

**UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO
USFQ**

Colegio de Ciencias e Ingenierías

**Preparación de catalizadores basados en calcio y
pectina usados para la síntesis de biodiesel**

Proyecto de Investigación

Paula Isabel Acosta Hugo

Ingeniería Química

Trabajo de titulación de pregrado presentado como requisito
para la obtención del título de Ingeniera Química

Quito, 14 de diciembre de 2018

**UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO
USFQ**

COLEGIO DE CIENCIAS E INGENIERÍAS

HOJA DE CALIFICACIÓN DE TRABAJO DE TITULACIÓN

**Preparación de catalizadores basados en calcio y
pectina usados para la síntesis de biodiesel**

Paula Isabel Acosta Hugo

Calificación:

Nombre del profesor, Título académico: José Ramón Mora, PhD

Firma del profesor :

Quito, 14 de diciembre de 2018

© Derechos de Autor

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma del estudiante:

Nombres y Apellidos: Paula Isabel Acosta Hugo

Código de estudiante: 00118421

C. I.: 1716486277

Lugar, Fecha: Quito, 14 de diciembre de 2018

Abstract

Calcium based materials in presence and absence of pectin, were synthesized at pH 10 by the co-precipitation method of solutions of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ with calcination temperatures of 400 and 600 ° C to be used in the transesterification reaction of soybean oil with methanol for biodiesel synthesis. The progress of the biodiesel production reaction was evaluated through thin layer chromatography (TLC), ^1H NMR and refractive index (Ir). It was established as variables the reaction time (0 - 4h), the percentage of catalyst with respect to oil (0.5 - 3%) and the molar ratio methanol: oil (29: 1 - 7: 1). As a result, it was obtained that the most efficient conditions were: calcination temperature of the material of 600 ° C in the presence of pectin (0.02g / L), 1% catalyst, molar ratio methanol: oil of 7: 1 and time of 4 h. In relation to the characterization of the material that presented the best catalytic performance, an overlap of bands in the FTIR spectrum corresponding to the CaCO_3 / CaO phases was obtained. On the other hand, the TGA analysis of the material showed a mass loss of approximately 10% close to 400 oC, which may be related to the decomposition of the possible carbonated/carbonaceous compounds present. IN the BET adsorption-desorption analysis, it can be observed that the material has a porosity 12 times greater than its reference, as well as a greater surface area. The material that was obtained in the present work presents a enhanced catalytic performance to that shown by analogous materials in the literature, requiring the use of only 1% of it to obtain 100% of biodiesel in 4 hours of reaction and additionally the calcium content in the samples of biodiesel is 0.7 ppm, a value that complies with ASTM D6751 and EN 14214.

Keywords. biodiesel, transesterification, fatty acid methyl esters, heterogeneous catalysts, calcium oxide, pectin.

Resumen

Materiales basados en calcio en presencia y ausencia de pectina, fueron preparados a pH 10 por el método de coprecipitación de soluciones de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ usando temperaturas de calcinación de 400 y 600 °C para ser utilizados en la transesterificación de aceite de soya con metanol para la síntesis de biodiesel. El progreso de la reacción de producción de biodiesel se evaluó mediante cromatografía de capa fina (CCF), ^1H NMR e índice de refracción (IR), estableciendo como variables el tiempo de reacción (0 – 4h), el porcentaje de catalizador con respecto al aceite (0.5 – 3 %) y la proporción molar metanol: aceite de (29:1 - 7:1). Como resultado, se obtuvo que las condiciones más eficientes fueron: temperatura de calcinación del material de 600 °C en presencia de pectina (0,02g/L), 1% catalizador, relación molar metanol: aceite de 7:1 y tiempo de 4 h. Con relación a la caracterización del material que presentó el mejor desempeño catalítico se obtuvo como resultado un solapamiento de bandas en el espectro FTIR correspondientes a las fases CaCO_3/CaO . Por su parte, el análisis TGA del material mostró una pérdida de masa de aproximadamente 10 % cerca de los 400 °C, lo que puede estar relacionado con la descomposición de los posibles compuestos carbonatados/carbonáceos presentes. Con relación al análisis de adsorción-desorción BET se puede observar que el material presenta una porosidad 12 veces mayor que su referencia, así como mayor área superficial. El material obtenido en el presente trabajo presenta un desempeño catalítico superior al mostrado por materiales análogos en la literatura, requiriéndose el uso de solo 1% del mismo para obtener 100% de biodiesel en 4 horas de reacción y adicionalmente el contenido de calcio en las muestras de biodiesel es de 0,7 ppm, valor que cumple con la norma ASTM D6751 y EN 14214.

Palabras clave. Biodiesel, transesterificación, ésteres metílicos de ácidos grasos, catalizadores heterogéneos, óxido de calcio, pectina.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	7
2. METODOLOGÍA	10
2.1 Materiales.....	11
2.2 Preparación de catalizadores.....	11
2.3 Caracterización de los catalizadores.....	12
2.3.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	12
2.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA).....	13
2.3.3 Porosimetría de adsorción y desorción de N ₂ (BET).....	13
2.4 Preparación del biodiesel de base (Catalizador KOH).....	13
2.5 Producción de biodiesel con los materiