico (ICONTEC, 2000).

Tabla 2-1: Especificaciones comerciales de los aceites epoxidados según la norma NTC 2366 (ICONTEC, 2000).

Propiedad		Epóxido aceite de soya		Epóxido aceite de linaza	
		Grado alimenticio o farmacéutico	Grado industrial	Grado alimenticio o farmacéutico	Grado industrial
Acidez (máx.)	mg KOH/g	0.7	0.7	1.0	0.7
Humedad (máx.)	% masa	0.1	0.1	0.1	0.1
Oxígeno oxirano (mín.)	% masa	6.0	3.5	9.0	8.0
Índice de yodo (máx.)	g I ₂ /100 g	3.5	4.0	5.0	5.0
Densidad relativa 25 °C	kg/m ³	0.985-1.002	0.978-1.002	1.000-1.040	1.000-1.040
Color Gardner (máx.)	Adimensiona l	3	3	3	3

El aceite epoxidado de alto contenido de oxígeno oxirano, bajo índice de yodo y bajos niveles de acidez es considerado una materia prima de alta calidad (Suzuki et al., 2018). El contenido de oxígeno oxirano (*IO*) en un aceite hace referencia a la cantidad de oxígeno activo de los grupos epoxi presentes en la estructura del aceite, y se expresa en porcentaje en peso, es decir g-O/100 g-aceite (AOCS, 2024). Un valor alto de *IO* mejora las propiedades de estabilidad térmica, compatibilidad y reactividad en la producción de plastificantes. Además, la reactividad es de suma importancia en la producción de polímeros, ya que con valores altos de *IO* se fomenta la formación de redes poliméricas en el producto final (Devansh et al., 2024a). Por otro lado, valores altos de *IO* implican valores bajos en el índice de yodo. Este parámetro es importante cuando el epóxido se utiliza como ingrediente en diferentes productos cosméticos, farmacéuticos y alimenticios. Como estos productos normalmente tienen color blanco, se debe minimizar la oxidación y por ende la degradación de color de estos productos. Finalmente, la acidez del epóxido se debe minimizar para aumentar su estabilidad y calidad durante su almacenamiento. Los contenidos altos de acidez pueden catalizar reacciones de apertura del grupo epoxi debido a su alta reactividad en medio ácido. Además, los ácidos libres son susceptibles de oxidación hacia peróxidos, los cuales generan descomposición adicional y ranciedad. Normalmente, la acidez presente en el aceite epoxidado se da posterior a la síntesis y durante almacenamiento. Lo anterior debido a que industrialmente se usan aceites refinados como materia prima en el proceso. Además, el aceite epoxidado se refina para remover impurezas y los restos del catalizador ácido.

Los aceites vegetales con mayor contenido de insaturaciones permiten obtener un mayor contenido de oxígeno oxirano teórico (IO_{max}). Este último se puede calcular mediante la siguiente ecuación

$$IO_{max} = \frac{\frac{IV}{M_{I_2}}}{100 + \frac{IV}{M_{I_2}} * M_O} * M_O * 100 \quad \text{Ecuación 2-1}$$

Aquí, IV es el índice de yodo del aceite (g-I₂/100-g aceite), M_{I_2} es la masa molar del yodo II (253.8 g/mol) y M_O es la masa molecular del oxígeno (16.0 g/mol). En la **Tabla 2-2** se listan aceites vegetales evaluados en la síntesis de epóxidos, su contenido de insaturaciones y su respectivo contenido de IO_{max} . Tomando en cuenta los estándares de la **Tabla 2-1**, se requiere al menos de un valor de oxígeno oxirano del 3.5% para uso en grado industrial. Por lo anterior, el aceite de coco, palmiste y palma africana técnicamente no son adecuados para la fabricación de epóxidos de uso industrial.

Tabla 2-2: Índice de yodo promedio y máximo contenido teórico de oxígeno oxirano para diferentes aceites vegetales. Adoptado de (Aguilera et al., 2018; Wolf Hamm et al., 2013)

Aceite	Índice de yodo promedio (IV) g I ₂ /100 g	Contenido máximo teórico de oxígeno oxirano (IO_{max}) g O/100 g
Coco	9	0.6
Palmiste	20	1.2
Palma africana	55	3.4
Palma híbrida	72	4.3
Oliva	84	5.0
Canola	114	6.7
Maíz	120	7.0
Girasol	125	7.3
Soya	130	7.6
Linaza	180	10.2

2.1.1 Mercado de aceites vegetales epoxidados

Para 2023, la producción mundial de aceites vegetales epoxidados se estimó en más de 208 Mt/año, con un incremento de más del 135% con respecto a la cantidad producida hace una década (Cogliano et al., 2024). Del mismo modo, el mercado de aceites vegetales epoxidados se valorizó en ~1 billón de dólares en 2024 con una proyección de crecimiento anual (CAGR) promedio del 6% hasta alcanzar ~1.5 billones de dólares para 2033 (Market Research Intellect, 2024). Lo anterior se debe a la creciente demanda de

productos biobasados, ecológicos y sostenibles. Según Verified Market Reports, (2025), el valor promedio de los aceites vegetales epoxidados rondan los 2.400 USD/ton, lo que lo convierte en un producto rentable y de mayor valor agregado respecto de la materia prima.

En general, este mercado está fuertemente influenciado por el mercado del aceite de soya y linaza epoxidados, pues el resto de aceites técnicamente no son aptos para aplicaciones requeridas o sus precios son muy elevados (Tan & Chow, 2010). El de soya cubre cerca del 53% de este mercado (Polaris Market Research, 2024) y está dominado por países asiáticos, mientras que el de linaza representa una cobertura del 34% del global con Norteamérica y Asia Pacífico como sus mayores contribuyentes (Verified Market Reports, 2023). Adicionalmente, cabe destacar que el aceite de soya epoxidado es usado casi exclusivamente como plastificante de PVC, el de linaza es ampliamente usado en la manufactura de recubrimientos y resinas epóxicas. La **Figura 2-2** muestra la distribución del tamaño del mercado de aceites epoxidados con respecto al uso final. Se evidencia que los EVO's actualmente son mayoritariamente utilizados como plastificantes y estabilizantes de PVC, recubrimientos y pinturas, resinas epóxicas, lubricantes y como materias primas para producir polioles. Estos últimos son ampliamente usados como monómeros en la producción de recubrimientos de superficies y espumas de poliuretano (Tan & Chow, 2010).

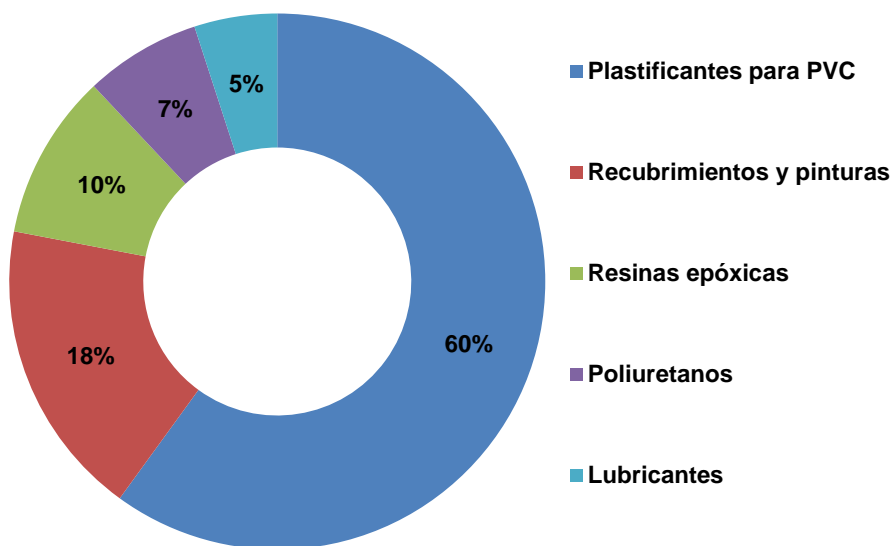


Figura 2-2: Distribución del mercado de EVO's por aplicación. (Devansh et al., 2024b; Fortune Business Insights, 2024; MarketsandMarkets, 2025; Polaris Market Research, 2024; Verified Market Reports, 2023)

Entre la variedad de aplicaciones, el mercado de EVOs está fuertemente influenciado por el de los plastificantes de PVC. Los plastificantes son los principales aditivos para la industria de los polímeros, ya que proporcionan plasticidad y mejoran la trabajabilidad de los materiales plásticos finales. El mercado actual del sector de los plastificantes es de alrededor de 11 millones de toneladas al año, y está dominado por productos de origen fósil, en particular ésteres de anhídrido ftálico (ftalato de di-2-etilhexilo DEHP, ftalato de diisononilo DINP), de ácido tereftálico (ftalato de di-2-etilhexilo DEHTP) y de otros ácidos. Debido a las preocupaciones por su peligrosidad, la cuota de mercado de los ftalatos ha disminuido drásticamente durante la última década, siendo sustituidos por alternativas más seguras. Entre ellas, los aceites vegetales epoxidados se utilizan cada vez más debido a su buen rendimiento plastificante, su origen biológico y su mayor biocompatibilidad y biodegradabilidad (Losada, 2023).

2.1.2 Panorama nacional

Las principales compañías dedicadas a la producción de aceites epoxidados en América Latina están ubicadas en Argentina y Brasil. Esto implica que este mercado aún no se ha explorado en Colombia, por lo cual todos los productos finales a base de epóxidos de origen vegetal son importados. Según reportes (Volza Grow Global, 2024), la importación de aceite vegetal epoxidado en Colombia fue de 37.700 ton, y la exportación fue de 52880

ton. Sin embargo, en bases de datos del DANE no existen cifras y estadísticas oficiales sobre el consumo interno, lo que puede reflejar que Colombia no es un consumidor activo de EVO's, y es comercialmente activo en actividades de importación y reexportación. Sin embargo, podría haber oportunidades en el uso de epóxidos en la producción de derivados. La **Figura 2-3** muestra el consumo de productos derivados de aceites epoxidados en Colombia en los últimos 5 años. Como se observa, puede haber potencial de uso en la fabricación de poliuretano, polioles, PVC, resinas de poliéster, resinas y adhesivos epóxicos, plastificantes y policarbonatos.

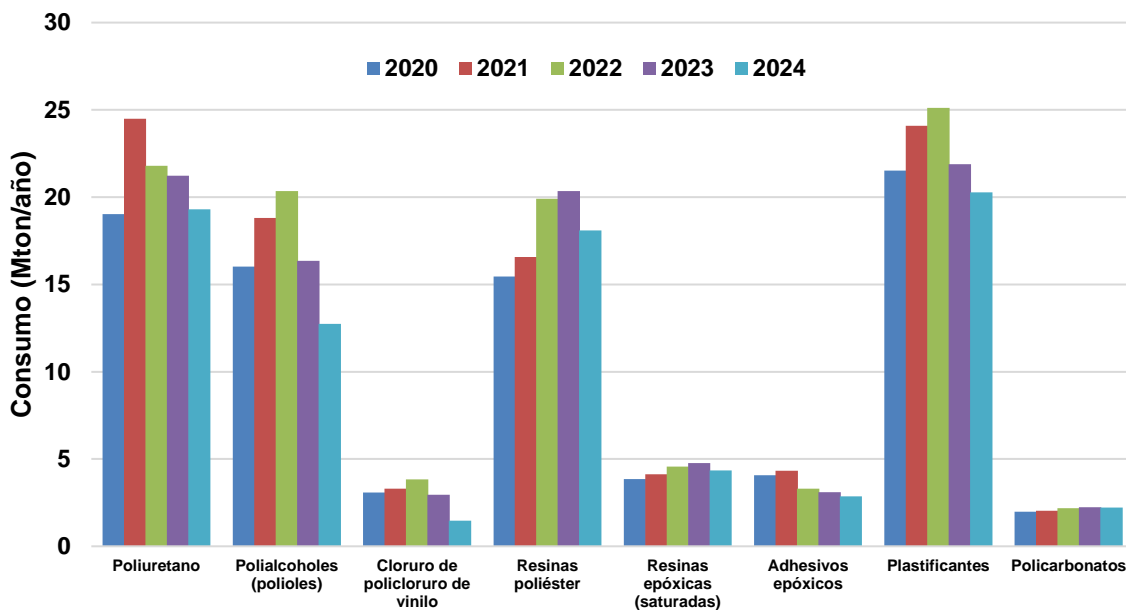


Figura 2-3: Consumo de productos derivados de aceites epoxidados en Colombia. Tomado de (DANE, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024)

En particular, los potenciales derivados de epóxidos con alta participación en el mercado son los poliuretanos, los plastificantes, las resinas de poliéster y los polialcoholes. En el caso del consumo de poliuretanos, los epóxidos se usarían para fabricar los polioles. En el caso de las resinas de poliéster, el aceite epoxidado participa como catalizador o agente reactivo (Ramírez Jiménez, 2020). Finalmente, en aplicaciones plastificantes, los aceites epoxidados reemplazan parcialmente los ftalatos hasta en un 50% de la matriz de PVC, o en rangos más amplios (15-60%) en otro tipo de formulaciones (Losada, 2023).

2.1.3 Aceite de palma como materia para la producción de epóxidos

Previamente se ha mencionado que los EVO's de alto contenido de oxígeno oxirano, bajo índice de yodo y bajos niveles de acidez son deseables en la industria (Suzuki et al., 2018) y que principalmente predominan los de soya y linaza. Sin embargo, su costo es más elevado que el que se podría lograr a partir del aceite de palma. Este último representa cerca de un tercio de la producción mundial de aceites, es más barato y es una materia prima de gran disponibilidad y ampliamente usada en la industria oleoquímica. Además, es importante considerar que, si bien el aceite de soya es el segundo más producido en el mundo, su cultivo necesita hasta ocho veces más área y cuatro veces más energía para producir una cantidad equivalente de aceite de palma (Lucci, 2023): Esto hace que el cultivo de palma y la producción del aceite sea más sostenible que el resto de cultivos.

Desde el punto de vista productivo, la especie de palma *Guineensis* o africana es la más abundante y utilizada para la extracción de aceite en el mundo y en el país. Sin embargo, según **Tabla 1-2** y la **Tabla 2-2**, el aceite de esta especie permite alcanzar un índice de oxirano máximo teórico entre 3-3.5 g-O/100 g-aceite. Por esta razón, rara vez se utiliza como materia prima de epóxidos. En general en la obtención industrial de epóxidos de aceites vegetales se requieren índices de yodo por encima de 70 g-I₂/g-aceite, lo que permite obtener índices de oxirano > 3.5 g-O/100 g-aceite para su aplicación industrial (ver **Tabla 2-1**). Debido a estas limitaciones, diversas investigaciones han explorado la epoxidación de oleína de palma o ácido oleico proveniente del aceite de palma (Jaengmee et al., 2022; Mahadi et al., 2024). Estas materias primas obtenidas del aceite tienen un índice de yodo mayor y podrían ser usados como materia prima de la epoxidación. De forma alternativa, se podría aprovechar el APAO ya que actualmente representa cerca del 20% del aceite producido en el país. Esto representa una oportunidad de desarrollo para valorizar el APAO producido en regiones como Nariño y otros departamentos históricamente afectados por la pudrición del cogollo (PC). En dichas áreas, buena parte del aceite producido es APAO y a pesar de sus características diferenciadoras, se comercializa en el mercado de aceite tradicional. Tras la refinación y separación de la fracción de oleína, se puede alcanzar índices de yodo de hasta 75 g-I₂/100 g-aceite. Potencialmente, esto lo convierte en una materia prima más atractiva para la industria oleoquímica orientada a la producción de epóxidos con aplicaciones industriales. Para

evaluar dicho potencial, algunos estudios han demostrado la viabilidad de producir epóxidos y polioles a partir de APAO, utilizando H_2SO_4 como catalizador (Bohorquez Malaver, 2021; Orjuela et al., 2022). Sin embargo, los problemas de selectividad e impurezas al usar este tipo de catalizadores siguen siendo una limitante del proceso.

2.2 Rutas de obtención de aceites epoxidados

La producción de aceite vegetales epoxidados se puede realizar mediante diferentes métodos incluyendo; (1) Epoxidación con ácidos percarboxílicos (reacción de Prilezhaev); (2) Usando peróxidos orgánicos e inorgánicos; (3) Epoxidación con halohidrinatos utilizando ácidos hipoclorosos, (4) Epoxidación usando oxígeno molecular y (5) ozono (Cárdenas et al., 2025; Derawi et al., 2014). Actualmente, la mayoría de los procesos comerciales de epoxidación de aceites y derivados se llevan a cabo mediante el método clásico de Prilezhaev usando catálisis ácida homogénea (Tan & Chow, 2010). En este proceso, la epoxidación es mediada por el uso de un ácido carboxílico que permite la formación de un ácido percarboxílico o peroxiacidos. Esto se da debido a la reacción con un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno bajo catálisis ácida. El perácido formado actúa como portador de oxígeno (*Carrier*), el cual es el encargado de epoxidar las insaturaciones presentes en los triglicéridos. Aunque la formación del perácido se puede dar antes de la epoxidación, a nivel comercial se prefiere la formación *in situ* del ácido percarboxílico. Esto debido a que el perácido es inestable e inflamable, y el método *in situ* evita su manipulación (Bohorquez Malaver, 2021). Entre los diferentes ácidos carboxílicos que se usan en el proceso, generalmente se destacan el acético, el fórmico, o el propiónico. A nivel comercial se prefiere el uso del ácido acético debido a su menor corrosión, mayor seguridad de manipulación y mayor selectividad (Wai et al., 2019). A escala laboratorio también se han usado otros ácidos alifáticos como el láurico y el trifluoroacético, o aromáticos como el benzoico y el m-clorobenzoico (Orjuela et al., 2022). Sin embargo, estos últimos son más costosos y difíciles de remover de la mezcla reactiva.

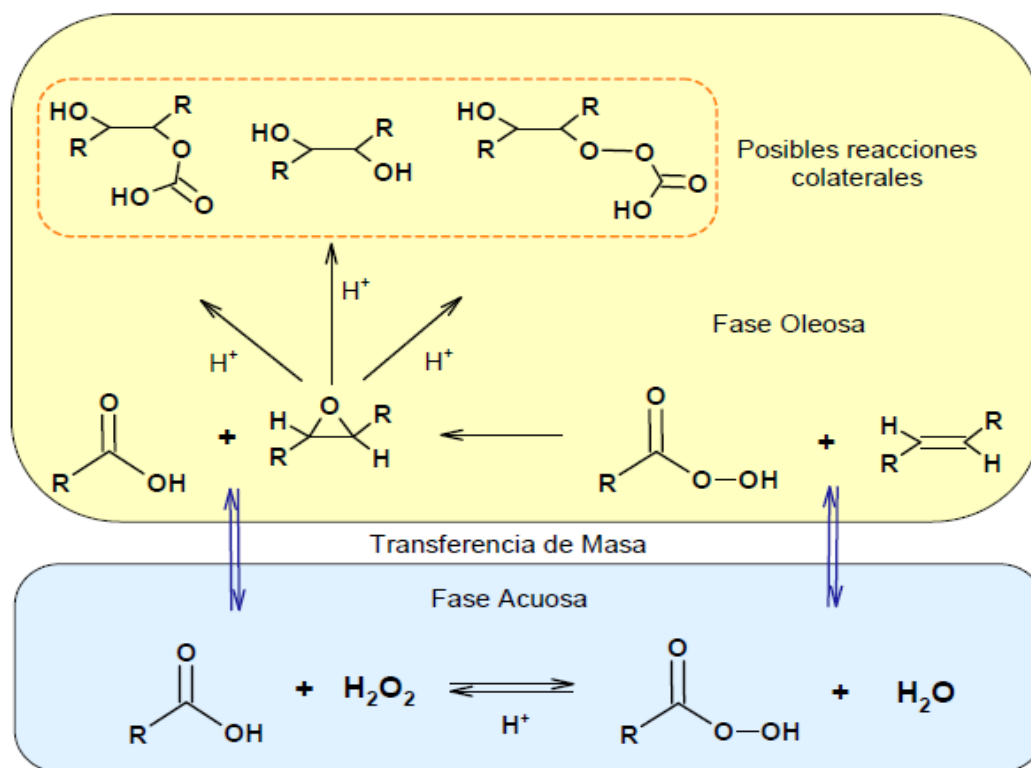


Figura 2-4: Reacción de Prilezhaev *in situ*. Adaptado de (Wai et al., 2019)

En la **Figura 2-4** se presenta el esquema de reacción propuesto por Prilezhaev. Cuando la formación del perácido es *in situ*, la reacción se lleva a cabo en un sistema heterogéneo de dos fases inmiscibles. En la fase acuosa se encuentra principalmente el catalizador, los ácidos orgánicos y el peróxido de hidrogeno que se dosifica lentamente al inicio de la reacción. El peroxiácido se genera *in situ* en la fase acuosa de forma reversible y se transporta a la fase orgánica (oleosa). Allí reacciona con los dobles enlaces de los triglicéridos y dar lugar a la formación de grupo epoxi. La epoxidación da lugar nuevamente a la formación del ácido carboxílico, el cual regresa hacia la fase acuosa mediante transporte interfacial. Esta última etapa está determinada por las condiciones de operación y los coeficientes de distribución de las especies en cada fase (Tan & Chow, 2010).

Debido a la naturaleza de los componentes presentes, a las condiciones de operación y la alta reactividad del grupo epoxi, pueden ocurrir diversas reacciones de apertura del anillo oxirano. En la **Figura 2-5** se describen algunas de las reacciones colaterales que pueden ocurrir en el medio reactivo. Estas incluyen la apertura del anillo por los ácidos orgánicos, peróxido de hidrogeno o por el agua, dando lugar a la formación de acetatos, di acetatos

o polioles indeseables (Rincón Vija, 2018; Wai et al., 2019). Igualmente se puede dar la oligomerización de las moléculas por medio de la reacción de grupos hidroxilo formados con grupos oxirano. Como resultado de estas reacciones secundarias, se da un aumento de la viscosidad del producto y la pérdida del contenido de oxirano, lo que se ve reflejado en valores bajos de selectividad y rendimientos del proceso (Orjuela et al., 2022; Wai et al., 2019).

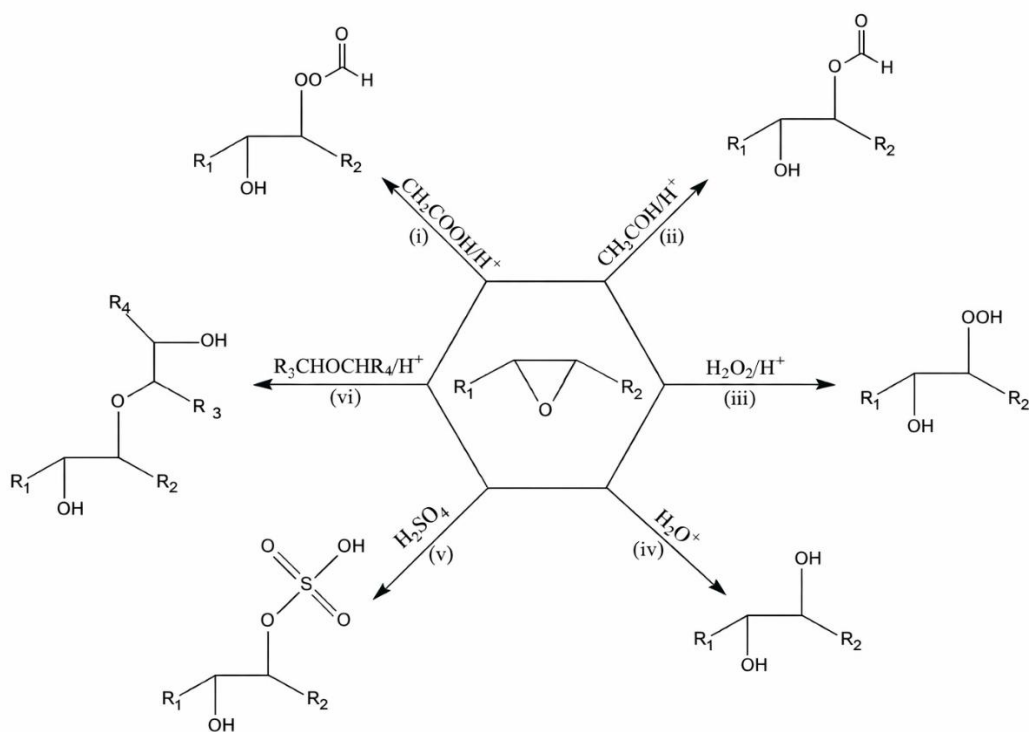


Figura 2-5: Reacciones indeseables secundarias del anillo oxirano en el método de Prilezhaev. Tomado de (Cogliano et al., 2024)

Aunque la formación del perácido puede llegar a ser autocatalítica en presencia de ácidos fuertes como el ácido fórmico, el método convencional de epoxidación normalmente requiere el uso de un catalizador de naturaleza ácido de Brønsted. Por el bajo costo, tradicionalmente se han usado ácidos minerales como el sulfúrico, nítrico, clorhídrico y el fosfórico, prefiriéndose el ácido sulfúrico a nivel industrial por su disponibilidad (Wai et al., 2019). No obstante, debido a su alta actividad, se ha reportado en diversos estudios que estos catalizadores favorecen las reacciones secundarias de degradación del anillo oxirano (Campanella & Baltanás, 2005b, 2006, 2007; Santacesaria et al., 2020). Como consecuencia, la selectividad del proceso comercial a gran escala nunca es mayor al 90%

(Dinda et al., 2011a). Por esta misma razón, la mayoría de los procesos de epoxidación se detienen cuando el rendimiento hacia el oxígeno oxirano está entre 75% y 90% (Orjuela et al., 2022). Adicionalmente, debido a que la reacción es altamente exotérmica ($\Delta H_{rxn} = \sim 264 \frac{kJ}{mol\ c=c}$) se debe mantener un control estricto sobre la temperatura. Esto se logra manteniendo una dosificación controlada del agente oxidante para la formación *in situ* del perácido. Esto permite un control moderado de la temperatura del medio de reacción y minimizar la formación de productos no deseados (Cogliano et al., 2024; Wai et al., 2019).

En la **Tabla 2-3** se presentan los resultados clave obtenidos en diferentes estudios de epoxidación usando catalizadores homogéneos. Aquí se reportan las condiciones de operación utilizadas y la conversión, selectividad, rendimientos obtenidos. El peróxido de hidrógeno juega un papel importante en la oxidación del ácido carboxílico. A pesar de que este se puede descomponer liberando oxígeno gas, esta descomposición ocurre a temperaturas por encima de 90 °C. Debido a que la epoxidación ocurre a menores temperaturas, esta descomposición se podría considerar despreciable. Sin embargo, la presencia de catalizadores ácidos fuertes (p. ej. H_2SO_4) puede acelerar el proceso. Sumado a esto, el ácido percarboxílico es inestable y se degrada fácilmente, y consume indirectamente al H_2O_2 . Por tal razón, durante la reacción es inevitable el uso de un exceso de H_2O_2 (Goud et al., 2006). Los estudios indican que al usar un exceso de H_2O_2 respecto a los dobles enlaces en el aceite, la velocidad de reacción de reacción es directamente proporcional a la concentración de peróxido hasta un valor límite (Goud et al., 2006). Lo anterior debido a que una relación molar de H_2O_2 /dobles enlaces excesivamente alta promueve el incremento de la formación de productos de degradación independientemente del catalizador (Dinda et al., 2008; Mungroo et al., 2008).

Tabla 2-3: Epoxidación *in situ* de algunos aceites vegetales en presencia de ácidos minerales como catalizador

Materia prima	Ácido carboxílico	Catalizador	Agente oxidante	Relación molar	Relación molar	Conversión (%)	Selectividad (%)	Rendimiento (%)	Referencia
Aceite	(AA)	(Ca)	(AO)	C=C:AO	AO:AA:Ca				
Soya		H ₂ SO ₄	H ₂ O ₂ 30%	1:1.23	1:0.30:0.02	92	74.0	68.1	(Rangarajan et al., 1995)
Mahua		H ₂ SO ₄	H ₂ O ₂ 30%	1:1.10	1:0.45:0.03	82	63.0	51.7	(Goud et al., 2006)
Jatropha	Ácido acético	H ₂ SO ₄	H ₂ O ₂ 30%	1:1.10	1:0.40:0.02	87	80.0	69.6	(Rios et al., 2011)
Chia		H ₂ SO ₄	H ₂ O ₂ 30%	1:1.50	1:0.15:0.04	93	75.0	69.8	(Dominguez-Candela et al., 2022)
APAO refinado		H ₂ SO ₄	H ₂ O ₂ 50%	1:1.4	1:0.03:0.01	93	80.0	74.4	(Bohórquez et al., 2022)
Algodón		H ₂ SO ₄	H ₂ O ₂ 50%	1:2	1:0.25:0.02	93	72.0	67.0	(Dinda et al., 2008)
Perilla		H ₂ SO ₄	H ₂ O ₂ 30%	1:1.10	1:0.33:0.03	95	88.0	83.6	(Kousaalya et al., 2018)
soya	Ácido fórmico	H ₃ PO ₄	H ₂ O ₂ 55%	1:1.30	1:0.17:0.02	94	87.0	81.8	(Santacesaria et al., 2020)
Linaza		H ₃ PO ₄	H ₂ O ₂ 60%	1:1.40	1:0.15:0.005	95	73.0	69.4	(Turco et al., 2021)
Mahua	Ácido acético	HNO ₃	H ₂ O ₂ 30%	1:1.10	1:0.45:0.028	36	23	8.3	(Goud et al., 2006)
Algodón		HCl	H ₂ O ₂ 50%	1:2	1:0.25:0.01	-	41	-	(Dinda et al., 2008)

Por otra parte, se ha encontrado que el ácido carboxílico es un intermediario que se requiere en una baja concentración en el reactor. Como se describió en el mecanismo, este actúa como transportador de oxígeno entre las fases oleosa y acuosa, y tras la reacción de epoxidación, se regenera cerrando el ciclo. No obstante, una cantidad excesiva de ácido carboxílico puede afectar a la selectividad del proceso debido a la apertura del anillo oxirano en presencia del ácido carboxílico (Dinda et al., 2011b; Goud et al., 2006; Goud, Patwardhan, Dinda, et al., 2007a). Sumado a lo anterior y teniendo en cuenta los datos reportados en **Tabla 2-3**, se destaca que el exceso molar de peróxido de hidrógeno hacia los dobles enlaces se mantiene normalmente entre 1.1 a 1.5. Por su parte, la carga del ácido carboxílico varía en un rango entre 0.25 a 0.75, mientras que la carga de catalizador se mantiene entre 1 y 2,5 % en masa respecto al aceite. Estos rangos no varían y son independientes del tipo de catalizador de origen inorgánico. Sin embargo, aun en rangos tan pequeños, los estudios reportan que la selectividad y el rendimiento de la

reacción pueden variar fuertemente. En particular, la temperatura, la carga de catalizador, la carga de la fuente del portador de oxígeno, la carga de peróxido de hidrógeno y el tiempo, son los parámetros clave en el proceso y se deben optimizar para garantizar una alta productividad hacia los grupos oxirano.

Respecto del catalizador, el ácido sulfúrico es más usado a nivel industrial y en estudios de pequeña escala. No obstante, entre estos estudios también se evidenció la necesidad de realizar diversas etapas de purificación para remover subproductos no deseados y aceite residual, con el fin de cumplir con las especificaciones del producto comercial. En general, la mezcla resultante de reacción con catalizador homogéneo se lleva a una etapa de decantación/centrifugación donde se elimina una gran parte del exceso de peróxido de hidrógeno, agua formada, ácido acético y algunas impurezas polares. Sin embargo, buena parte del catalizador, en especial ácido sulfúrico, se queda en el aceite y por lo tanto se debe eliminar (Bohórquez et al., 2022). En la industria se emplean dos etapas esenciales de eliminación del catalizador: neutralización y lavado. Por un lado, se puede realizar un proceso de neutralización para asegurar que cualquier residuo de ácido o catalizador ácido sea eliminado. Este paso puede implicar el uso de bases (como hidróxido de sodio o potasio) o sales alcalinas (como carbonato de calcio) para neutralizar cualquier acidez residual (Carrero & Girón, 2010). Finalmente, la gran carga elevada de sales que contendría el epóxido se elimina por medio de lavados con agua desionizada. Esto implica que el proceso actual no es amigable desde el punto de vista ambiental. Adicionalmente a los problemas de lavado y generación de residuos en la purificación del epóxido, el uso de catalizadores convencionales homogéneos también genera complicaciones técnicas como el desgaste de los equipos por corrosión.

Debido a los problemas con los catalizadores homogéneos, se da la necesidad de desarrollar y utilizar catalizadores más selectivos, menos problemáticos y que permitan un proceso más sostenible. Como resultado, la literatura técnica reporta el uso de catalizadores heterogéneos que permiten superar las dificultades del catalizador tradicional. Algunos de estos catalizadores incluyen resinas de intercambio iónico, polioxometalatos, zeolitas y enzimas, aunque aún no se han logrado resultados satisfactorios para su aplicación a gran escala. Lo anterior se da por la desactivación y/o taponamiento de los sitios activos del catalizador y su particular costo elevado, por lo que no son apropiados para la manufactura de *commodities*. En el caso de los

polioxometalatos, estos pierden sus sitios activos después de la reacción, y su estabilidad y dificultad de separación después de la reacción limitan su uso (Wai et al., 2019). En cuanto a los sistemas enzimáticos, a menudo requieren tiempos de reacción prolongados y su rendimiento depende del tipo de solvente usado, el cual es necesario para disminuir la viscosidad del medio e incrementar la transferencia de masa de las especies. Además, la dificultad en su recuperación y la generación de ácidos grasos libres durante la reacción reduce la calidad del epóxido resultante, impidiendo su uso industrial (Milchert et al., 2016). Finalmente, aunque las zeolitas se pueden separar fácilmente del medio de reacción, presentan rendimientos menores al 71% en la epoxidación de triglicéridos (Khokhar et al., 2022). En el otro extremo de alternativas se encuentran las resinas de intercambio iónico y su desempeño ha sido objeto de amplio estudio. Esto se describe en la siguiente sección.

2.2.1 Resinas de intercambio iónico como catalizador

El uso industrial de resinas de intercambio iónico como catalizadores heterogéneos representa una alternativa importante y ventajosa frente a catalizadores ácidos de carácter homogéneo. Al ser catalizadores heterogéneos estos se pueden separar más fácilmente del medio de reacción y reutilizarse, lo que facilita, favorece y mejora la sostenibilidad del proceso. Adicionalmente, la naturaleza intrínseca de la matriz polimérica de la resina permite mejorar la selectividad catalítica, minimizando así reacciones indeseadas (Coutinho et al., 2004). Químicamente, las resinas de intercambio iónico comerciales son sintetizadas mayoritariamente a partir del copolímero estireno-divinilbenceno (S-DVB) (Packirisamy S., 1987), y son utilizadas como catalizadores soportados, intercambiadores iónicos y adsorbentes (Kiatkamjornwong et al., 2001; Okay, 1999). Su gran variedad de aplicaciones se debe a que, durante la síntesis de la matriz polimérica, esta puede modificarse al introducir grupos funcionales de diferente naturaleza (p. ej. Grupos alquil, benzoil, acetil, hidroximetil y derivados sulfónicos). Esto permite adaptar y modificar sus propiedades químicas ácidas o básicas (de Oliveira et al., 2005).

En el caso de las resinas fuertemente ácidas, la acidez se logra mediante la sulfonación del polímero al introducir el grupo sulfónico SO_3H . El grado de sulfonación se refleja en la capacidad de intercambio de la resina, la cual se mide a través de capacidad de intercambia iones H^+ o Na^+ . Esta propiedad es uno de los parámetros más importantes en

el desempeño de las resinas de intercambio como catalizadores, pues son un indicador indirecto de la actividad catalítica. Las resinas comerciales poseen capacidades de intercambio entre 1 a 5,4 meq-H⁺/g-resina seca, y normalmente se utilizan ampliamente como catalizadores ácidos en reacciones en fase líquida. La síntesis de las resinas de intercambio iónico se realiza comúnmente mediante la polimerización en suspensión (Toro et al., 2008), dando lugar a partículas esféricas con diámetros de partícula que varían entre los 0,3 a 1,2 mm. La polimerización se lleva a cabo mediante el mecanismo de radicales libres, entrecruzando los monómeros estireno y DVB. Este entrecruzamiento de la matriz polimérica la hace insoluble en la mayoría de solventes y le brinda mayor estabilidad y resistencia mecánica. Además, durante la reacción de síntesis a veces se hace con un diluyente inerte que actúa como agente formador de poros, y por ende juega un papel importante en la morfología interna de la matriz. (Sajjadi et al., 1996). Sin embargo, debido a su naturaleza polimérica orgánica, su uso industrial está limitado por la temperatura, ya que en la mayoría de los casos su estructura se descompone por encima de los 140 °C – 150 °C (Sherrington, 1998).

Dependiendo del proceso de síntesis y de las características estructurales adquiridas, las resinas de intercambio pueden clasificarse en dos tipos: (1) las resinas tipo gel o microporosas y (2) las resinas macroporosas o macroporosas. Las resinas microporosas se caracterizan por tener una baja área superficial y una porosidad aparente nula en estado seco. Sin embargo, su estructura interna es accesible después de un proceso de hinchamiento en un solvente normalmente polar (p. ej. Agua, etanol, etc.) (Sajjadi et al., 1996). Las resinas tipo gel poseen un entrecruzamiento bajo (contenidos de DVB < 12%), lo que hace que su capacidad de hinchamiento y difusión sean elevadas (Toro et al., 2008). Sin embargo, su estabilidad mecánica, dureza y fragilidad suele ser baja. Cuando menor es el contenido de DVB, los poros de la resina suelen presentar una mayor dilatación y su estructura es más blanda y frágil. Por otro lado, para el caso de las resinas macroporosas, estas poseen una estructura porosa fija y estable incluso en ausencia del solvente, pues estas poseen un mayor grado de entrecruzamiento (contenido de DVB > 20%). Esto les confiere mayor área superficial en estado seco, mayor rigidez estructural, estabilidad química y resistencia mecánica (Howdle et al., 2000; Sajjadi et al., 1996).

2.2.2 Epoxidación de aceites vegetales utilizando resinas de intercambio iónico como catalizador

Entre los catalizadores heterogéneos evaluados durante el proceso de epoxidación de aceites vegetales y derivados, las resinas de intercambio iónico han presentado resultados prometedores para la epoxidación a escala industrial mediante el método de Prilezhaev. Estas resinas están disponibles comercialmente para otros procesos a escala industrial (Aguilera, Tolvanen, Wörnå, et al., 2019; Gómez-de-Miranda-Jiménez-de-Aberasturi & Perez-Arce, 2019; Wai et al., 2019), y las investigaciones realizadas hasta el momento han mostrado resultados favorables, representando una ventaja significativa sobre otros catalizadores heterogéneos (Monono et al., 2015). Por esta razón, en las últimas décadas la epoxidación de aceites vegetales en presencia de resinas de intercambio iónico se ha estudiado ampliamente. Sin embargo, se ha encontrado que el mecanismo de reacción global es bastante similar al caso de catálisis homogénea. Como se describió previamente, el mecanismo de la epoxidación *in situ* en la reacción de Prilezhaev en presencia de un catalizador homogéneo se divide en 5 etapas cíclicas y fundamentales: (1) Formación de ácido peracético en la fase acuosa en presencia del catalizador, (2) transferencia del perácido desde la fase acuosa a la fase orgánica, (3) reacción entre el perácido y el doble enlace para dar lugar al anillo oxirano y ácido acético, (4) degradación del epóxido tanto en la fase orgánica como en la interfase líquido-líquido, y (5) transferencia del ácido acético en la fase orgánica hacia la fase acuosa. Sin embargo, debido a la naturaleza del catalizador heterogéneo y su estructura porosa, se ha encontrado que, en la reacción de epoxidación mediada por resinas de intercambio iónica, el paso de la formación del perácido incluye diferentes subetapas. Estas incluyen la difusión de los reactivos hacia los sitios activos del catalizador, la adsorción de cualquiera de los reactivos sobre la superficie del catalizador, la reacción interfacial, la desorción del producto y su difusión hacia la mezcla de reacción. Sin embargo, se ha evidenciado que si bien dichas subetapas pueden reducir la velocidad global del proceso, estas no cambian la secuencia global del mecanismo de reacción (Goud, Patwardhan, Dinda, et al., 2007a).

Entre las resinas de intercambio evaluadas en la epoxidación de aceites se destacan: Amberlite IR-120, Amberlyst 39, Amberlyst 36, Amberlyst 16, Amberlyst 70, Indion 225, Seralite SRC-120, Dowex 50WX2, Aquivon PW79S. Un resumen de los catalizadores evaluados en reacciones de epoxidación, sus propiedades y especificaciones se resumen

en la **Tabla 2-4**. Como se observa, se ha explorado el uso de resinas con características y propiedades diferentes en la epoxidación de aceites vegetales. Se ha encontrado que las variaciones en los desempeños catalíticos es función de sus propiedades, principalmente la capacidad de intercambio iónico y la accesibilidad de sitios activos (Gómez-de-Miranda-Jiménez-de-Aberasturi & Perez-Arce, 2019; Milchert et al., 2016; Mungroo et al., 2008; Polese et al., 2022; Sienkiewicz & Czub, 2016; Turco et al., 2013; Wai et al., 2019). Dentro del grupo de resinas de intercambio reportados en la literatura, la resina Amberlite IR-120 ha sido identificada como un catalizador particularmente adecuado para la epoxidación de aceites vegetales. Esto se debe a su alta acidez y estructura hinchable que facilita la movilidad de las moléculas grandes de triglicéridos y sus epóxidos (Corain et al., 2001). Los resultados obtenidos en estudios de epoxidación utilizando la resina Amberlite IR-120 se reportan en la **Tabla 2-5** y las condiciones recomendadas de operación se reportan en la **Tabla 2-6**.

Tabla 2-4: Resinas de intercambio iónico usadas en epoxidación de aceites vegetales.

Resina	Tipo	Capacidad de intercambio	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro (mL/g)	Diámetro de poro (nm)	Grado de entrecruzamiento
Amberlite IR-120 H	Micro (gel)	4.7 meq H ⁺ /g (seca)	NA	NA	NA	Medio (~8 % DVB)
Amberlyst 15	Macro	4.7 meq H ⁺ /g (seca)	53	0,4	30	Alto (~20 % DVB)
Amberlyst 16	Macro	≥4.8 meq H ⁺ /g (seca)	30	0,2	25	no reportado
Amberlyst 36	Macro	≥5.4 meq H ⁺ /g (seca)	33	0,2	24	no reportado
Amberlyst 39	Macro	5.0 meq H ⁺ /g (seca)	32	0,2	23	Medio (~8 % DVB)
Amberlyst 70	Macro	2.55 meq H ⁺ /g (seca)	36	2,	22	Bajo-medio (<8 % DVB)
Indion 225 H	Micro (gel)	≥1.8 meq/mL (húmeda)	NA	NA	NA	Bajo-medio (<8 % DVB)
Seralite SRC-120	Micro (gel)	≥4.5 meq H ⁺ /g (seca)	NA	NA	NA	Medio (~8 % DVB)
Dowex 50WX2	Micro (gel)	4.8 meq H ⁺ /g (seca)	NA	NA	NA	2 % DVB
Aquivion PW79S	polímero perfluorosulfónico	1.23–1.30 meq H ⁺ /g (seca)	NA	NA	NA	No aplica (no S-DVB)
Purolite CT275	Macro	5.2 meq H ⁺ /g (seca)	20–40	0,4–0,6	40–70	Alto (>14 % DVB)
Purolite CT269	Macro	≥5.0 meq H ⁺ /g (seca)	35–50	0,3–0,5	25–4,5	Alto (>14 % DVB)

Tabla 2-5: Condiciones de operación epoxidación de aceites vegetales utilizando Amberlite IR-120 como catalizador

Materia prima		Condiciones evaluadas							Referencia
Tipo aceite	IV	Catalizador ¹	Fuente del portador de oxígeno ²	Temperatura ³	Agente oxidante ⁴	Solvente			
Soja	129	1.98 – 7.38	Ácido acético	0.5	50 - 80	H ₂ O ₂ 30%	1.5	NA	(M. Janković et al., 2017)
Canola	112	6 - 22	Ácido acético	0.3 – 1.0	40 - 75	H ₂ O ₂ 30%	0.5 – 2.0	NA	(Mungroo et al., 2008)
Algodón	105	10 - 25	Ácido acético	0.25 – 0.75	30 - 90	H ₂ O ₂ 50%	1.1 – 2.5	NA	(Dinda et al., 2011)
Karanja	89	5 - 20	Ácido acético	0.3 - 1	30 - 85	H ₂ O ₂ 30%	0.8 – 2.5	NA	(Goud, Patwardhan, Dinda, et al., 2007a)
Jatropha	105	5 - 20	Ácido acético	0.3 - 1	30 - 85	H ₂ O ₂ 30%	0.8 – 2.5	NA	(Goud, Patwardhan, Dinda, et al., 2007b)
Jatropha	105	5 - 20	Ácido acético	0.3 - 1	30 - 85	H ₂ O ₂ 30%	0.8 – 2.5	Tolueno 41%	
Jatropha	105	5 - 20	Ácido Fórmico	0.3 - 1	30 - 85	H ₂ O ₂ 30%	0.8 – 2.5	NA	
Jatropha	105	5 - 20	Ácido Fórmico	0.3 - 1	30 - 85	H ₂ O ₂ 30%	0.8 – 2.5	Tolueno 41%	
Soja	130	2 - 15	Ácido acético	0.5-5	30 - 75	H ₂ O ₂ 30%	1.1	NA	(Sinadinović-Fišer et al., 2001)

¹ carga en porcentaje (%) respecto al aceite. ² relación molar respecto a los dobles enlaces. ³ temperatura en grados Celsius (°C). ⁴ carga en porcentaje (%) respecto al aceite

Tabla 2-6: Mejores condiciones de operación en la epoxidación de aceites vegetales utilizando Amberlite IR-120 como catalizador

Materia prima		Mejores condiciones						Referencia
Aceite	IV	Catalizador ¹	Fuente del portador de oxígeno ²	Agente oxidante ⁴	Temperatura ³	Tiempo ⁵	Conversión relativa a oxirano ⁶	
Soya	129	4	0,5	1,5	65	10,4	88	(M. Janković et al., 2017)
Canola	112	22	0,5	1,5	65	5,0	90	(Mungroo et al., 2008)
Algodón	105	15	0,5	1,5	75	10,5	65	(Dinda et al., 2011a)
Karanja	89	16	0,5	1,5	70	5,0	90	(Goud et al., 2007)
Jatropha	105	16	0,5	1,5	70	5,0	72	(Goud et al., 2007)
Jatropha	105	16	0,5	1,5	70	5,0	76	
Jatropha	105	16	0,5	1,5	70	4,5	79	
Jatropha	105	16	0,5	1,5	70	4,5	81	
Soja	130	5	0,5	1,1	75	8,0	80	(Sinadinović-Fišer et al., 2001)

¹ carga en porcentaje (%) respecto al aceite. ² relación molar respecto a los dobles enlaces. ³ temperatura en grados Celsius (°C). ⁴ carga en porcentaje (%) respecto al aceite. ⁵ tiempo en horas. ⁶ fracción en porcentaje (%) definida como la relación entre el contenido de oxirano obtenido sobre el valor teórico

Los resultados favorables de la resina Amberlite IR-120 se deben a que este catalizador es una resina tipo gel fuertemente ácida, por lo tanto, la mayoría de los sitios activos están localizados en la superficie interna de los poros de la matriz polimérica. Como esta resina no presenta porosidad aparente en estado seco, los poros no son lo suficientemente grandes como para permitir la entrada de las grandes moléculas de triglicéridos hacia los sitios activos. Dicho acceso es posible tras el hinchamiento de la resina en el medio de reacción (Corain et al., 2001). Esta característica limita el contacto del anillo oxirano con el sitio activo, lo que minimiza las reacciones secundarias indeseadas. No obstante, si el contenido de DVB es menor a 8%, como es el caso de otras resinas tipo gel como la Indion 225 H y Dowex 50WX2, el proceso de hinchamiento de la resina desfavorece el rendimiento de la reacción. Esto se debe a la ruptura de la resina (baja estabilidad mecánica del catalizador), lo que incrementa el área superficial y la accesibilidad a los sitios activos de todos los compuestos en el medio de reacción. Esto favorece las reacciones colaterales de ruptura del anillo oxirano.

Las selectividades y rendimientos logrados usando la Amberlite IR-120 constituye una ventaja relevante frente a resinas con bajo grado de entrelazamiento y aun frente a las macroreticulares. Estas últimas tienen estructuras con un tamaño de poro grande, con buena resistencia mecánica y una mayor facilidad de acceso a los sitios activos para moléculas en el rango de 2 a 200 nm. Sin embargo, esta mayor accesibilidad también facilitan la movilidad de los epóxidos y su interacción con los sitios activos, promoviendo las reacciones de degradación del anillo oxirano y afectando negativamente la selectividad global del proceso hacia la formación del grupo epoxi (Wai et al., 2019). Como se muestra en la **Tabla 2-5**, la epoxidación de aceites vegetales se lleva a cabo en un rango relativamente amplio de temperaturas (30-90 °C); relaciones molares del ácido orgánico con respecto a los dobles enlaces se reportan entre 0,25 a 1; una carga de catalizador en porcentaje respecto a la masa aceite entre 5% a 25%; y un exceso de peróxido de hidrogeno respecto a los dobles enlaces entre 0,5 a 2,5 molar. A pesar de esta variabilidad en las condiciones de operación, la **Tabla 2-6** muestra que, bajo condiciones óptimas, se alcanzan conversiones relativas de oxirano generalmente superiores al 80% y, en varios casos cercanas o superiores al 90 %, independientemente de la fuente del aceite vegetal. Estos resultados confirman que la resina Amberlite IR-120 proporciona un balance

adecuado entre la accesibilidad de los sitios activos y la actividad catalítica del catalizador para la producción de epóxidos de origen vegetal.

Es importante resaltar que las condiciones óptimas presentadas en **Tabla 2-6**, corresponden a condiciones de operación determinadas experimentalmente, sin la aplicación de un procedimiento de optimización de un modelo cinético en particular. Lo anterior se debe a que en la mayoría de las investigaciones realizadas se buscaba reducir el número de experimentos, y las variables de operación se evaluaron de forma independiente. En general, las mejores condiciones de la reacción se obtuvieron como una combinación de los mejores resultados obtenidos en cada análisis individual, y no como el resultado de una optimización multivariable del sistema de reacción.

Es de resaltar, que como se mencionó previamente, el aceite de palma rara vez se utiliza para la producción de epóxidos. Sin embargo, pese a que el aceite de palma *Guineensis* no cumple los estándares técnicos en la producción industrial de aceites epoxidados, el APAO sí se podría utilizar para tal fin. Esto se verificó en uno de los primeros estudios sobre el tema (Bohórquez et al, 2022), en el que se optimizó experimentalmente la epoxidación de APAO usando H_2SO_4 como catalizador. En dicho estudio se pudo lograr un rendimiento de hasta un 80% y un epóxido con un índice de oxirano de hasta 3.5 g-O/100 g-aceite. Dicho trabajo se realizó usando aceite de palma alto oleico refinado, una relación molar ácido acético:peróxido de hidrógeno:insaturación, 0.24:1.7:1; una carga de H_2SO_4 respecto al aceite del 2.2%p y una temperatura de 65 °C. Posteriormente se reportó el uso de las mismas condiciones de operación para la epoxidación de APAO utilizando Amberlite IR-120 como catalizador, en un paso intermedio en la manufactura de polioles (Bohórquez et al., 2023). Como resultado, se encontró que bajo estas condiciones es posible obtener epóxidos de APAO con un contenido de oxígeno oxirano de hasta 3.8 g-O/100 g-aceite, lo que representa un rendimiento superior al 90% y la posibilidad de implementación en la escala industrial. Sin embargo, estos estudios no evaluaron todas las variables que afectan la reacción, la optimización fue experimental y no se reportaron modelos cinéticos. Esto impide desarrollar modelos para adelantar el diseño, la optimización y el escalado del proceso.

2.3 Modelos cinéticos reportados: velocidades de reacción en la reacción de epoxidación

Cómo se describió antes, la naturaleza del método Prilezhaev hace que la reacción se lleve a cabo en un sistema bifásico líquido-líquido bajo un ciclo de reacción. Además, se resalta que el ácido percarboxílico, el peróxido de hidrogeno y aun los epóxidos vegetales son compuestos inestables a condiciones de reacción, y pueden dar lugar a reacciones colaterales. Estas circunstancias afectan negativamente la formación y estabilidad del grupo epoxi, por lo que resulta en un sistema complejo de modelar (Cogliano et al., 2024). Por lo anterior, es fundamental describir el sistema bajo un modelo cinético que permita evaluar de forma cuantitativa el efecto acoplado de las variables de operación, identificar los fenómenos controlantes y establecer las mejores condiciones de reacción que maximicen la formación del grupo oxirano.

En este contexto, en la literatura se han propuesto diferentes modelos para la descripción cinética de la reacción de epoxidación de aceites vegetales y sus derivados. Estos intentan incorporar los mecanismos y las etapas subyacentes cuando se usan catalizadores ácidos homogéneos o heterogéneos, en particular, resinas de intercambio iónico. En la **Tabla 2-7** se presentan un listado de estudios enfocados en la determinación experimental de modelos cinéticos de epoxidación. Como se observa, la mayoría de los estudios se realizaron usando ácido acético o fórmico como fuente del ácido percarboxílico; ácido sulfúrico y Amberlite IR-120 como catalizador, y diferentes tipos de aceites vegetales, incluyendo aceites usados de cocina. Entre estos estudios se destaca nuevamente que la principal ruta de reacción es el método de Prilezhaev. En general, los modelos cinéticos que se han propuesto incluyen varios pasos comunes de reacción: (1) formación y descomposición del ácido percarboxílico (2) epoxidación, (3) reacciones de degradación. A continuación, se detallan los mecanismos involucrados en cada uno de estos pasos y los modelos cinéticos que se han propuesto para describirlos. En particular se hace énfasis en las particularidades y diferencias que se pueden dar cuando se utiliza ácido sulfúrico o Amberlite IR-120 como catalizador de la reacción.

Tabla 2-7: Estudios cinéticos de epoxidación de aceites vegetales y derivados mediante la reacción de Prilezhaev.

Materia prima	Sistema reacción	Ácido orgánico	Catalizador	Modelamiento	Referencia
Soya	Homogéneo	Fórmico y acético	Sulfúrico y fosfórico	Reactor tubular continuo heterogéneo (L-L)	(Santacesaria et al., 2012)
Aceite usado de cocina	Homogéneo	Fórmico	Sulfúrico	Reactor batch pseudohomogéneo	(Raofuddin et al., 2024)
Ácido oleico de aceite de palma	Homogéneo	Fórmico	Fosfórico	Reactor batch pseudohomogéneo	(Jalil et al., 2021)
Aceite usado de cocina	Homogéneo	Acético	Sulfúrico	Reactor batch heterogéneo (L-L)	(Ramírez et al., 2022)
Soya	Homogéneo	Fórmico	Autocatalítica	Reactor semibatch heterogéneo (L-L)	(Olivieri et al., 2020)
Ácido oleico	Homogéneo	Fórmico	Autocatalítica	Reactor semibatch heterogéneo (L-L)	(Leveneur et al., 2014)
Soya	Homogéneo	Acético	Sulfúrico	Reactor batch heterogéneo (L-L)	(Rangarajan et al., 1995)
Soya	Homogéneo	Acético	Sulfúrico	Reactor batch heterogéneo (L-L)	(Beltrán Osuna & Boyacá Mendivelso, 2010)
Ricino	Heterogéneo	Acético	Amberlite IR-120	Reactor semibatch pseudohomogéneo	(Sinadinović-Fišer et al., 2012)
Perilla	Heterogéneo	Fórmico	Amberlite IR-120	Reactor batch pseudohomogéneo	(Kousaalya et al., 2019)
Karanja	Heterogéneo	Acético	Amberlite IR-120	Reactor batch pseudohomogéneo	(Goud, Patwardhan, Dinda, et al., 2007a)
Ricino	Heterogéneo	Propiónico	Amberlite IR-120	Reactor batch pseudohomogéneo bifásico	(Meng et al., 2023)
Ésteres de ácidos grasos	Heterogéneo	Acético	Amberlite IR-120	Reactor batch con recirculación pseudohomogéneo bifásico	(Aguilera, Tolvanen, Wärnå, et al., 2019)
Jatropha	Heterogéneo	Fórmico y acético	Amberlite IR-120	Reactor batch pseudohomogéneo	(Goud, Patwardhan, Dinda, et al., 2007b)
Mahua	Heterogéneo	Acético	Amberlite IR-120	Reactor batch pseudohomogéneo	(Goud, Patwardhan, & Pradhan, 2007)
Soya	Heterogéneo	Acético	Amberlite IR-120	Reactor semibatch pseudohomogéneo bifásico	(Jankovic et al., 2017)
Soya	Heterogéneo	Acético	Amberlyst-16	Reactor semibatch Heterogéneo (S-L-L)	(Di Serio et al., 2017)
Algodón	Heterogéneo	Acético	Amberlite IR-120	Reactor batch pseudohomogéneo	(Dinda et al., 2011b)

2.3.1 Etapa 1: formación y descomposición del ácido percarboxílico

En general, como se observa en la **Figura 2-6**, el primer paso del mecanismo global implica la formación y descomposición del ácido peracético en fase acuosa. La formación del ácido percarboxílico es una reacción reversible que puede ser autocatalítica cuando se usa ácidos fuertes (p. ej. Ácido fórmico $pK_a = 3.75$), pero este efecto se puede despreciar para ácidos carboxílicos débiles (p. ej. Ácido acético $pK_a = 4.76$).

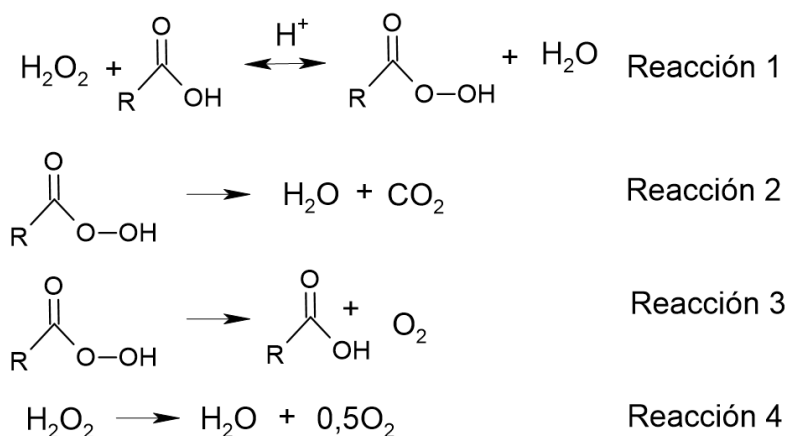


Figura 2-6: Conjunto de reacciones en la etapa de formación y descomposición del ácido percarboxílico.

Según un reporte de la literatura (Ebrahimi et al., 2011), se estudió la producción de ácidos percarboxílicos mediante la reacción de perhidrólisis (uso de H_2O_2 y catalizador ácido). Aquí se encontró que el mecanismo de formación del perácido implica una reacción elemental de primer orden con respecto a los compuestos sin disociación, y que están presentes en la fase acuosa. Este modelo se encontró válido tanto para ácido acético como para ácido fórmico y propiónico (Ebrahimi et al., 2011). Como consecuencia, el modelo matemático de la velocidad de formación del perácido se puede describir como un modelo de ley de potencias, tal y como se presenta en la Ecuación 2-2.

$$r_1 = k_1 C_{\text{H}^+} \left(C_{\text{AC}} C_{\text{H}_2\text{O}_2} - \frac{1}{K_E} C_{\text{AP}} C_{\text{H}_2\text{O}} \right) \quad \text{Ecuación 2-2}$$

k_1 es la constante de velocidad directa, C_{H^+} es la concentración de catalizador, C_{AC} es la concentración del ácido carboxílico, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ es la concentración de H_2O_2 , K_E es la constante

de equilibrio termodinámica, C_{AP} es la concentración del perácido formado y C_{H_2O} es la concentración del agua. Con respecto a las reacciones de degradación en esta primera etapa, la Reacción 4 se desprecia puesto que las temperaturas de reacción son menores a 90 °C y esta se favorece normalmente en medios alcalinos y a mayores temperaturas. Sin embargo, la descomposición del perácido de la Reacción 2 y 3 se consideran relevantes y se han descrito como se muestra en la Ecuación 2-3

$$r_2 = k_2 C_{AP} \quad \text{Ecuación 2-3}$$

Aquí, k_2 es la constante cinética de descomposición del ácido percarboxílico fuerte, pero aplica únicamente para el uso de ácido fórmico como ácido carboxílico. Para el caso de ácidos débiles como el propiónico y el acético, estas reacciones son despreciables (Cogliano et al., 2024).

La Ecuación 2-2 ha sido ampliamente usada en diferentes investigaciones sobre epoxidación de aceites vegetales y sus derivados, cuando se usan catalizadores homogéneos (Losada, 2023; Ramírez et al., 2022; Raofuddin et al., 2024; Santacesaria et al., 2012). Este modelo se ha utilizado también para cuantificar el efecto de la reacción autocatalítica. En este caso el término de concentración del catalizador desaparece, y el efecto autocatalítico se puede incluir directamente como la concentración del ácido orgánico disociado (que es difícil de cuantificar), o se incluye implícitamente como parte de la constante de reacción.

Cuando se ha usado resina de intercambio como catalizador, también se ha intentado preservar el modelo de ley de potencias para la etapa de formación del perácido. En un trabajo anterior (Musante et al, 2000), se usó la expresión cinética descrita en la Ecuación 2-4 para modelar la etapa de formación de ácido peracético usando Amberlite IR-120 H como catalizador.

$$(r_1) = k_1 W_{cat} C_t \left(C_{AC} C_{H_2O_2} - \frac{1}{K_E} C_{AP} C_{H_2O} \right) \quad \text{Ecuación 2-4}$$

A diferencia de la Ecuación 2-2, aquí la concentración del catalizador homogéneo (C_{H^+}) se reemplazó por la carga de catalizador respecto al aceite en porcentaje (W_{cat}) y se tuvo en cuenta la capacidad de intercambio del catalizador (C_t).

Posteriormente, han aparecido y se desarrollaron expresiones cinéticas heterogéneas para describir la formación del perácido cuando se usan catalizadores sólidos. En estas se han incluido las diferentes etapas catalíticas involucradas en el transporte de reactantes a los sitios activos del catalizador. Como resultado, la clásica expresión cinética de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Waston (LLHW) y sus variaciones se han utilizado para describir esta primera etapa de reacción. De acuerdo con el postulado del modelo LHHW, las reacciones catalizadas por el sólido están descritas por una combinación de tres contribuciones principales,

$$\text{Velocidad de reacción} = \frac{(\text{factor cinético})(\text{fuerza impulsora})}{\text{factor de adsorción}} \quad \text{Ecuación 2-5}$$

El primer modelo cinético riguroso y heterogéneo para la epoxidación *in situ* de un aceite vegetal (p. ej. aceite de soya), en presencia de una resina de intercambio como catalizador fue presentado a inicios de este siglo (M. R. Janković & Sinadinović-Fišer, 2004). A partir del estudio de varios modelos del tipo LLHW, se encontró que el que mejor correlaciona los datos experimentales se logra asumiendo que la reacción sobre la superficie del catalizador es irreversible y es la etapa controlante. Igualmente se asume que el ácido orgánico y su respectivo perácido, ambas especies sin disociación, son las únicas especies que presentan quimisorción sobre los sitios activos del catalizador. Realizadas dichas suposiciones, se obtuvo la siguiente expresión cinética heterogénea

$$(r_3) = \frac{W_{cat} C_t (k_{sr}) K_{AC} C_{AC} C_{H_2O_2}}{1 + K_{AC} C_{AC} + K_{AP} C_{AP}} \quad \text{Ecuación 2-6}$$

Aquí, K_{AC} es la constante de equilibrio de adsorción del ácido carboxílico; K_{AP} constante de equilibrio de adsorción del perácido; k_{sr} constante cinética de la reacción superficial. Este modelo cinético es conocido como cinética del tipo Eley-Rideal. Este modelo se alcanza asumiendo que el peróxido de hidrogeno en la fase fluida dentro de los poros del catalizador (reactivo sin adsorber), y que este reacciona con la especie adsorbida (ácido

acético) para dar lugar al perácido respectivo sobre la superficie del catalizador. Este modelo ha sido usado en diferentes modelaciones cinéticas para reactores de diferentes configuraciones, y ha demostrado errores relativos entre 5% y 9% (Dinda et al., 2011b; Goud, Patwardhan, Dinda, et al., 2007a, 2007b).

En otro estudio, se evaluó la epoxidación de aceite de ricino usando ácido acético y Amberlite IR-120 como catalizador (M. R. Janković et al., 2014). En ese trabajo se exploraron 9 expresiones cinéticas para la formación del ácido peracético aplicando los postulados de Eley-Rideal y LLHW. De estos, el modelo que mejor se ajustó a las observaciones experimentales asume la adsorción asociativa reversible del ácido acético, el peróxido de hidrógeno, el ácido peracético y el agua. Igualmente se supone que la reacción superficial es reversible y que la adsorción del ácido acético es la etapa controlante. Como resultado se obtuvo un modelo cinético mucho más complejo, del tipo LLHW:

$$(r_4) = \frac{W_{cat} C_t (k_{AC,1}) \left(C_{AC} - \frac{C_{AP} C_{H_2O}}{K_E C_{H_2O_2}} \right)}{1 + \frac{C_{AP} C_{H_2O}}{K_E C_{H_2O_2}} K_{AC} + K_{H_2O_2} C_{H_2O_2} + K_{AP} C_{AP} + K_{H_2O} C_{H_2O}} \quad \text{Ecuación 2-7}$$

En esta expresión, $k_{AC,1}$ es la constante de velocidad cinética de absorción del ácido carboxílico, C_{H_2O} es la concentración de H_2O , K_E es la constante de equilibrio termodinámica, K_{H_2O} es la constante de equilibrio de adsorción de H_2O y $K_{H_2O_2}$ es la constante de equilibrio de adsorción de H_2O_2

Más recientemente, se presentó un nuevo modelo cinético de la epoxidación de ácidos grasos libres en presencia de ácido acético y Amberlite IR-120 (Aguilera, Tolvanen, Wärnå, et al., 2019). En este trabajo el mecanismo de reacción de formación del perácido supone que una adsorción reversible y sin disociación del ácido acético, el peróxido de hidrógeno, el ácido peracético y el agua. También se asumió que la reacción superficial era reversible y que el ataque nucleofílico del H_2O_2 desde la fase fluida era la etapa controlante. Como resultado del mecanismo propuesto se obtuvo un modelo de velocidad de reacción tipo LLHW, el cual se describe en la siguiente expresión.

$$(r_5) = \frac{W_{cat} C_t (k_{sr}) \left(C_{AC} C_{H_2O_2} - \frac{C_{AP} C_{H_2O}}{K_E} \right)}{1 + K_{H_2O_2} C_{H_2O_2} + K_{AP} C_{AP} + K_{AC} C_{AC} + K_{H_2O} C_{H_2O}} \quad \text{Ecuación 2-8}$$

Como se observa, en esta expresión nuevamente aparecen las constantes de adsorción de todos los componentes sobre el catalizador.

2.3.2 Etapa 2: reacción de epoxidación

Según los reportes de literatura presentados en la **Tabla 2-7**, independientemente del catalizador, la velocidad de reacción de epoxidación de aceites y sus derivados se puede modelar cómo una expresión de ley de potencias de primer orden para cada reactante.

$$(r_6) = k_O C_{C=C} C_{AP} \quad \text{Ecuación 2-9}$$

Donde, k_O es la constante cinética de epoxidación, $C_{C=C}$ es la concentración de dobles enlaces en los triglicéridos o cadenas olefínicas. Aunque normalmente la expresión cinética anterior es muy usada para diferentes aceites y derivados, cabe destacar que los factores estéricos desempeñan un papel importante dentro del mecanismo de reacción. Por esta razón, las cadenas de ácidos grasos de los triglicéridos pueden reaccionar a diferentes velocidades. Sin embargo, muy pocos autores han diferenciado la velocidad de reacción en función de las insaturaciones (La Scala & Wool, 2002). En dicho trabajo se encontró que entre mayor sea el número de insaturaciones en el ácido graso, mayor es su constante de velocidad. Sin embargo, entre más grande sea la molécula en la que se encuentra dicho ácido (p. ej. Triglicérido), las constantes de velocidad son más bajas. Por lo anterior, comúnmente se ha usado la Ecuación 2-9 para describir la etapa de epoxidación en los trabajos de modelación cinética adelantados hasta el momento.

2.3.3 Etapa 3: reacciones de degradación

Cómo se ha indicado, en la reacción epoxidación coexisten reacciones secundarias que afectan negativamente el rendimiento de la reacción de epoxidación. Las principales reacciones se muestran en la **Figura 2-5**, y se caracterizan porque son catalizadas en medio ácido. Según los estudios reportados en **Tabla 2-7**, el modelo cinético de la velocidad de reacción de apertura del anillo oxirano se puede expresar generalmente como

una expresión de ley de potencias. Esta es de primer orden con respecto a la concentración de epóxido, de protones (aplica para sistemas catalíticos homogéneos) y de nucleófilos. Este modelo asume que el medio de reacción está bien mezclado, y que las reacciones de degradación ocurren principalmente en las interfaces líquido-líquido para sistemas homogéneos, o en la interface sólido-líquido para el caso de catalizadores heterogéneos. Sin embargo, varios estudios cinéticos de degradación de epóxidos de aceites vegetales (Campanella & Baltanás, 2005a, 2006; Santacesaria et al., 2020) observaron una cinética de primer orden con respecto a la concentración de oxirano, pero de segundo orden con respecto a la concentración de ácido acético o peróxido de hidrógeno. Sin embargo, se ha encontrado que, dependiendo de las condiciones de operación, puede haber cambios en el mecanismo de las reacciones de apertura del anillo. Por esta razón, en algunos estudios cinéticos de epoxidación se evalúan cinéticas de primer o segundo orden, y se elige el modelo cinético con menor error relativo (M. R. Janković et al., 2014; Sinadinović-Fišer et al., 2012).

Para el caso específico de los estudios cinéticos de epoxidación de aceites vegetales y sus derivados, usando ácido acético como transportador de oxígeno, se menciona que las reacciones de degradación están mediadas principalmente por la acción del ácido carboxílico, el peracético, el agua y el peróxido de hidrógeno. No obstante, se reporta que las constantes cinéticas de degradación causadas por el ácido acético y peracético son del orden 100 veces mayores que las causadas por el agua y el peróxido de hidrógeno (Dinda et al., 2011b; Goud, Patwardhan, Dinda, et al., 2007a). A su vez, la reacción de degradación causada por el agua es mucho mayor que la del peróxido de hidrógeno. De igual forma se ha encontrado que la velocidad de degradación con ácido peracético es mucho menor que la causada por el ácido acético. Esto debido a que la concentración del ácido acético en el medio de reacción es mayor que la del perácido. Esto no solo se debe a la carga inicial del ácido acético, sino a que la constante de velocidad de regeneración de ácido acético (reacción de epoxidación) resulta ser mayor que la de formación del perácido. Como se indicó anteriormente, esta última reacción es normalmente la etapa controlante global del mecanismo de reacción (Wai et al., 2019).

En ese orden de ideas, a continuación, se presentan las ecuaciones cinéticas típicamente utilizadas de la descripción del paso de degradación del anillo oxirano cuando se usan resinas de intercambio como catalizador

$$r_7 = k_{D1}C_O C_{AC}^n \quad \text{Ecuación 2-10}$$

$$r_8 = k_{D2}C_O C_{H_2O} \quad \text{Ecuación 2-11}$$

En estas expresiones, k_{D1} y k_{D2} son las constantes cinéticas para la reacción de degradación debido al ácido acético y agua respectivamente. C_O es la concentración del grupo epoxi o contenido de oxígeno oxirano. El orden de reacción n con respecto al ácido acético, puede ser 1 o 2 dependiendo del sistema, catalizador y del tipo de materia prima.

3. Metodología investigación

Con base en el contexto antes presentado, en esta sección se desarrolla una metodología para estudiar experimentalmente el proceso de epoxidación de oleína de APAO utilizando Amberlite IR-120 como catalizador y el posterior ajuste de un modelo cinético. Para ello, inicialmente se describen los materiales y métodos usados en la caracterización de la materia prima, producto y el catalizador; se aborda el montaje experimental durante el proceso de epoxidación, el procedimiento de reacción y se definen los parámetros más importantes para llevar a cabo la reacción. Seguidamente se describen los ensayos preliminares para determinar la influencia de la velocidad de agitación y tamaño de partícula del catalizador para asegurar régimen cinético en el proceso de epoxidación. Igualmente se presenta el diseño experimental Box-Behnken para optimizar el número de ensayos experimentales y evaluar el efecto de la temperatura, carga de catalizador, carga de ácido acético y relación molar de peróxido de hidrogeno sobre el rendimiento del proceso. Finalmente se muestra el procedimiento para la modelación cinética, optimización de la etapa de reacción, estudio de estabilidad del catalizador y análisis técnico económico preliminar del proceso. La **Figura 3-1** resume la secuencia de etapas de la experimentación, modelación y simulación realizada.

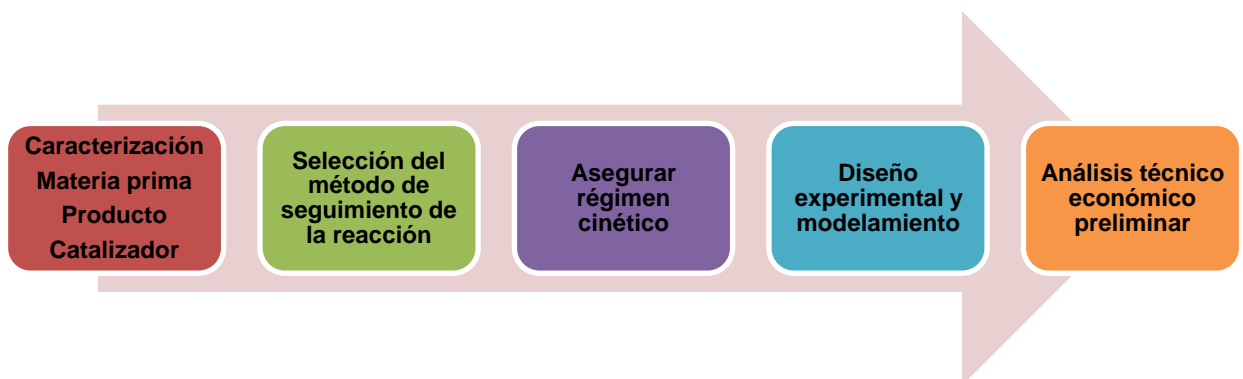


Figura 3-1: Diagrama de metodología seguida en el estudio de la epoxidación de APAO

3.1 Materiales y reactivos

El aceite vegetal usado en el proyecto fue la fracción líquida del aceite de palma alto oleico (oleína híbrida). La lista de reactivos usados durante todo el procedimiento experimental se presenta en **Tabla 3-1**.

Tabla 3-1: Lista de reactivos usados durante la fase experimental.

Reactivo	Pureza	Proveedor	Uso
Hidróxido de sodio	99.0 %	Merk (Alemania)	Estandarización / Titulación / Capacidad de intercambio
Hidróxido de potasio	99.0 %		Índice de saponificación
Reactivo de Wijs	0.2 N	PanReac AppliChem (España)	Índice de yodo
Yodato de potasio	99.9 %		
Yoduro de potasio	99.9 %	Chemi (Italia)	
Tiosulfato de sodio pentahidratado	97.0 %	Merk (Alemania)	
Almidón soluble	-	Chemi (Italia)	
Etanol	99.9 %	PanReac AppliChem (España)	Índice de Acidez
2-propanol	99.9 %		Contenido de oxirano
Cloroformo	99.9 %		Contenido de oxirano
Tolueno	99.9 %		Acidez
Ácido clorhídrico	37%		Titulación / Índice de yodo / Índice de saponificación / Capacidad de intercambio iónico / Contenido de oxirano
Karl Fischer (TITRANT 5)	1 mL / 5 mg	Merk (Alemania)	Humedad
Aceite de palma alto oleico	Oleína	Del Llano (Colombia)	Epoxidación
Amberlite IR-120		Merk (Alemania)	Catalizador en epoxidación
Ácido acético	99.9%	PanReac AppliChem (España)	Fuente de portador de oxígeno en epoxidación
Peróxido de hidrógeno	50%	Chemi (Italia)	Agente oxidante en epoxidación
Acetato de etilo	99.9%	PanReac AppliChem (España)	Seguimiento reacción

3.2 Caracterización del aceite de palma alto oleico

La caracterización de las materias primas y los productos de la epoxidación se realizó siguiendo diferentes métodos estándar. A la oleína de APAO se le determinó la densidad relativa (ASTM D891-18) y el índice de saponificación (ISO 3960), estos con el fin de estimar el peso molecular promedio. Por su parte, el contenido de insaturaciones se determinó mediante medición el índice de yodo (ISO 3961). Esto también permitió calcular

el número de dobles enlaces por mol de aceite, lo que es fundamental para definir la relación molar de reactantes. Adicionalmente, se determinó la calidad de la materia prima mediante la cuantificación el contenido de humedad (ASTM D6304) y la acidez (ISO 660) Por su parte el contenido oxígeno oxirano en el epóxido se determinó mediante la norma ASTM 1652. Cada medición se realizó por duplicado y los procedimientos detallados se presentan en el Anexo A.

3.3 Adecuación y caracterización del catalizador

La resina de intercambio iónico Amberlite IR-120 se sometió inicialmente a un procedimiento de acondicionamiento con el fin de disminuir de contaminantes orgánicos presentes en la estructura interna del catalizador y eliminar humedad. La resina se lavó inicialmente con etanol anhidro en una relación de volumen de 3:1. Cada lavado se realizó mediante agitación constante durante 24 horas, y se repitió el proceso hasta obtener un efluente traslucido. Esto se realizó para eliminar posibles impurezas residuales del proceso de fabricación que podrían llegar a contaminar el producto final, y para desplazar el agua de la estructura porosa interna. Posteriormente, la resina se secó en un horno a 60° durante 72 h, realizando el seguimiento gravimétrico hasta alcanzar la masa constante de la resina. Una vez seca, se almacenó en un recipiente cerrado y se mantuvo en un desecador de laboratorio hasta su uso, minimizando la adsorción de la humedad ambiental.

La capacidad de intercambio iónico de la resina se determinó mediante el método estándar ASTM D2187. Los procedimientos detallados se presentan en el Anexo A y este se realizó por duplicado. Teniendo en cuenta que la velocidad de reacción se puede ver afectada por resistencia a la transferencia de masa en el catalizador (interna y externa), se realizaron algunos ensayos para determinar este efecto. Para esto fue necesario realizar experimentos utilizando 4 fracciones diferentes de tamaño de partículas de resina en condiciones similares. Dichas fracciones se obtuvieron mediante la reducción de tamaño utilizando un molino de cuchillas. Posteriormente la muestra se tamizó para obtener los cuatro rangos de tamaño de partículas descritos. Dichas fracciones se evaluaron como catalizador en reacción de epoxidación y se escogió el tamaño más apropiado para adelantar los ensayos cinéticos. La caracterización de los sólidos sometidos a tamizado se realizó de forma gravimétrica, determinando el diámetro másico promedio de las partículas. Este se calculó de la siguiente manera:

$$\bar{d}_p = \sum_{z=1}^3 f_{m,k} * D_k$$

Ecuación 3-1

Aquí, \bar{d}_p es el diámetro másico promedio, $f_{m,k}$ es la fracción en peso de las partículas retenidas en cada tamiz, D_k es el diámetro medio entre el tamiz que retiene y el que deja pasar, y z es el número de tamices usados en la caracterización granulométrica. Adicionalmente, a partir del análisis granulométrico se estimó el diámetro D_{50} .

3.4 Seguimiento de la reacción

En general, el seguimiento de las reacciones de epoxidación se lleva a cabo por medición del contenido de oxígeno oxirano y el índice de yodo en la muestra a través del tiempo, usando métodos volumétricos tradicionales. Como se indicó anteriormente, el índice de yodo representa la presencia y desaparición de los dobles enlaces en las cadenas de los ácidos grasos de los triglicéridos. Por su parte, el contenido de oxígeno oxirano representa la aparición del grupo epoxi en cada una de las insaturaciones, o su apertura debido a las reacciones colaterales. Sin embargo, los métodos tradicionales demandan demasiado tiempo, generan residuos y usan reactivos que pueden ser inflamables y peligrosos para la salud humana (p. ej. reactivo de Wij's, bromuro de hidrógeno y yoduros). Debido a estas desventajas, para la cuantificación del índice de yodo y oxirano se han implementado alternativas más rápidas y amigables con el medio ambiente. Entre estas técnicas se han usado métodos espectrofotométricos de cuantificación como el Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) y el infrarrojo cercano (NIR) (Adewale et al., 2014; Bohórquez et al., 2023; Cozzolino et al., 2005; Goddu & Delker, 1958; Hendl et al., 2001; Islam et al., 2024; Parreira et al., 2002; Téllez et al., 2009). En particular, se destaca que la técnica de espectroscopía de NIR posee múltiples ventajas, pues no se debe preparar la muestra, es de bajo costo, es una técnica rápida y es posible realizar diferentes análisis a partir de un solo espectro.

En estudios recientes, se encontró que la técnica NIR puede ser usada para realizar el seguimiento de la reacción (Bohórquez et al., 2023). La técnica fue satisfactoria en la determinación del contenido del grupo epoxi en una matriz de APAO, durante un estudio cinético de obtención de polioles. Por otro lado, aunque no hay reportes del uso de la

técnica NIR en estudios cinéticos de epoxidación, Parreira y colaboradores (2002) mostraron que esta técnica puede ser usada para la cuantificación precisa de humedad, acidez, contenido de oxígeno oxirano e índice de yodo en epóxidos de aceite de soya. Por lo anterior, para realizar el seguimiento de la reacción mediante la medición del contenido de oxígeno oxirano y el índice de yodo en el tiempo, se usó el método de Espectroscopía de Infrarrojo Cercano (NIR). Esto se realizó usando un equipo Shimadzu UV-3600 plus y portadores de muestra en cuarzo de la marca Hellma y referencia QS. Inicialmente se llevó a cabo el proceso de estandarización y calibración del método mediante el análisis y procesamiento de espectros de muestras estándar. Estos espectros fueron obtenidos y analizados en el rango de 1150-1650 nm para el contenido de oxirano y entre 1150 y 2220 nm para el índice de yodo. Estos espectros se obtuvieron para muestras de oleína de APAO con diferentes valores de oxígeno oxirano e índice de yodo. Estos valores se determinaron mediante técnicas de análisis volumétricas convencionales (p. ej. ASTM D1652 y ISO 3961).

La calibración del método se realizó siguiendo los mismos procedimientos de la norma ASTM D6342 para la determinación del índice de hidroxilo por NIR. Para ello, se usaron un conjunto de 45 muestras de aceite parcialmente epoxidado. Cada muestra fue diluida en acetato de etilo en una relación de 3:1 en volumen, y el espectro NIR de cada muestra fue obtenido en el rango mencionado con variaciones de 0.5 nm entre cada medición. El procesamiento de datos y calibración del modelo se ejecutó usando el método de regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS). La selección del mejor intervalo de correlación se realizó usando el algoritmo de selección de intervalo *i*-PLS (Bohórquez et al., 2023). Esto se hizo mediante la minimización del valor de la raíz cuadrada del error medio de calibración cruzada (RMSEC). El modelo calibración es una extensión multivariable de Ley de Beer-Lambert cómo se presenta a continuación

$$y_n = \beta x_n + \epsilon_n$$

Ecuación 3-2

En esta ecuación, y_n es la variable dependiente (índice de yodo/oxirano) la cual está cuantificada por la variable x_n que corresponde al vector de valores obtenidos por el equipo usado (p. ej. Nivel de absorbancia NIR en cada valor de longitud de onda definido previamente). Por su parte, β es el vector de regresión con el mismo número de

componentes de x_n y ϵ_n es el error residual asociado a la medición. La regresión y aplicación de la Ecuación 3-2 se realiza en el mejor intervalo de correlación obtenido mediante la metodología *i*-PLS. El tamaño del intervalo se determinó mediante la minimización del error cuadrático medio de calibración cruzada (RMSEC) y el número de variables latentes del método usado. El valor de RMSEC se calcula cómo se muestra a continuación:

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (y_{exp,n} - \hat{y}_{cal,n})^2}{N}} \quad \text{Ecuación 3-3}$$

Aquí, $y_{exp,n}$ es el valor experimental de índice de yodo o índice de oxirano de la muestra n – ésima obtenidos por los métodos volumétricos convencionales, n es el número de muestras usadas para la calibración y $\hat{y}_{cal,n}$ es el valor calculado y estimado del índice de yodo o índice de oxirano por el método NIR. Todo el procedimiento descrito se desarrolló mediante el software PLS - Toolbox 4.0 de Matlab (Barry M. Wise et al., 2006) para la compañía *Eigenvector Research*.

Finalmente, para validar el método propuesto, 15 muestras de oleína de palma alto oleico fueron caracterizadas usando el método convencional (por duplicado) y el modelo de regresión obtenido desde el espectro NIR. Estos resultados fueron comparados para obtener las desviaciones relativas de la medición. El error relativo máximo se calculó mediante la siguiente ecuación

$$RE = \frac{\sum_{n=1}^n \left| \frac{y_{exp,n} - y_{NIR,n}}{y_{exp,n}} \right|}{n} \quad \text{Ecuación 3-4}$$

Aquí, $y_{exp,n}$ es el valor del índice de oxirano o índice de yodo de la muestra n – ésima obtenidos por los métodos volumétricos convencionales, $y_{NIR,n}$ es el valor estimado usando el método calibrado y n es el número de muestras usadas para la validación del método.

La cuantificación por espectrofotometría NIR se utilizó para determinar experimentalmente el contenido de oxígeno oxirano e insaturaciones del epóxido producido a diferentes valores de tiempo. Con base en estos se determinaron los valores de conversión, selectividad y rendimiento del proceso. El valor de la conversión (X) se definió como la cantidad de moles de insaturaciones que reaccionaron con respecto a las moles iniciales de la materia prima, y fue estimado con respecto al índice de todo como se presenta a continuación

$$X = \frac{IV_0 - IV_t}{IV_0} \quad \text{Ecuación 3-5}$$

La selectividad ($S_{IO/IV}$) se definió cómo el número de moles formado del grupo epoxi con respecto a las moles de dobles enlaces convertidas. Este se calculó con respecto al índice de yodo y oxirano de las muestras del medio de reacción, así

$$S_{IO/IV} = \frac{\frac{IO_t}{M_O}}{\frac{IV_0 - IV_t}{M_{I_2}}} \quad \text{Ecuación 3-6}$$

Finalmente, el rendimiento (Y_o) de la reacción, que corresponde a las moles de grupo oxirano por mol de insaturaciones alimentadas, se definió según la Ecuación 3-7

$$Y_o = X * S_{IO/IV} \quad \text{Ecuación 3-7}$$

3.5 Montaje experimental y procedimiento

Los experimentos de epoxidación se realizaron mediante reacción de oleína de APAO con H_2O_2 al 50%, ácido peracético formado *in situ* y la Amberlite IR-120 como catalizador. La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio enchaquetado de 200 mL de 6 boquillas. De estas, 3 boquillas fueron usadas para la adición de reactivos, toma de muestra y monitoreo de la temperatura. Adicionalmente, el reactor de vidrio estaba equipado con un agitador (Heidolph RZR 2021) con varilla de vidrio, un condensador atmosférico a reflujo total, una bomba de dosificación de alta precisión previamente calibrada para la adición de peróxido de hidrógeno (III Isocratic HPLC Pump $\pm 0,01$ mL/min), y un baño termostático (Julabo ED ± 0.1 °C). El agitador de vidrio de paleta inclinada se configuró a una altura de

1/3 el diámetro del reactor. Este poseía un diámetro igual a 1/3 veces el diámetro del reactor para optimizar la configuración geométrica y efectos de mezclado. La configuración del montaje experimental se presenta en **Figura 3-2**.



Figura 3-2: Imagen del montaje experimental usado en las reacciones de epoxidación

Durante la reacción, la mezcla inicial de aceite, ácido acético y catalizador se mantuvo en agitación constante y se llevó a una temperatura justo por debajo de la de reacción, antes de adicionar el agente oxidante. Este último se dosificó continuamente durante los primeros 30 min para mantener la temperatura de reacción con una variación máxima de ± 2 °C. Debido a que la reacción es altamente exotérmica y que es más rápida al inicio del proceso, la temperatura tendía a elevarse. Por tanto, para asegurar un control efectivo de temperatura durante el proceso de epoxidación, se realizaron dos ensayos del diseño experimental a diferentes temperaturas (alto y bajo), corroborando que la temperatura se mantuviera dentro del rango ± 2 °C. Con estos se logró definir un protocolo que facilitó el control de temperatura de forma manual utilizando el set-point del baño termostático.

Finalmente, para todos los ensayos experimentales el seguimiento de la reacción se realizó mediante la extracción de alícuotas de 2 mL a diferentes intervalos de tiempo. Las muestras se centrifugaron a 6.000 rpm durante 5 minutos para remover la fase acuosa. Posteriormente las muestras fueron lavadas hasta pH constante con agua desionizada a temperaturas entre 40-60 °C. Esto permitía remover las trazas de ácido acético en la fase oleosa. Finalmente se determinó el contenido de yodo y oxígeno oxirano de la muestra mediante NIR o método volumétrico.

3.6 Evaluación de fenómenos de transporte

Para evaluar el proceso de epoxidación de oleína de APAO y asegurar un modelo cinético intrínseco fue necesario corroborar la no existencia de resistencias a la transferencia de masa interfaciales (líquido-líquido o sólido-líquido) y difusionales (intrapartícula). Para ello, se realizaron ensayos preliminares a diferentes velocidades de agitación y tamaños de partícula del catalizador. Estos ensayos preliminares se realizaron bajo las condiciones óptimas reportadas en la literatura (Bohórquez et al., 2022) correspondientes a la relación molar ácido acético:H₂O₂:insaturación, 0.24:1,7:1; carga de Amberlite IR-120 de 9.55 %p y una temperatura, 65 °C. La cantidad de resina usada proporcionaba los mismos equivalentes ácidos aportados por una carga de H₂SO₄ de 2.2 %p respecto del aceite.

Para el estudio de las resistencias de transferencia de masa y calor interfaciales (líquido-líquido o sólido-líquido) se llevaron a cabo 3 ensayos experimentales variando la velocidad de agitación en valores de 400 rpm, 600 rpm, 800 rpm. El seguimiento de la reacción se realizó mediante la extracción de alícuotas cada 30 minutos y su respectiva caracterización. Para el caso de las resistencias de transferencia de masa y calor difusionales o fenómenos intrapartícula, se realizaron ensayos de epoxidación con diferentes tamaños de partícula del catalizador. Se evaluaron cuatro fracciones tamizadas de la resina Amberlite IR-120 H previamente molida, correspondientes a intervalos de diámetro de partícula de 90-150 µm, 180-150 µm, 90-150 µm, 620-830 µm (tamaño comercial). Las reacciones se llevaron a cabo manteniendo una agitación a 900 rpm. El seguimiento de la reacción se realizó mediante la extracción de alícuotas cada 60 minutos. Para ambos casos, la determinación del índice de yodo y oxirano se realizó por duplicado usando los métodos volumétricos.

3.7 Diseño experimental y selección de variables

De acuerdo el contexto desarrollado en el capítulo 2, se encontró que existen 4 variables o parámetros de reacción que afectan directamente sobre el rendimiento del proceso: temperatura, relación molar del ácido acético (AA) con respecto a los dobles enlaces (C=C), carga de catalizador y exceso molar de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) respecto a los dobles enlaces. Cómo se puede apreciar en los trabajos reportados en **Tabla 2-6**, las mejores condiciones de operación están definidas en los siguientes rangos: temperatura entre 60-80 °C; relación molar del ácido orgánico con respecto a los dobles enlaces se reportan entre 0.1 a 0.5; una carga de catalizador en porcentaje respecto a la masa aceite entre 5% a 15%; y un exceso de peróxido de hidrogeno respecto a los dobles enlaces entre 1 a 2 molar. Por lo tanto, estos rangos de condiciones fueron seleccionadas para el estudio experimental. Adicionalmente, se usó una velocidad de agitación de 900 rpm y un catalizador con diámetro de partícula másico promedio D_M definido según el análisis granulométrico. Estas condiciones permitieron eliminar las limitaciones de transferencia de masa interfacial debido a los efectos de macromezclado y los difusionales intrapartícula.

Para evaluar la influencia de las principales variables en la reacción de epoxidación y minimizar el número de corridas experimentales, se planteó un diseño experimental Box-Behnken de 4 factores (Temperatura, carga de catalizador y relación molar de peróxido de hidrógeno y ácido acético hacia los dobles enlaces) y 3 niveles. El conjunto de ensayos experimentales se presenta en la **Tabla 3-2**. Los últimos cuatro ensayos en la tabla (A1-A4) se llevaron a cabo para estudiar el efecto de cada variable de forma independiente. Adicionalmente, los ensayos L25 y A2 fueron los ensayos elegidos aleatoriamente para estudiar el comportamiento y control de temperatura de la reacción durante la etapa de dosificación del peróxido de hidrógeno.

El procedimiento de reacción para todos los ensayos se realizó tal y como se describe en la sección de montaje y procedimiento. Para cada uno de estos se usó alrededor de ~60 g de oleína de APAO y la correspondiente cantidad de ácido acético, peróxido de hidrógeno y catalizador. El seguimiento de la reacción se realizó mediante la medición del oxígeno oxirano y valor del índice de yodo en la muestra mediante el método de espectroscopía NIR previamente calibrado. Para ello, se tomaron alícuotas de 1 mL en diferentes intervalos

de tiempo. Antes de tomar la alícuota, se detuvo la agitación y se dejó sedimentar el catalizador durante 3 minutos para detener la reacción en la muestra. Las muestras fueron lavadas hasta pH constante con agua desionizada a temperaturas entre 40-60 °C y relación de volumen 3:1 para remover las trazas de ácido acético en la fase oleosa. Finalmente, 0.85 mL de muestra previamente centrifugada y lavada se diluyeron en 2.55 mL de etil acetato y se almacenaron en un frasco ámbar antes de ser analizadas en el equipo Shimadzu UV-3600 plus.

Tabla 3-2: Condiciones diseño experimental Box-Behnken

Orden Estadístico	Orden de corrida	Temperatura °C	Carga ácido acético mol:mol C=C	Carga peróxido hidrógeno mol:mol C=C	Carga de catalizador g: 100 g aceite
L1	8	70	0.1	1.5	5
L2	24	70	0.1	1.5	15
L3	13	70	0.5	1.5	5
L4	12	70	0.5	1.5	15
L5	2	60	0.3	1	10
L6	11	80	0.3	1	10
L7	5	60	0.3	2	10
L8	3	80	0.3	2	10
L9	16	70	0.3	1	5
L10	21	70	0.3	1	15
L11	4	70	0.3	2	5
L12	20	70	0.3	2	15
L13	17	60	0.1	1.5	10
L14	15	60	0.5	1.5	10
L15	19	80	0.1	1.5	10
L16	22	80	0.5	1.5	10
L17	9	60	0.3	1.5	5
L18	26	60	0.3	1.5	15
L19	25	80	0.3	1.5	5
L20	14	80	0.3	1.5	15
L21	10	70	0.1	1	10
L22	1	70	0.5	1	10
L23	6	70	0.1	2	10
L24	18	70	0.5	2	10
L25	27	70	0.3	1.5	10
L26	23	70	0.3	1.5	10
L27	7	70	0.3	1.5	10
A1	28	60	0.3	1.5	10
A2	29	80	0.3	1.5	10
A3	30	70	0.5	1.5	10
A4	31	70	0.1	1.5	10

3.8 Modelación cinética y optimización

3.8.1 Modelación cinética y reactor

Con base en la revisión de literatura se encontró que, en la mayoría de estudios cinéticos de la reacción usando catalizadores inorgánicos homogéneos, comúnmente se hace la suposición de un medio reactivo pseudo-homogéneo. En este caso se desprecia la inmiscibilidad entre la fase orgánica y la acuosa, y se asume que la concentración de reactantes y productos se mide con base en el volumen o masa total del reactor (Gan et al., 1992; Jalil et al., 2021; Raofuddin et al., 2024). Sin embargo, la existencia de dos fases inmiscibles durante la reacción se ha considerado cada vez más en la construcción de modelos cinéticos. Esto fue inicialmente desarrollado para modelar la reacción de epoxidación *in situ* de aceite de soya usando ácido sulfúrico y ácido acético (Rangarajan et al., 1995). En este modelo se supone que la reacción está afectada por la transferencia de masa interfacial de los componentes que intervienen directamente en la reacción.

Cuando se sustituye un ácido mineral por una resina de intercambio iónico como catalizador (p. ej. fase sólida), el sistema de reacción se vuelve más complejo. Este tipo de sistemas reactivos ha sido investigado por diversos autores para obtener modelos cinéticos para la epoxidación de aceites vegetales (Di Serio et al., 2017; Dinda et al., 2011b; Goud, Patwardhan, Dinda, et al., 2007a; M. R. Janković et al., 2014; Meng et al., 2023; Sinadinović-Fišer et al., 2012). Entre los modelos de reacción más utilizados se encuentran los pseudohomogéneos, los heterogéneos bifásicos (Líquido-Líquido) y los heterogéneos de 3 fases (Sólido-Líquido-Líquido). Los modelos heterogéneos bifásicos consideran únicamente transferencia de masa interfacial entre las dos fases líquidas. Por su parte, los modelos heterogéneos de 3 fases consideran fenómenos de transferencia de masa al interior del catalizador, en la interface del catalizador y la fase líquida, y entre las dos fases líquidas presentes en el medio de reacción. No obstante, el mayor número de investigaciones se centran en modelos pseudohomogéneos (ver **Tabla 2-7**). Se ha demostrado que, a pesar de la simplificación, estos exhiben errores relativos menores al 10% (Leveneur et al., 2012; Olivieri et al., 2020; Rangarajan et al., 1995). Este modelo no considera fenómenos de transferencia de masa difusionales intrapartícula e interfaciales líquido-líquido/sólido-líquido. Además, supone que las composiciones de las especies presentes en ambas fases líquidas se encuentran en equilibrio. Finalmente, el modelo

realiza una simplificación respecto de los heterogéneos (p. ej. bifásico y de tres fases sólido-líquido-líquido), en el que se asume que los fenómenos de transferencia de masa entre las fases inmiscibles son rápidos con respecto a la velocidad de reacción y se pueden despreciar (régimen cinético). Si bien parece una suposición fuerte, esta es una aproximación que se apoya en observaciones experimentales. En algunas condiciones se ha verificado la ausencia de limitaciones de transferencia de masa y calor extra- e intrapartícula.

3.8.2 Modelo usado para la reacción de epoxidación usando Amberlite IR-120 cómo catalizador

La **Figura 3-3** presenta una descripción simplificada del sistema reactivo multifase y de las reacciones involucradas en el modelamiento de epoxidación. Este mecanismo involucra las siguientes etapas:

- **Etapas 1:** Transferencia del ácido acético y el peróxido desde la fase acuosa hacia la superficie del catalizador.
- **Etapas 2:** Difusión de los reactivos hacia los sitios activos del catalizador.
- **Etapas 3:** Adsorción de cualquiera de los reactivos (ácido acético o peróxido de hidrógeno) sobre la superficie del catalizador.
- **Etapas 4:** Reacción superficial entre el peróxido y el ácido acético dentro del catalizador, para formar ácido peracético.
- **Etapas 5:** Desorción del ácido peracético.
- **Etapas 6:** Difusión del ácido peracético hacia la superficie del catalizador.
- **Etapas 7:** Transferencia del ácido peracético desde la superficie del catalizador a la fase acuosa.
- **Etapas 8:** Transferencia del ácido peracético desde la fase acuosa a la fase orgánica.
- **Etapas 9:** Reacción entre el ácido peracético y el doble enlace para dar lugar al anillo oxirano y ácido acético, reacción R2.
- **Etapas 10:** Degradación del epóxido debido al ácido acético (reacciones R3), tanto en la fase orgánica como en la interfase líquido-líquido y degradación del epóxido debido al agua (reacción R4) en la interfase líquido-líquido.
- **Etapas 11:** Transferencia del ácido acético desde la fase orgánica a la fase acuosa para cerrar el ciclo y regresar a la etapa 1.

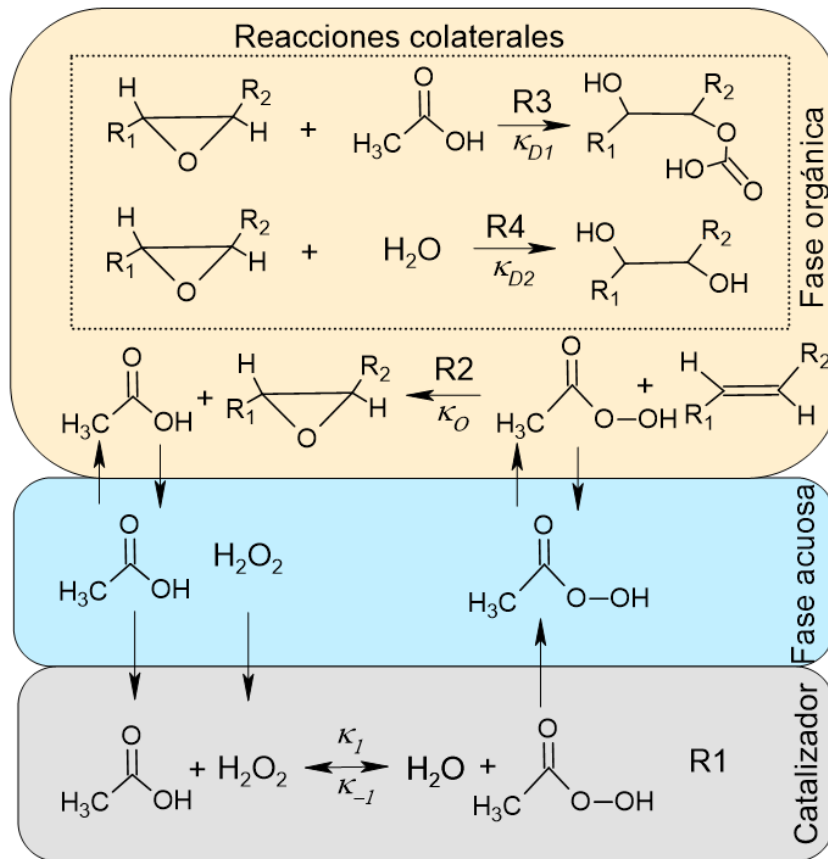


Figura 3-3: Descripción del sistema de reacción durante la epoxidación de oleína de APAO con ácido peracético formado *in situ* y peróxido de hidrógeno, en presencia de Amberlite IR-120 como catalizador.

A modo de simplificación, en el modelo desarrollado se supondrá que el catalizador se encuentra homogéneamente distribuido en las dos fases líquidas. Esto indica que se trata de un modelo pseudo-homogeneo respecto del equilibrio sólido-líquido, pero bifásico en función del equilibrio líquido-líquido. Teniendo en cuenta que hay 4 reacciones involucradas en el mecanismo global, se puede considerar que las etapas 2 a 6 antes descritas se puede combinar en un solo paso reacción R1. El modelo cinético de esta primera etapa, correspondiente a la descomposición del peróxido de hidrógeno para dar lugar al peroxiacido, la cual se podría representar por cualquiera de las siguientes expresiones:

$$(-r_{H_2O_2})_1 = k_1 W_{cat} C_t \left(C_{AA} C_{H_2O_2} - \frac{1}{K_E} C_{APE} C_{H_2O} \right) \quad \text{Ecuación 3-8}$$

$$(-r_{H_2O_2})_2 = \frac{W_{cat} C_t (k_{sr2}) K_{AA} C_{AA} C_{H_2O_2}}{1 + K_{AA} C_{AA} + K_{APE} C_{APE}} \quad \text{Ecuación 3-9}$$

$$(-r_{H_2O_2})_3 = \frac{W_{cat} C_t (k_{AA,1}) \left(C_{AA} - \frac{C_{APE} C_{H_2O}}{K_E C_{H_2O_2}} \right)}{1 + \frac{C_{APE} C_{H_2O}}{K_E C_{H_2O_2}} K_{AA} + K_{H_2O_2} C_{H_2O_2} + K_{APE} C_{APE} + K_{H_2O} C_{H_2O}} \quad \text{Ecuación 3-10}$$

$$(-r_{H_2O_2})_4 = \frac{W_{cat} C_t (k_{sr4}) \left(C_{AA} C_{H_2O_2} - \frac{C_{APE} C_{H_2O}}{K_E} \right)}{1 + K_{H_2O_2} C_{H_2O_2} + K_{APE} C_{APE} + K_{AA} C_{AA} + K_{H_2O} C_{H_2O_2}} \quad \text{Ecuación 3-11}$$

Por su parte, las etapas 9 y 10 se podría representar por los siguientes modelos de velocidad de reacción:

$$(r_O) = k_O C_C = C_{APE} \quad \text{Ecuación 3-12}$$

$$(r_{D1}) = k_{D1} C_O C_{AA}^n \quad \text{Ecuación 3-13}$$

$$(r_{D2}) = k_{D2} C_O C_{H_2O} \quad \text{Ecuación 3-14}$$

La variable, significado y unidades de las ecuaciones Ecuación 3-8 a Ecuación 3-14 se resumen en la **Tabla 3-3**. Respecto de la dependencia de las constantes cinéticas de reacción con la temperatura, se usó la ecuación de Arrhenius modificada (Jankovic et al., 2017; Losada, 2023; Sinadinović-Fišer et al., 2012). Según esta ecuación, las constantes cinéticas (k) dependen de la energía de activación E_a ($\frac{J}{mol}$), el factor pre exponencial A_{pre} , y una temperatura de referencia (T_{ref}). Esta última correspondió a la temperatura promedio del diseño experimental, ósea 70 °C (i.e. 343.15 K). La expresión de Arrhenius modificada se describe en la Ecuación 3-15.

$$k(T) = \exp \left[A + B \left(\frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right] \quad \text{Ecuación 3-15}$$

Tabla 3-3: Variables involucradas en las velocidades de reacción propuestas para la epoxidación de oleína híbrida usando Amberlite IR-120

Variable	Nombre	Unidades
C_{AA}	Concentración de ácido de acético (AA)	$\frac{mol}{L}$
C_{APE}	Concentración de ácido peracético (APE)	$\frac{mol}{L}$
$C_{H_2O_2}$	Concentración de peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	$\frac{mol}{L}$
C_{H_2O}	Concentración de agua (H ₂ O)	$\frac{mol}{L}$
$C_{C=C}$	Concentración de dobles enlaces	$\frac{mol}{L}$
C_O	Concentración de oxígeno oxirano	$\frac{mol}{L}$
C_D	Concentración de productos de degradación	$\frac{mol}{L}$
C_t	Capacidad de intercambio	$\frac{mol}{g - resina\ seca}$
W_{cat}	Masa de catalizador	$g - resina\ seca$
k_1	Constante cinética de la reacción directa	$\frac{L * 100\ g\ aceite}{min. mol^2}$
K_E	Constante de equilibrio de la reacción	-
k_{sr2}	Constante cinética de la reacción superficial	$\frac{100\ g\ aceite}{min. mol}$
k_{sr4}	Constante cinética de la reacción superficial	$\frac{L * 100\ g\ aceite}{min. mol^2}$
K_{AA}	Constante de equilibrio de adsorción para el ácido acético (AA)	$\frac{L}{mol}$
K_{APE}	Constante de equilibrio de adsorción para el ácido peracético (APE)	$\frac{L}{mol}$
$K_{H_2O_2}$	Constante de equilibrio de adsorción para el peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	$\frac{L}{mol}$
K_{H_2O}	Constante de equilibrio de adsorción para el agua (H ₂ O)	$\frac{L}{mol}$
$k_{AA,1}$	Constante cinética de adsorción para el ácido acético (AA)	$\frac{g\ aceite}{mol. min}$
$(-r_{H_2O_2})_1$	Modelo cinético descomposición de peróxido 1: (Musante et al., 2000; Sinadinović-Fišer et al., 2012)	$\frac{mol}{L. min}$
$(-r_{H_2O_2})_2$	Modelo cinético descomposición de peróxido 2: (Dinda et al., 2011b; Goud, Patwardhan, Dinda, et al., 2007a)	$\frac{mol}{L. min}$
$(-r_{H_2O_2})_3$	Modelo cinético descomposición de peróxido 3: (M. R. Janković et al., 2014)	$\frac{mol}{L. min}$
$(-r_{H_2O_2})_4$	Modelo cinético descomposición de peróxido 4: (Aguilera, Tolvanen, Oger, et al., 2019)	$\frac{mol}{L. min}$

En esta expresión, los parámetros se pueden calcular como:

$$A = \ln(k_{ref})$$

Ecuación 3-16

$$B = \frac{E_a}{RT_{ref}}$$

Ecuación 3-17

$$A_{pre} = \frac{k_{ref}}{\exp\left(\frac{-E_a}{RT_{ref}}\right)}$$

Ecuación 3-18

En estas ecuaciones, R representa la constante de gas ideal, $8,314 \frac{J}{mol.k}$.

Con base en la revisión de literatura antes mencionada, se consideraron las siguientes suposiciones para el modelo cinético propuesto:

- El sistema se asume isotérmico
- Se considera la existencia de dos fases líquidas inmiscibles, orgánica y acuosa
- Las velocidades de reacción y balances de masa están en función de la concentración local de las especies de reacción en cada fase y su correspondiente volumen.
- El volumen y densidad del medio no presentan cambios significativos en el tiempo de reacción (Losada, 2023).
- Se asume que el catalizador se encuentra homogéneamente disperso en el reactor, particularmente en la fase acuosa.
- Las reacciones de degradación ocurren únicamente en la fase orgánica y en la interface líquido-líquido.
- Las reacciones de degradación se suponen irreversibles y están mediadas únicamente por el ácido acético. Se estableció que, para el ácido acético, el orden de reacción puede ser 1 o 2. Ambos casos fueron evaluados.
- El ácido acético y el ácido peracético son las únicas especies que se transfieren a la fase orgánica.
- Para el caso del ácido acético y su respectivo perácido, los coeficientes de partición se consideran independientes de temperatura y son iguales a los reportados por Benavides (2006).
- El peróxido de hidrógeno y el agua se consideran inmiscibles en el aceite, y sus coeficientes de partición despreciables (Jankovic et al., 2017).

- Por ser isotérmico y bien mezclado, se supone que no hay limitaciones de transferencia de masa y calor difusionales e interfaciales, por lo tanto, el sistema se encuentra dominado por el régimen cinético.
- Se asume que las concentraciones de los componentes que se transfieren entre las fases se encuentran en equilibrio.
- La adición de la primera gota de la solución acuosa de peróxido de hidrogeno se considera cómo el tiempo cero de la reacción
- Se identificaron varias velocidades de reacción para la reacción catalítica de formación del perácido. Los 4 modelos fueron evaluados durante la modelación. La constante de equilibrio en la reacción de formación del ácido perácido fue evaluada a partir reportes de la literatura (Janković y Sinadinović-Fišer, 2005).

Sujeto a las suposiciones y restricciones antes descritas, el modelado del reactor en la epoxidación de oleína APAO usando Amberlite IR-120 como catalizador se puede describe con base en los balances molares por componentes. En este caso, debido a la dosificación del H₂O₂, se asume un sistema operando en modo semibatch, el cual está descrito por la siguiente ecuación:

$$\frac{dN_i}{dt} = F_i + \sum_{k=1}^4 \alpha_{i,k}(r_k)V^f \quad \text{Ecuación 3-19}$$

Donde, N_i es el número de moles del componente i en el reactor, y corresponde a la suma de las moles de la especie i es cada fase de reacción presente, N_i^f :

$$N_i = N_i^{aq} + N_i^{or} \quad \text{Ecuación 3-20}$$

Aquí, el superíndice aq representa la fase acuosa y or a la fase oleosa, t es el tiempo de la reacción, r_k es la velocidad de generación/desaparición del componente i en la reacción k , $\alpha_{i,k}$ es el coeficiente estequiométrico de i en la reacción k , V^f es el volumen de reacción de la fase correspondiente, F_i es el flujo de alimentación del componente i durante la

dosificación inicial de reactantes (agua y peróxido de hidrógeno). Con base en lo anterior, se pueden presentar los balances molares para cada componente.

Debido a que se asumió que el agua y el peróxido sólo están presentes en la fase acuosa y los triglicéridos únicamente en la fase orgánica, entonces se cumplen las siguientes igualdades: $N_{H_2O_2}^{aq} = N_{H_2O_2}$; $N_{H_2O}^{aq} = N_{H_2O}$; $N_O^{or} = N_O$; $N_{C=C}^{or} = N_{C=C}$; $N_D^{or} = N_D$. En estas expresiones $N_{H_2O_2}^{aq}$ y $N_{H_2O_2}$ son las moles de peróxido en la fase acuosa y las moles totales en el reactor respectivamente; $N_{H_2O}^{aq}$ y N_{H_2O} son las moles de agua en la fase acuosa y moles totales en el reactor, respectivamente; N_O^{or} y N_D son las moles de oxirano en la fase orgánica y moles totales en el reactor respectivamente, $N_{C=C}^{or}$ y $N_{C=C}$; son las moles de dobles enlaces en la fase orgánica y moles totales en el reactor respectivamente y N_D^{or} y N_D son las moles totales de productos de degradación.

Por su parte, dado que el ácido acético y el peracético se distribuyen entre las fases orgánica y acuosa, y considerando la suposición de equilibrio en la interfase, su contenido en cada fase se puede definir en función de los coeficientes de partición K_i^* de cada especie i , y de los coeficientes de transferencia de masa en la fase líquida ($K_{L,i}a_g$). Con base en lo anterior se puede establecer el balance molar de cada una de las especies en cada fase.

- Balance molar del ácido acético en la fase acuosa

$$\frac{dN_{AA}^{aq}}{dt} = V^{aq} \sum_{k=1}^{NR^{aq}} \alpha_{AA,k} (r_k)^{aq} - K_{L,AA} a_g (C_{AA}^{aq} K_{AA}^* - C_{AA}^{or}) V^{or} \quad \text{Ecuación 3-21}$$

- Balance molar del ácido acético en la fase orgánica

$$\frac{dN_{AA}^{or}}{dt} = V^{or} \sum_{k=1}^{NR^{or}} \alpha_{AA,k} (r_k)^{or} + K_{L,AA} a_g (C_{AA}^{aq} K_{AA}^* - C_{AA}^{or}) V^{or} \quad \text{Ecuación 3-22}$$

- Balance molar del ácido peracético en la fase acuosa

$$\frac{dN_{APE}^{aq}}{dt} = V^{aq} \sum_{k=1}^{NR^{aq}} \alpha_{APE,k} (r_k)^{aq} - K_{L,APE} a_g (C_{APE}^{aq} K_{APE}^* - C_{APE}^{or}) V^{or} \quad \text{Ecuación 3-23}$$

- Balance molar del ácido peracético en la fase orgánica

$$\frac{dN_{APE}^{or}}{dt} = V^{or} \sum_{k=1}^{NR^{or}} \alpha_{APE,k} (r_k)^{or} + K_{L,APE} a_g (C_{APE}^{aq} K_{APE}^* - C_{APE}^{or}) V^{or} \quad \text{Ecuación 3-24}$$

Como antes, en las ecuaciones anteriores los subíndices *or* y *aq* denotan la fase orgánica y acuosa respectivamente, NR^f es el número de reacciones presentes en la fase *or* o *aq*. $K_{L,AA}$ y $K_{L,APE}$ (cm/min) son los coeficientes de transferencia de masa del ácido acético y peracético respectivamente y a_g (m²/m³) indica el área interfacial de la fase dispersa en la fase continua. Las concentraciones C_i^f representan la concentración del componente *i* en la fase *f*. Finalmente, K_{APE}^* y K_{AA}^* son los coeficientes de partición del ácido peracético y acético respectivamente, los cuales están definidos como sigue

$$K_{AA}^* = \frac{C_{AA}^{or}}{C_{AA}^{aq}} = \frac{N_{AA}^{or}/V^{or}}{N_{AA}^{aq}/V^{aq}} \quad \text{Ecuación 3-25}$$

$$K_{APE}^* = \frac{C_{APE}^{or}}{C_{APE}^{aq}} = \frac{N_{APE}^{or}/V^{or}}{N_{APE}^{aq}/V^{aq}} \quad \text{Ecuación 3-26}$$

Combinando el balance neto de ambas fases y la definición del coeficiente de partición (Ecuación 3-20 y Ecuación 3-25), las moles del ácido acético netas se pueden expresar en función del número de moles en la fase acuosa, así

$$N_{AA}^{aq} = \frac{N_{AA} V^{aq}}{V^{aq} + K_{AA}^* V^{or}} \quad \text{Ecuación 3-27}$$

Por lo tanto, la concentración de ácido acético en la fase acuosa es

$$C_{AA}^{aq} = \frac{N_{AA}}{V^{aq} + K_{AA}^* V^{or}} \quad \text{Ecuación 3-28}$$

Del mismo modo para el número de moles y concentración del ácido acético en la fase orgánica se tiene que

$$N_{AA}^{or} = \frac{K_{AA}^* N_{AA} V^{or}}{V^{aq} + K_{AA}^* V^{or}} \quad \text{Ecuación 3-29}$$

$$C_{AA}^{or} = \frac{N_{AA} K_{AA}^*}{V^{aq} + K_{AA}^* V^{or}} \quad \text{Ecuación 3-30}$$

Siguiendo el mismo procedimiento para el ácido peracético, la concentración de este componente en la fase orgánica y acuosa se pueden representar de la siguiente manera

$$C_{APE}^{aq} = \frac{N_{APE}}{V^{aq} + K_{APE}^* V^{or}} \quad \text{Ecuación 3-31}$$

$$C_{APE}^{or} = \frac{N_{APE} K_{APE}^*}{V^{aq} + K_{APE}^* V^{or}} \quad \text{Ecuación 3-32}$$

Si se garantiza una mezcla eficaz y se comprueba la ausencia de limitaciones de transferencia de masa externa e interna del catalizador, se podría asumir que el proceso ocurre bajo cinética intrínseca (régimen cinético). Esto significa que la transferencia de masa es rápida en comparación con la cinética de la reacción. Por lo tanto, a modo de simplificar el modelo anterior, se puede suponer que las resistencias a la transferencia de masa se pueden ignorar y que los términos relacionados con la transferencia de masa se pueden omitir del balance de masa molar. Esto indica que la distribución del ácido acético y del ácido peracético entre las fases se pueden estimar solamente en función las concentraciones de equilibrio (Benavides, 2006). Por lo tanto, los balances molares para el ácido acético y peracético quedarían de la siguiente manera:

$$\frac{dN_{AA}}{dt} = \frac{dN_{AA}^{aq}}{dt} + \frac{N_{AA}^{or}}{dt} = V^{aq} \sum_{k=1}^{NR^{aq}} \alpha_{AA,k} (r_k)^{aq} + V^{or} \sum_{k=1}^{NR^{or}} \alpha_{AA,k} (r_k)^{or} \quad \text{Ecuación 3-33}$$

$$\frac{dN_{APE}}{dt} = \frac{dN_{APE}^{aq}}{dt} + \frac{N_{APE}^{or}}{dt} = V^{aq} \sum_{k=1}^{NR^{aq}} \alpha_{APE,k} (r_k)^{aq} + V^{or} \sum_{k=1}^{NR^{or}} \alpha_{APE,k} (r_k)^{or} \quad \text{Ecuación 3-34}$$

Finalmente, el modelo matemático que describe el sistema de reacción para la epoxidación corresponde a:

- Balance para peróxido de hidrógeno (H_2O_2)

$$\frac{dN_{H_2O_2}}{dt} = F_{H_2O_2} - (-r_{H_2O_2})_j^{aq} V^{aq} \quad \text{Ecuación 3-35}$$

- Balance para agua (H_2O)

$$\frac{dN_{H_2O}}{dt} = F_{H_2O} + ((-r_{H_2O_2})_j^{aq}) V^{aq} \quad \text{Ecuación 3-36}$$

- Balance para el ácido acético (AA)

$$\frac{dN_{AA}}{dt} = ((-r_{H_2O_2})_j^{aq}) V^{aq} + (k_O C_{C=C}^{or} C_{APE}^{or} - k_{D1} C_O^{or} (C_{AA}^{or})^n) V^{or} \quad \text{Ecuación 3-37}$$

- Balance para el ácido peracético (APE)

$$\frac{dN_{APE}}{dt} = ((-r_{H_2O_2})_j^{aq}) V^{aq} - (k_O C_{C=C}^{or} C_{APE}^{or}) V^{or} \quad \text{Ecuación 3-38}$$

- Balance para el doble enlace ($C = C$)

$$\frac{dN_{C=C}}{dt} = -(k_O C_{C=C}^{or} C_{APE}^{or}) V^{or} \quad \text{Ecuación 3-39}$$

- Balance para el oxígeno oxirano (O)

$$\frac{dN_O}{dt} = (k_O C_{C=C}^{or} C_{APE}^{or} - k_{D1} C_O^{or} (C_{AA}^{or})^n) V^{or} \quad \text{Ecuación 3-40}$$

- Balance para los productos de degradación (D)

$$\frac{dN_D}{dt} = (k_{D1} C_O^{or} (C_{AA}^{or})^n) V^{or} \quad \text{Ecuación 3-41}$$

Un balance de masa global para la fase acuosa cierra el sistema de ecuaciones diferenciales,

$$\frac{dV^{aq}}{dt} = Q_{entra} = (Q_{H_2O} + Q_{H_2O_2}) \quad \text{Ecuación 3-42}$$

Para las ecuaciones anteriores, j puede tomar valores de 1 a 4, y representar cualquiera de los 4 modelos cinéticos presentados de la Ecuación 3-8 a la Ecuación 3-11. Por otro lado, n puede tomar valores de 1 o 2.

El flujo de alimentación de agua y peróxido de hidrógeno en el intervalo de dosificación t_a , se describe por la siguiente desigualdad

$$\begin{aligned} F_i &= Q_{entra} * C_{i,mix} \quad t \leq t_a \\ F_i &= 0 \quad t > t_a \end{aligned} \quad \text{Ecuación 3-43}$$

Aquí, Q es el caudal de alimentación de la solución acuosa de peróxido de hidrógeno, y $C_{i,mix}$ es la concentración molar de cada componente en la mezcla.

El volumen total de cada fase puede expresarse cómo

$$V^{aq} = V_{H_2O} + V_{H_2O_2} + V_{AA}^{aq} + V_{APE}^{aq} + V_{cat} \quad \text{Ecuación 3-44}$$

$$V^{or} = V_O + V_D + V_{C=C} + V_{AA}^{or} + V_{APE}^{or} \quad \text{Ecuación 3-45}$$

El conjunto de balances molares formulados para cada especie química da lugar a un sistema acoplado de ecuaciones diferenciales. Asignando valores a los parámetros del modelo, se puede calcular la evolución temporal de las concentraciones de los componentes presentes en el reactor. Sin embargo, para reducir el número de parámetros a ajustar y disminuir la incertidumbre del modelo, se pueden utilizar estimaciones de trabajos similares. En este caso, y para guardar consistencia con otros estudios, se tomaron valores obtenidos experimentalmente para los coeficientes de reparto del ácido acético y peracético durante la epoxidación de aceites vegetales (Benavides, 2006). Con base en lo anterior, se asumió que los valores de K_{AA}^* y K_{APE}^* son constantes en un rango de 50 °C a 80 °C y son equivalentes a 0.04 y 0.01 respectivamente.

Por otro lado, en un estudio anterior se obtuvo un modelo cinético de la formación del ácido peracético utilizando la resina Amberlite IR-120 como catalizador (Musante et al., 2000). En este se encontró que esta es la etapa controlante de la reacción de epoxidación y está afectada por el equilibrio químico. En un estudio posterior se propuso una expresión para dicha constante de equilibrio en función de la temperatura (M. Janković & Sinadinović-Fišer, 2005). Esta fue derivada a partir de las ecuaciones de Van't Hoff y Kirchhoff y fue validada con los resultados experimentales previamente reportados (Musante et al., 2000). La ecuación para la constante de equilibrio se describe a continuación

$$K_E = \exp \left(12.2324 \ln(T) - 2.29913 * 10^{-2}T + 9.704 * 10^{-6}T^2 + \frac{3045.76}{T} - 72.8758 \right) \quad \text{Ecuación 3-46}$$

Al igual que los coeficientes de partición, la Ecuación 3-47 fue usada para estimar la constante de equilibrio. Esto permitió reducir el número de parámetros de la regresión y brindar consistencia con modelos cinéticos similares usados para describir la epoxidación con Amberlite IR-120 como catalizador.

3.8.3 Regresión de parámetros cinéticos

Partiendo de los datos experimentales, del sistema de ecuaciones diferenciales no lineales de dimensión 8x8, de las ecuaciones auxiliares, y asumiendo valores para los parámetros ajustables, el modelo del reactor se resolvió usando la función ode45 de Matlab. Con el objetivo de obtener el mejor conjunto de parámetros cinéticos reportados en **Tabla 3-3**, se realizó una optimización que trataba de ajustar los resultados del modelo a las observaciones experimentales. En este caso se planteó una función objetivo (Ecuación 3-47) que minimiza la suma del error cuadrático medio entre los valores de índice de yodo e índice de oxirano experimentales y los predichos por el modelo (Ecuación 3-48 y Ecuación 3-49 respectivamente). El problema de minimización planteado se resolvió usando un método de Algoritmos Genéticos incluida en Matlab 2019a. La función objetivo F_1 correspondió a:

$$F_1 = \sum_k^{m_1} \sum_r^{m_2} ((IV_{modelo,k,r} - IV_{exp,k,r})^2 + (O_{modelo,k,r} - O_{exp,k,r})^2) \quad \text{Ecuación 3-47}$$

Aquí, k y r son el número de ensayos y el número de muestras respectivamente, $IV_{exp,k,r}$ es el índice de yodo experimental en la muestra r del ensayo k , $IV_{modelo,k,r}$ es el índice de yodo del modelo en la muestra r del ensayo k , $O_{modelo,k,r}$ es el índice de oxirano del modelo en la muestra r del ensayo k , y $O_{exp,k,r}$ corresponde al índice de oxirano experimental en la muestra r del ensayo k . El cálculo del índice de yodo predicho por el modelo se calculó mediante la siguiente expresión

$$IV_{modelo} = \frac{N_{C=C} * M_{I_2}}{W_{APAO} + W_O + W_D} \quad \text{Ecuación 3-48}$$

Por otro lado, el contenido de oxígeno oxirano del modelo fue calculado como

$$O_{modelo} = \frac{N_O * M_O}{W_{APAO} + W_O + W_D} \quad \text{Ecuación 3-49}$$

En estas ecuaciones, IV_{modelo} es el índice de yodo predicho por el modelo, $N_{C=C}$ es el número de moles de dobles enlaces, N_O corresponde a las moles de oxígeno oxirano activo, W_{APAO} es la masa de aceite usada en el experimento, W_O es la masa de epóxido

formado, y W_D es la masa de productos de degradación. La masa molar promedio de los productos de degradación se calculó de la estequiometría de las reacciones R3 y R4 de la **Figura 3-3**.

La regresión de parámetros se evaluó para una combinación de 8 casos posibles dentro del modelado cinético. Lo anterior debido a que se tenían 4 modelos cinéticos diferentes para describir la velocidad de reacción de formación del perácido, y dos modelos cinéticos diferentes para la degradación del oxígeno oxirano debido al cambio en el orden de reacción del ácido acético. Finalmente, el modelo con mejor capacidad de predicción y correlación de los datos experimentales se optimizó. Esto se realizó con el objetivo de obtener las condiciones de reacción (temperatura, tiempo, carga de ácido acético, exceso de peróxido de hidrógeno y carga de catalizador) que maximicen el rendimiento del proceso (Ecuación 3-7).

3.9 Estabilidad del catalizador

La vida útil de las resinas de intercambio iónico es limitada debido a su naturaleza termolábil y a su desactivación por iones metálicos, y esto es un problema para la implementación en procesos industriales. Por lo tanto, para determinar si su uso es factible la escala productiva, es necesario garantizar que la actividad catalítica se mantiene intacta durante varios ciclos de reacción. En la literatura se han descrito y estudiado experimentos de este tipo para la epoxidación de aceites vegetales (Kurańska & Niemiec, 2020). Con base en los protocolos de recuperación, limpieza y reutilización reportados en la literatura, en este trabajo también se evaluó la estabilidad la actividad catalítica en varios ciclos sucesivos de reúso. Este análisis experimental se adelantó bajo las mejores condiciones de operación reportadas en un trabajo anterior de epoxidación de APAO (Bohórquez et al., 2021): ~60 g de oleína de APAO, relación molar ácido acético: peróxido de hidrógeno: insaturación, 0.24:1.7:1; carga de Amberlite IR-120 comercial de (9.55 %) ~6 g y una temperatura de 65 °C.

En estos ensayos experimentales, el catalizador utilizado correspondió a la fracción comercial de la resina de intercambio sin trituración, molienda o tamizado. Lo anterior se realizó considerando que esta es la forma prevista para una eventual aplicación a gran

escala. La reacción de epoxidación se llevó a cabo con el mismo montaje y protocolos experimentales descritos previamente y durante 6 horas. Al final el ciclo, el catalizador se separó del medio de reacción por medio de una etapa de filtración, y posteriormente fue reutilizado directamente en el siguiente ciclo bajo las mismas condiciones operativas y cargas de reactivos. Finalmente, la actividad catalítica y estabilidad se evaluó a través de la medición del índice de yodo y oxirano con el objetivo de calcular la selectividad, conversión y rendimiento del proceso en función del ciclo de reutilización.

3.10 Evaluación económica preliminar del proceso

Inicialmente, la evaluación económica preliminar implica la selección de la ubicación de la planta y la determinación del volumen de producción. Para definir la ubicación de la planta de epoxidación se tuvieron en cuenta 2 criterios: (1) Una mínima distancia y costo de transporte de la principal materia prima, es decir el APAO, y (2) Beneficio a regiones que han sido afectadas fuertemente por la pudrición del cogollo. Esto último busca fortalecer la industria oleoquímica de las regiones más vulnerables y fomentar su desarrollo económico y tecnológico. Respecto de la capacidad de producción de la planta de epoxidación, este se definió a partir de los datos del mercado de producción de APAO en Colombia, y el panorama del mercado de EVO's internacional, nacional y de Latinoamérica.

El diseño conceptual del proceso se evaluó bajo las condiciones optimizadas a partir de la cinética obtenida experimentalmente. Igualmente se incluyó un diseño preliminar de las etapas de separación del catalizador y de purificación del aceite epoxidado. Cada etapa se definió para que el epóxido producido cumpliera con las especificaciones del mercado según la norma NTC 2366. Este diseño se presenta como un diagrama de bloques del proceso, describiendo las operaciones principales en el proceso de epoxidación de APAO.

3.10.1 Definición de balances de masa y energía

La información recopilada en el diagrama de operaciones de proceso y la elección del mejor modelo cinético de la etapa de reacción fueron el punto de partida para realizar la simulación del proceso. Esto permitió calcular el flujo de materias primas, catalizador, y producto, así como los balances de masa y energía globales. Con base en esto se realizó un diseño y dimensionamiento básico de los equipos principales con el propósito de

determinar el CAPEX y OPEX de una planta de epoxidación y llevar a cabo la evaluación económica preliminar del proceso.

Las composiciones y especificaciones de las materias primas y catalizador se asumieron como las reportadas en la **Tabla 3-1** y **Tabla 4-1**, y correspondientes al grado industrial. Igualmente se especificó que la temperatura y presión ambiental del lugar de localización de la planta era de 25 °C y 760 mmHg como condiciones estándar, respectivamente. Debido a la exotermicidad de la reacción, se definió que la temperatura de salida del agua de la torre de enfriamiento no fuera menor a 30 °C y, por ende, la temperatura de ingreso del agua caliente no debería ser mayor a 55 °C.

Respecto al dimensionamiento de los equipos de separación, estos se calcularon suponiendo modelos de etapas de equilibrio. Esto quiere decir que las composiciones de las corrientes de líquido y/o vapores (si aplica) provenientes de los equipos de separación se determinaron de acuerdo con el equilibrio de fases. Esto implica que no se tuvieron en cuenta eficiencias de separación en los equipos, ni velocidades de transferencia de masa y energía, ni tampoco las pérdidas de calor o masa al ambiente (p. ej. emisiones fugitivas). Adicionalmente, en el caso de los mezcladores y reactores de tanque agitado, estos se modelaron como equipos de flujo uniforme y completamente homogéneos. De igual forma, se supuso que todos los equipos están interconectados en operación en estado estable y no se presentan variaciones de las condiciones de operación a través el tiempo. Sin embargo, debido a la naturaleza de la reacción, se supuso que el reactor operaba de forma semibatch.

3.10.2 Determinación de CAPEX y OPEX

La inversión de capital neta inicial de la planta de epoxidación se estimó a partir de la determinación de los costos de los equipos principales del proceso. Igualmente se usaron heurísticas asociadas a la adquisición, instrumentación, materiales de construcción, obras civiles e instalaciones correspondientes. El precio de adquisición de los equipos se calculó a partir de correlaciones reportadas en la literatura (Couper et al., 2009, pp. 719-728; Kiss, 2013; Towler & Sinnott, 2022), y se trajeron al valor presente a 2025 usando los índices de costos de Marshall & Swift (M&S) y Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI). Por otro lado, se destaca que no se realizó la estimación de costos de capital asociados a

unidades auxiliares de plantas industriales. Entre estas unidades se destacan: Planta de agua para caldera, sistemas de generación de vapor, sistemas de enfriamiento de agua de torre, sistemas de refrigeración de agua de chiller, sistemas de generación de electricidad alterna e independiente y sistema de tratamiento de aguas residuales. (Branan, 2002; Seider et al., 2016; Towler & Sinnott, 2022)

Adicionalmente, es importante destacar que el costo de los equipos obtenidos por el Método de Curva de Costos (Towler & Sinnott, 2022) no incluye los costos de importación, fletes y nacionalización de las plantas de procesamiento. Por lo tanto, el costo de la inversión neta inicial (costo de construcción de la planta química) en cualquier otro lugar dependerá esencialmente de factores de corrección por localización. Para el caso de Sur América (sitio de construcción de la planta), se recomienda usar un factor de 1,36 como corrección al costo de inversión neto (Towler & Sinnott, 2022). Para el caso de China, India y Suecia, los factores de corrección son de 0.82, 0.8 y 0.75 respectivamente. Cada uno de estos valores tienen como referencia un factor de localización de 1 para Estados Unidos, y fueron usados para estimar la inversión neta de capital de la planta de epoxidación ubicada en Colombia. Finalmente, la determinación de los costos directos (dentro de los límites de batería DLB y fuera de los límites de batería FLB) e indirectos (ingeniería y construcción e imprevistos) se realizó mediante el uso de heurísticas y porcentajes con base al costo de adquisición de equipos (CEA). Los porcentajes de cada ítem se recopilaron de reportes de literatura (Bin Omar et al., 2018; Couper et al., 2009, pp. 719-728; García-Gutiérrez et al., 2016; Holloway et al., 2012; Kiss, 2013; Towler & Sinnott, 2022).

Respecto de los costos de operación, los servicios requeridos por los distintos equipos se identifican de forma individual a partir del balance de energía y masa del proceso. Posteriormente se totalizaron para determinar el consumo de la planta y los respectivos costos. Para estimar este costo, se usaron correlaciones previamente reportadas (Ulrich & Vasudevan, 2006) las cuales dependen del precio de combustible y del índice de costos al año de evaluación. Para el caso de los costos operativos fijos, estos se determinaron a partir de correlaciones y heurísticas con respecto al costo total de adquisición de los equipos (depreciación lineal a 10 años) y el costo total de inversión (financiamiento del proyecto) (Towler & Sinnott, 2022). Dentro de los costos operativos, se destaca que la estimación de la mano de obra se realizó teniendo en cuenta el número total de empleados

que trabajan únicamente en la sección productiva de la planta. Para este caso se estiman 330 días operativos de la planta al año, con 3 turnos rotativos de 8 horas. El costo de cada hora se estima en 2.97 USD, y los costos correspondientes a las cesantías, primas, pensiones, salud y vacaciones se estimaron gracias a la calculadora *online* ofrecida por el ministerio del trabajo. Los cálculos están estimados bajo el periodo anual de 2025. Finalmente se llegó a un factor de corrección del costo operativo de los operarios de 1.27. El número de operarios requeridos se estimó mediante el número de equipos instalados en la planta y factores reportados en la literatura (6 operarios por turno) (Towler & Sinnott, 2022).

Los costos unitarios de materias primas, de compuestos empleados en el proceso y de otros insumos requeridos (No considerados como servicios) también se tuvieron en cuenta dentro del análisis de costos. Los precios fueron tomados de datos reportados por fabricantes en páginas como Alibaba, Indiamart y Made-in-China. No obstante, teniendo en cuenta que el costo del APAO está determinado por precios internacionales, dichos precios se tomaron como el promedio para el año 2025. Este análisis se presentó en el primer capítulo de este trabajo.

Los cálculos de los costos operativos (OPEX) y de capital (CAPEX) se utilizaron como base para el análisis económico preliminar del proceso. Para dicho análisis se determinó el periodo de recuperación y la tasa interna de retorno (TIR). Igualmente, se calculó el retorno a la inversión (ROI) mediante la elaboración del flujo de caja de proyecto para la capacidad definida. En los cálculos se asumió un tiempo de construcción de dos años y un inicio de operación para el tercer año. Se tuvo en cuenta una tasa de interés bancaria de 10.25% más el DTF (9.81%), siendo ambos valores reportados por el banco de la república. Se asumió un impuesto a la renta del 35% según lo establecido por la DIAN para el sector industrial. Adicionalmente, se consideró un tiempo de depreciación de 10 años (método lineal).

4. Resultados y análisis

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en las diferentes etapas experimentales. Estas involucraron la caracterización de la materia prima y el catalizador; la calibración de técnicas analíticas, la realización de ensayos preliminares para determinar la influencia de la velocidad de agitación y tamaño de partícula del catalizador; ensayos de epoxidación a las condiciones definidas por el diseño experimental; y la evaluación de estabilidad del catalizador. Esta información se utilizó para construir el modelo cinético, para determinar las condiciones óptimas de la epoxidación y para la estimación de la factibilidad económica preliminar.

4.1 Caracterización de la materia prima

La caracterización de la oleína de APAO se realizó para determinar las potenciales características del producto final. Por un lado, el índice de saponificación del aceite permitió cuantificar el peso molecular promedio de la molécula de triglicérido en el aceite. Por su parte, el índice de yodo, permitió estimar el número de dobles enlaces o insaturaciones de dicha molécula promedio. Este parámetro es fundamental para determinar las cargas del agente oxidante y del ácido acético durante la reacción. El contenido de humedad y la acidez del aceite se midieron para tener una idea la calidad del aceite epoxidado que se produciría. En la **Tabla 4-1** se resumen los resultados obtenidos durante la caracterización del aceite, y los valores obtenidos estuvieron acordes con lo reportado por el proveedor de aceite (Del Llano, Colombia). Como se esperaba, el índice de yodo de la oleína de APAO es mayor al del aceite de palma africana. Por lo tanto, las características de la oleína usada como materia prima permitirán obtener epóxidos de máximo 4.36 g-O/100-g. Por su parte, los bajos valores de acidez y humedad indican que la oleína híbrida cumple con las especificaciones de la norma NTC 2366 y se puede usar en la producción de epóxidos vegetales de grado industrial. Los resultados del índice de saponificación y de yodo permitieron establecer que el número de insaturaciones por mol de aceite es 2.45, lo cual

coincide con resultados previamente reportados (Bohórquez et al., 2022). Este valor se usó como base para definir las condiciones de operación en los ensayos de epoxidación.

Tabla 4-1: Resultados caracterización de la materia prima

Características	Valor experimental		Valor, Del Llano	Unidades	Método estándar
Índice de Yodo	72.36	± 1	69-73	g-I ₂ /100-g	ISO3961
Índice de Acidez	0.11	± 0.01	0.14 Max.	mg-KOH/g	ISO 660
Índice de saponificación	195.47	± 1	-	mg-KOH/g	ISO 3960
Masa molar promedio	860.98	-	-	g/mol	Ecuación 1-1
Humedad	0.029	± 0.005	0.07 Max	% p/p	ASTM D6304
Densidad 15°C			-	Kg/m ³	ASTM D891-18
Insaturaciones por mol aceite	2.454	-	-	-	Ecuación 1-2
Oxirano teórico	4.36	-	-	g O / 100 g	Ecuación 2-1

4.2 Caracterización del catalizador: Amberlite IR-120

En la **Figura 4-1** se muestra la evolución del aspecto visual del etanol obtenido durante las etapas de lavado de la resina Amberlite IR-120. Se observó que durante los dos primeros lavados el etanol tenía una coloración marrón intensa, asociada a la remoción de compuestos oligómeros residuales y posibles impurezas solubles presentes en los poros de la resina. Después del tercer ciclo se obtuvo una coloración significativamente más clara en el solvente de lavado, lo que confirma la efectividad del tratamiento inicial. Esto permitió obtener un catalizador libre de compuestos poliméricos que contaminarían el medio de reacción, así como de oligómeros sulfonados que afectarían el proceso de epoxidación. Posteriormente el catalizador se secó y se almacenó antes del uso.

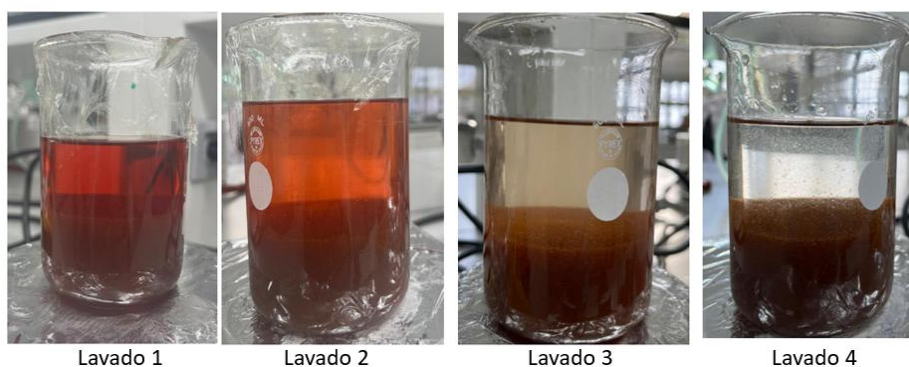


Figura 4-1: Lavado del catalizador

La capacidad de intercambio iónico del catalizador fue de 4.72 meq-H⁺/g-resina seca. Este valor está acorde con lo reportado en la literatura, el cual está en el rango de 4.5-4.7 meq-H⁺/g-resina seca ((Campanella & Baltanás, 2005b); (Gómez-de-Miranda-Jiménez-de-Aberasturi & Perez-Arce, 2019); (Polese et al., 2022)). Los resultados indican que la resina puede catalogarse como una resina de intercambio iónico fuertemente ácida.

4.2.1 Análisis granulométrico

Una vez se realizó la molienda y tamizado de la resina de intercambio se eligieron las tres fracciones de catalizador para el análisis granulométrico. Estas fracciones se presentan en la **Figura 4-2**, los resultados de distribución de tamaño se presentan en la **Tabla 4-1**.

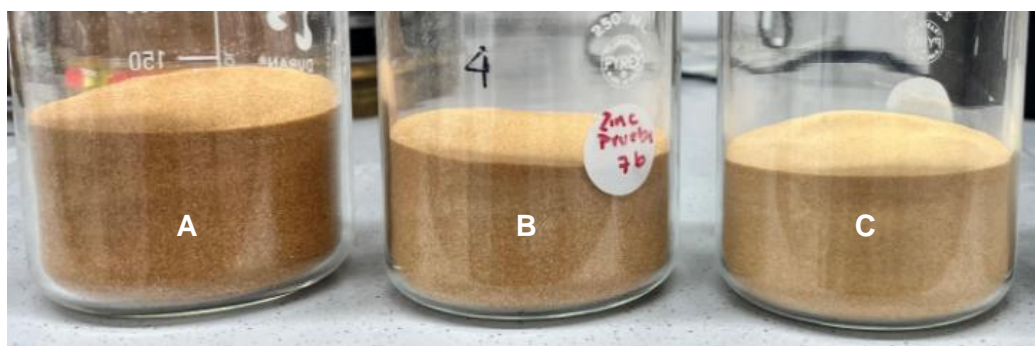


Figura 4-2: Fracciones de catalizador usadas en la reacción de epoxidación: A) $180 \mu\text{m} \leq d_p \leq 212 \mu\text{m}$. B) $150 \mu\text{m} \leq d_p \leq 180 \mu\text{m}$. C) $90 \mu\text{m} \leq d_p \leq 150 \mu\text{m}$. d_p : diámetro de partícula.

Tabla 4-2: Matriz de tamizado del catalizador Amberlite IR-120

Tamiz	Tamiz que retiene	Tamiz que deja pasar	Diámetro promedio	Masa	Fracción másica retenida
(μm)	D_+ (μm)	D_- (μm)	D_k (μm)	(g)	%
212					0,00
180	180	212	196	107.44	42.45
150	150	180	165	81.61	74.70
90	90	150	120	64.04	100.00
0	0	90	45	0	0.00

La **Figura 4-3** muestra la distribución de tamaño de partícula obtenida tras la molienda del catalizador. Esta distribución representa la fracción másica acumulada “menor a un tamaño específico” en función del tamaño de partícula para el catalizador Amberlite IR-120. La distribución obtenida es una mezcla polidispersa controlada, producto de la combinación de fracciones previamente clasificadas por tamizado. La mayor fracción de partículas se encuentra en el rango de 150 a 210 μm . Como se observa se escogieron las fracciones de menor tamaño para poder obtener una cinética intrínseca durante el estudio experimental.

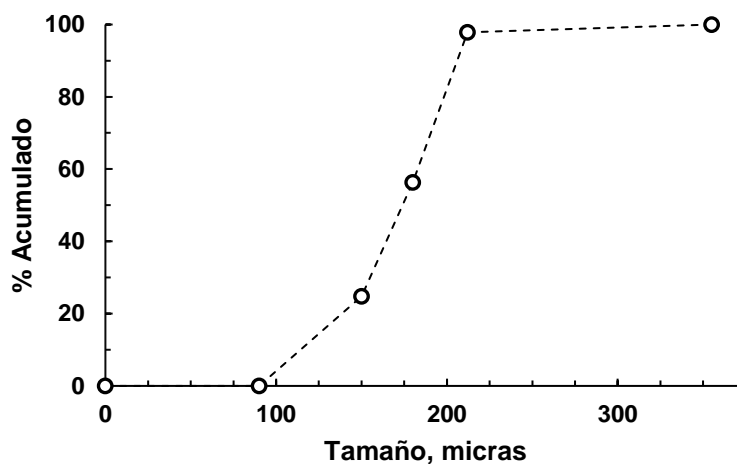


Figura 4-3: Fracción másica acumulada "menor a" catalizador Amberlite IR-120

A partir de la gráfica anterior se estimó gráficamente el diámetro D_{50} , es cual es equivalente a $D_{50} \approx 160 \mu\text{m}$. Este es consistente con el diámetro promedio calculado por promedio ponderado a partir de la matriz de tamizado, $\bar{d}_p \approx 167 \mu\text{m}$. Esto no sólo confirma la coherencia del análisis granulométrico, sino que también la adecuada preparación del catalizador.

4.3 Estandarización: seguimiento de la reacción de epoxidación por espectroscopía NIR

Los índices de yodo y oxirano de las muestras de reacción fueron determinados mediante espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR). El método de seguimiento de la reacción fue estandarizado y calibrado conforme a la norma estándar ASTM D6342, utilizando un modelo de regresión multivariable por mínimos cuadrados parciales PLS. Para ello, se registraron los espectros de epóxidos parciales con diferentes valores del índice de yodo

y oxirano. Estos espectros fueron obtenidos y analizados en el rango de 1150-1650 nm para el contenido de oxirano y entre 1650 y 2220 nm para el índice de yodo, **Figura 4-4** y **Figura 4-5**, respectivamente.

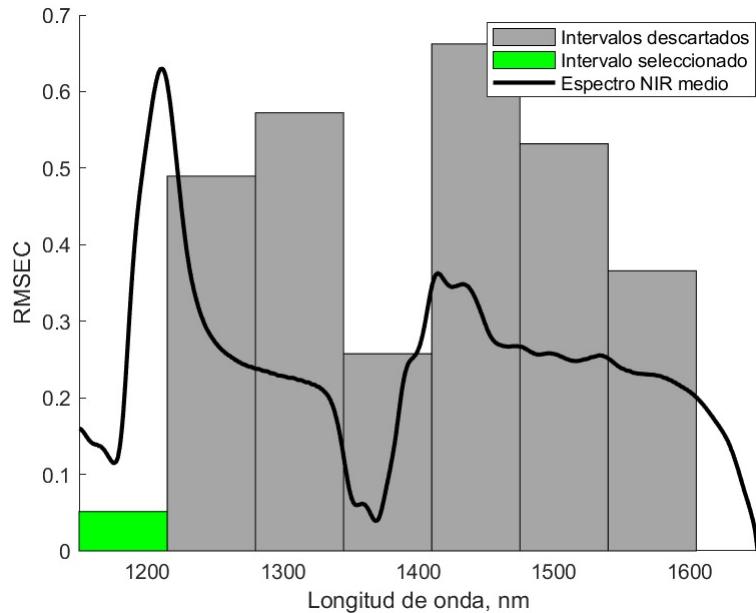


Figura 4-4: Espectro NIR de las muestras de oleína de APAO epoxidado con diferentes valores de oxígeno oxirano y RMSEC

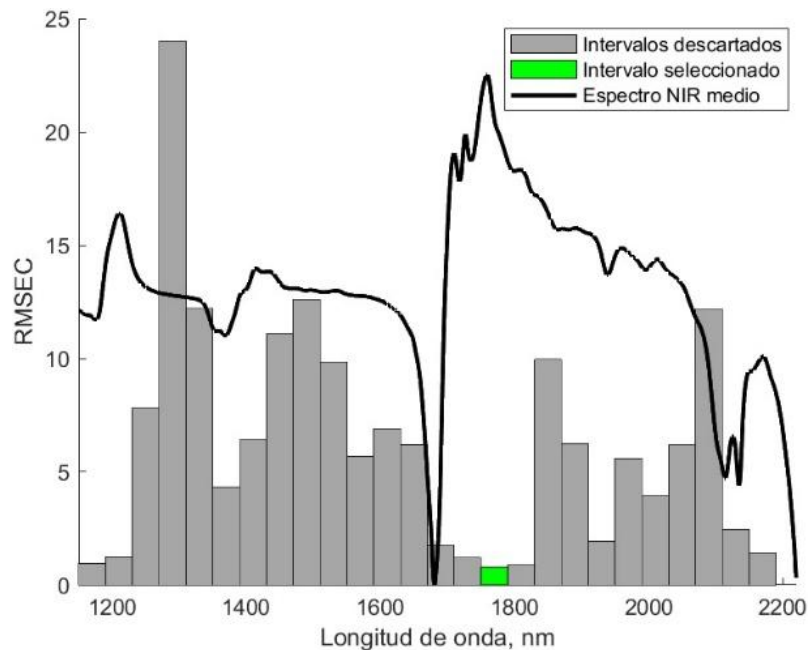


Figura 4-5: Espectro NIR de las muestras de oleína de APAO epoxidado con diferentes valores de índice de yodo y RMSEC

Durante el procesamiento de los espectros, no se identificaron señales claramente definidos que permitieran correlacionar directamente una banda espectral con la variable de interés. Dado que no todo el espectro brindó información, se empleó el método de selección de intervalo *Interval PLS* (*iPLS*) para identificar los intervalos más adecuados. Este método permitió minimizar el error cuadrático medio de calibración cruzada (RMSEC) y optimizar la selección de las regiones espectrales NIR. Como resultado, en la **Figura 4-4** se identificó que la banda comprendida entre 1150-1200 nm se alcanza una buena correlación para cuantificar el contenido de oxirano. Esta región se asocia al segundo armónico de la vibración de estiramiento del enlace carbono-hidrógeno del anillo oxirano (Noskov & Gogolev, s. f.). Además, una región similar (1155 -1210 nm) ya ha sido utilizada para el seguimiento del índice de oxirano en epóxidos de APAO refinado en reacciones de hidroxilación (Bohórquez et al., 2023), lo que valida la técnica utilizada en este trabajo.

En cuanto al índice de yodo, en la **Figura 4-5** se observó que en la zona entre 1700-1800 nm presentó el menor RMSEC. Esta región está asociada principalmente al primer armónico del grupo -CH y a las vibraciones de estiramiento -HC=CH- en olefinas (Armenta et al., 2007; Parreira et al., 2002). Adicionalmente, en la misma figura también se evidencia que en la zona cercana a 1200 nm y 2200 nm también se presentan valores bajos de RMSEC. Aunque en estos valores no se minimizó la función objetivo, los bajos valores observados pueden atribuirse a la presencia del primer armónico de una vibración de un enlace carbono-hidrógeno en dobles enlaces *cis* (alrededor de 2200 nm), y al segundo armónico de la vibración de estiramiento del grupo -CH en el rango de 1100 y 1300 nm (Yan et al., 2018). Sin embargo, solo las regiones espectrales con menor RMSEC se utilizaron para calibrar las mediciones de yodo y oxirano a partir del espectro NIR. En ambos casos se obtuvieron coeficientes de correlación mayores a 0.97 (ver **Figura 4-6**), lo que confirma la fiabilidad del método propuesto para monitorear la reacción de epoxidación. La incertidumbre de cada medida fue de 0.15 % y 1.5 g-I₂/g-aceite para el índice de oxirano y yodo respectivamente.

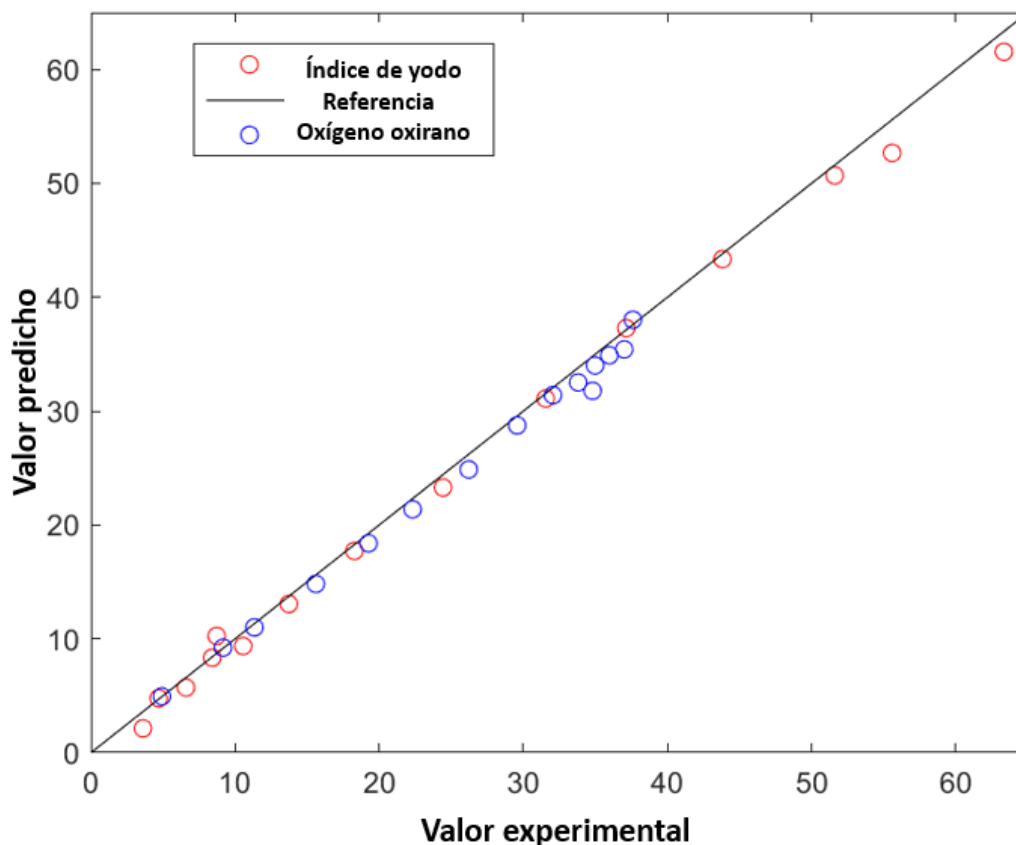


Figura 4-6: Diagramas de paridad de índice de oxirano (g-O/10 g-aceite, $R_O^2 = 0.97$) e índice de yodo (g-I₂/100 g-aceite, $R_{IV}^2 = 0.98$)

4.4 Limitaciones de transferencia de masa

Inicialmente se estudiaron las posibles limitaciones de transferencia de masa interfaciales e intrapartícula bajo las condiciones óptimas reportadas en la literatura (Bohorquez Malaver, 2021). Esto se adelantó usando oleína de APAO (~70 g), relación molar ácido acético: peróxido de hidrógeno: insaturación, 0.24:1.7:1; carga de Amberlite IR-120 (9.55 %) 7 g y una temperatura, 65 °C. La **Figura 4-7** muestra el efecto de la velocidad de agitación en la conversión de insaturaciones durante la epoxidación, empleando Amberlite IR-120 de tamaño comercial. Se observó que, al aumentar la velocidad de agitación, tanto la conversión de insaturaciones como la formación del oxirano aumentaron. Por encima de 600-800 rpm, no se evidenció un cambio apreciable en la velocidad de reacción, lo que indica la ausencia de resistencias a la transferencia de masa en las interfaces líquido-líquido o sólido-líquido. En consecuencia, todos los experimentos cinéticos se llevaron a cabo a 1000 rpm. Estos resultados coinciden con estudios previos, los cuales reportan que,

a velocidades superiores a 900 rpm, se minimizan las limitaciones de transferencia de masa extrapartícula: (Goud, Patwardhan, & Pradhan, 2007); (Dinda et al., 2011a). Lo anterior se debe al incremento del área interfacial de la fase líquida ocasionado por la reducción del tamaño de las gotas de la fase acuosa/oleosa y su mejor dispersión en el medio de reacción

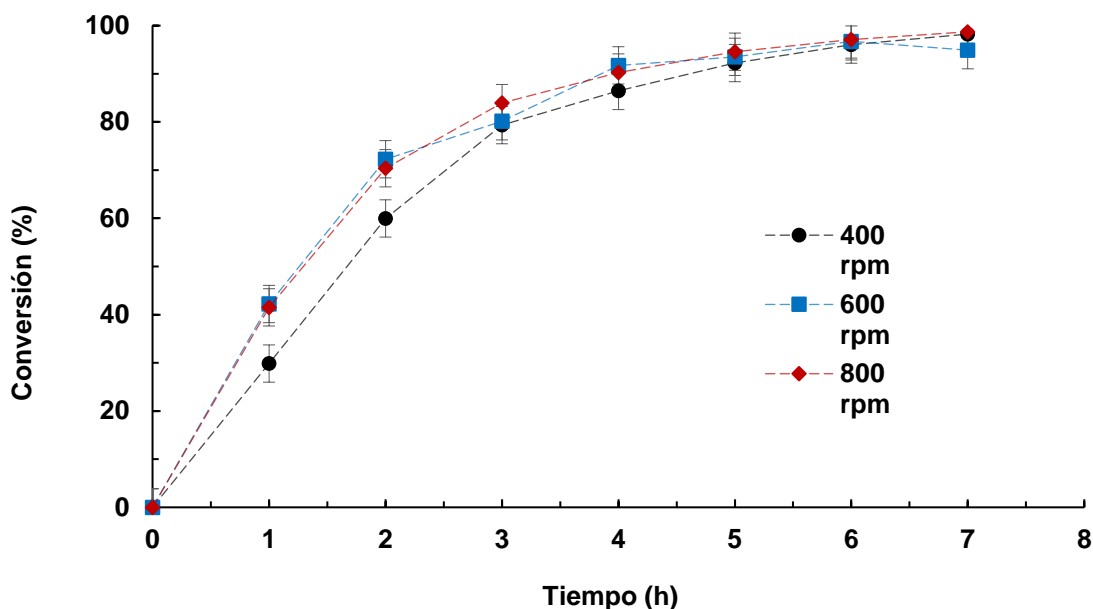


Figura 4-7: Efecto de la velocidad de agitación sobre la conversión de insaturaciones durante la epoxidación de APAO usando Amberlite IR-120 Comercial como catalizador

Para estudiar el efecto de la resistencia a la transferencia de masa intrapartícula también se evaluó la influencia del tamaño del catalizador. Como se observa en la **Figura 4-8**, al reducir el tamaño de partícula en un factor de ~ 3 veces, la velocidad de formación del grupo epoxi se duplica al inicio de la reacción. Esto demuestra que el fenómeno de difusión es importante en el proceso catalítico. Para diámetros entre $355\text{-}800\ \mu\text{m}$ se evidenciaron problemas difusionales reflejados en menores velocidades de reacción, mientras que para partículas menores a $355\ \mu\text{m}$ estos efectos fueron despreciables. Esto se confirmó mediante una estimación experimental de los coeficientes de efectividad del catalizador. Estos fueron del orden de 0.98 ± 0.03 en las 2 primeras horas de reacción. El factor de efectividad, η , fue estimado cómo

$$\eta = \frac{(r_o)_{difusivos}}{(r_o)_{Intrínseca}}$$

Ecuación 4-1

Aquí, $(r_o)_{difusivos}$ es la velocidad de formación del grupo epoxi para diámetros de partícula grandes, y $(r_o)_{Intrínseca}$ es la velocidad de formación del grupo epoxi para diámetros de partícula pequeños.

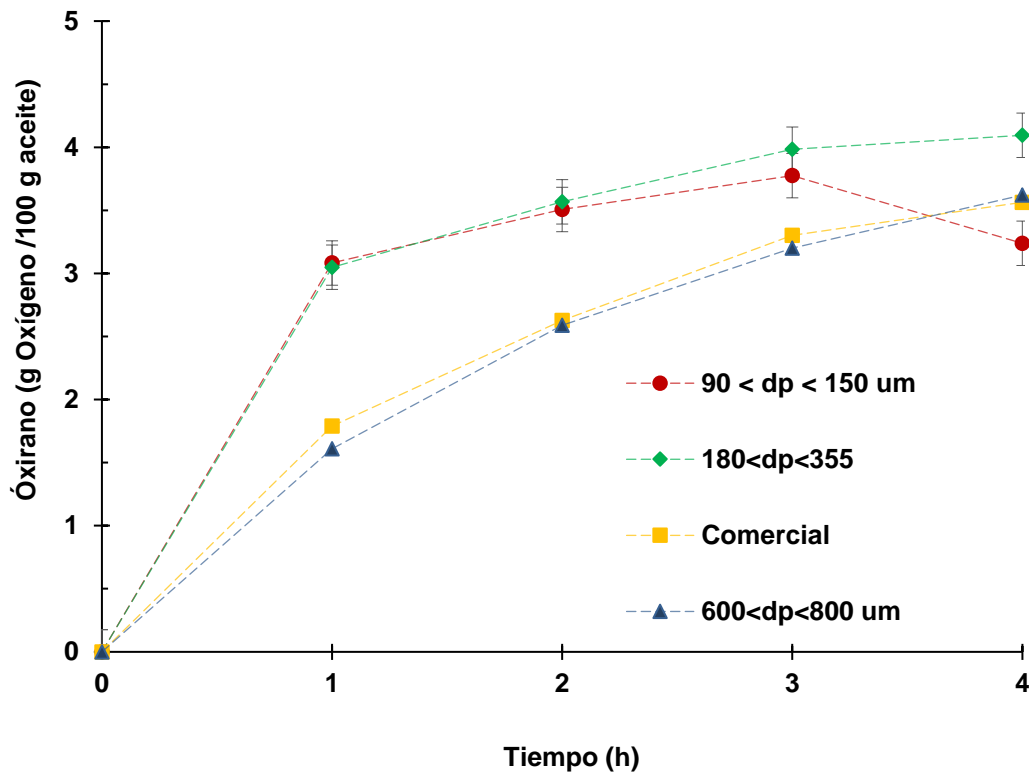


Figura 4-8: Efecto del tamaño del catalizador sobre el contenido de oxígeno oxirano durante la epoxidación de APAO usando Amberlite IR-120 Comercial como catalizador

En la literatura se realizaron ensayos similares en el proceso de epoxidación de aceite de mahua, usando ácido peracético *in situ* y Amberlite IR-120 como catalizador (Goud, Patwardhan, & Pradhan, 2007). Se reporto el efecto del tamaño de partícula usando una fracción con $d_p > 640 \mu m$ y la otra fracción con un $d_p < 59 \mu m$. Ambos ensayos se realizaron en condiciones de reacción similares y una temperatura de reacción de 50 °C. A estas condiciones, se obtuvieron resultados similares y la relación de las velocidades de formación del grupo epoxi fueron cercanas a la unidad indicando ausencia de efectos

difusionales A diferencia de los resultados obtenidos en este trabajo, los de Goud et al. (2007) se asocian al efecto de la temperatura sobre el transporte difusivo y la velocidad de reacción. La resistencia a la transferencia de masa intrapartícula en catalizadores porosos depende directamente de la relación entre la velocidad intrínseca de reacción y la velocidad de difusión de los reactivos. A su vez, esta relación, comúnmente descrita por el factor de efectividad y/o el módulo de Thiele, está influenciada por la temperatura de reacción. Lo anterior se debe a que la constante cinética tiene una dependencia intrínseca de naturaleza exponencial con la temperatura (Ecuación 4-2) y la difusividad de reactivos varía de una forma más moderada (Ecuación 4-3)

$$k = A_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 4-2}$$

$$D_{eff} \propto T^{\frac{3}{2}} \quad \text{Ecuación 4-3}$$

Desde un balance de masa intrapartícula, la Ecuación 4-1 se puede entenderse cómo:

$$\eta = \frac{f_1(D_{eff} \propto T^{\frac{3}{2}})}{f_2\left(k = A_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)\right)} \quad \text{Ecuación 4-4}$$

En esta expresión, f_1 es una función que depende de la difusividad efectiva, y f_2 es otra función que depende de la constante de velocidad cinética. En este sentido, esto demuestra que, a 50 °C, la constante cinética del proceso de epoxidación es relativamente baja, de modo que la velocidad de reacción es menor a la velocidad de difusión al interior del catalizador. En este régimen, el factor de efectividad se aproxima a la unidad, ~1. Por el contrario, al aumentar la temperatura a 65 °C como en los estudios realizados en este trabajo, la velocidad de reacción es mucho más rápida que el transporte difusivo. Esto podría explicar la posible presencia de gradientes de concentración al interior del catalizador y las diferencias observadas en los perfiles cinéticos obtenidos en este trabajo.

Como resultado interesante, se observó que tamaños de partícula de catalizador inferiores a 150 μm impactan negativamente la selectividad del proceso. En este caso, los poros del catalizador se llenan de las especies de la fase acuosa debido a su carácter hidrofílico, impidiendo el ingreso de la fase oleosa. Sin embargo, las reacciones de degradación del oxígeno oxirano, catalizadas también por los sitios ácidos disponibles, se puede llevar a cabo en la superficie externa del catalizador, la cual aumenta al disminuir el tamaño de las partículas. Resultados similares fueron observados en estudios similares (Campanella & Baltanás, 2005, 2006, 2007) por lo que recomienda no usar diámetros de partícula inferiores a 200 μm .

4.5 Control de temperatura durante la reacción

Con el objetivo de evaluar y estudiar el comportamiento de la temperatura del medio de reacción y la sensibilidad de la misma en la reacción de epoxidación, se analizaron los perfiles térmicos correspondientes a dos corridas representativas del diseño experimental (ensayos L25 y A2). Estas corridas se realizaron con un valor nominal de temperatura de operación de 70 °C (SP2) y 80 °C (SP1), respectivamente. Los resultados se presentan en **Figura 4-9**.

Los perfiles observados corresponden a los procedimientos experimentales de precalentamiento de la mezcla reactiva y de la dosificación del H_2O_2 durante las etapas iniciales. Como se mencionó en la metodología experimental, la mezcla de catalizador y ácido acético se precalentó a ~ 2 °C por debajo del set-point de temperatura requerido, con el propósito de mitigar los incrementos bruscos de temperatura asociados a la naturaleza altamente exotérmica del proceso. Posteriormente, se inicia la dosificación de peróxido de hidrogeno de forma continua durante los primeros 30 minutos de reacción. Esta etapa se caracteriza por ser la etapa en la cual se concentra la mayor formación del grupo epoxi debido a la alta concentración de dobles enlaces y, por ende, la mayor liberación de calor. Por esta razón, se observó que es en esta etapa inicial es en donde se presenta un comportamiento dinámico de la temperatura. Una vez finalizada la dosificación del agente oxidante, se observó que la velocidad de reacción disminuye progresivamente y que el sistema alcanza condiciones isotérmicas.

A pesar que se presentaron cambios en la temperatura del reactor al inicio, dichas variaciones fueron mínimas. Esto demuestra la buena efectividad del control térmico implementada, basada en el ajuste manual del set-point de temperatura sobre el baño termostático.

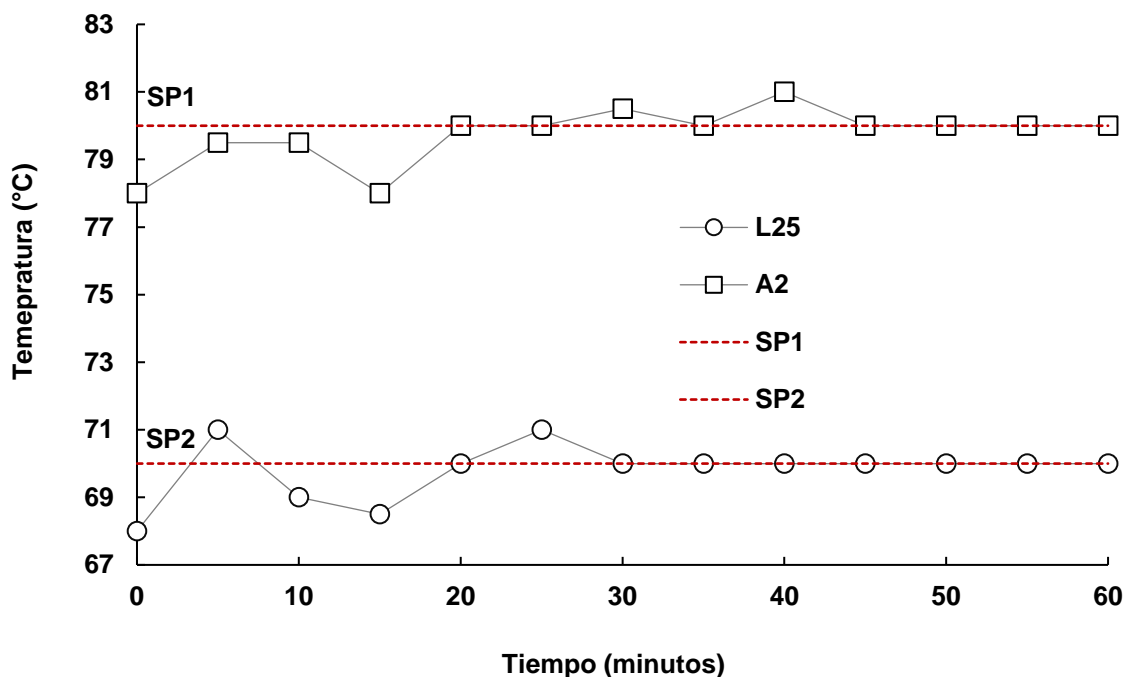


Figura 4-9: Perfil de temperatura durante ensayos de epoxidación realizados para estudiar la eficiencia del control manual.

4.6 Diseño experimental

Los resultados obtenidos en el estudio experimental de epoxidación se presentan en la **Tabla 4-3** y **Tabla 4-4**. En la **Figura 4-10** se presenta el efecto de la temperatura sobre la reacción, la **Figura 4-11** muestra los efectos del catalizador, **Figura 4-12** la sensibilidad de la carga de ácido acético y **Figura 4-13** el efecto que tiene el exceso de peróxido de hidrógeno sobre la conversión del oxígeno oxirano. En conjunto, los resultados indican que la epoxidación de APAO por medio de la reacción de Prilezhaev y el uso de Amberlite IR-120 como catalizador, permite obtener epóxidos de aceites vegetales con contenidos de oxígeno oxirano superiores al 3.5%. Estos satisfacen las especificaciones requeridas para aceites epoxidados de uso industrial, según la norma NTC 2366. Adicionalmente, el

rendimiento del proceso fue mayor al 80% en algunos casos, permitiendo superar las limitaciones del catalizador convencional.

Tabla 4-3: Resultados diseño experimental y condiciones de operación A

Orden Estadístico	Orden de corrida	Temperatura °C	Carga ácido acético	Carga peróxido hidrógeno	Carga de catalizador	IV	IO	X	S	Y
			mol:mol C=C	mol:mol C=C	g: 100 g aceite	g-I2/100 g	(%)	(%)	(%)	(%)
L1	8	70	0.1	1.5	5	28.6	2.5	60.5	91.3	55.3
L2	24	70	0.1	1.5	15	16.5	3.2	77.2	92.1	71.0
L3	13	70	0.5	1.5	5	8.1	3.6	88.8	89.4	79.4
L4	12	70	0.5	1.5	15	5.1	3.8	93.0	89.8	83.5
L5	2	60	0.3	1	10	31.2	2.3	56.9	87.9	50.0
L6	11	80	0.3	1	10	6.8	3.6	90.6	88.1	79.8
L7	5	60	0.3	2	10	9.4	3.5	87.0	87.2	75.9
L8	3	80	0.3	2	10	0.6	3.9	99.1	85.6	84.9
L9	16	70	0.3	1	5	19.6	3.1	72.9	92.0	67.1
L10	21	70	0.3	1	15	8.0	3.6	88.9	88.3	78.5
L11	4	70	0.3	2	5	9.0	3.5	87.6	88.1	77.2
L12	20	70	0.3	2	15	1.4	3.9	98.0	86.8	85.1
L13	17	60	0.1	1.5	10	33.2	2.2	54.1	89.5	48.5
L14	15	60	0.5	1.5	10	9.1	3.5	87.4	88.3	77.2
L15	19	80	0.1	1.5	10	7.6	3.5	89.5	85.9	77.0

Tabla 4-4: Resultados diseño experimental y condiciones de operación B

Orden Estadístico	Orden de corrida	Temperatura	Carga ácido acético	Carga peróxido hidrógeno	Carga de catalizador	IV	IO	X	S	Y
		°C	mol:mol C=C	mol:mol C=C	g: 100 g aceite	g-I ₂ /100 g	(%)	(%)	(%)	(%)
L16	22	80	0.5	1.5	10	0.7	3.8	99.0	85.0	84.2
L17	9	60	0.3	1.5	5	22.5	2.7	68.9	86.8	59.9
L18	26	60	0.3	1.5	15	12.0	3.5	83.5	91.9	76.7
L19	25	80	0.3	1.5	5	6.1	3.9	91.6	92.2	84.4
L20	14	80	0.3	1.5	15	3.2	3.9	95.5	88.6	84.6
L21	10	70	0.1	1	10	24.5	2.7	66.2	90.1	59.6
L22	1	70	0.5	1	10	12.4	3.1	83.0	80.0	67.1
L23	6	70	0.1	2	10	22.1	2.9	69.4	90.9	63.1
L24	18	70	0.5	2	10	3.4	3.7	95.3	85.1	81.1
L25	27	70	0.3	1.5	10	5.6	3.7	92.2	88.4	81.6
L26	23	70	0.3	1.5	10	5.0	3.7	92.0	88.9	81.8
L27	7	70	0.3	1.5	10	6.5	3.7	91.0	88.6	80.7
A1	28	60	0.3	1.5	10	14.5	3.3	79.9	89.2	71.3
A2	29	80	0.3	1.5	10	0.5	3.8	99.3	83.9	83.3
A3	30	70	0.5	1.5	10	2.0	3.8	97.3	86.6	84.2
A4	31	70	0.1	1.5	10	18.6	2.9	74.3	86.7	64.5

4.6.1 Efecto de la temperatura

La **Figura 4-10** presenta los perfiles de contenido de oxígeno oxirano durante la epoxidación de oleína de APAO a temperaturas de 60 °C, 70 °C y 80 °C. Como se esperaba, los resultados muestran que la temperatura ejerce un efecto marcado sobre la velocidad de formación del epóxido. A 80°C se observa que se alcanzan valores de oxirano máximos de ~3.75% en los primeros 40-60 minutos de reacción. En comparación, a 70 °C y 60 °C, valores similares de oxígeno oxirano se alcanzan solo en tiempos del de 90 min y 150 min, respectivamente. Sin embargo, también se evidenció que a mayores temperaturas la velocidad de disminución del grupo epoxi asociada a reacciones colaterales también aumentó. Este comportamiento concuerda con lo reportado en la literatura. Sin embargo, la disminución del grupo oxirano es mucho menor que la observada con catalizadores homogéneos. Esto es una ventaja en términos de la calidad del producto y de poder alcanzar el contenido de oxirano requerido industrialmente usando el APAO como materia prima.

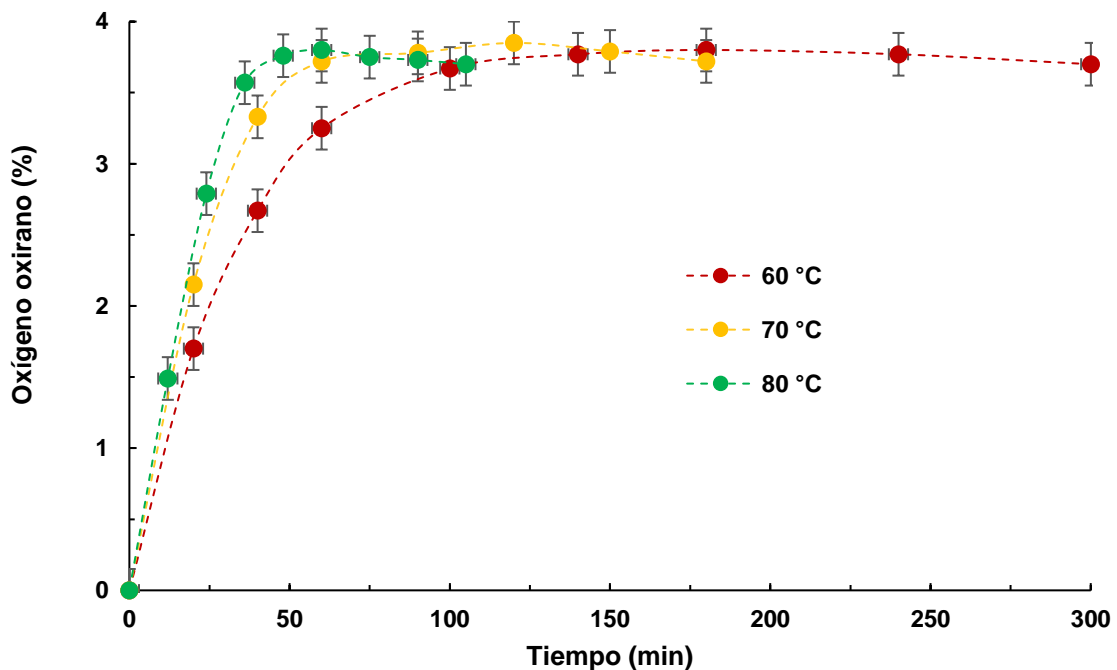


Figura 4-10: Efecto de la temperatura sobre la epoxidación de APAO. Relación molar AA:H₂O₂:C=C, 0.3:1.5:1; carga de Amberlite IR-120 10 %.

En estudios similares (Sinadinović-Fišer et al., 2001, 2012) se demostró que el efecto de la temperatura se da sobre todas las constantes cinéticas del sistema. De forma similar, se ha reportado que a temperaturas elevadas se favorece la conversión de dobles enlaces durante los primeros minutos de reacción (Jankovic et al., 2017). No obstante, los resultados experimentales de este trabajo muestran que el contenido de oxígeno oxirano para los ensayos de 70 °C y 80 °C varían menos del 5%, y que el aumento del oxígeno oxirano a 80 °C no presenta incrementos significativos cuando se comparan ambas temperaturas. Este fenómeno ha sido ampliamente estudiado y descrito en la literatura. Goud y Musante et al. (2007), coinciden que existe una temperatura óptima de operación en la cual se maximiza la formación de epóxido y la estabilidad del mismo para sistemas catalizados por resinas de intercambio iónico. Teniendo en cuenta que a 80 °C el epóxido se hace más inestable y el contenido de glicol puede crecer considerablemente. (Goud, Patwardhan, & Pradhan, 2007; Musante et al., 2000) se sugiere operar a una temperatura alrededor de 75 °C. Si bien esto disminuiría la velocidad de epoxidación y requeriría mayores tiempos de reacción, se esperaría que el aumento de selectividad compensaría la disminución la productividad.

4.6.2 Efecto de la carga de catalizador

En la **Figura 4-11** presenta los perfiles de contenido de oxígeno oxirano durante la epoxidación de oleína de APAO a diferentes cargas de catalizador Amberlite IR-120 (5%, 10% y 15%). Esto se evaluó manteniendo constante la relación molar AA:H₂O₂:C=C, 0,5:1.5:1; y a una temperatura de reacción de 70 °C. Estos resultados muestran que el incremento de la carga del catalizador acelera la velocidad inicial de formación del oxígeno oxirano. Esto se esperaba pues al incrementar la cantidad de resina de intercambio iónico, también se incrementa el número total de sitios activos ácidos y el área superficial disponible. Esto favorece la reacción de formación del *carrier* de oxígeno y en consecuencia, la formación del epóxido. Este comportamiento se ve reflejado en una mayor pendiente inicial de los perfiles mostrados y es acorde a los resultados presentados en investigaciones anteriores (Dinda et al., 2011b; Jankovic et al., 2017; Kurańska & Niemiec, 2020; Musante et al., 2000).

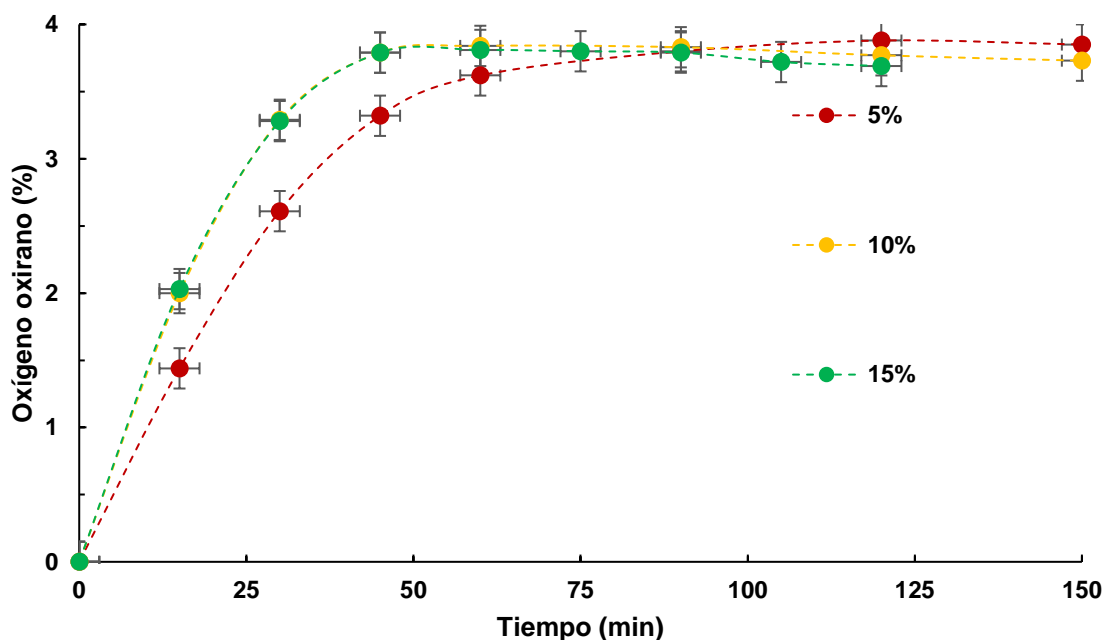


Figura 4-11: Efecto de la carga de catalizador sobre la epoxidación de APAO. Relación molar AA:H₂O₂:C=C, 0.5:1.5:1; y 70 °C

Aunque el aumento de sitios activos favorece la cinética de la etapa de perhidrólisis en el proceso, los resultados muestran que el contenido de oxígeno oxirano no presenta mayores diferencias. Entre cargas de 10 y 15%, se observan variaciones inferiores al 2% en el contenido de oxígeno oxirano. Este comportamiento indica la existencia de un límite en el efecto catalítico, a partir del cual el aumento de catalizador no se traduce en un incremento adicional a la conversión del oxirano. Este fenómeno fue reportado inicialmente por Musante et al. (2000). Los autores encontraron que una vez superado ese umbral en la concentración del catalizador (10%), la velocidad de reacción deja de estar controlado exclusivamente por la formación del perácido y pasa a estar limitada por los fenómenos de transferencia de masa entre las fases y por la disponibilidad de peróxido de hidrógeno.

De forma similar, en la literatura se ha encontrado que la carga de catalizador incrementa la velocidad de reacción, pero hasta un límite de concentración cercano al 10%. (Dinda et al., 2011b; Goud, Patwardhan, & Pradhan, 2007; Mungroo et al., 2008). No obstante, si bien se ha encontrado que la velocidad de reacción aumenta con la carga de catalizador, no necesariamente el contenido final de oxígeno oxirano. De hecho, algunos autores mostraron que a mayor densidad de sitios activos accesibles para el grupo epoxi, se favorecen las reacciones de degradación (Musante et al., 2000; Sinadinović-Fišer et al.,

2012). Esto ocurre debido que estas reacciones también son catalizadas en medios ácidos, especialmente por los que se encuentran en la superficie externa del catalizador (Campanella & Baltanás, 2007). Finalmente, y confirmando los reportes de la literatura, en este trabajo se puede identificar que hay una carga óptima de catalizador que permite maximizar la velocidad de epoxidación sin comprometer la estabilidad del anillo oxirano. Para el sistema bajo estudio, una carga de Amberlite IR-120 del orden del 10%p resulta suficiente para lograr tal objetivo.

4.6.3 Efecto de la relación molar de ácido acético a dobles enlaces

La **Figura 4-13** muestra los perfiles de contenido de oxígeno oxirano obtenidos durante la epoxidación de oleína de APAO para diferentes relaciones molares de ácido acético respecto a los dobles enlaces. En estos ensayos se mantuvo constante la relación de peróxido de hidrógeno, la carga de catalizador y la temperatura de operación. Los resultados indican que existe un efecto significativo la relación molar AA:C=C sobre la velocidad de reacción y sobre el rendimiento final de la reacción.

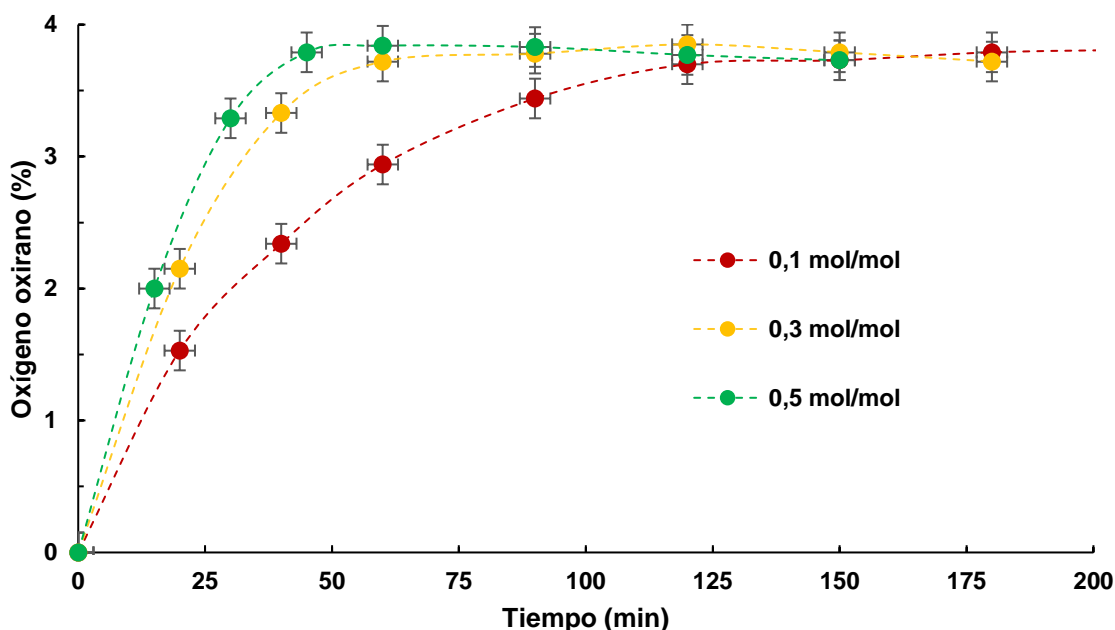


Figura 4-12: Efecto de la relación molar de ácido acético a dobles enlaces del APAO. Relación molar ratio $H_2O_2:C=C$, 1.5:1; carga de Amberlite IR-120 10%, 70 °C

Se observó que, durante las primeras etapas de reacción, el incremento de la relación AA:C=C conduce a un aumento marcado de la velocidad inicial de formación del oxígeno oxirano. Para una relación de 0.5 mol/mol se alcanzan contenidos de oxígeno oxirano superiores al 3.5 % en tiempos del orden de 30–40 min. Por su parte, para relaciones de 0.3 mol/mol se requieren aproximadamente 60 min y para 0.1 mol/mol más de 100 min para alcanzar valores comparables y similares. Este comportamiento se asocia directamente al incremento en la velocidad de perhidrolisis del ácido acético con el peróxido de hidrógeno. En estudios similares de epoxidación de aceite de soya y ricino mediante la formación de ácido peracético in situ y Amberlite IR-120 (Musante et al., 2000; Sinadinović-Fišer et al., 2012; Jankovic et al. 2014,2017) se demostró que incrementos moderados de la relación molar AA:C=C favorecen la conversión temprana de dobles enlaces y reducen el tiempo requerido para alcanzar el mismo contenido de oxígeno oxirano.

Por otro lado, se observó que, aunque el aumento de la relación molar incrementa la velocidad del proceso, los resultados muestran que el contenido máximo del grupo epoxi alcanzado por las relaciones de 0.3 y 0.5 mol/mol presenta diferencias inferiores al 5%. Esto evidencia que el incremento de ácido acético por encima de este valor no conlleva a mejoras del rendimiento del proceso. Este efecto también fue encontrado por Goud y colaboradores (2007). En estas investigaciones sobre la epoxidación de aceite de jatrofa usando ácido acético se encontró que los perfiles de concentración de oxígeno oxirano coincidían en etapas tempranas de la reacción cuando se usa una relación molar de AA:C=C de 0.5 y 0.65. Sin embargo, se encontró que la velocidad de degradación y apertura del anillo oxirano aumentaba después de alcanzar el umbral del máximo contenido de oxirano. Esto también se evidenció en los resultados obtenidos, pues a tiempos prolongados de reacción se observa una mayor velocidad de disminución del contenido de oxígeno oxirano para la relación AA:C=C 0,5 mol/mol. Esto sugiere una mayor inestabilidad del epóxido bajo condiciones de elevada acidez. Adicionalmente, se observó que a temperaturas moderadas (~70 °C), las curvas de contenido de oxirano se pueden comportar de forma asintótica entre ellas, pero con diferentes velocidades de degradación.

Campanella y Baltanás (2005, 2006, 2007) realizaron varios análisis sobre la degradación del anillo oxirano en sistemas heterogéneos usando Amberlite IR-120 como catalizador. En estos estudios demostraron que la apertura del anillo oxirano ocurre principalmente por

la acción del ácido acético solvatado y el ácido peracético, ambas reacciones catalizadas por ácidos. Esto explica que los incrementos de ácido acético puedan producir aumentos considerables en la velocidad de degradación del epóxido. Así mismo, demostraron que las reacciones de degradación ocurren principalmente en la interfase agua-aceite y la superficie del catalizador, y que su velocidad aumenta drásticamente al disminuir el pH del sistema. Esto es consistente en el incremento de la acidez de la fase acuosa cuando se usan relaciones molares de ácido acético elevadas (Santacesaria et al., 2012).

Finalmente, el conjunto de resultados obtenidos confirma el efecto dual sobre el proceso cuando la relación molar AA:C=C se ve modificada. Este comportamiento explica la existencia de un punto óptimo en las condiciones de operación. Para el caso bajo estudio, una relación de 0.3 mol/mol parece presentar un balance adecuado entre velocidad de reacción y estabilidad del epóxido. Esto concuerda con los reportes cinéticos y experimentales disponibles en la literatura para sistemas catalizados por resinas de intercambio iónico.

4.6.4 Efecto de la relación molar de peróxido de hidrogeno a dobles enlaces

En la **Figura 4-13** se presentan el efecto de la relación molar de H_2O_2 a dobles enlaces en los perfiles de contenido de oxígeno oxirano durante la epoxidación de oleína APAO. Los valores evaluados correspondieron a 1, 1.5 y 2.5 mol/mol, mantenimiento constante una carga de Amberlite IR-120 del 10%, una la relación molar AA:C=C, 0.3:1; y una temperatura de reacción de 70 °C. La menor velocidad de formación del grupo oxirano se encontró usando una relación molar de 1. Esto es debido a que relaciones menores limitan la formación del perácido y se generan conversiones incompletas (Sinadinović-Fišer et al., 2012). Como resultado, se requieren tiempos de más de 200 minutos para alcanzar valores de oxígeno oxirano del orden de 3.5 %p. El aumento de la relación molar de H_2O_2 :C=C a 1.5 incrementa la velocidad de formación del oxígeno oxirano y la disminución de índice de yodo. En este caso, se alcanzan rendimientos a oxígeno oxirano cercanos al 90% del valor teórico, en tiempos menores a 2 horas. Resultados similares se observaron anteriormente al incrementar el exceso de H_2O_2 de 0.8 a 1.5 mol H_2O_2 :C=C, lo que permitió duplicar la conversión de dobles enlaces (Musante et al., 2000).

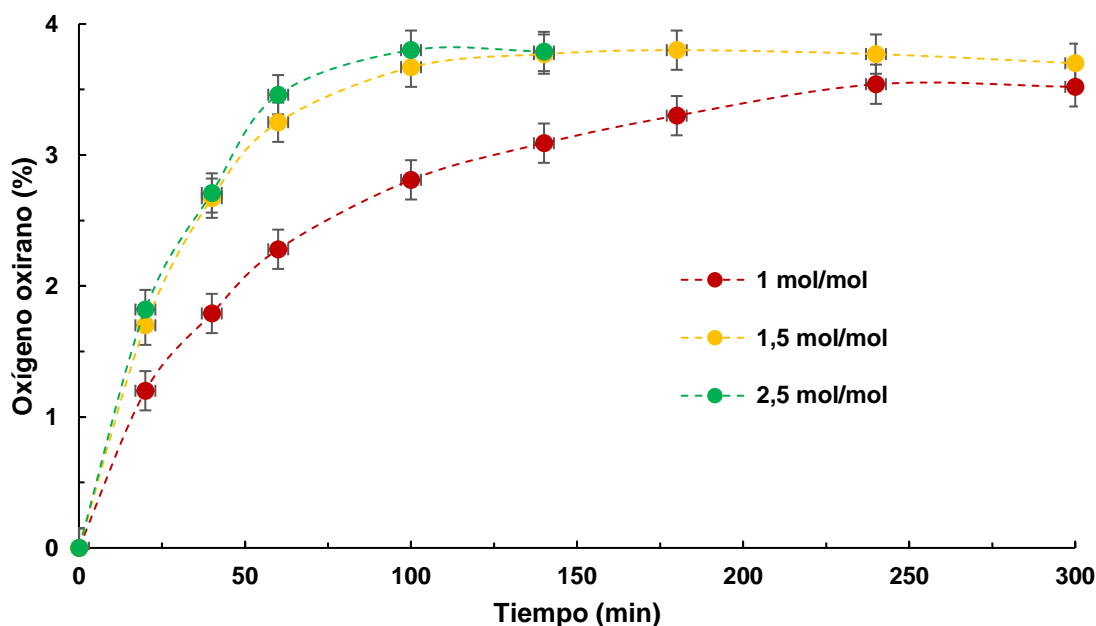


Figura 4-13: Efecto de la relación molar de peróxido de hidrógeno a dobles enlaces en el APAO. Relación molar AA:C=C, 0.3:1; carga de Amberlite IR-120 10%, 70 °C

Para relaciones molares del orden de 2.5 H_2O_2 :C=C se encontró la mayor velocidad inicial de epoxidación, pero los resultados experimentales demuestran que el contenido de oxígeno oxirano no supera significativamente los resultados obtenidos con una relación molar de 1.5. Ambos perfiles de formación del anillo oxirano exhiben un comportamiento asintótico, alcanzándose valores parecidos dentro del rango de incertidumbre experimental ($\pm 0,15\%$). Estos resultados son comparables con los reportados por Sinadinović-Fišer et al., quienes encontraron que relaciones molares superiores a 1.5–1.6 mol/mol de H_2O_2 :C=C no incrementan de forma significativa la conversión del oxígeno oxirano. Esto se explica porque la reacción global deja de estar controlada por la formación del perácido, y pasa a ser determinada por los fenómenos de transporte. Los mismos resultados fueron reportados en otro estudio cuando se pasó de una relación molar de 1.5 a 2.5 en la epoxidación de aceite de jatrofa (Goud, Patwardhan, Dinda, et al., 2007b). Sin embargo, en esta investigación se encontró que la relación molar de 2.5, el contenido de oxígeno oxirano disminuye en tiempos prolongados de reacción. Esto demuestra una menor estabilidad del epóxido bajo condiciones de elevado exceso del agente oxidante. Este fenómeno ha sido ampliamente estudiado y se atribuye a la intensificación de la formación de polioles como subproductos (Campanella & Baltanás, 2005b). Adicionalmente, estudios posteriores confirmaron también que las concentraciones elevadas del agente oxidante no

solo incrementan la degradación directa del epóxido, sino que también intensifican la formación de agua por descomposición del perácido, la cual participa también en posibles reacciones de hidrólisis del oxirano (Santacesaria et al., 2012).

En conjunto, los resultados obtenidos en esta sección muestran que la relación molar del peróxido de hidrógeno ejerce un efecto dual sobre el sistema reaccionante, por lo cual también es una variable de optimización. Para el sistema estudiado, una relación molar cercada de 1.5 mol/mol de H₂O₂ respecto a C=C parece producir efectos adecuados en la reacción, permitiendo preservar la estabilidad del producto. Por encima de este valor los resultados son similares y sólo sería un desgaste innecesario de materia prima.

4.7 Regresión de parámetros cinéticos

Los 8 posibles modelos cinéticos evaluados para la epoxidación de APAO, utilizando como catalizador la resina de intercambio iónico Amberlite IR-120, se evaluaron mediante la minimización de la función objetivo presentada en la Ecuación 3-47. En la **Tabla 4-5** se listan las 8 posibles combinaciones de modelos cinéticos y los errores asociados a la regresión de parámetros para cada uno. En su conjunto, se observa que hay algunos modelos que presentan bajas desviaciones respecto de los datos experimentales, por lo que podrían ser utilizados en el modelamiento y optimización del proceso.

Tabla 4-5: Errores obtenidos durante el ajuste de diferentes modelos cinéticos en la epoxidación de APAO usando Amberlite IR-120 como catalizador

Modelo	Descripción	Número de parámetros cinéticos	Función de optimización	Error relativo – Oxirano (%)	Error relativo – Yodo (%)
Modelo 1	$(-r_{H_2O_2})_1$ y $n = 1$	6	901	5.63	9.02
Modelo 2	$(-r_{H_2O_2})_1$ y $n = 2$	6	833	5.21	8.34
Modelo 3	$(-r_{H_2O_2})_2$ y $n = 1$	10	1429	8.93	14.3
Modelo 4	$(-r_{H_2O_2})_2$ y $n = 2$	10	1168	7.30	11.69
Modelo 5	$(-r_{H_2O_2})_3$ y $n = 1$	14	8175	51.13	81.84
Modelo 6	$(-r_{H_2O_2})_3$ y $n = 2$	14	8171	51.12	81.83
Modelo 7	$(-r_{H_2O_2})_4$ y $n = 1$	14	7435	46.5	74.43
Modelo 8	$(-r_{H_2O_2})_4$ y $n = 2$	14	7435	46.5	74.43

Igualmente se observa que los modelos cinéticos que involucran mecanismos catalíticos heterogéneos (p. ej. LHHW, Eley-Rideal) presentan errores relativos superiores al 7% para la predicción del índice de oxirano, y mayores al 10% con respecto al índice de yodo. En general esto puede tener explicación en que los pasos controlantes no corresponden a los fenómenos asociados al catalizador heterogéneo. Lo anterior se ha evidenciado en diferentes investigaciones en las que se indica que los modelos de cinética heterogénea se ajustan bien cuando los fenómenos y pasos catalíticos de adsorción, desorción y reacción superficial son el fenómeno global controlante (Di Serio et al., 2017; Dinda et al., 2011b; Goud, Patwardhan, Dinda, et al., 2007a; M. R. Janković et al., 2014; Meng et al., 2023; Sinadinović-Fišer et al., 2012). En este caso, al operar con partículas pequeñas y una buena agitación, se logró evitar el efecto de los fenómenos de transporte sobre la cinética de reacción. Esto a su vez se puede asimilar a que los grupos activos del catalizador estuvieran fácilmente disponibles en el medio de reacción, como si se tratara de un catalizador disuelto en un medio pseudo-homogéneo. Como consecuencia, los modelos de cinética pseudo-homogénea se ajustan adecuadamente a las observaciones experimentales (Meng et al., 2023; Raofuddin et al., 2024; Santacesaria et al., 2012; Sinadinović-Fišer et al., 2012). Sumado a lo anterior, este comportamiento se alinea con lo observado en estudios previos (Musante et al., 2000; Sinadinović-Fišer et al., 2012). En estos se encontró que el sistema de epoxidación usando resinas de intercambio conducen a cinética aparentes que son similares a las de un sistema homogéneo. En estos se estudios se encontró que, operando con partículas pequeñas de un catalizador hidrofílico y que presentar hinchamiento, se facilita el acceso y movilidad de los reactantes. Esto evita que los pasos asociados a la catálisis heterogénea sean los controlantes de la reacción.

4.7.1 Comparación del orden de reacción del ácido acético en las reacciones de degradación

Si bien los dos modelos pseudo-homogéneos resultaron adecuados para describir la reacción de epoxidación catalizada por Amberlite IR-120, los resultados presentados en la **Tabla 4-5**, parecen indicar que el modelo 2 parece exhibir un mejor ajuste. Con este método el error relativo asociado al índice de oxirano se reduce de 5.63% a 5.21%, mientras que para el índice de yodo disminuye de 9.02% a 8.34%. Si bien la diferencia en los errores se puede considerar poco significativa teniendo en cuenta la incertidumbre de las mediciones y de la regresión, las desviaciones respecto de los datos experimentales

fueron consistente menores con el modelo 2, lo cual indica una mejora en la capacidad predictiva. Para el segundo modelo cinético se asumió un orden 2 para el ácido acético en la reacción de degradación del epóxido, ya que esto había sido reportado en diferentes estudios de degradación y apertura del anillo oxirano con diferente catalizadores (Campanella & Baltanás, 2005a, 2006, 2007). En particular, en los estudios en lo que se usó Amberlite IR-120 como catalizador se confirmó que, la degradación del oxirano promovida por el ácido acético se ajustaba a un segundo orden. Estos estudios también indican que la aparición de un orden uno está más relacionada con la presencia de limitaciones a la transferencia de masa o a la degradación del ácido acético. No obstante, en los ensayos realizados se verificó la ausencia de restricciones a la transferencia de masa, por lo que era de esperarse un mayor orden de reacción respecto de este componente (Campanella & Baltanás, 2005a, 2006, 2007).

4.7.2 Selección y validación del modelo cinético

Una vez ajustados los datos experimentales a los diferentes modelos cinéticos propuestos, se eligió el modelo 2 como el más adecuado para describir el proceso de epoxidación de APAO usando Amberlite IR-120 como catalizador. El modelo cinético se validó y se utilizó para predecir el contenido de oxígeno oxirano y el valor del índice de yodo con respecto al tiempo para todos los ensayos cinéticos de la **Tabla 3-2**. La **Figura 4-14** muestra el gráfico de paridad entre valores experimentales y calculados del *IO* y *IV*. Para recordar, los valores experimentales se obtuvieron mediante el uso de la técnica de espectroscopía NIR previamente calibrada, mientras que los calculados se obtuvieron por solución del modelo del reactor y mediante la Ecuación 3-49 y Ecuación 3-48, respectivamente. Los perfiles cinéticos del índice de yodo y oxirano con respecto al tiempo se presentan en el Anexo B. Por otro lado, en la **Tabla 4-6** se resumen los parámetros cinéticos ajustados del modelo 2, con sus respectivos intervalos de confianza correspondientes.

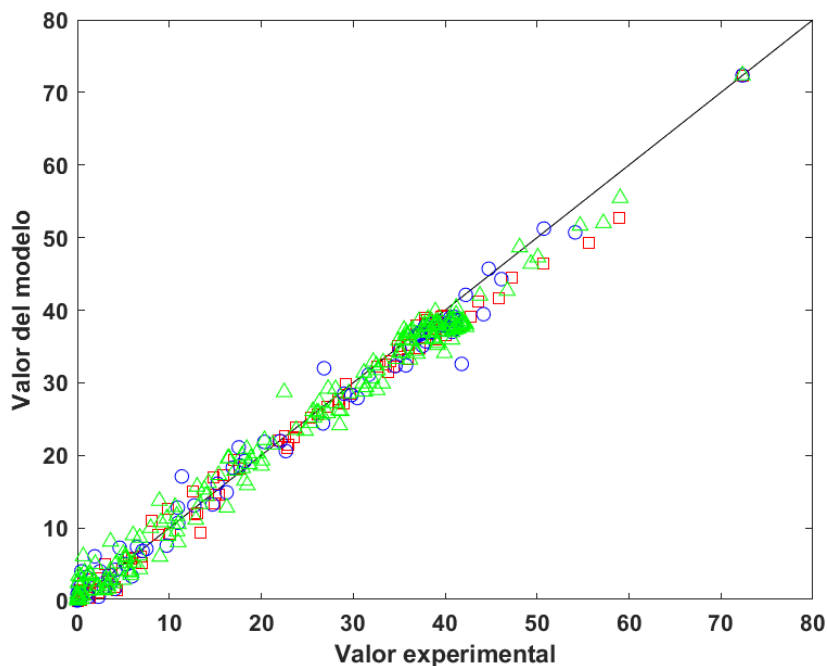


Figura 4-14: Diagrama de paridad de índice de oxirano (**g-O/10 g-aceite**) e índice de yodo (**g-I₂/100 g-aceite**) experimentales y calculado para todos los ensayos cinéticos realizados. (□) 60 °C (○) 70 °C (△) 80 °C

Tabla 4-6: Parámetros cinéticos regresados - Modelo 2

Variable	Nombre	Unidades	Valor	Intervalo de confianza
$A_{pre,1}$	Factor pre exponencial reacción directa	$\frac{L * 100 \text{ g} - \text{aceite}}{\text{min. mol}^2}$	1.550E+06	$\pm 1.005\text{E}+06$
Ea_1	Energía de activación reacción directa	$\frac{J}{\text{mol}}$	3.997E+04	$\pm 2.210\text{E}+03$
$A_{pre,0}$	Factor pre exponencial reacción de formación del oxirano	$\frac{L}{\text{min. mol}}$	2.067E+11	$\pm 1.982\text{E}+11$
Ea_0	Energía de activación reacción de formación del oxirano	$\frac{J}{\text{mol}}$	7.031E+04	$\pm 5.348\text{E}+03$
$A_{pre,D1}$	Factor pre exponencial reacción de degradación por ácido acético	$\frac{L}{\text{min. mol}}$	1.051E+04	$\pm 3.814\text{E}+03$
Ea_{D1}	Energía de activación reacción de degradación por ácido acético	$\frac{J}{\text{mol}}$	3.175E+04	$\pm 9.525\text{E}+02$
n	Orden de reacción respecto al ácido acético	NA	2	NA
K_{AA}^*	Coefficiente de partición ácido acético	NA	0,04	NA
K_{APE}^*	Coefficiente de partición ácido peracético	NA	0,1	NA
K_E	Constante de equilibrio	NA	Ecuación 3-46	NA

De acuerdo con los resultados mostrados en la **Tabla 4-6** se encontró que en general los parámetros cinéticos ajustados son consistentes con los reportados para reacciones similares, usando el modelo de ley de potencias, resinas de intercambio como catalizador y formación *in-situ* de ácido peracético. Dentro de los reportes previos para la perhidrólisis se indican valores de 5.78×10^4 J/mol (Garcés Jiménez, 2020; Zhao et al., 2007), 4.85×10^4 J/mol (Musante et al., 2000), 6×10^4 J/mol (Aguilera, Tolvanen, Wärnå, et al., 2019), 1×10^4 (Jankovic et al., 2017). En este caso, el valor obtenido de energía de activación de la reacción directa de perhidrólisis fue de $3.7-4.2 \times 10^4$ J/mol. Por su parte, la reacción asociada a la formación del oxígeno oxirano exhibió un valor de energía de activación en el rango entre $6.5-7.5 \times 10^4$ J/mol. Esto también coincide con datos reportados previamente $2.0-7.5 \times 10^4$ J/mol, (Cogliano et al., 2024); 4.6×10^4 J/mol, (Goud, Patwardhan, Dinda, et al., 2007a); 3.62×10^4 J/mol, (Aguilera, Tolvanen, Wärnå, et al., 2019); y 5×10^4 J/mol, (Goud, Patwardhan, & Pradhan, 2007). Ambos rangos corresponden a un intervalo de confianza del 95%. Lo anterior indica que la etapa de formación del grupo oxirano refleja una mayor sensibilidad a la temperatura. Finalmente, se encontró que la energía de activación para la reacción de degradación debido a la presencia del ácido acético estaba en el rango entre $3.08 - 3.27 \times 10^4$ J/mol. Estos valores también son consistentes con valores descritos en la literatura 5.3×10^4 J/mol, (Campanella & Baltanás, 2005a); y 7.12×10^4 J/mol, (Aguilera, Tolvanen, Wärnå, et al., 2019).

4.7.3 Optimización cinética

Después de la selección del modelo cinético más adecuado, se realizó la optimización del sistema con el objetivo de maximizar el contenido de oxígeno oxirano en el producto final. Para este propósito, la función de optimización fue el rendimiento de la reacción

$$\text{Función objetivo} = \text{Conversión} * \text{Selectividad} = X * S \quad \text{Ecuación 4-5}$$

De acuerdo con los resultados obtenidos y el análisis de sensibilidad de las principales variables del proceso se encontró que los parámetros a optimizar son la temperatura de reacción, carga de catalizador, carga de ácido acético, exceso de peróxido de hidrógeno y el tiempo. La **Tabla 4-7** resume los rangos de las variables de proceso dentro del cual se realizó la optimización. Estos valores se acotaron teniendo en cuenta los análisis de sensibilidad realizados previamente, los efectos duales de algunas variables y los

umbrales de aquellas variables que cambian el fenómeno controlante. Para encontrar el punto óptimo de reacción que maximiza el rendimiento del proceso se usó el mismo modelo de reactor descrito en el proceso de regresión y ajuste de parámetros cinéticos. Los resultados se resumen en **Tabla 4-8**.

Tabla 4-7: Rango de variables para la optimización del proceso

Variable	Rango	
	Inferior	Superior
Temperatura (°C)	60	80
Relación molar ácido acético a dobles enlaces	0.1	0.5
Relación molar peróxido de hidrógeno a dobles enlaces	1	2
Carga de catalizador porcentaje respecto a la masa de aceite	5	15
Tiempo (min)	5	300

Tabla 4-8: Variables de operación en las condiciones óptimas de reacción

Variable	Valor
Temperatura (°C)	73.92
Relación molar ácido acético a dobles enlaces	0.31
Relación molar peróxido de hidrógeno a dobles enlaces	1.98
Carga de catalizador porcentaje respecto a la masa de aceite	8.77
Tiempo (min)	72
Oxígeno oxirano (%)	4.11
Índice de yodo (g-I ₂ /100g-aceite)	0.53
Selectividad (%)	90.77
Conversión (%)	99.27
Rendimiento (%)	90.11

Se encontró que dentro el espacio experimental evaluado es factible alcanzar rendimientos superiores al 90%. Esto cual confirma que el uso de la resina Amberlite IR-120 es una buena alternativa para solucionar las complicaciones técnicas del catalizador tradicional (rendimientos < 80%), además que permitirá recuperarse y mitigaría la generación de residuos. Dentro de estos resultados es importante resaltar que el óptimo se encuentra contenido dentro de los límites del rango experimental para el diseño Box-Behnken inicial. Por lo tanto, esto confirma que la región de operación explorada fue adecuadamente

seleccionada. Finalmente, mediante los resultados obtenidos se concluye que el proceso de epoxidación de APAO usando Amberlite IR-120 como catalizador es técnicamente viable y permite la obtención de productos de alta calidad y compatibles con los criterios de calidad grado industrial definidos por la norma técnica NTC 2366. Los perfiles cinéticos del ensayo en condiciones óptimas se presentan en la **Figura 4-15**

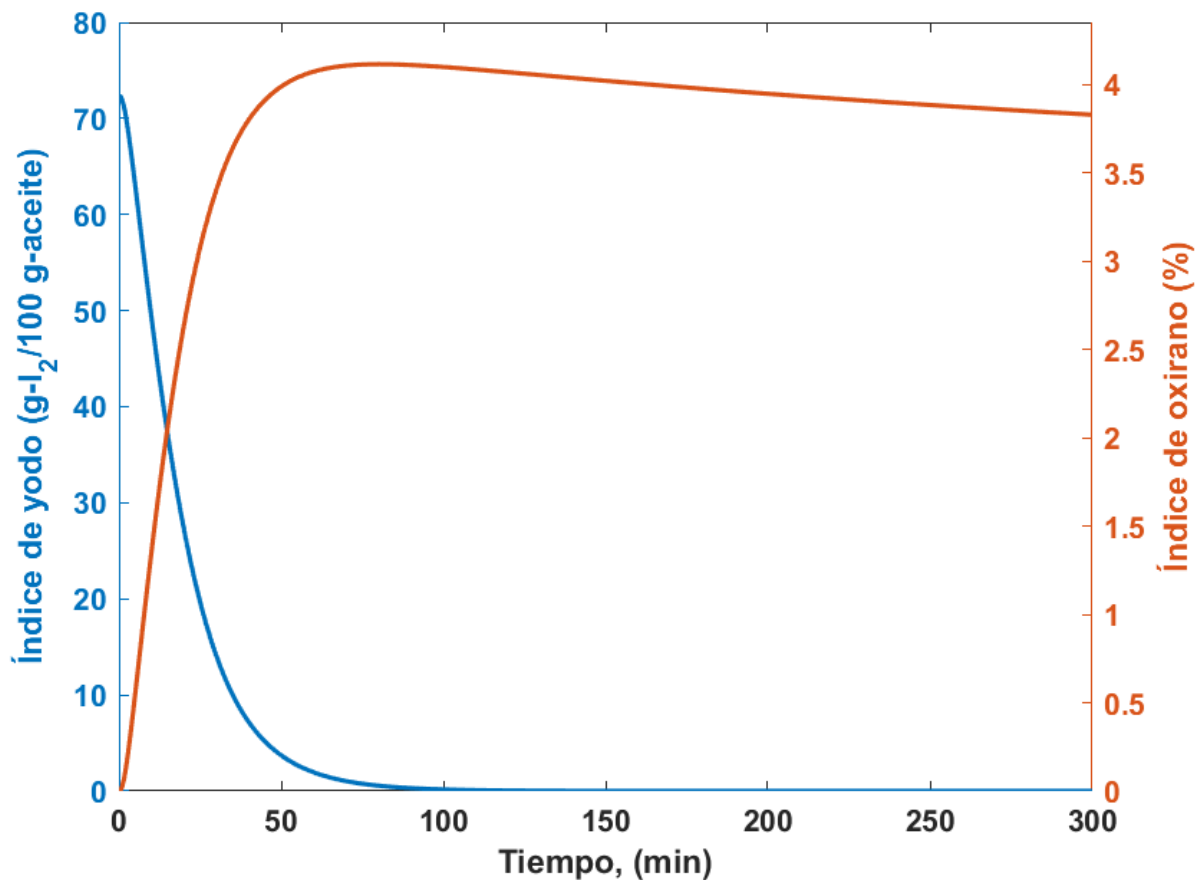


Figura 4-15: Perfiles cinéticos para las condiciones óptimas

4.8 Estabilidad del catalizador

Para evaluar la estabilidad y posible pérdida de actividad del catalizador se realizaron múltiples ciclos de epoxidación. Al finalizar la reacción, se removió el catalizador por filtración y posteriormente se reutilizó empleando la misma cantidad de aceite y reactivos. La **Figura 4-16** muestra los resultados correspondientes al rendimiento, conversión y selectividad usando catalizador de tamaño comercial en múltiples ciclos. En esta se evidencia que la resina puede ser utilizada hasta por 5 veces sin presentar pérdidas

significativas en el rendimiento del proceso ($> 80\%$). Adicionalmente, se destaca que la conversión se mantiene constante después del ciclo número 5. Esto implica que no hay pérdidas apreciables de actividad catalítica. En cambio, las disminuciones de selectividad se atribuyen principalmente al hinchamiento de los poros de la resina, lo que facilita un mayor acceso del epóxido a los sitios activos. Esto se debe a que el catalizador es una resina tipo gel microporosa caracterizada por ser hidrofílica y presentar una capacidad de hinchamiento de hasta el 7%. Esto incrementa los diámetros de los poros internos del catalizador y como consecuencia los sitios activos internos quedan expuestos y fomentan la pérdida de selectividad del proceso. Estos resultados son similares a los encontrados en trabajos similares (Sinadinović-Fišer et al., 2012) (Goud, Patwardhan, Dinda, et al., 2007a) en los que se encontró que el catalizador Amberlite IR-120 puede ser usado hasta 4 veces sin pérdidas significativas en el rendimiento de la reacción.

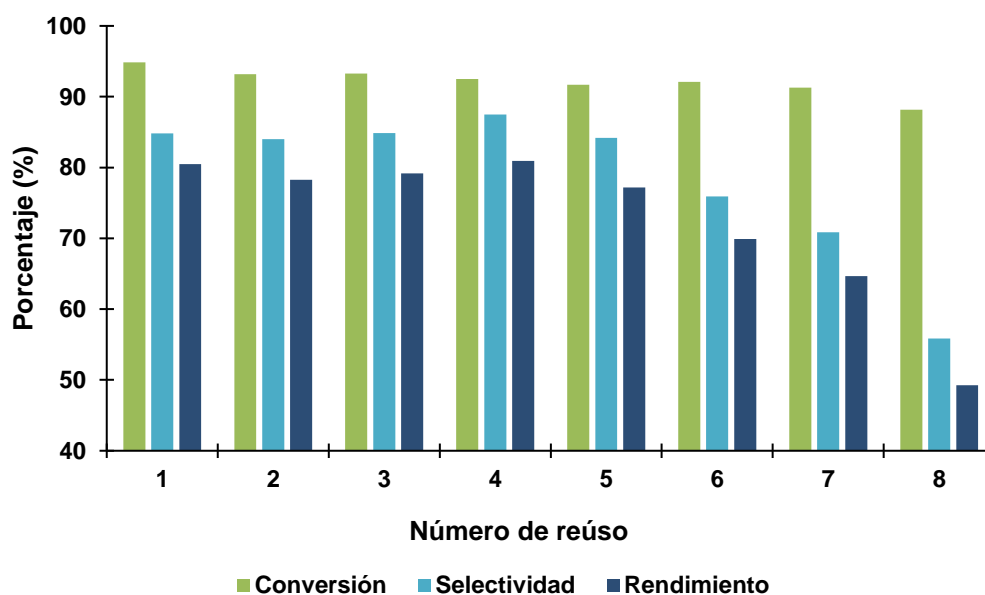


Figura 4-16: Resultados de ensayos de reuso del catalizador Amberlite IR-120 comercial en múltiples ciclos de reacción de epoxidación de oleína de APAO. ~70 g, relación molar ácido acético: peróxido de hidrógeno: insaturación, 0.24:1.7:1; carga de Amberlite IR-120 (9.55 %) 7 g y una temperatura, 65 °C

4.9 Evaluación económica preliminar del proceso de producción de epóxidos de APAO

4.9.1 Localización de la planta de proceso

De acuerdo con lo planteado en la metodología, la ubicación de la planta de producción de epóxidos de APAO se definió mediante un criterio tecno-económico que considera variables logísticas de transporte de la materia prima y desarrollo regional.

El primer aspecto crítico de selección prioriza la minimización de los costos asociados al transporte de la materia prima y reduce sus requerimientos de almacenamiento, pues este último fomenta la degradación y enranciamiento del aceite, reflejado al incremento de la acidez, oxidación y variaciones de humedad. Estos últimos son parámetros clave que afectan la calidad de los aceites epoxidados. De este modo, del contexto presentado sobre la situación del aceite de palma alto oleico en Colombia se identificaron las principales regiones productoras de APAO. Entre ellas se encontró que su producción se concentra en la región oriental (Meta) y la zona suroccidental, destacando que la región de Tumaco es la única que cuenta con un 100% del área sembrada con híbridos intraespecíficos OxG para la producción de APAO.

El segundo término de selección incorporó el criterio de impacto y desarrollo territorial tecnológico y económico. Entre los dos departamentos asociados, se destaca que la región pacífica colombiana es una zona en la cual se presenta la presencia constante de grupos armados ilegales. Esto ha ocurrido con mayor intensidad en el municipio de Tumaco, el cual ha afectado a lo largo de los años a las comunidades de la zona. Estas comunidades se caracterizan por alta vulnerabilidad socioeconómica y precariedad de los servicios públicos, baja cobertura en salud, baja diversificación productiva, ocupación y despojo de territorios de forma obligada por la presencia de grupos armados y cultivos ilícitos, presencia de minería ilegal y deficiente calidad de la educación. Como consecuencia, esto ha incidido directamente sobre la estabilidad y competitividad del sector agroindustrial el cual se caracteriza por una elevada fragilidad económica para los pequeños y medianos productos, así como un bajo desarrollo industrial y tecnológico. Pese a esto, el municipio cuenta con un gran potencial económico, ambiental, y geográfico. Por un lado, se destaca la concentración de cultivos híbridos OxG como principal fuente de APAO. Por otro lado,

este municipio destaca por la proximidad al puerto marítimo de Tumaco, lo que se traduce en la reducción de costos de importación de insumos críticos como el peróxido de hidrógeno y el catalizador, así como la viabilidad de exportación del producto final. Este atributo mejora la flexibilidad de la cadena de suministro, reduce los tiempos de transporte y acumulación de inventarios y minimiza riesgos asociados a costos y complicaciones de transporte terrestre.

En este orden de ideas, y con el objetivo de explotar el máximo potencial del APAO en Tumaco, se plantea el escenario de la implementación de la planta de producción de aceite vegetal epoxidado a base de APAO en esta región. Esto no solo permitiría contribuir a la sostenibilidad y el crecimiento del sector palmero de estos pequeños productores informales, sino que también fortalecería la economía local y el desarrollo social y tecnológico del municipio.

4.9.2 Capacidad de producción

Hoy en día Tumaco cuenta cerca de 22.000 Ha sembradas de palma de aceite híbrida, de las cuales 19.000 Ha están en producción (Fedepalma, 2025). Esto se traduce en una producción anual cerca de 70.000 t/año de APAO. Siendo este valor la principal restricción y limitante de la capacidad máxima de procesamiento de APAO. Por otro lado, se destaca que según (Volza Grow Global, 2024), la importación de aceite vegetal epoxidado en Colombia fue de 37.700 ton/año. Por tanto, la capacidad de producción de la planta de producción de aceites vegetales epoxidados se definió a partir de la disponibilidad máxima regional de materia prima y las importaciones de EVO's. Para ello, se asumió una capacidad de procesamiento de 15.000 ton/año de APAO. Esto busca cubrir cerca del 50% del mercado de importaciones, y además este valor no tensionaría la oferta regional de APAO, absorbe las fluctuaciones agrícolas del cultivo debido a temas de cambio climático, y evita el sobredimensionamiento CAPEX que puedan afectar la evaluación financiera.

4.9.3 Descripción y definición de las operaciones del proceso de producción de epóxidos de APAO

Partiendo de la caracterización de la materia prima utilizada en este proyecto, las especificaciones técnicas del producto final, las condiciones de operación de procesos industriales ya implementados, y el estudio cinético experimental de esta investigación, en

esta sección se presenta un desarrollo preliminar del proceso para la producción de aceite epoxidado de APAO grado industrial en el municipio de Tumaco.

▪ **Operaciones preliminares:**

Como etapa preliminar del proceso, las materias primas se deben someter a caracterización de algunas propiedades clave a modo de control de calidad. Esto incluye la determinación de del índice de yodo del ($> 72 \text{ g-I}_2/100 \text{ g-aceite}$), índice de refracción, contenido de humedad, acidez y/o el pH, entre otras. Para caracterizar el catalizador, que en este caso es la resina de intercambio iónico fuertemente ácida Amberlite IR-120, se determina la capacidad de intercambio de la resina, la cual debe ser $\geq 4.7 \text{ meq-H}^+/\text{g resina seca}$. Para el caso del ácido acético y el peróxido de hidrógeno se verifica que sus composiciones sean del $>99,8 \%$ y 50% v respectivamente. Posteriormente ingresan a los tanques de acumulación del proceso.

▪ **Acondicionamiento del catalizador:**

Debido a las posibles impurezas del catalizador Amberlite IR-120, este debe lavarse con etanol deshidratado en un tanque agitado con fondo falso (para la recuperación del catalizador) durante 24 h. El lavado debe repetirse 3 veces, según los resultados obtenidos en esta investigación. Posteriormente pasa a una etapa de secado en un tambor rotatorio a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 72 h y se almacena en un lugar libre de humedad.

▪ **Etapa de reacción:**

La etapa de reacción se lleva a cabo bajo las condiciones de reacción encontradas en el estudio de optimización (ver **Tabla 4-8**). Esta etapa se lleva a cabo a la temperatura óptima encontrada, pero comercialmente se lleva a cabo en reactores semibatch debido a la exotermicidad de la reacción. Adicionalmente, se ha reportado que a escala industrial se debe contemplar un tiempo de reacción mínimo de 2 veces el tiempo estimado a escala laboratorio. Esto debido a que los fenómenos de transporte representan la principal limitación del sistema. Así mismo, la dosificación del oxidante y la eliminación de calor del reactor debe tener un control riguroso para obtener un buen rendimiento y selectividad del proceso. Esto obliga a que el proceso se lleve a cabo en reactores entre $10\text{-}20 \text{ m}^3$, pues reactores de mayor volumen implican un mayor consumo de potencia durante la agitación del medio, efectos de macromezclado más ineficientes y baja eficiencia en el fenómeno de

transferencia de calor para asegurar la operación isotérmica del reactor (Cogliano et al., 2024).

Cada reactor dispone de una canasta para empacar el catalizador sólido en la proporción de 8.77 %p respecto a la cantidad de aceite requerido. Este se reemplaza cada 5 lotes, pues después de este ciclo, se mostró que el catalizador pierde selectividad. Posteriormente el aceite se bombea a un mezclador en línea, al cual se dosifica la cantidad de ácido acético requerida, y pasa a un intercambiador de calor de tubos y coraza para llevar la mezcla a la temperatura de reacción (74 °C). Finalmente, la mezcla se ingresa al reactor donde se lleva a cabo la reacción de epoxidación por medio de la dosificación de peróxido de hidrógeno y agitación constante.

El tiempo de cada batch del proceso se consideró cómo el doble del tiempo óptimo encontrado en condiciones de laboratorio, más 120 min adicionales de los posibles tiempos muertos durante la operación (p. ej carga de aceite, descarga de producto, carga de catalizador, etc.). Por lo tanto, esta etapa refleja un tiempo de residencia neto de aproximadamente ~260 minutos. No obstante, el valor del índice de yodo y oxirano son los parámetros de seguimiento de reacción más importantes en esta etapa.

- **Eliminación de fase acuosa:**

Finalizada la reacción, en esta etapa se realiza la separación de fases (oleosa y acuosa). Para ello, la mezcla de reacción se bombea hacia una unidad de centrifugación y pasa a un tanque pulmón de almacenamiento parcial y asegurar la operación de las etapas posteriores de reacción. La centrifugación se realiza en caliente (40-70 °C) para evitar la formación de emulsiones, en una centrífuga de discos de alta velocidad para la industria de aceites. Esta permite obtener aceites con una humedad entre 0.4-0.8 %

- **Eliminación de acidez del aceite:**

Esta etapa implica la remoción de las trazas de ácido acético presentes en el aceite epoxidado. Para ello, el aceite epoxidado del tanque pulmón se bombea a un tanque de lavado con agitación. En este tanque, la fase oleosa se lava con agua destilada a 60 °C en una proporción volumétrica agua:aceite de 3:1, seguido de la separación de fases por una nueva etapa de centrifugación.

Los lavados del aceite epoxidado se repiten hasta que se garantice una acidez inferior a 0.7 mg-KOH/g-aceite, por lo cual es necesario monitorear la conductividad de la fase acuosa hasta alcanzar neutralidad. Finalmente, debido a que durante el proceso de centrifugación la humedad es mayor a 0.1 %, en el mismo tanque de lavado se agrega sulfato de sodio anhidro (2%) (Rincón Vija, 2018) para obtener un producto final con humedades inferiores al requerido por la norma estándar NTC 2366. Finalmente, el aceite epoxidado se bombea a un sistema de filtración, se enfría y se almacena.

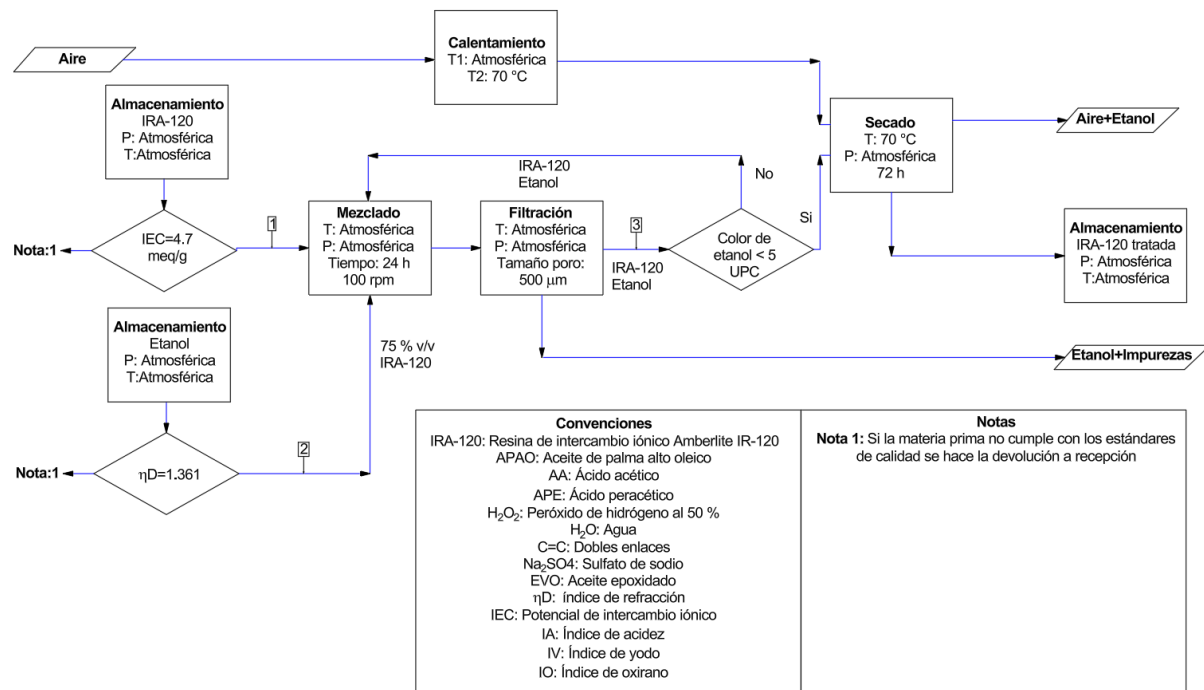


Figura 4-17: Diagrama de operaciones de proceso epoxidación de APAO. A

El proceso anterior se muestra en el diagrama de operaciones del proceso (POD) que se muestra en **Figura 4-17** y **Figura 4-18**. Este diagrama describe las operaciones principales que se llevan a cabo durante el proceso de producción de aceite epoxidado de APAO, centrándose exclusivamente en los componentes clave de las corrientes y etapas del proceso. Aquí se presentan las condiciones de operación de cada una de las etapas, el balance de materia de las corrientes principales, y las especificaciones más importantes. Entre otros datos, el diagrama presenta información respecto de: carga y tipo de catalizador, exceso de reactivos, tiempos de reacción, características de la recepción de las materias primas, algunas características básicas de equipos, etc. Esta información es

la mínima requerida para realizar un balance de materia global y para entender la filosofía de cada una de las etapas.

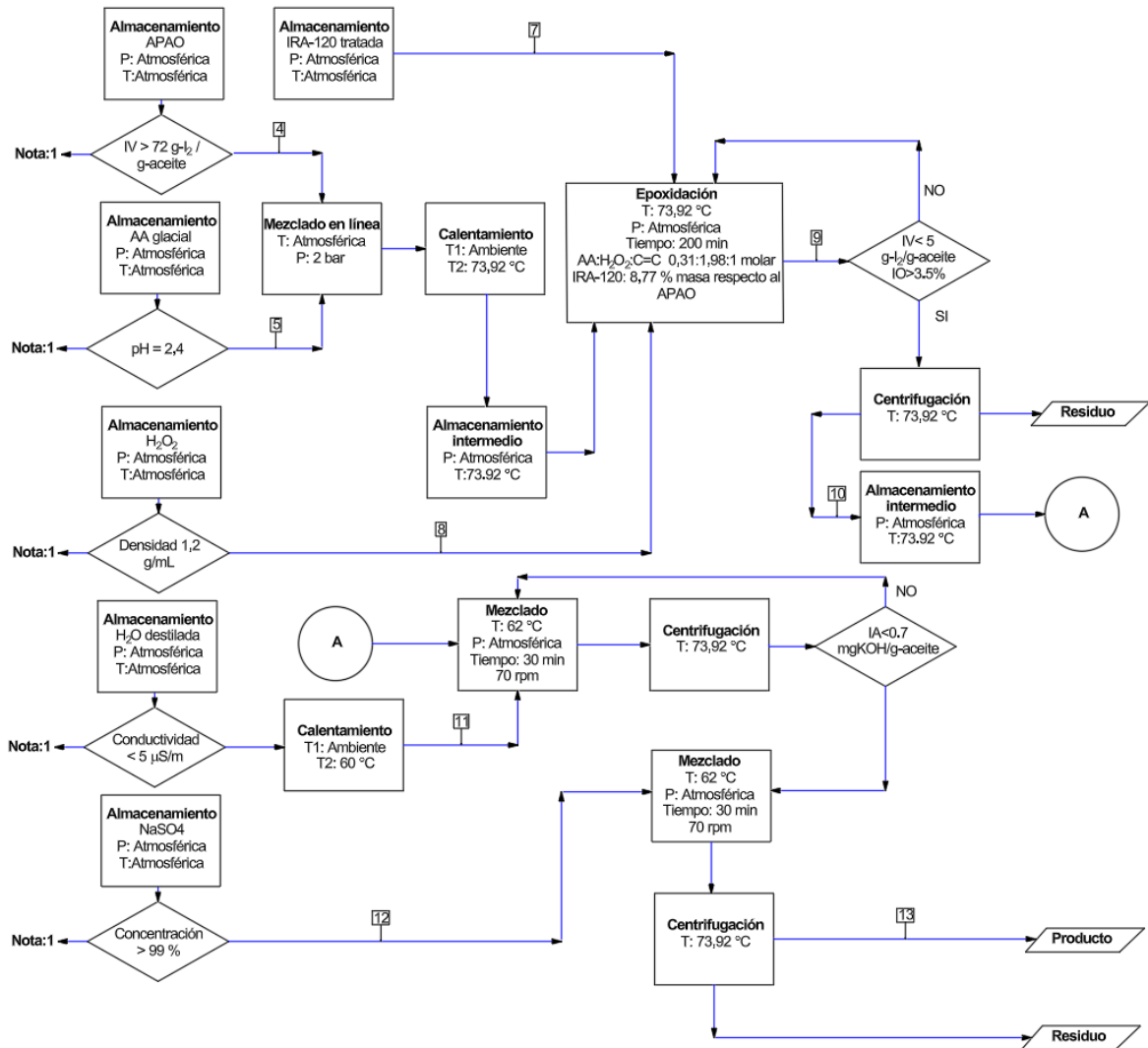


Figura 4-18: Diagrama de operaciones de proceso epoxidación de APAO. B

4.9.4 Balance de masa y energía y dimensionamiento de equipos

Después de haber definido cada una de las etapas de procesamiento requeridas para el proceso, es importante resaltar que la información recopilada en el diagrama de operaciones de proceso y la elección del mejor modelo cinético en la etapa de reacción fueron el punto de partida para realizar la simulación del proceso. Esto permitió calcular el flujo de materias primas, catalizador, y adjuntos de proceso, así como los balances de

masa y energía globales. El balance de masa general para los diagramas mostrados en las **Figura 4-17** y **Figura 4-18** se presentan en la siguiente tabla

Tabla 4-9: Balance de masa general corrientes principales

Corriente	Tipo	Flujo (kg/h)
1	Catalizador	31.8
2	Acuosa	95.3
3	Catalizador/Acuosa	127.1
4	Oleosa	1812.0
5	Acuosa	96.2
6	Acuosa/oleosa	1908.2
7	Catalizador	31.8
8	Acuosa	656.7
9	Acuosa/oleosa	2564.9
10	Acuosa/oleosa	1822.9
11	Acuosa	6076.2
12	Sólido	8.3
13	Oleosa	1793.9

A partir de los resultados del balance de masa y energía del proceso fue posible realizar un dimensionamiento básico de los equipos del proceso, incluyendo las unidades principales (intercambiadores de calor, reactores, tanques de almacenamiento etc.) y las auxiliares (sistemas de servicios, bombas, agitadores etc.). Por su parte, los materiales de construcción de dichos equipos se definieron teniendo en cuenta la compatibilidad química. Debido a la presencia a la presencia de ácido acético, ácido peracético y peróxido de hidrógeno al 50% en el proceso, se definió que el material de construcción de los equipos del proceso deben ser acero inoxidable 316L (SS316L), el cual es compatible con estos compuestos en todo rango de composición. Para el caso de presencia únicamente del aceite inicial, aceite epoxidado, agua o etanol, el material seleccionado fue acero inoxidable 304 (SS304). A continuación, se detallan las características más relevantes para cada equipo,

- **Tanques de almacenamiento**

Estos tanques se utilizan para almacenar las materias primas, reactivos, insumos y el producto final. Estos tanques se especificaron para mantener los inventarios requeridos para 5 días de operación continua de la planta. Así mismo, para el diseño o

dimensionamiento básico se definió que cada tanque debe tener una relación de altura: diámetro de 1.5, un factor de sobrediseño del 15% y un volumen efectivo de 85%. A continuación, se presenta la información básica de cada tanque de almacenamiento. Aquí también se consideran dos tanques pulmón que funcionan como reservorio para darle continuidad al proceso, antes y después de la etapa de reacción, pues la operación del reactor es semibatch.

Tabla 4-10: Dimensionamiento básico equipos de almacenamiento

Sustancia	Volumen total (m ³)
Aceite de palma alto oleico	284
Tanque 1: IRA-120	25
Tanque 2: IRA-120	44
Etanol	74
Ácido acético	13
Peróxido de hidrógeno	7
Agua destilada	853
Tanque pulmón previo a reacción	20
Tanque pulmón después reacción	20

▪ **Tanque agitado – lavado de catalizador**

En este tanque, el catalizador sin tratamiento previo se pone en contacto con etanol deshidratado para adelantar el proceso de remoción de impurezas del catalizador. Este tanque cuenta con un volumen total de 44 metros cúbicos y fue diseñado para mantener un tiempo de residencia de 24 horas requeridas en cada lavado. La relación H/D es de 1.5 y también cuenta con un sistema de agitación que opera entre 30-70 RPM e impeler de tipo hélice a 45° para favorecer la dispersión del catalizador. Adicionalmente, este tanque posee un fondo falso con ranurar de 100 µm para facilitar la operación de filtrado del catalizador por medio del bombeo del etanol por la parte inferior del tanque.

▪ **Mezclador en línea y precalentador**

El APAO y el ácido acético se bombean hacia un sistema de mezclado en línea de alta cizalla de 3.75 kW. Posteriormente pasan a un intercambiador de calor de doble tubo de 1.5 m de largo y un tubo anular de 1-1/4" de diámetro externo para ofrecer cerca de 1 metros cuadrados de área efectiva.

▪ **Reactor de epoxidación**

En este reactor se lleva a cabo la reacción de epoxidación bajo las mejores condiciones encontradas en esta investigación. En ese sentido, bajo la consideración de un tiempo de residencia del orden de 200 minutos en la reacción y la necesidad de mantener continuidad del proceso, el reactor corresponde a un tanque agitado de operación semibatch de 15 m³ de volumen total y con una relación H/D de 1.5. El reactor opera de forma isotérmica a 74 °C, por que cuenta con una chaqueta de enfriamiento y serpentín de 1" con agua de torre con un flujo de 36 m³/h. Adicionalmente, el reactor cuenta también con un sistema de agitación que opera entre 70-100 RPM e impeler de tipo hélice a 45° para favorecer la dispersión de los reactivos que, en su mayoría, presentan inmiscibilidad. Adicionalmente, el reactor cuenta con un intercambiador de calor de 10 m² para evitar la pérdida de componentes volátiles como el ácido acético y el ácido peracético, además de mantener la seguridad del proceso por aumentos excesivos de temperatura y consecuente aumento de la presión. El dimensionamiento del reactor se realizó con base a la cinética del mejor modelo encontrado en esta investigación, y no se incluyeron efectos de transferencia de masa y/o calor entre el catalizador sólido y la fase líquida. En una siguiente etapa del diseño se recomienda incluir dichos efectos en el dimensionamiento, o debe incluirse sistemas de escalado del proceso.

▪ **Etapas de centrifugación**

Esta operación es ampliamente usada en la industria de refinación de aceites, por lo que, con datos del balance de masa, se realiza la selección de los equipos entre los proveedores comerciales (p. ej. GEA, Alfa Laval, WESTFALIA). Existen diferentes tipos de centrífugas, entre las que se destacan las tubulares, multitubular, de descarga con cuchillas, de disco, etc. No obstante, en este proceso se empleará una centrífuga de disco, por ser altamente eficientes en la separación de líquidos inmiscibles (Blanco Rodríguez, 2007). Con base en lo anterior, se seleccionó una centrífuga PX 100 de Alfa Laval. Este modelo es el de menor capacidad y es capaz de procesar hasta 34000 kg/h. Una vez seleccionada la centrífuga, su costo se determina a partir de heurísticas reportadas en la literatura en función del diámetro del disco de la centrífuga, la cual posee un diámetro de 1.3 m. Este equipo también se usa en el lavado del aceite epoxidado para la remoción de acidez.

- **Tanque agitado – lavado de epóxido**

En este tanque, el epóxido que viene de la etapa de centrifugación se pone en contacto con agua destilada a 60 °C para llevar a cabo el proceso de remoción de trazas de ácido acético e impurezas del epóxido. Este tanque cuenta con un volumen total de 15 m³ y fue diseñado para mantener un tiempo de residencia de 30 minutos requeridos en cada lavado. La relación H/D es de 1.5 y también cuenta con un sistema de agitación que opera entre 30-70 RPM e impeler de tipo hélice a 45° para favorecer la dispersión de las fases sin generar emulsión. La alimentación de agua al tanque de lavado se realiza mediante el bombeo desde el tanque de almacenamiento hacia el tanque de lavado, pasando previamente por un intercambiador de coraza y tubos de 10 m².

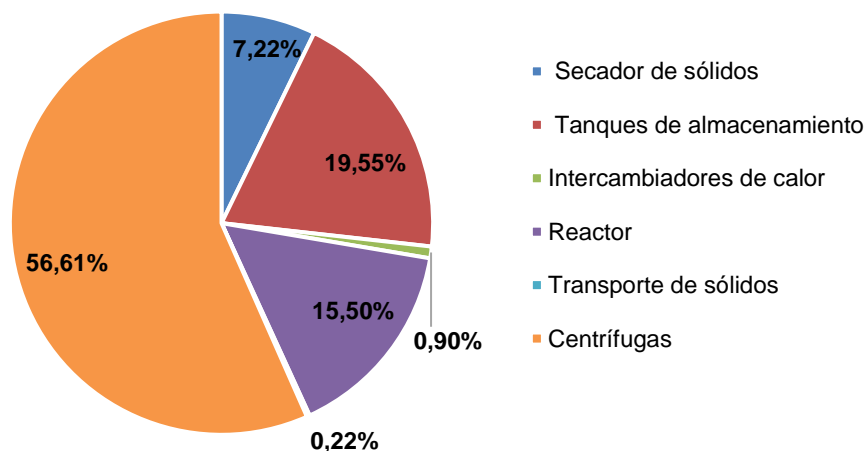
4.9.5 Evaluación económica

- **Inversión neta de capital (CAPEX)**

Como se ha mencionado previamente, con base en el dimensionamiento de equipos resultante del diseño del proceso, y de las correlaciones de costos, se estimó la inversión neta de capital de una planta epoxidación. Este cálculo no incluyó equipos auxiliares ni unidades de servicios industriales como calderas, tratamiento de agua para caldera, chiller etc. Finalmente, tomando como base reglas de diseño, heurísticas y recomendaciones en la estimación de costos en la industria química, fue posible determinar el costo de inversión de capital y los diferentes elementos que lo componen. El resumen de los costos de capital para una planta de producción de epóxidos de APAO de 15.000 t/año en la **Tabla 4-11**. En la **Figura 4-19** se presenta la distribución de los costos de los equipos. Allí se evidencia que más del 50% del costo de adquisición de equipos está relacionada a las dos etapas de centrifugación. En un segundo nivel se identifican el costo de los tanques de almacenamiento y el costo del reactor con un 19.55% y 15.5%, respectivamente.

Tabla 4-11: Distribución inversión inicial del capital neto – Planta de producción de epóxidos de APAO 15000 t/año

Costo equipos adquiridos (CEA)			Total (USD)		\$ 5.943.847	
Costos fijos	Costos directos	Dentro de los límites de batería (DLB)	Instalación	40%	Del CEA	\$ 2.377.539
			Instrumentación	35%		\$ 2.080.347
			Tuberías y línea de proceso	50%		\$ 2.971.924
			Arreglos eléctricos	30%		\$ 1.783.154
		Total, DLB (USD)				
	Fuera de los límites de batería (FLB)	Construcciones, procesos y elementos auxiliares	75%	Del CEA	\$ 4.457.886	
		Instalaciones de servicios y arreglos de terreno	25%		\$ 1.485.962	
		Terreno	5%		\$ 297.192	
	Total, FLB (USD)					\$ 6.241.040
	Costos Indirectos	Ingeniería y Construcción	Ingeniería, supervisión, costos legales, costos de construcción, contratistas	5%	Del (DBL+FBL)	\$ 772.700
Imprevistos		Imprevistos	20%	\$ 3.090.800		
Total, costos directos (CD) (USD)					\$ 15.454.003	
Total, costos indirectos (CI) (USD)					\$ 3.863.501	
Capital de trabajo (CT)	Materias primas, producto terminado, cuentas pendientes, salarios etc.		15%	Del (CD+CI)	\$ 2.897.625	
Inversión de Capital Neta EEUU					\$ 22.215.129	
Inversión de Capital Neta Sur América					\$ 30.212.576	

**Figura 4-19:** Distribución de los costos CAPEX de los equipos

▪ Costo unitario materias primas

El costo unitario de materias primas e insumos (no considerados como servicios) se presentan a continuación en la **Tabla 4-12**. Estos valores también se tuvieron en cuenta dentro del análisis de costos.

Tabla 4-12: Costos unitarios de materias primas y compuestos empleados en el proceso

Materia prima/consumibles	Precio unitario	
Ácido acético técnico (99% min)	0.40	USD/kg
Amberlite IR-120	5.00	USD/kg
Etanol (99% min)	1.12	USD/kg
APAO	0.97	USD/kg
Peróxido de hidrógeno (50%v)	0.47	USD/kg
NaSO ₄	0.56	USD/kg

▪ Costo unitario para servicios

Los servicios requeridos por los distintos equipos se identifican de forma individual a partir del balance de masa y balance de energía, y luego se totalizan para determinar el costo operativo de la planta. La estimación de los costos de cada servicio se hizo conforme a lo descrito en la metodología usando ecuaciones reportadas en la literatura. Los resultados se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 4-13: Costos unitarios de servicios para el cálculo de costos operativos

Servicio	Costo unitario (USD)	
Agua de enfriamiento en recirculación	0.0342	\$/m ³
Vapor de 3 bar	0.0395	\$/kg
Tratamiento de residuos	0.01	\$/kg

▪ Costos operativos (OPEX) y costo de producto

La estimación de costos de operación de la planta para una capacidad de producción de APAO epoxidado se resumen en la siguiente tabla. Igualmente se reporta el precio de producción por tonelada, el cual se puede usar como referencia para estimar la potencial rentabilidad del proceso.

Tabla 4-14: Costos de operación OPEx y costo del producto - Producción de 15.000 t/año de epóxido de APAO

COSTOS OPERATIVOS VARIABLES O COSTOS DE PRODUCCIÓN DIRECTOS						
Materia prima/consumibles	Cantidad consumida		Precio unitario		Costo anual (USD/año)	
Ácido acético técnico (99% min)	96	kg/h	0.40	USD/kg	\$	318.671
Amberlite IR-120	32	kg/h	5.00	USD/kg	\$	1.315.795
Etanol (99% min)	95	kg/h	1.12	USD/kg	\$	884.214
APAO	1812	kg/h	0.97	USD/kg	\$	14.553.259
Peróxido de hidrógeno (50%v)	657	kg/h	0.47	USD/kg	\$	2.555.492
NaSO4	8	kg/h	0.56	USD/kg	\$	37.380
Subtotal (USD/año)					\$	19.664.812
Servicios	Cantidad consumida		Precio unitario (USD)		Costo anual (USD/año)	
Agua de enfriamiento-torre	46	m3/h	0.03	\$/m3	\$	12.541
Vapor de 3 y 6 bar	568	kg/h	0.10	\$/kg	\$	427.928
Residuos	5531	kg/h	0.01	\$/kg	\$	459.987
Subtotal (USD/año)					\$	440.469
Otros						
Trabajo mano de obra/turno	6		USD/h: 2,97		\$	537.722
Mantenimiento y reparaciones	6%		Del CEA		\$	356.631
Supervisión directa y administración	15%		Del trabajo mano de obra y mantenimiento		\$	134.153
Laboratorios	15%		Del trabajo de mano de obra		\$	80.658,31
Gastos generales de planta	60%		Del trabajo de mano de obra		\$	322.633,24
Subtotal (USD/año)					\$	1.431.797
COSTOS OPERATIVOS FIJOS						
Depreciación	lineal a 10 años				\$	594.384,7
Subtotal (USD/año)					\$	594.385
Total, Costos operativos variables (USD/año)					\$	21.537.078
Total, Costos operativos fijos (USD/año)					\$	594.385
Costo total del producto (USD/ton)					\$	1.230

El costo total del producto se estimó a partir de la suma de los costos operativos variables y fijos. Los costos variables están asociados a los requerimientos de materias primas, consumibles, servicios, mano de obra, mantenimiento y gastos generales de planta. Mientras que los costos operativos fijos se determinaron a partir de correlaciones y heurísticas con respecto al costo total de adquisición de los equipos (depreciación lineal a 10 años) y el costo total de inversión (financiamiento del proyecto). El resumen de estos costos se presenta en la **Tabla 4-14**

De los resultados anteriores se deduce que el precio mínimo del epóxido de APAO debería ser de 1.230 USD/t. Esto indica que hay un margen apreciable en comparación con el precio promedio en el mercado internacional, en el cual los aceites vegetales epoxidados rondan los 2.400 USD/t. Esto indica que el epóxido de APAO puede ser un producto de alto valor agregado y alta rentabilidad para la industria del aceite de palma en el municipio de Tumaco. La **Figura 4-20** resume la distribución de los costos operativos OPEX de la planta de producción de APAO. Como es de esperar, el costo de las materias primas abarca cerca del ~90% de los costos operativos, seguido de los costos de servicios (1.99%) y mano de obra (2.43%), los cuales son significativamente menores. Esto implica que el costo de producción de epóxido de APAO dependerá del mercado y las fluctuaciones del precio internacional del aceite de palma.

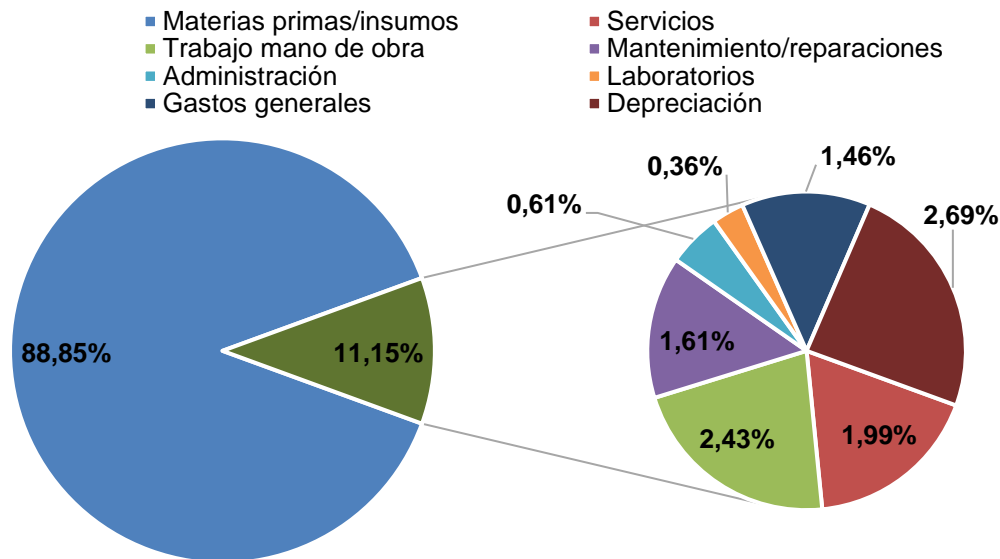


Figura 4-20: Distribución de costos operativos OPEX

▪ **Flujo de caja e indicadores financieros**

Los cálculos de los costos operativos (OPEX) y de capital (CAPEX) se utilizaron como base para el análisis económico preliminar del proceso. Para dicho análisis se determinó el periodo de recuperación y la tasa interna de retorno (TIR) y se calculó el retorno a la inversión (ROI) de acuerdo con lo expresado en la metodología. A continuación, se presentan los resultados del análisis financiero.

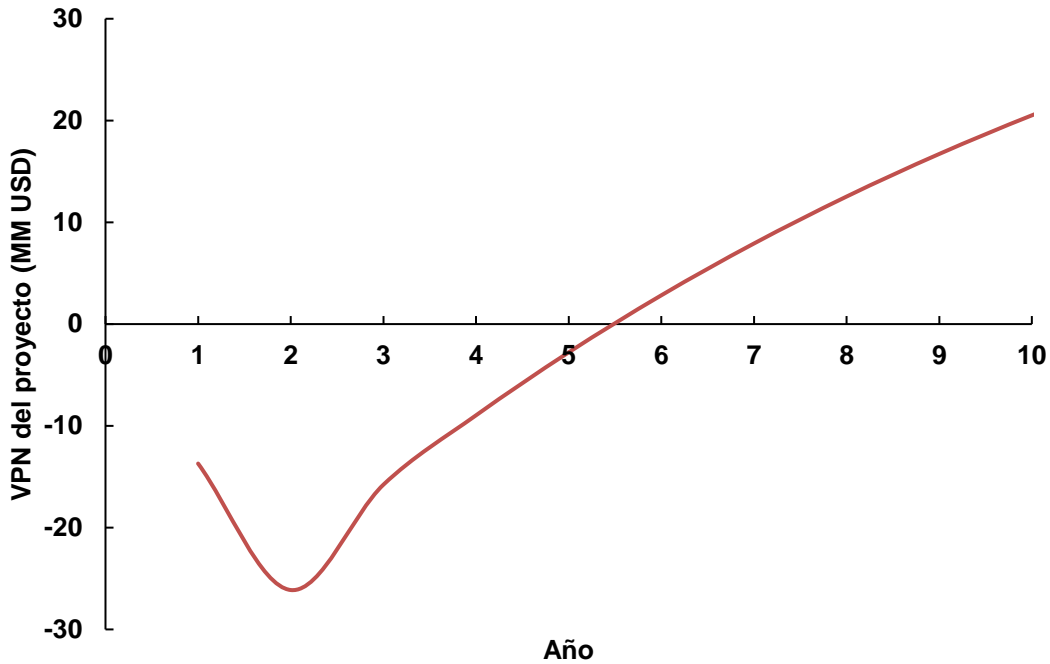


Figura 4-21: Flujo de caja en valor presente neto (VPN), para la construcción y puesta en marcha de una planta de epóxido de APAO.

La **Figura 4-21** muestra el análisis económico del proceso de producción de una planta de producción de epóxidos de APAO, proyectada con una ventana operativa de 10 años, correspondiente al periodo de depreciación de los equipos. Como se observa, el proyecto tiene un periodo de repago simple de 5.5 años, lo que corresponde a un punto de equilibrio de 81.043 toneladas de epóxido de APAO para recuperar la inversión, y un valor de 11.065 toneladas para cubrir la totalidad de los costos operativos. A partir del análisis financiero preliminar, se determina también que el proyecto tiene una tasa interna de retorno (TIR) del 27.5%, 30.5% y 31.1% a 10, 15 y 20 años respectivamente y el valor presente neto para un lapso de 10 años es de 20.5 MM USD.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

Convertir aceites de origen vegetal a aceites epoxidados ha despertado un gran interés en las últimas dos décadas. Esto se debe a que el aceite epoxidado puede dar lugar a la formación de moléculas de mayor valor agregado para la industria de polímeros de base biológica. Además, en los últimos tres años, la industria de los biopolímeros ha experimentado un notable crecimiento, duplicando la tasa de expansión su mercado. Esto se debe en gran medida, a las crecientes preocupaciones sobre salud humana, así como la implementación de políticas públicas de cuidado y preservación del medio ambiente. A esto se suman las dificultades y costos asociados a la eliminación de desechos de polímeros convencionales y las limitaciones en el uso de recursos no renovables o fósiles. Aunque los aceites de soya, canola, girasol y ricino son ampliamente usados en esta industria, se encontró que el APAO producido en Colombia cuenta con ventajas diferenciales, como un alto contenido de insaturaciones ($> 70 \text{ g-I}_2/100 \text{ g-aceite}$ y contenidos de oxígeno oxirano teóricos $> 4\%$) y precios más bajos debido a los altos rendimientos del cultivo.

Dentro de las rutas de producción de epóxidos de aceites vegetales se encontró que la reacción de Prilezhaev utilizando H_2SO_4 y la formación *in situ* de ácido peracético es la reacción usada a nivel industrial. Sin embargo, para remover el catalizador es necesario la neutralización y la consecuente generación de residuos, por lo tanto, es preferible utilizar un catalizador más selectivo, menos problemático y que permita un proceso más sostenible. Entre estos catalizadores, se identificó que la resina Amberlite IR-120 es el catalizador heterogéneo más adecuado para el proceso de epoxidación. Por esta razón se evaluó experimentalmente el desempeño de esta resina como catalizador en la epoxidación de APAO. Durante los ensayos experimentales se encontró que a las temperaturas de reacción bajo estudio ($> 60^\circ\text{C}$) las limitaciones de transferencia de masa

son importantes y se deben tener en cuenta con el objetivo de realizar estudios cinéticos posteriores. También se encontró que a tamaños de partícula menores a 355 μm y velocidades de agitación por encima de 1000 rpm es posible asegurar que la reacción ocurre régimen cinético. La experimentación igualmente permitió identificar que es posible obtener epóxidos grado industrial (oxígeno oxirano > 3.6%) y de buena calidad para la industria de biopolímeros, logrando rendimientos mayores del 80% en el proceso global y abriendo la posibilidad de su uso gran escala. Adicionalmente, el análisis de sensibilidad durante el proceso de epoxidación experimental permitió observar que la temperatura, la carga de catalizador, la carga de ácido acético y el exceso molar de peróxido de hidrógeno presentan efectos que se contrarrestan o se refuerzan sobre el sistema reaccionante y, por ende, son de carácter optimizable.

Se identificaron diferentes modelos cinéticos para la reacción de epoxidación usando resinas de intercambio como catalizador. Se encontró que el mejor modelo para este caso es el de ley de potencias para la etapa de formación del ácido peracético, el cual permite obtener errores relativos de oxirano e índice de yodo del 5.21% y 8.34%, respectivamente. Además, los parámetros cinéticos encontrados están dentro de los rangos normalmente reportados en la literatura.

Por otro lado, debido al gran número de ensayos experimentales fue necesario usar métodos de cuantificación de índice de yodo y oxirano más rápidos y amigables con el medio ambiente. Entre los diferentes métodos, se identificó y demostró que la técnica de espectroscopía NIR no solo puede ser usada para la caracterización de epóxidos de APAO, sino que también es posible obtener resultados fiables en la cuantificación del índice de yodo. Este método permitió obtener el modelo cinético más adecuada para la reacción de epoxidación de APAO usando Amberlite IR como catalizador. El modelo cinético permitió optimizar e identificar las mejores condiciones de operación para la producción de APAO, logrando alcanzar contenidos de oxígeno oxirano cercanos a 4% en tiempos de reacción del orden de 1 hora.

Finalmente, debido a la viabilidad técnica de producción de epóxidos de APAO utilizando resinas de intercambio como catalizador, se propuso y evaluó de forma preliminar su posible implementación a mayor escala en el departamento de Nariño. Mediante los

balances de masa y energía del proceso, con el mejor modelo cinético encontrado durante la investigación, y el dimensionamiento básico de los equipos de proceso, fue posible determinar los costos de capital y operación, y realizar la evaluación económica del proceso en términos de inversión, costos de producto y flujo de caja. Como resultado se encontró que para la producción de 15 kt/año epóxido de APAO, se requieren consumos de APAO, ácido acético glacial y peróxido de hidrógeno al 50%v de 1812 kg/h, 96 kg/h y 657 kg/h, respectivamente. Estas tres materias primas representan más del 80% de los costos de operación de la planta y, por lo tanto, el costo mínimo del producto dependerá de la dinámica del mercado de estas. Además, la evaluación financiera permitió obtener un retorno de la inversión de 5.5 años, lo que resulta en un proceso técnica y económicamente viable en esta fase preliminar.

5.2 Recomendaciones

Para validar los resultados de este estudio y reducir el riesgo de una posible inversión, se recomienda adelantar algunas tareas adicionales. Además de considerar los aspectos técnicos de las plantas auxiliares (p. ej. torre de enfriamiento, caldera, tratamiento de aguas residuales) y el diseño riguroso de cada uno de los equipos del proceso, se recomienda; (1) Realizar un estudio de mercado riguroso para definir la capacidad de producción de la planta, pues por el factor de economía de escala, mayores ingresos y menores periodos de repago se favorecen con capacidades de producción grandes, (2) Estudiar el proceso de reacción de epoxidación de APAO usando Amberlite IR-120 a una mayor escala, pues los tiempos de residencia pueden ser más altos. (3) Estudiar el efecto de dosificación de peróxido de hidrógeno en la escala piloto, pues como la reacción es muy exotérmica, los puntos calientes del reactor podrían bajar el rendimiento del proceso.

A. Anexo: Normas para la caracterización del aceite de palma alto oleico

Todos los procedimientos aquí presentados fueron modificados en términos de cantidades de reactivos utilizadas para reducir los costos en materias primas y reactivos. Las modificaciones se realizaron conforme a los procedimientos planteado por Rincón Vija (2018)

A-1 Índice de Saponificación

El cálculo y medición del índice de saponificación se realizó con base a la norma estándar ISO 3657. Este método cuantifica la cantidad de hidróxido de potasio (expresada en mg KOH/g-aceite), requerida para saponificar los ácidos grasos de los triglicéridos para producir jabones o sales alcalinas de ácidos grasos y glicerina. El índice de saponificación puede calcularse mediante la siguiente ecuación

$$IS = \frac{(V_b - V_m)C * 56.1}{m} \quad \text{Ecuación A-1}$$

Donde V_b es el volumen de ácido clorhídrico consumido en el blanco (mL), V_m es el volumen de ácido consumido en la muestra (mL), C es la concentración de la solución ácida (mol/L), 56,1 es el peso equivalente del KOH (mg/mmol) y m la masa de muestra (g). La **figura A-1** resume el procedimiento realizado para medir el índice de saponificación para aceites vegetales.

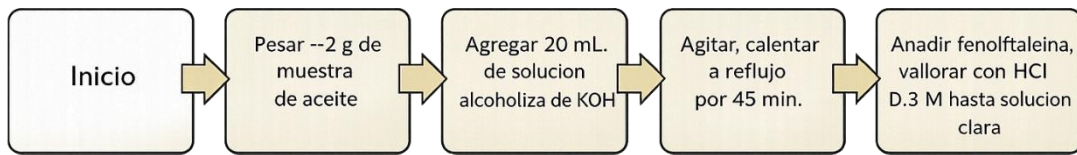


Figura A-1: Método para determinar el índice de saponificación

El volumen del blanco fue estimado mediante el mismo procedimiento de la **Figura A-1**, pero sin adicionar la muestra en la solución alcohólica de KOH.

Para la preparación de los reactivos se llevaron a cabo los pasos y procedimientos descritos en la siguiente figura

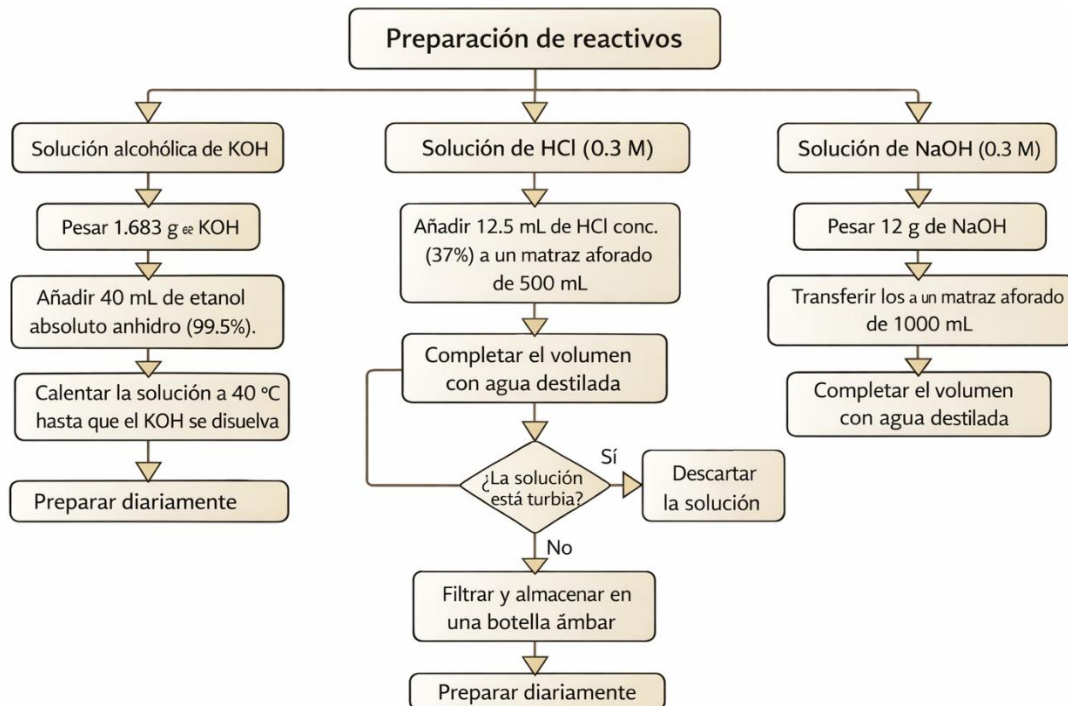


Figura A-2: Preparación de reactivos para determinar índice de saponificación

A-2 Índice de acidez

El cálculo y la medición del valor ácido de la materia prima se realizó con base a la norma estándar ISO 660. Este método permite cuantificar la cantidad de KOH, expresada en mg-KOH/g-aceite, requerida para neutralizar los ácidos grasos libres presentes en la muestra. El fundamento de esta medida se basa en un mecanismo de reacción de neutralización ácido-base, y puede ser calculada mediante la siguiente expresión

$$V_A = \frac{V_m C * 56.1}{m}$$

Ecuación A-2

Donde V_m es el volumen consumido de KOH (mL), C es la concentración de la solución álcali (mol/L), 56,1 es el peso equivalente del KOH (mg/mmol) y m la masa de muestra (g). La **Figura A-2** resume el procedimiento realizado para medir el índice de saponificación para aceites vegetales.

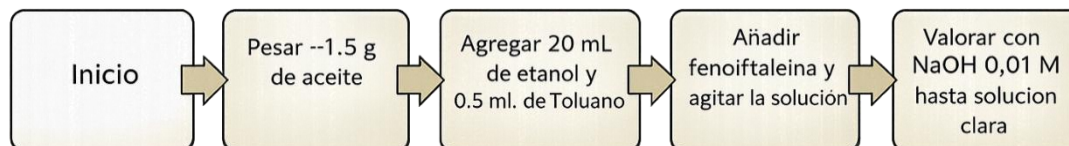


Figura A-3: Método para determinar el valor de acidez.

El volumen del blanco fue estimado mediante el mismo procedimiento de la **Figura A-3**, pero sin adicionar la muestra en la solución de etanol-tolueno.

Para la preparación de los reactivos se llevaron a cabo los pasos y procedimientos descritos en la siguiente figura

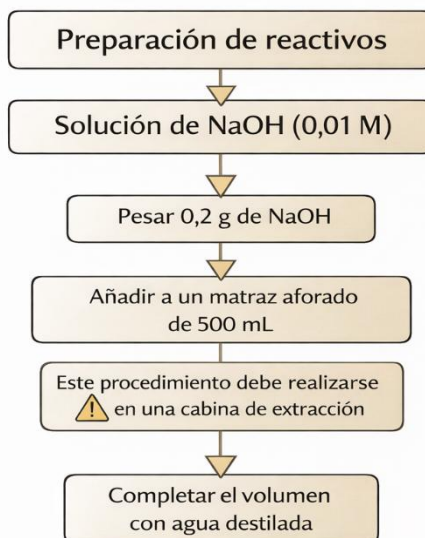


Figura A-4: Preparación de reactivos para determinar el valor de acidez

A-3 Índice de yodo

El cálculo y la medición del índice de yodo se realizaron con base en la norma estándar ISO 3961- Este método cuantifica el grado de insaturación de un aceite o grasa, expresado

como gramos de yodo I₂ por cada 100 g de muestra (g-I₂/100 g-aceite). El índice de yodo constituye un parámetro estructural directamente relacionado con el contenido de dobles enlaces carbono-carbono presentes en las cadenas de ácidos grasos. El índice de yodo se calcula mediante la siguiente expresión

$$IV = \frac{(V_b - V_m)C * 12.69}{m}$$

Ecuación A-3

Donde V_b es el volumen de tiosulfato de sodio consumido en el blanco (mL), V_m es el volumen de tiosulfato de sodio consumido en la muestra (mL), C es la concentración de la solución de tiosulfato de sodio (mol/L), y el factor 12.69 proviene de la masa molar del yodo y las conversiones estequiométricas del método, y m la masa de muestra (g). La **figura A-5** resume el procedimiento realizado para medir el índice de saponificación para aceites vegetales.

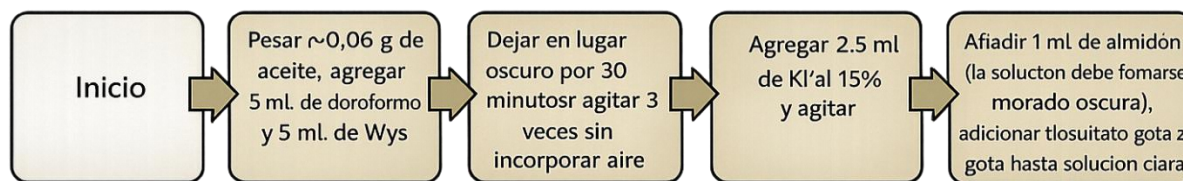


Figura A-5: Método para determinar índice de yodo

El volumen del blanco fue estimado mediante el mismo procedimiento de la **Figura A-5**, pero sin adicionar la muestra en la solución de cloroformo-Wijs.

Para la preparación de los reactivos se llevaron a cabo los pasos y procedimientos descritos en la siguiente figura

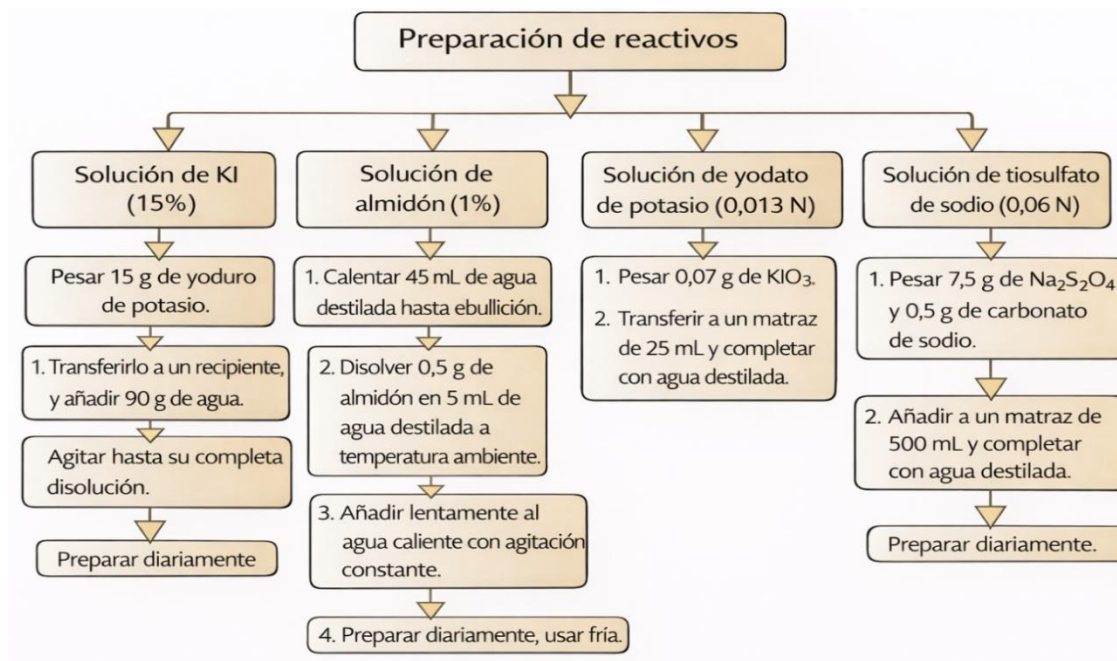


Figura A-6: Preparación de reactivos para determinar índice de yodo

A-4 Índice de oxígeno oxirano

El cálculo y la medición del valor del contenido de oxígeno oxirano en aceites vegetales epoxidados se realizaron con base en la norma estándar ASTM D1652. Este método cuantifica el contenido de grupos epóxido presentes en la muestra de aceites y normalmente se expresa como porcentaje de oxígeno activo (%). El índice de oxígeno oxirano se calcula mediante la siguiente expresión

$$IO = \frac{(V_b - V_m)C * 1.6}{m} \quad \text{Ecuación A-4}$$

Donde V_b es el volumen de la solución valorante básica consumida en el blanco (mL), V_m es el volumen de la solución valorante básica consumida en la muestra (mL), C es la concentración de la solución valorante (mol/L), y el factor 1.6 deriva la masa equivalente del oxígeno oxirano y la relación estequiométrica del método, y m la masa de muestra (g). La **figura A-7** resume el procedimiento realizado para medir el índice de saponificación para aceites vegetales.



El volumen del blanco fue estimado mediante el mismo procedimiento de la **Figura A-7**, pero sin adicionar la muestra en la solución de isopropanol y ácido clorhídrico.

Para la preparación de los reactivos se llevaron a cabo los pasos y procedimientos descritos en la siguiente figura

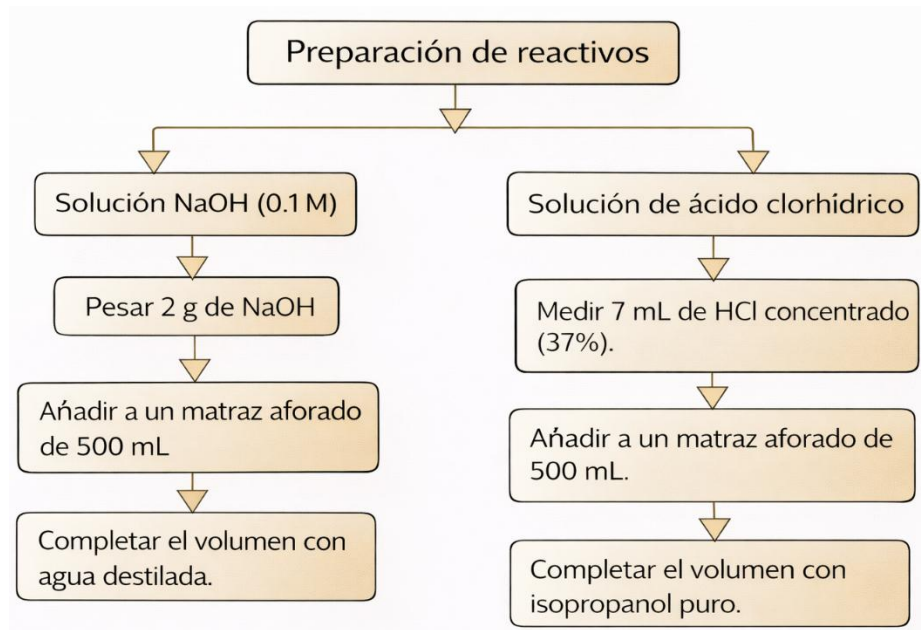


Figura A-8: Preparación de reactivos para determinar índice de oxirano.

A-5 Humedad

El cálculo y medición del contenido de humedad en las muestras de aceite se realizaron con base a la norma estándar ISO 8534, pues este método se fundamenta en la titulación del agua mediante el reactivo Karl Fischer. El procedimiento para el cálculo de la humedad se presenta en la siguiente figura

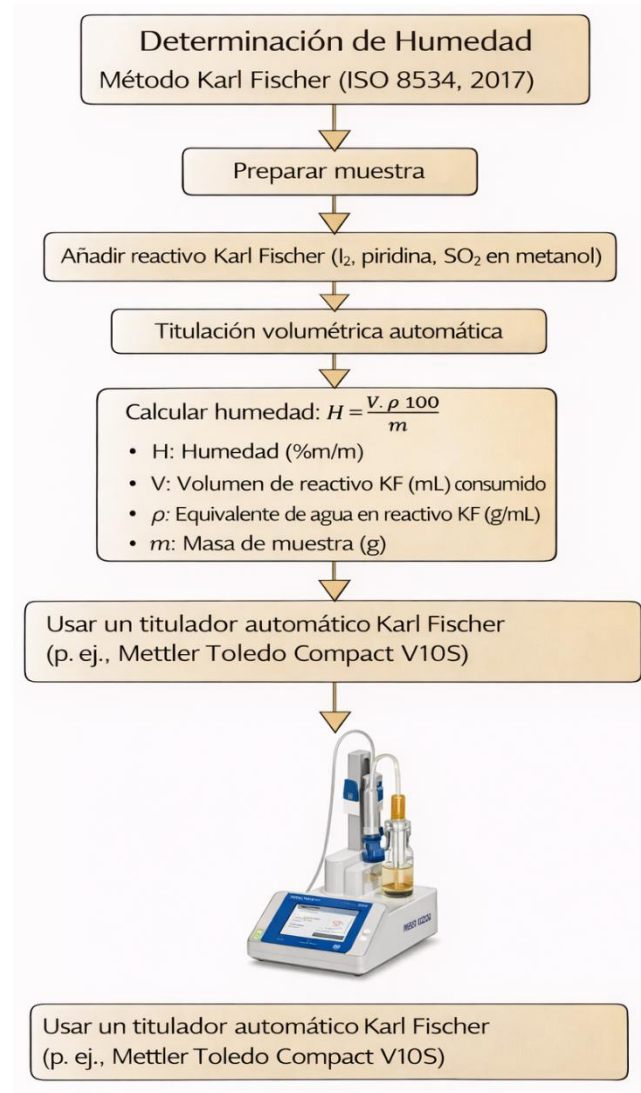


Figura A-9: Procedimiento para el cálculo de la humedad

B. Anexo: Perfiles cinéticos

Para todas las figuras a continuación, (●) Datos experimentales índice de oxirano (●) Datos experimentales índice de yodo (●) Ajuste modelo M2 índice de oxirano (—) Ajuste modelo M2 índice de yodo

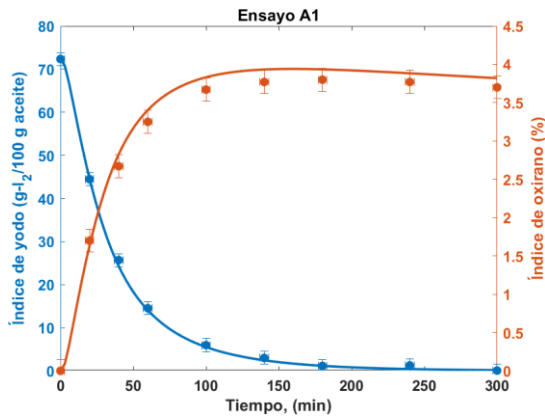


Figura B-1: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo A1

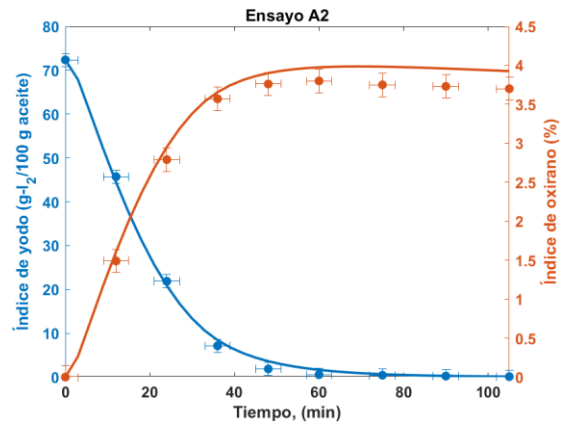


Figura B-2: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo A2.

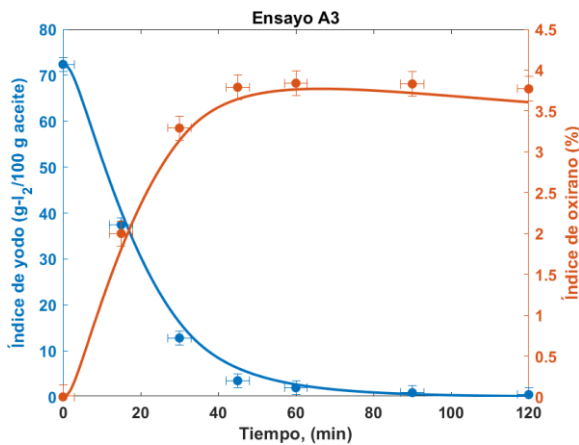


Figura B-3: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo A3.

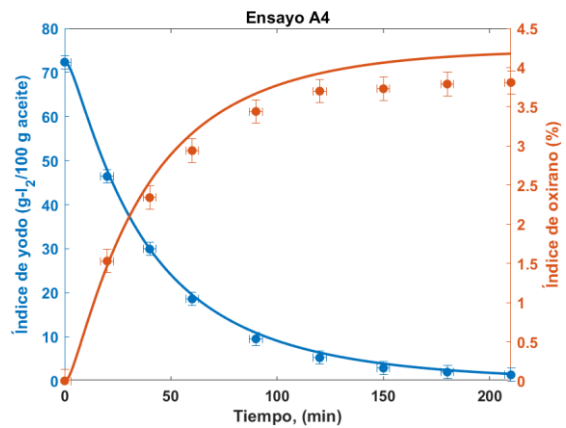


Figura B-4: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo A4

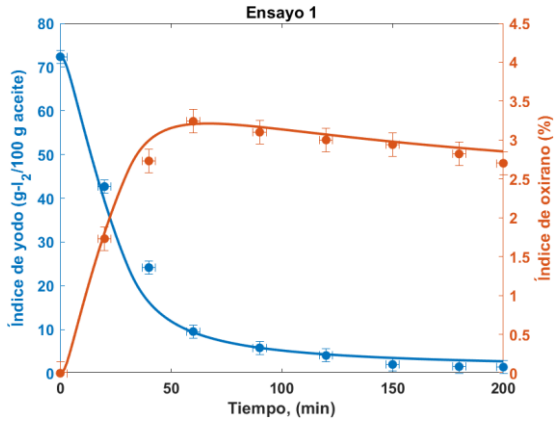


Figura B-5: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo 1.

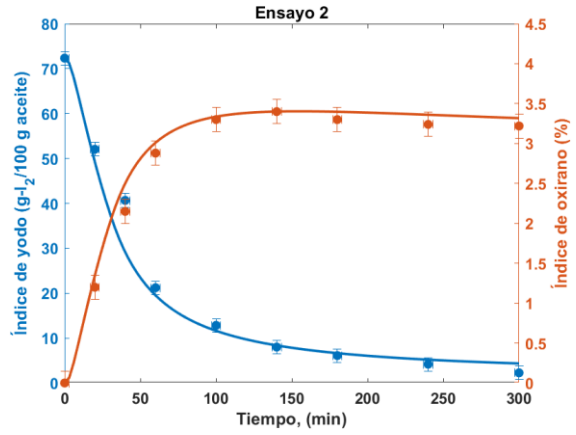


Figura B-6: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo 2.

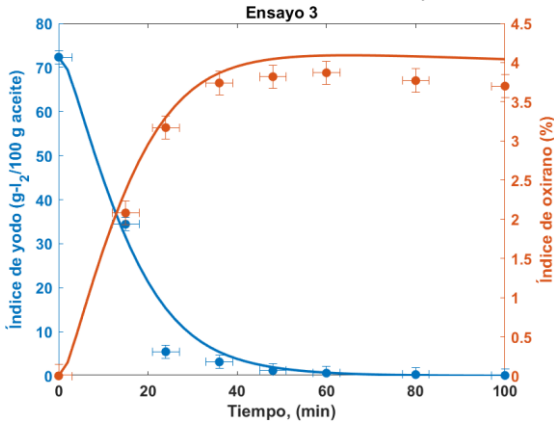


Figura B-7: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo 3.

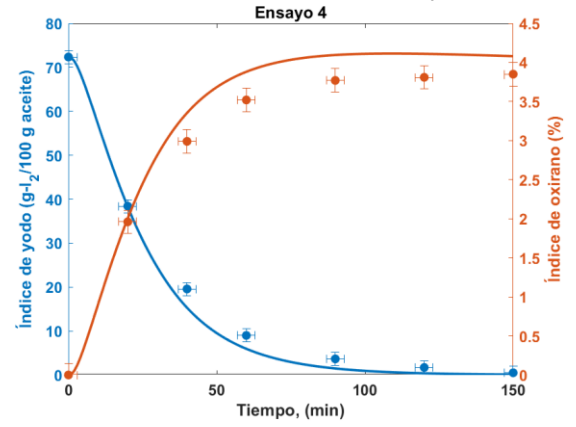


Figura B-8: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo 4.

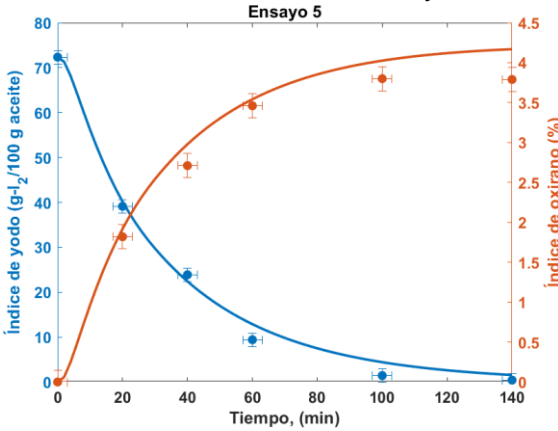


Figura B-9: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo 5.

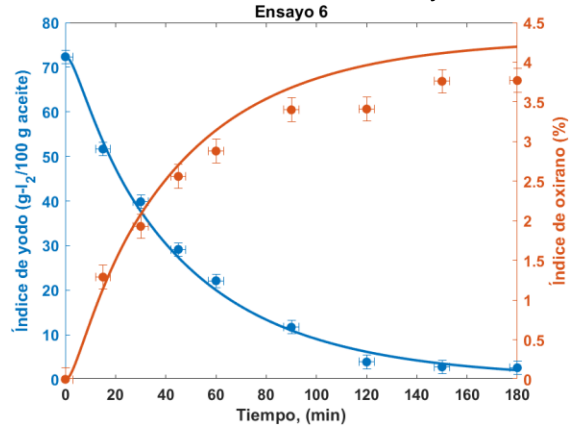


Figura B-10: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo 6.

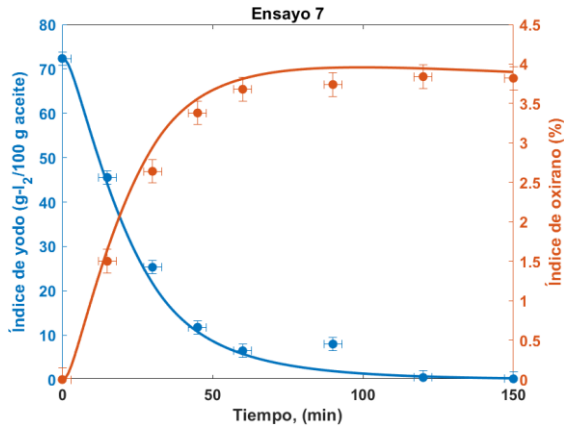


Figura B-11: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo 7.

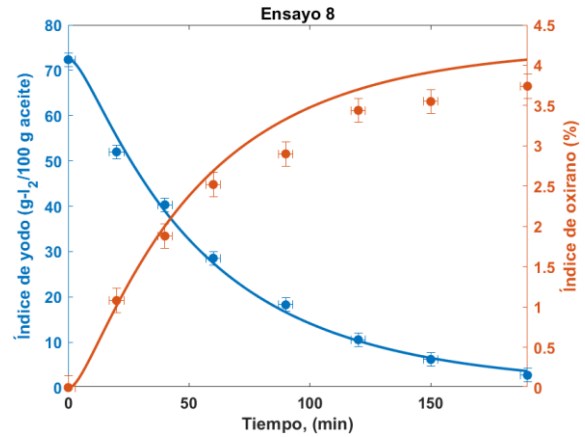


Figura B-12: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo 8.

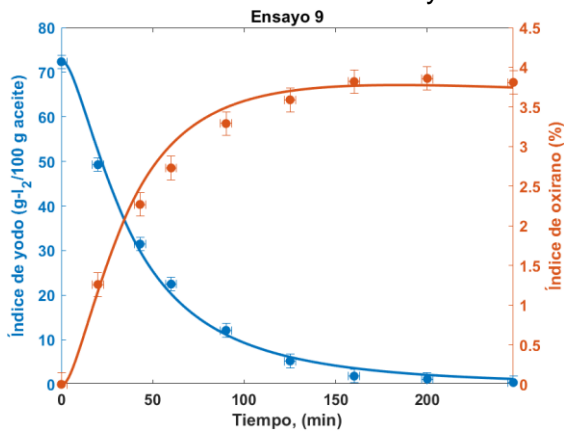


Figura B-13: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo 9.

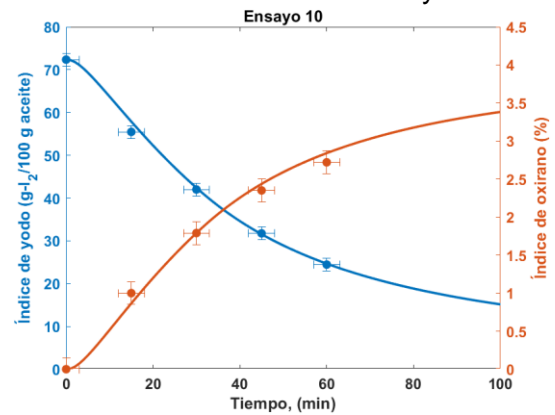


Figura B-14: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo 10.

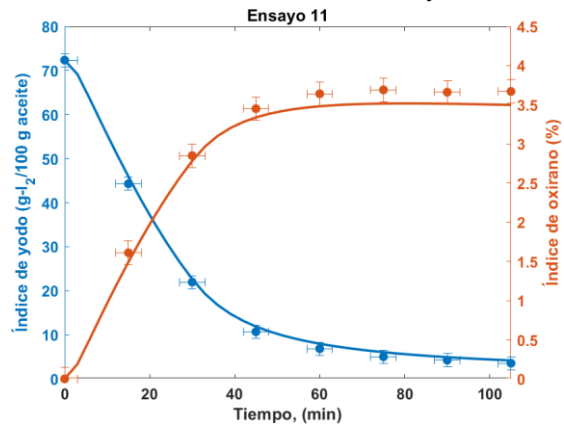


Figura B-15: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo 11.

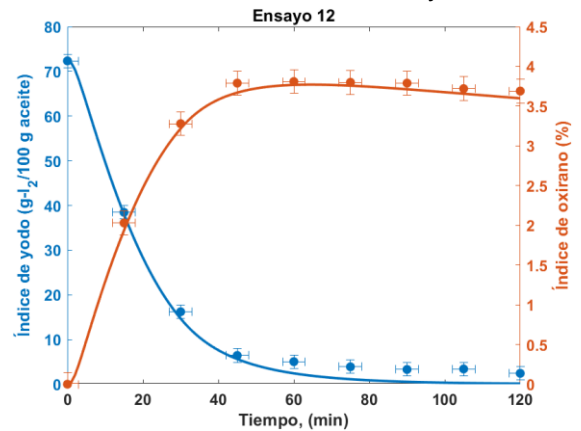


Figura B-16: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo 12.

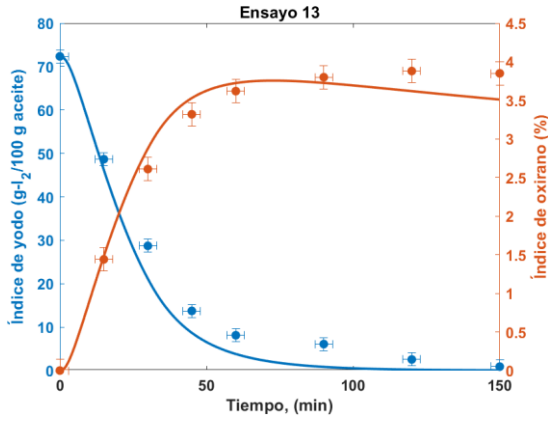


Figura B-17: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo 13.

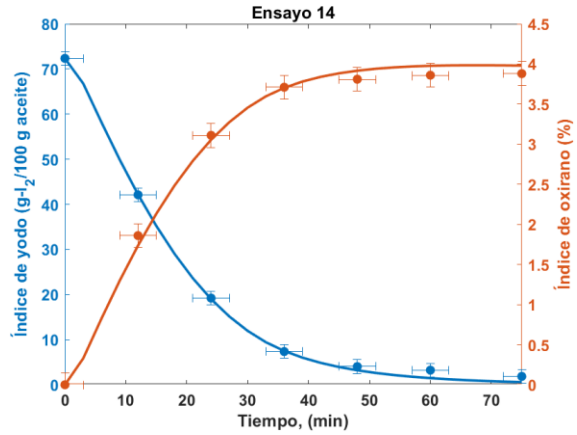


Figura B-18: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo 14.

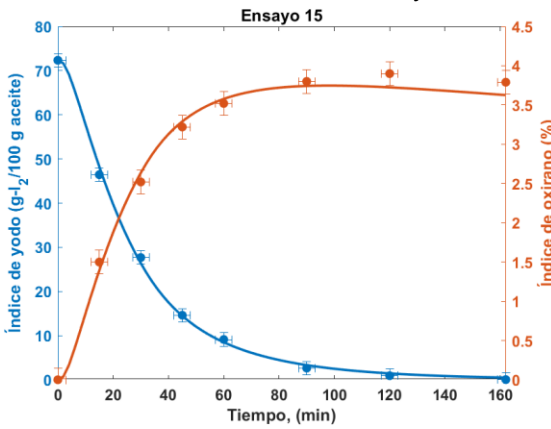


Figura B-19: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo 15.

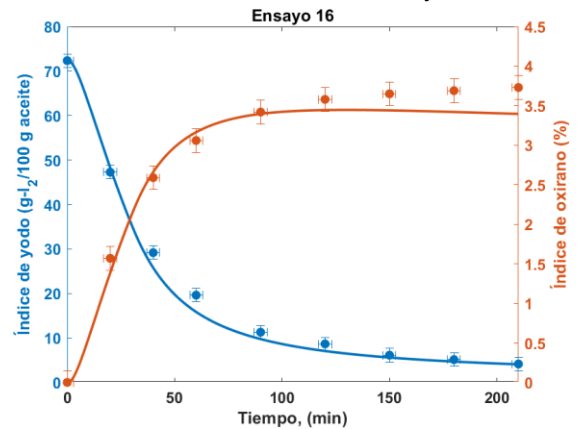


Figura B-20: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo 16.

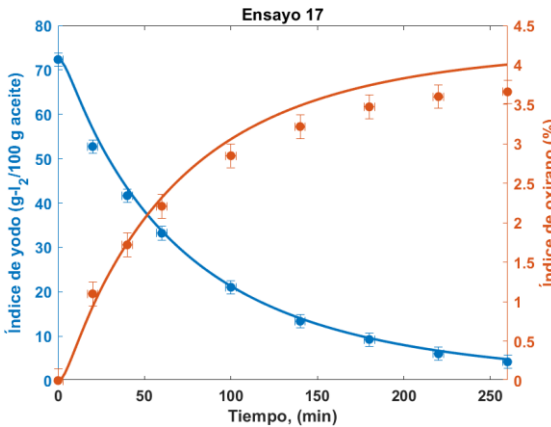


Figura B-21: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo 17

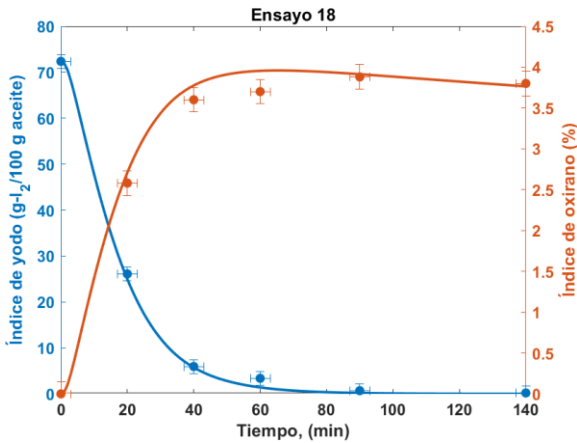


Figura B-22: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo 18.

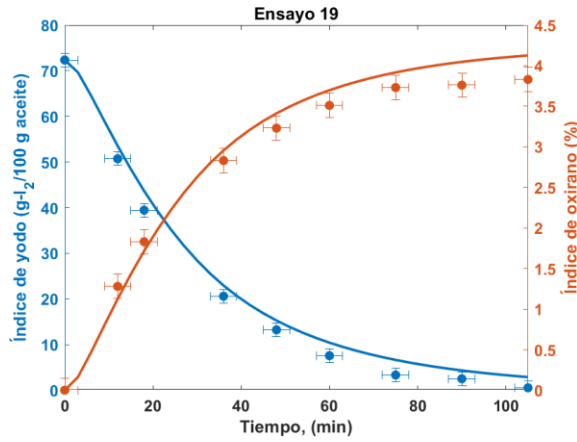


Figura B-23: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo 18

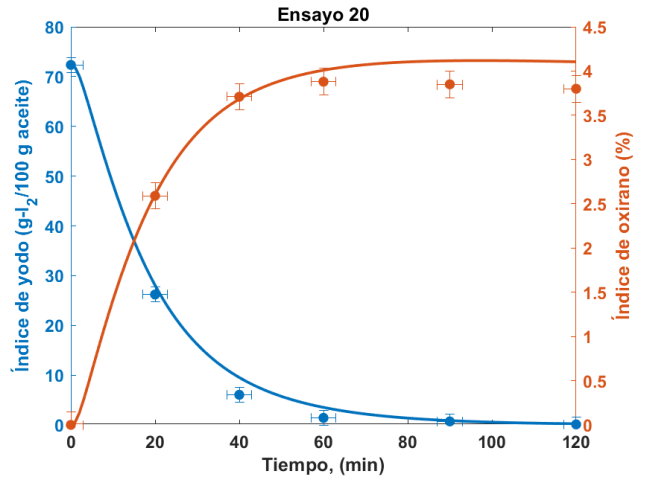


Figura B-24: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo 20.

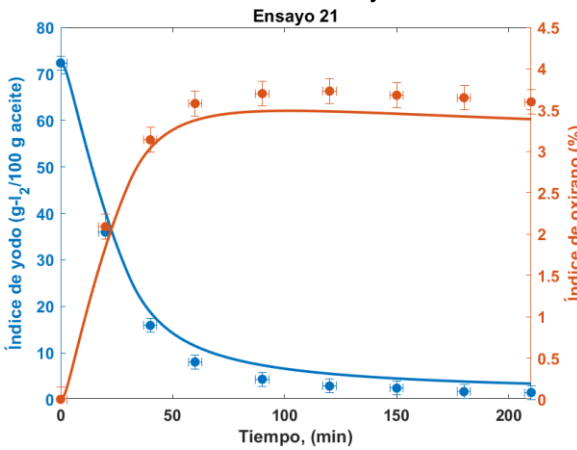


Figura B-25: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo 21.

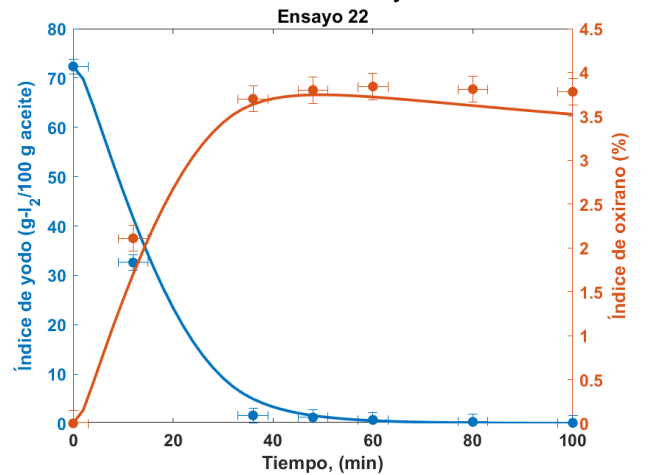


Figura B-26: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo 22.

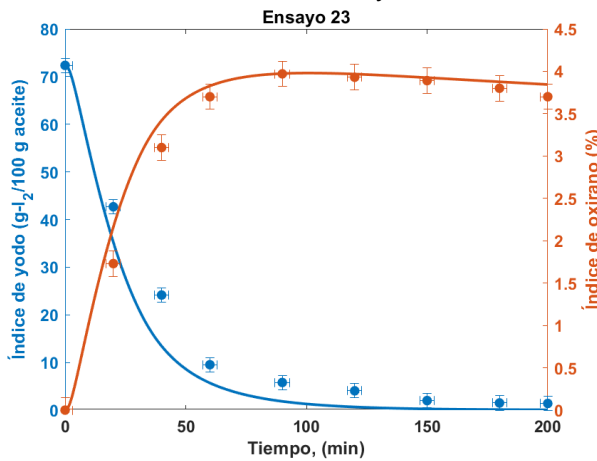


Figura B-27: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo 23.

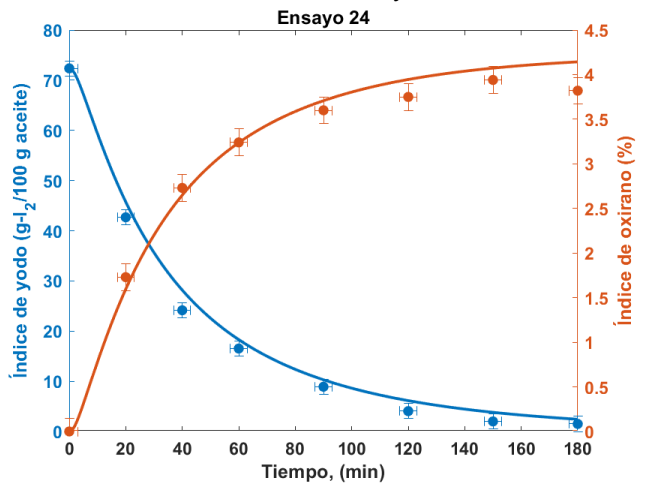


Figura B-28: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo 24.

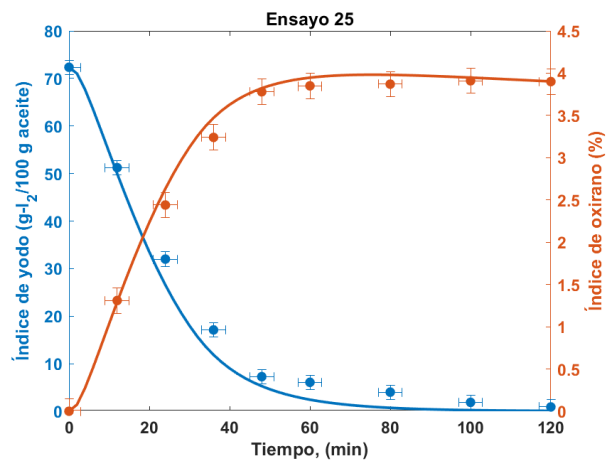


Figura B-29: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo 25.

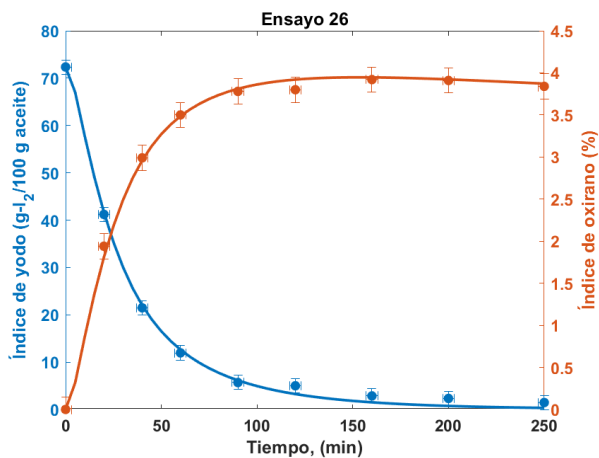


Figura B-30: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo 26.

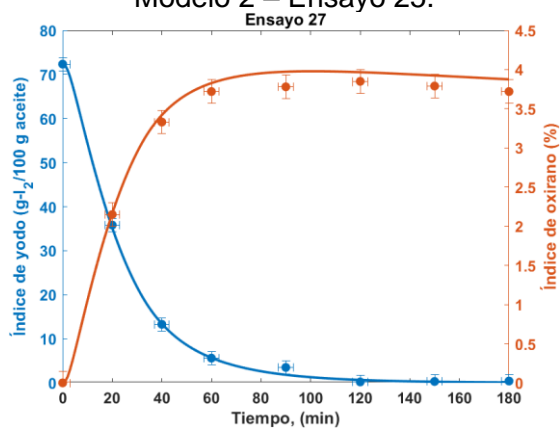


Figura B-31: Ajuste de parámetros cinéticos Modelo 2 – Ensayo 27.

Bibliografía

Adewale, P., Mba, O., Dumont, M.-J., Ngadi, M., & Cocciardi, R. (2014). Determination of the iodine value and the free fatty acid content of waste animal fat blends using FT-NIR. *Vibrational Spectroscopy*, 72, 72-78. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2014.02.016>

Agronegocios. (2024). *Aceite de palma se recupera ante fuertes exportaciones e incertidumbre en Indonesia | Agronegocios.co*. AGRONEGOCIOS. <https://www.agronegocios.co/mercados/aceite-de-palma-se-recupera-ante-fuertes-exportaciones-e-incertidumbre-en-indonesia-3828376>

AGROSAVIA. (2021). *Híbrido de palma de aceite OxG CORPOICA ELMIRA*. <https://www.agrosavia.co/noticias/hibrido-de-palma-de-aceite-oxg-corpoica-elmira/>

Aguilera, A. F., Tolvanen, P., Heredia, S., Muñoz, M. G., Samson, T., Oger, A., Verove, A., Eränen, K., Leveneur, S., Mikkola, J.-P., & Salmi, T. (2018). Epoxidation of Fatty Acids and Vegetable Oils Assisted by Microwaves Catalyzed by a Cation Exchange Resin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(11), 3876-3886. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b05293>

Aguilera, A. F., Tolvanen, P., Oger, A., Eränen, K., Leveneur, S., Mikkola, J., & Salmi, T. (2019). Screening of ion exchange resin catalysts for epoxidation of oleic acid under the influence of conventional and microwave heating. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 94(9), 3020-3031. <https://doi.org/10.1002/jctb.6112>

Aguilera, A. F., Tolvanen, P., Wärnå, J., Leveneur, S., & Salmi, T. (2019). Kinetics and reactor modelling of fatty acid epoxidation in the presence of heterogeneous catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 375, 121936. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.121936>

AOCS. (2024). *Oxirane Oxygen in Epoxidized Materials Cd 9-57*. <https://library.aocs.org/Cd-9-57/1>

Armenta, S., Garrigues, S., & de la Guardia, M. (2007). Determination of edible oil parameters by near infrared spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 596(2), 330-337. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.06.028>

Avato, P., & Tava, A. (2022). Rare fatty acids and lipids in plant oilseeds: Occurrence and bioactivity. *Phytochemistry Reviews*, 21(2), 401-428. <https://doi.org/10.1007/s11101-021-09770-4>

- Barry M. Wise, Neal B. Gallagher, Rasmus Bro, Jeremy M. Shaver, Willem Windig, & R. Scott Koch. (2006). *PLS Toolbox 4.0*.
- Beltrán Osuna, Á. A., & Boyacá Mendivelso, L. A. (2010). Two-phase kinetic model for epoxidation of soybean oil. *Ingeniería e Investigación*, 30(2), 188-196. <https://doi.org/10.15446/ing.investig.v30n2.15749>
- Benavides, R. (2006). *Evaluación de la producción de poliéster a partir de aceite de palma*. Universidad Nacional de Colombia.
- Bin Omar, M. N., Hussain, S., M. s. a, I., Mohd Roslan, M., Hafiz, M., Mohamed, Ts. Dr. M., & Rizman, Z. (2018). ECONOMIC ANALYSIS ON PRICO PROCESS FOR NATURAL GAS LIQUEFACTION BASED ON TCI CRITERIA. *Journal of Applied and Fundamental Sciences*, 821-838. <https://doi.org/10.4314/jfas.v10i2s.58>
- Blanco Rodríguez, P. (2007). *Diseño de una planta piloto de refinación de aceites vegetales* [Bachelor thesis]. <https://rodin.uca.es/handle/10498/6391>
- Bohorquez Malaver, W. F. (2021). *Producción de polioles a partir de aceite de palma alto oleico*.
- Bohórquez, W. F., Orjuela, A., Rincón, P. C. N., Cadavid, J. G., & García-Nunez, J. A. (2022). Experimental optimization during epoxidation of a high-oleic palm oil using a simplex algorithm. *Industrial Crops and Products*, 187, 115321. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115321>
- Bohórquez, W. F., Orjuela, A., Solarte, S. A., & García-Nunez, J. A. (2023). Natural Oil Polyol from High-Oleic Palm Oil—Reaction Kinetics and Monitoring Using Near-Infrared Spectroscopy. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 62(26), 10024-10039. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c01040>
- Bolsa mercantil de Colombia. (2024). *Estudio sectorial—Aceites y grasas* (No. 2024). <https://www.bolsamercantil.com.co/sites/default/files/2024-10/Analisis-de-producto-Aceites-y-grasas-BMC-2024.pdf>
- Branan, C. (Ed.). (2002). *Rules of thumb for chemical engineers: A manual of quick, accurate solutions to everyday process engineering problems* (3rd ed). Gulf Professional Pub.
- Campanella, A., & Baltanás, M. A. (2005a). DEGRADATION OF THE OXIRANE RING OF EPOXIDIZED VEGETABLE OILS IN LIQUID-LIQUID SYSTEMS: II. REACTIVITY WITH SOLVATED ACETIC AND PERACETIC ACIDS. *Latin American Applied Research*.
- Campanella, A., & Baltanás, M. A. (2005b). Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils with hydrogen peroxide using an ion exchange resin. *Catalysis Today*, 107-108, 208-214. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.092>

- Campanella, A., & Baltanás, M. A. (2006). Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid–liquid heterogeneous reaction systems. *Chemical Engineering Journal*, 118(3), 141-152. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.01.010>
- Campanella, A., & Baltanás, M. A. (2007). Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in a liquid–liquid–solid heterogeneous reaction system. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46(3), 210-221. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.06.001>
- Cárdenas, J., Katryniok, B., Araque-Marin, M., Hsu, W.-H., Seeberger, P. H., Danglad-Flores, J., & Orjuela, A. (2025). Continuous epoxidation of used cooking oils using an automated slug-flow millireactor. *Chemical Engineering Journal*, 506, 159907. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.159907>
- Carrero, L. J., & Girón, L. A. (2010). *DESARROLLO DE UN PROCESO DE REFINACIÓN DE ACEITE DE PALMA A NIVEL INDUSTRIAL* [Tesis de trabajo de grado]. UNIVERSIDAD DE CARABOBO.
- Cendales V., J., & Cuellar S., M. (2004). Mercado de los productos oleoquímicos en Colombia. *Palmas*, 25(especial,), 323-331.
- Chowdhury, R. A., Sadri, A. M., & Hoque, M. E. (2021). Industrial implementations of biocomposites. En *Green Biocomposites for Biomedical Engineering* (pp. 391-408). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821553-1.00020-X>
- Cogliano, T., Turco, R., Di Serio, M., Salmi, T., Tesser, R., & Russo, V. (2024). Epoxidation of Vegetable Oils via the Prilezhaev Reaction Method: A Review of the Transition from Batch to Continuous Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 63(26), 11231-11262. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c04211>
- Corain, B., Zecca, M., & Jeřábek, K. (2001). Catalysis and polymer networks—The role of morphology and molecular accessibility. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Catalysis inside functional synthetic resins: the issue of catalyst accessibility and stability*, 177(1), 3-20. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00305-3](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00305-3)
- Corporación Centro de Investigación en Palma de Aceite, C., Orjuela, Á., Bohórquez M., W. F., Díaz V., M. A., Narváez R., P. C., Cadavid E., J. G., & García N., J. A. (2022). *Polioles grasos: Producción, retos y oportunidades para el sector del aceite de palma*. Corporación Centro de Investigación en Palma de Aceite, Cenipalma. <https://repositorio.fedepalma.org/handle/123456789/141551>
- Correa, K. L., de Carvalho-Guimarães, F. B., Mourão, E. S., Oliveira Santos, H. C., da Costa Sanches, S. C., Lamarão, M. L. N., Pereira, R. R., Barbosa, W. L. R., Ribeiro-Costa, R. M., Converti, A., & Silva-Júnior, J. O. C. (2024). Physicochemical and

Nutritional Properties of Vegetable Oils from Brazil Diversity and Their Applications in the Food Industry. *Foods*, 13(10), 1565. <https://doi.org/10.3390/foods13101565>

Couper, J., Penney, W. R., Fair, H. R., & Walas, S. (2009). *Chemical Process Equipment*. Elsevier. <https://www.sciencedirect.com/book/edited-volume/9780750675109/chemical-process-equipment>

Coutinho, F. M. B., Souza, R. R., & Gomes, A. S. (2004). Synthesis, characterization and evaluation of sulfonic resins as catalysts. *European Polymer Journal*, 40(7), 1525-1532. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.02.003>

Cozzolino, D., Murray, I., Chree, A., & Scaife, J. R. (2005). Multivariate determination of free fatty acids and moisture in fish oils by partial least-squares regression and near-infrared spectroscopy. *LWT - Food Science and Technology*, 38(8), 821-828. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2004.10.007>

CropLife. (2017). *Pudrición del cogollo de palma de aceite, control y consejos—CropLife Latin America*. Croplifela.org. <https://croplifela.org/es/plagas/listado-de-plagas/pudricion-del-cogollo>

Cuellar Sánchez, M. C. C. (2000). Perspectivas de la oleoquímica en Colombia. *Palmas*, 21(especial,), 364-370.

Custom Market Insights. (2023). *Global Vegetable Oil Market Size, Share, Forecast 2032—CMI*. <https://www.custommarketinsights.com/report/vegetable-oil-market/>

DANE. (2020). *DANE - Encuesta anual manufacturera (EAM)*. <https://www.dane.gov.co/index.php/estadisticas-por-tema/industria/encuesta-anual-manufacturera-enam/eam-historicos>

DANE. (2021). *DANE - Encuesta anual manufacturera (EAM)*. <https://www.dane.gov.co/index.php/estadisticas-por-tema/industria/encuesta-anual-manufacturera-enam/eam-historicos>

DANE. (2022). *DANE - Encuesta anual manufacturera (EAM)*. <https://www.dane.gov.co/index.php/estadisticas-por-tema/industria/encuesta-anual-manufacturera-enam/eam-historicos>

DANE. (2023). *DANE - Encuesta anual manufacturera (EAM)*. <https://www.dane.gov.co/index.php/estadisticas-por-tema/industria/encuesta-anual-manufacturera-enam/eam-historicos>

DANE. (2024). *DANE - Encuesta anual manufacturera (EAM)*. <https://www.dane.gov.co/index.php/estadisticas-por-tema/industria/encuesta-anual-manufacturera-enam/eam-historicos>

- de Oliveira, A. J. B., de Aguiar, A. P., de Aguiar, M. R. M. P., & de Santa Maria, L. C. (2005). How to maintain the morphology of styrene-divinylbenzene copolymer beads during the sulfonation reaction. *Materials Letters*, *59*(8), 1089-1094. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.12.014>
- Derawi, D., Salimon, J., & Ahmed, W. A. (2014). *PREPARATION OF EPOXIDIZED PALM OLEIN AS RENEWABLE MATERIAL BY USING PEROXY ACIDS*. *18*(3).
- Devansh, Patil, P., & Pinjari, D. V. (2024a). Oil-based epoxy and their composites: A sustainable alternative to traditional epoxy. *Journal of Applied Polymer Science*, *141*(29), e55560. <https://doi.org/10.1002/app.55560>
- Devansh, Patil, P., & Pinjari, D. V. (2024b). Oil-based epoxy and their composites: A sustainable alternative to traditional epoxy. *Journal of Applied Polymer Science*, *141*(29), e55560. <https://doi.org/10.1002/app.55560>
- Di Serio, M., Russo, V., Santacesaria, E., Tesser, R., Turco, R., & Vitiello, R. (2017). Liquid-Liquid-Solid Model for the Epoxidation of Soybean Oil Catalyzed by Amberlyst-16. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *56*(45), 12963-12971. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00881>
- Dinda, S., Goud, V. V., Patwardhan, A. V., & Pradhan, N. C. (2011a). Selective epoxidation of natural triglycerides using acidic ion exchange resin as catalyst. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, *6*(6), 870-878. <https://doi.org/10.1002/apj.466>
- Dinda, S., Goud, V. V., Patwardhan, A. V., & Pradhan, N. C. (2011b). Selective epoxidation of natural triglycerides using acidic ion exchange resin as catalyst. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, *6*(6), 870-878. <https://doi.org/10.1002/apj.466>
- Dinda, S., Patwardhan, A. V., Goud, V. V., & Pradhan, N. C. (2008). Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids. *Bioresource Technology*, *99*(9), 3737-3744. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.07.015>
- Dominguez-Candela, I., Lerma-Canto, A., Cardona, S. C., Lora, J., & Fombuena, V. (2022). Physicochemical Characterization of Novel Epoxidized Vegetable Oil from Chia Seed Oil. *Materials*, *15*(9), 3250. <https://doi.org/10.3390/ma15093250>
- Ebrahimi, F., Kolehmainen, E., Oinas, P., Hietapelto, V., & Turunen, I. (2011). Production of unstable percarboxylic acids in a microstructured reactor. *Chemical Engineering Journal, Special Issue - IMRET 11: 11th International Conference on Microreaction Technology*, *167*(2), 713-717. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.091>
- Fedepalma. (2010). Anuario estadístico 2010: La agroindustria de la palma de aceite en Colombia y en el mundo 2005-2009. *Anuario Estadístico*, 158-158.

- Fedepalma, F. N. de C. de la P. de. (2025). Anuario Estadístico / Statistical Yearbook 2025: Principales cifras de la agroindustria de la palma de aceite en Colombia y en el mundo 2020-2024 / The Oil Palm Agroindustry in Colombia and the World 2020-2024. *Anuario Estadístico*, 240-240.
- Federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite, F. (2023). Anuario estadístico 2023: Principales cifras de la agroindustria de la palma de aceite y en el mundo 2018-2022. *Anuario Estadístico*, 235 páginas-235 páginas.
- Foflonker. (2023). *Population growth | Definition, Growth Rates, Calculation, Human Population, & Facts | Britannica*. <https://www.britannica.com/science/population-growth>
- Fong, M. N. F., & Salimon, J. (2011). Epoxidation of Palm Kernel Oil Fatty Acids. *Journal of Science and Technology*, 87-94.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations. (1999). *CODEX STAN 210-1999—Standard for named vegetable oils*. CODEXALIMENTARIUS FAO-WHO. <https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/meetings/detail/en/?meeting=CCFO&session=29>
- Fortune Business Insights. (2024). *Epoxidized Soybean Oil Market Size, Industry Share, Forecast, 2032*. <https://www.fortunebusinessinsights.com/epoxidized-soybean-oil-market-104343>
- Gaglieri, C., Alarcon, R. T., De Moura, A., & Bannach, G. (2022). Vegetable oils as monomeric and polymeric materials: A graphical review. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 5, 100343. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2022.100343>
- Gan, L. H., Goh, S. H., & Ooi, K. S. (1992). Kinetic studies of epoxidation and oxirane cleavage of palm olein methyl esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69(4), 347-351. <https://doi.org/10.1007/BF02636065>
- Garcés Jiménez, S. A. (2020). *Obtención y evaluación de epóxidos provenientes de mezclas de aceites de palma y soya para su uso como plastificante en formulaciones de PVC flexible*. [Tesis de maestría]. Universidad Nacional de Colombia.
- García-Gutiérrez, P., Jacquemin, J., McCrellis, C., Dimitriou, I., Taylor, S. F. R., Hardacre, C., & Allen, R. W. K. (2016). Techno-Economic Feasibility of Selective CO₂ Capture Processes from Biogas Streams Using Ionic Liquids as Physical Absorbents. *Energy & Fuels*, 30(6), 5052-5064. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00364>
- Gibon, V., De Greyt, W., & Kellens, M. (2007). Palm oil refining. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109(4), 315-335. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200600307>
- Goddu, R. F., & Delker, D. A. (1958). Determination of Terminal Epoxides by Near-Infrared Spectrophotometry. *Analytical Chemistry*, 30(12), 2013-2016. <https://doi.org/10.1021/ac60144a042>

- Gómez-de-Miranda-Jiménez-de-Aberasturi, O., & Perez-Arce, J. (2019). Efficient epoxidation of vegetable oils through the employment of acidic ion exchange resins. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(6), 1785-1791. <https://doi.org/10.1002/cjce.23429>
- Goud, V. V., Patwardhan, A. V., Dinda, S., & Pradhan, N. C. (2007a). Epoxidation of karanja (*Pongamia glabra*) oil catalysed by acidic ion exchange resin. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109(6), 575-584. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200600298>
- Goud, V. V., Patwardhan, A. V., Dinda, S., & Pradhan, N. C. (2007b). Kinetics of epoxidation of jatropha oil with peroxyacetic and peroxyformic acid catalysed by acidic ion exchange resin. *Chemical Engineering Science*, 62(15), 4065-4076. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.04.038>
- Goud, V. V., Patwardhan, A. V., & Pradhan, N. C. (2006). Studies on the epoxidation of mahua oil (*Madhumica indica*) by hydrogen peroxide. *Bioresource Technology*, 97(12), 1365-1371. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.07.004>
- Goud, V. V., Patwardhan, A. V., & Pradhan, N. C. (2007). Kinetics of in situ Epoxidation of Natural Unsaturated Triglycerides Catalyzed by Acidic Ion Exchange Resin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(10), 3078-3085. <https://doi.org/10.1021/ie060146s>
- Grand View Research. (2024). *Vegetable Oil Market Size And Share Market Report, 2030*. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/vegetable-oil-market>
- Grand View Research. (2025). *Palm Oil Market Size, Share & Trends | Industry Report, 2035*. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/palm-oil-market>
- Guevara, M. E. A. (2022). *ALCALDIA MUNICIPAL DE TUMACO SECRETARIA DE SALUD*. <https://www.minsalud.gov.co/sites/rid/Lists/BibliotecaDigital/RIDE/VS/ED/PSP/asis-distrito-tumaco-2022.pdf>
- Gunstone, F. D., Harwood, J. L., & Dijkstra, A. J. (2007). *The lipid handbook* (3rd ed.). CRC Press.
- Hendl, O., Howell, J. A., Lowery, J., & Jones, W. (2001). A rapid and simple method for the determination of iodine values using derivative Fourier transform infrared measurements. *Analytica Chimica Acta*, 427(1), 75-81. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)01193-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)01193-4)
- Holloway, M. D., Nwaoha, C., & Onyewenyi, O. A. (2012). *Process Plant Equipment Operation, Control and Reliability*. John Wiley & Sons, Ltd.

- Howdle, S. M., Jerábek, K., Leocorbo, V., Marr, P. C., & Sherrington, D. C. (2000). Reversibly collapsible macroporous poly(styrene-divinylbenzene) resins. *Polymer*, 41(19), 7273-7277. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00018-5)
- Hui, Y. H. (1996). *Bailey's Industrial Oil and Fat Products. V.2 Edible Oil and Fat Products: Oils and Oil Seeds* (5.ed). John Wiley and Sons.
- ICA. (2022). *Alerta en el Magdalena y Cesar por aumento de casos de Pudrición de Cogollo en plantaciones | ICA - Instituto Colombiano Agropecuario*. Portal Corporativo ICA. <https://www.ica.gov.co/noticias/ica-alerta-magdalena-cesar-aumento-casos-pudricion>
- ICONTEC. (2000). *Norma técnica colombiana NTC 2366 plásticos. Aceites vegetales epoxidados de soya y linaza*. <https://tienda.icontec.org/gp-plasticos-aceites-vegetales-epoxidados-de-soya-y-linaza-ntc2366-2000.html>
- Index Mundi. (2024). *Producción de Aceite de palma por país en miles de toneladas— Ranking de países*. <https://www.indexmundi.com/agriculture/?producto=aceite-de-palma&variable=produccion&l=es>
- Islam, Md. S. M. M., Akter, H., Ali, Md. H., Morshed, A. J. M., Islam, Md. A., Uddin, M. H., Sarkar, M. A. A. S. U., & Siddik, Md. N. A. (2024). Physicochemical characterization and determination of trace metals in different edible fats and oils in Bangladesh: Nexus to human health. *Heliyon*, 10(18), e37606. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e37606>
- Jaengmee, T., Pongmuksuwan, P., & Kitisatorn, W. (2022). Development of bio-based epoxy resin from palm oil. *Materials Today: Proceedings, 2021 Research, Invention, and Innovation Congress: Materials Science*, 52, 2357-2360. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.059>
- Jalil, M. J., Hadi, A., & Azmi, I. S. (2021). Catalytic epoxidation of palm oleic acid using in situ generated performic acid – Optimization and kinetic studies. *Materials Chemistry and Physics*, 270, 124754. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124754>
- Janković, M. R., & Sinadinović-Fišer, S. V. (2004). Kinetic models of reaction systems for the in situ epoxidation of unsaturated fatty acid esters and triglycerides. *Hemijaska industrija*, 58(12), 569-576.
- Janković, M. R., Sinadinović-Fišer, S. V., & Govedarica, O. M. (2014). Kinetics of the Epoxidation of Castor Oil with Peracetic Acid Formed *in Situ* in the Presence of an Ion-Exchange Resin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(22), 9357-9364. <https://doi.org/10.1021/ie500876a>
- Janković, M., & Sinadinović-Fišer, S. (2005). Prediction of the chemical equilibrium constant for peracetic acid formation by hydrogen peroxide. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82(4), 301-303. <https://doi.org/10.1007/s11746-005-1070-9>

Janković, M., Sinadinović-Fišer, S., Govedarica, O., Pavličević, J., & Budinski-Simendić, J. (2017). Kinetics of soybean oil epoxidation with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion exchange resin: Pseudo-homogeneous model. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 23(1), 97-111.

Jankovic, M., Sinadinovic-Fiser, S., Govedarica, O., Pavlicevic, J., & Budinski-Simendic, J. (2017). Kinetics of soybean oil epoxidation with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion exchange resin: Pseudo-homogeneous model. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 23(1), 97-111.

<https://doi.org/10.2298/CICEQ150702014J>

Jašek, V., & Figalla, S. (2025). Vegetable Oils for Material Applications – Available Biobased Compounds Seeking Their Utilities. *ACS Polymers Au*, 5(2), 105-128.

<https://doi.org/10.1021/acspolymersau.5c00001>

Kayani, U. N., Hassan, M. K., Moussa, F., & Hossain, G. F. (2023). Oil in crisis: What can we learn. *The Journal of Economic Asymmetries*, 28, e00339.

<https://doi.org/10.1016/j.jeca.2023.e00339>

Khokhar, M. R., Rana, P. H., Chopda, L. V., & Sinha, M. K. (2022). Epoxidation of soybean oil by insitu formation of peracid in the presence of zeolites. *Indian Journal of Chemical Technology (IJCT)*, 29(5), 566-571. <https://doi.org/10.56042/ijct.v29i5.59449>

Kiatkamjornwong, S., Chientachakul, P., Prasassarakich, P., & Damronglerd, S. (2001). Kinetic studies on styrene–divinylbenzene copolymerization by suspension technique. *Journal of Applied Polymer Science*, 82(6), 1521-1540. <https://doi.org/10.1002/app.1991>

Kiss, A. A. (2013). *Advanced Distillation Technologies*. Wiley-VCH. <https://www.wiley-vch.de/de/fachgebiete/ingenieurwesen/advanced-distillation-technologies-978-1-119-99361-2>

Kousaalya, A. B., Beyene, S. D., Ayalew, B., & Pilla, S. (2019). Epoxidation Kinetics of High-Linolenic Triglyceride Catalyzed by Solid Acidic-Ion Exchange Resin. *Scientific Reports*, 9(1), 8987. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-45458-8>

Kousaalya, A. B., Beyene, S. D., Gopal, V., Ayalew, B., & Pilla, S. (2018). Green epoxy synthesized from *Perilla frutescens*: A study on epoxidation and oxirane cleavage kinetics of high-linolenic oil. *Industrial Crops and Products*, 123, 25-34.

<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.06.047>

Kurańska, M., & Niemiec, M. (2020). Cleaner Production of Epoxidized Cooking Oil Using A Heterogeneous Catalyst. *Catalysts*, 10(11), 1261.

<https://doi.org/10.3390/catal10111261>

- La República. (2022). *Caída del aceite de palma se profundizará cuando Indonesia reanude su exportación*. Diario La República.
<https://www.larepublica.co/globoeconomia/caida-del-aceite-de-palma-se-profundizara-cuando-indonesia-reanude-su-exportacion-3367226>
- La Scala, J., & Wool, R. P. (2002). *Effect of FA composition on epoxidation kinetics of TAG - La Scala—2002—Journal of the American Oil Chemists' Society—Wiley Online Library*. <https://aocs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1007/s11746-002-0491-9>
- León, N. C. M. (2005). *EFFECTOS DEL TIPO DE MATERIAS PRIMAS SOBRE LA REACCIÓN DE EPOXIDACIÓN DE ACEITE DE PALMA PARA LA PRODUCCIÓN DE POLIOLES* [Tesis de trabajo de grado]. Universidad de los Anes.
- Leveueur, S., De Araujo Filho, C. A., Estel, L., & Salmi, T. (2012). Modeling of a Liquid–Liquid–Solid Heterogeneous Reaction System: Model System and Peroxyvaleric Acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(1), 189-201.
<https://doi.org/10.1021/ie2017064>
- Leveueur, S., Zheng, J., Taouk, B., Burel, F., Wärnå, J., & Salmi, T. (2014). Interaction of thermal and kinetic parameters for a liquid–liquid reaction system: Application to vegetable oils epoxidation by peroxycarboxylic acid. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(4), 1449-1458. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.01.015>
- Lligadas, G., Ronda, J. C., Galià, M., & Cádiz, V. (2013). Renewable polymeric materials from vegetable oils: A perspective. *Materials Today*, 16(9), 337-343.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.08.016>
- Losada, L. N. N. (2023). *Plastificante Biobasado obtenido a partir de corrientes residuales agroindustriales*.
- Lucci, P. (2023a). ¿El aceite de palma alto oleico (*Elaeis oleifera* x *Elaeis guineensis*) como 'equivalente tropical' del aceite de oliva? *Palmas*, 44(4), 181-185.
- Lucci, P. (2023b). ¿El aceite de palma alto oleico (*Elaeis oleifera* x *Elaeis guineensis*) como 'equivalente tropical' del aceite de oliva? *Palmas*, 44(4), 181-185.
- Mahadi, M. B., Azmi, I. S., Kadir, M. Z. A., Mohamed, N., Rahman, M. A., & Jalil, M. J. (2024). Sustainable epoxidation of expired palm oil–derived oleic acid via in situ peracid mechanism with applied ion resin Amberlite IR-120H: From waste to wealth. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(15), 17395-17403. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04019-w>
- Marin Palomino, N. A. (2020). *Políticas sociales en Tumaco: ¿apoyo o problema para mitigar la pobreza?* <https://www.periodico.unal.edu.co/articulos/politicas-sociales-en-tumaco-apoyo-o-problema-para-mitigar-la-pobreza>

Market Research Intellect. (2024). *Tamaño del mercado de aceites vegetales epoxidados, participación e análisis de la industria 2033*. Market Research Intellect. <https://www.marketresearchintellect.com/es/product/global-epoxidized-vegetable-oils-market/>

MarketsandMarkets. (2025). *Bioplastics Market Size, Biopolymers Market Share, Industry Forecast Report [Latest]*. MarketsandMarkets. <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/biopolymers-bioplastics-market-88795240.html>

Martínez, G., Sarria, G. A., L, G. A. T., Aya, H. A., Ariza, J. G., & Rodríguez, J. (2008). Microorganismos asociados a la Pudrición del cogollo de la palma de aceite y su inoculación en palmas de vivero. *Palmas*, 29(3), 19-30.

Mejía Gómez, A. G. (2021). Las palmas de aceite colombianas. *Boletín El Palmicultor*, 597(noviembre), 24-25.

Meng, Y., Kebir, N., Cai, X., & Leveneur, S. (2023). In-Depth Kinetic Modeling and Chemical Analysis for the Epoxidation of Vegetable Oils in a Liquid–Liquid–Solid System. *Catalysts*, 13(2), 274. <https://doi.org/10.3390/catal13020274>

Meninno, S. (2023). Organocatalytic Upgrading of Biomass Derived Building Blocks. *European Journal of Organic Chemistry*, 26(22), e202300264. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202300264>

Mercado, L. (2020, octubre 3). *Tumaco, confinado por la guerra y los cultivos ilícitos*. El Tiempo. <https://www.eltiempo.com/politica/como-es-la-vida-en-tumaco-en-2020-guerra-cultivos-ilicitos-pero-quieren-turismo-541351>

Miao, S., Wang, P., Su, Z., & Zhang, S. (2014). Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. *Acta Biomaterialia, Biological Materials*, 10(4), 1692-1704. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.08.040>

Milchert, E., Malarczyk-Matusiak, K., & Musik, M. (2016). Technological aspects of vegetable oils epoxidation in the presence of ion exchange resins: A review. *Polish Journal of Chemical Technology*, 18(3), 128-133. <https://doi.org/10.1515/pjct-2016-0059>

MMR. (2022). *Edible Oils Market to grow to \$ 228.42 billion by 2032: Report Covers Global Analysis by Type, Packaging Type, Distribution Channel Growth and Forecast (2025-2032) | MMR [NMR]*. <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/edible-oils-market/125464/>

Monono, E. M., Haagensohn, D. M., & Wiesenborn, D. P. (2015). Characterizing the epoxidation process conditions of canola oil for reactor scale-up. *Industrial Crops and Products*, 67, 364-372. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.01.061>

- Mordor Intelligence. (2025, julio 21). *Vegetable Oil Market Size, Report, Share & Competitive Landscape 2030*. <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/vegetable-oil-market>
- Mungroo, R., Pradhan, N. C., Goud, V. V., & Dalai, A. K. (2008). Epoxidation of Canola Oil with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Acidic Ion Exchange Resin. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85(9), 887-896. <https://doi.org/10.1007/s11746-008-1277-z>
- Murcia, J. D. (2023, agosto 6). *La palma de aceite, un sector agroindustrial que aporta 17% al PIB agrícola nacional*. Diario La República. <https://www.larepublica.co/especiales/la-palma-que-transforma-el-agro/la-palma-de-aceite-un-sector-agroindustrial-que-aporta-17-al-pib-agricola-nacional-3631992>
- Musante, R. L., Grau, R. J., & Baltanás, M. A. (2000). Kinetic of liquid-phase reactions catalyzed by acidic resins: The formation of peracetic acid for vegetable oil epoxidation. *Applied Catalysis A: General*, 197(1), 165-173. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00547-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00547-5)
- Noskov, A. M., & Gogolev, V. N. (s. f.). *Investigation of the kinetics of epoxy resin hardening by a method which excludes their reaction with the material of the container | Journal of Applied Spectroscopy | Springer Nature Link*. Recuperado 19 de enero de 2026, de <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00617294>
- OECD-FAO. (2022). *OECD-FAO Agricultural Outlook 2017-2026*. [https://data-explorer.oecd.org/vis?tenant=archive&df\[ds\]=DisseminateArchiveDMZ&df\[id\]=DF_HIGH_AGLINK_2017&df\[ag\]=OECD&dq=..&lom=LASTNPERIODS&lo=5&to\[TIME_PERIOD\]=false](https://data-explorer.oecd.org/vis?tenant=archive&df[ds]=DisseminateArchiveDMZ&df[id]=DF_HIGH_AGLINK_2017&df[ag]=OECD&dq=..&lom=LASTNPERIODS&lo=5&to[TIME_PERIOD]=false)
- Okay, O. (1999). Formation of macroporous styrene–divinylbenzene copolymer networks: Theory vs. experiments. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(9), 2181-2195. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19991128\)74:9%3C2181::AID-APP8%3E3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19991128)74:9%3C2181::AID-APP8%3E3.0.CO;2-J)
- Olivieri, G. V., De Quadros, J. V., & Giudici, R. (2020). Epoxidation Reaction of Soybean Oil: Experimental Study and Comprehensive Kinetic Modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(42), 18808-18823. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03847>
- Oot, C. K., Choo, Y. M., Yap, S. C., & Ma, A. N. (1998). Refinación del aceite rojo de palma. *Palmas*, 19(1), 61-66.
- Orjuela, Á., Wilson F., B. M., Cadavid E., J. G., Díaz V., M. A., García N., J. A., & Narváez R., P. C. (2022). *Polioles grasos: Producción, retos y oportunidades para el sector del aceite de palma*. Federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite - FEDEPALMA. <https://doi.org/10.56866/9789588360935>

Our World in Data. (2022). *Oil yields by crop type*. Our World in Data. <https://ourworldindata.org/grapher/oil-yield-by-crop>

Packirisamy S. (1987). *Synthetic Ion-Exchange Resins*. Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-009-3449-8_29

Parreira, T. F., Ferreira, M. M. C., Sales, H. J. S., & De Almeida, W. B. (2002). Quantitative Determination of Epoxidized Soybean Oil Using Near-Infrared Spectroscopy and Multivariate Calibration. *Applied Spectroscopy*, 56(12), 1607-1614. <https://doi.org/10.1366/000370202321115887>

Polaris Market Research. (2024). *Epoxidized Soybean Oil Market Size, Growth, Trends, 2024-2032*. Polaris. <https://www.polarismarketresearch.com/industry-analysis/epoxidized-soybean-oil-market>

Polese, R., Pintus, E., Nuvoli, L., Tiana, M., Pintus, S., Satta, G., Beccu, A., Gaspa, S., Carraro, M., De Luca, L., Azzena, U., & Pisano, L. (2022). Aquivion perfluorosulfonic superacid as an effective catalyst for selective epoxidation of vegetable oils. *Royal Society Open Science*, 9(4), 211554. <https://doi.org/10.1098/rsos.211554>

Quiñones Forero, F. (2018). *PLAN DE NEGOCIOS - MODELO DE PRODUCCION TIPO ASOCIATIVO DE PALMA ACEITERA EN TUMACO (NARIÑO)*.

Ramírez Jiménez, L. M. (2020). *Modelo cinético para la reacción de epoxidación de aceite vegetal usado*. <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/77805>

Ramírez, L. M., Cadavid, J. G., Orjuela, A., Gutiérrez, M. F., & Bohórquez, W. F. (2022). Epoxidation of used cooking oils: Kinetic modeling and reaction optimization. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 176, 108963. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.108963>

Rangarajan, B., Havey, A., Grulke, E. A., & Culnan, P. D. (1995). Kinetic parameters of a two-phase model for *in situ* epoxidation of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72(10), 1161-1169. <https://doi.org/10.1007/BF02540983>

Raofuddin, D. N. A., Azmi, I. S., & Jalil, M. J. (2024). Catalytic Epoxidation of Oleic Acid Derived from Waste Cooking Oil by In Situ Peracids. *Journal of Polymers and the Environment*, 32(2), 803-814. <https://doi.org/10.1007/s10924-023-02978-9>

Rincón Vargas, F. M. (2016). *Identificación y descripción de los posibles usos y mercados para la comercialización del aceite de palma alto oleico producido en Colombia* [Tesis de maestría]. Universidad de La Salle.

Rincón Vija, L. Á. (2018). *Reutilización de aceites de cocina usados en la producción de aceites epoxidados* [Tesis de maestría]. Universidad Nacional de Colombia.

- Rios, L. A., Echeverri, D. A., & Franco, A. (2011). Epoxidation of jatropha oil using heterogeneous catalysts suitable for the Prileschajew reaction: Acidic resins and immobilized lipase. *Applied Catalysis A: General*, 394(1-2), 132-137. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.12.033>
- Sajjadi, S., Keshavarz, S. A. M., & Nekoomanesh, M. (1996). Kinetic investigation of the free-radical crosslinking copolymerization of styrene with a mixture of divinylbenzene isomers acting as the crosslinker. *Polymer*, 37(18), 4141-4148. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)00235-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)00235-2)
- Santacesaria, E., Renken, A., Russo, V., Turco, R., Tesser, R., & Di Serio, M. (2012). Biphasic Model Describing Soybean Oil Epoxidation with H₂ O₂ in Continuous Reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(26), 8760-8767. <https://doi.org/10.1021/ie2016174>
- Santacesaria, E., Turco, R., Russo, V., Tesser, R., & Di Serio, M. (2020). Soybean Oil Epoxidation: Kinetics of the Epoxide Ring Opening Reactions. *Processes*, 8(9), 1134. <https://doi.org/10.3390/pr8091134>
- Scovino, J. I. S. (2016). Pudrición del cogollo: Enfrentamiento integral contra un enemigo letal, P. palmivora. *Palmas*, 37, 109-114.
- Seider, W. D., Lewin, D. R., Seader, J. D., Widagdo, S., Gani, R., & Ming Ka, K. (2016). *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation* (4th Edition). Wiley. <https://www.wiley.com/en-us/Product+and+Process+Design+Principles%3A+Synthesis%2C+Analysis+and+Evaluati+on%2C+4th+Edition-p-9781119282631>
- Serna, A. M., & Betancourt, C. P. (2015). Aceite de palma alto oleico: Propiedades fisicoquímicas y beneficios para la salud humana. *Palmas*, 36(4), 57-66.
- Shahidi, F., & Zhong, Y. (2010). Lipid oxidation and improving the oxidative stability. *Chemical Society Reviews*, 39(11), 4067. <https://doi.org/10.1039/b922183m>
- Sherrington, D. C. (1998). Preparation, structure and morphology of polymer supports. *Chemical Communications*, (21), 2275-2286. <https://doi.org/10.1039/A803757D>
- Sienkiewicz, A. M., & Czub, P. (2016). The unique activity of catalyst in the epoxidation of soybean oil and following reaction of epoxidized product with bisphenol A. *Industrial Crops and Products*, 83, 755-773. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.11.071>
- Sinadinović-Fišer, S., Janković, M., & Borota, O. (2012). Epoxidation of castor oil with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion exchange resin. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 62, 106-113. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2012.08.005>

Sinadinović-Fišer, S., Janković, M., & Petrović, Z. S. (2001). Kinetics of in situ epoxidation of soybean oil in bulk catalyzed by ion exchange resin. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(7), 725-731. <https://doi.org/10.1007/s11746-001-0333-9>

Skoczinski, P., Carus, M., de Guzman, D., Käb, H., Chinthapalli, R., Ravenstijn, J., Baltus, W., & Raschka, A. (2020). *Bio-based Building Blocks and Polymers – Global Capacities, Production and Trends 2020 – 2025*.

SoyStats. (2024). *International: World Vegetable Oil Consumption* | <https://soystats.com/international-world-vegetable-oil-consumption/>

Stavila, E., Yuliati, F., Adharis, A., Laksmono, J. A., & Iqbal, M. (2023). Recent advances in synthesis of polymers based on palm oil and its fatty acids. *RSC Advances*, 13(22), 14747-14775. <https://doi.org/10.1039/D3RA01913F>

Suzuki, A. H., Botelho, B. G., Oliveira, L. S., & Franca, A. S. (2018). Sustainable synthesis of epoxidized waste cooking oil and its application as a plasticizer for polyvinyl chloride films. *European Polymer Journal*, 99, 142-149. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.12.014>

T. W. Graham Solomons. (1999). *Química Orgánica* (Limusa Wiley, Vol. 2).

Takahashi, M. M. (2000). *Dow Deep Ocean Water as Our Next Natural Resource*. Terra Scientific Publishing Company. <http://ecaaser5.ecaa.ntu.edu.tw/DOW/DOW%20%E5%85%A8%E6%96%87.pdf>

Tan, S. G., & Chow, W. S. (2010). Biobased Epoxidized Vegetable Oils and Its Greener Epoxy Blends: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49(15), 1581-1590. <https://doi.org/10.1080/03602559.2010.512338>

Téllez, G. L., Viguera-Santiago, E., & Hernández-López, S. (2009). *Characterization of linseed oil epoxidized at different percentages*.

Teresa Ramírez Nieves. (2018). *EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE ACEITES Y GRASAS RESIDUALES POTENCIALES PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES* [Tesis de maestría, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C.]. https://cideteq.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1021/369/1/Evaluaci%C3%B3n%20de%20las%20propiedades%20fisicoqu%C3%ADmicas%20de%20aceites%20y%20grasas%20residuales%20potenciales%20para%20la%20producci%C3%B3n%20de%20biocombustibles_rees.pdf

Toro, C. A., Rodrigo, R., & Cuellar, J. (2008). Sulfonation of macroporous poly(styrene-co-divinylbenzene) beads: Effect of the proportion of isomers on their cation exchange

capacity. *Reactive and Functional Polymers*, 68(9), 1325-1336.

<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2008.06.010>

Towler, G. P., & Sinnott, R. K. (2022). *Chemical engineering design: Principles, practice and economics of plant and process design* (Third edition). Butterworth-Heinemann.

Turco, R., Tesser, R., Russo, V., Cogliano, T., Di Serio, M., & Santacesaria, E. (2021). Epoxidation of Linseed Oil by Performic Acid Produced In Situ. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(46), 16607-16618. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02212>

Turco, R., Vitiello, R., Russo, V., Tesser, R., Santacesaria, E., & Di Serio, M. (2013). Selective epoxidation of soybean oil with performic acid catalyzed by acidic ionic exchange resins. *Green Processing and Synthesis*, 2(5). <https://doi.org/10.1515/gps-2013-0045>

Ulrich, G. D., & Vasudevan, P. T. (2006). *How to Estimate Utility Costs*.

Verified Market Reports. (2023). *Epoxidized Linseed Oil Market Size, Expansion, Consumer Insights & Forecast 2033*.

<https://www.verifiedmarketreports.com/product/epoxidized-linseed-oil-market/>

Volza Grow Global. (2024). *Epoxidized Soybean Oil Imports in World*. Volza.

<https://www.volza.com/p/epoxidized-soybean-oil/import/>

Wai, P. T., Jiang, P., Shen, Y., Zhang, P., Gu, Q., & Leng, Y. (2019). Catalytic developments in the epoxidation of vegetable oils and the analysis methods of epoxidized products. *RSC Advances*, 9(65), 38119-38136. <https://doi.org/10.1039/C9RA05943A>

Wolf Hamm, Richard J. Hamilton, & Dr Gijs Calliauw. (2013). *Edible Oil Processing*. John Wiley & Sons, Ltd. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781118535202.fmatter>

Xie, Y., Gao, S., Zhang, D., Wang, C., & Chu, F. (2023). Bio-based polymeric materials synthesized from renewable resources: A mini-review. *Resources Chemicals and Materials*, 2(3), 223-230. <https://doi.org/10.1016/j.recm.2023.05.001>

Yan, H., Zhang, J., Gao, J., Huang, Y., Xiong, Y., & Min, S. (2018). Towards improvement in prediction of iodine value in edible oil system based on chemometric analysis of portable vibrational spectroscopic data. *Scientific Reports*, 8(1), 14729.

<https://doi.org/10.1038/s41598-018-33022-9>

Zhao, X., Zhang, T., Zhou, Y., & Liu, D. (2007). Preparation of peracetic acid from hydrogen peroxide: Part I: Kinetics for peracetic acid synthesis and hydrolysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 271(1), 246-252.

<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.03.012>

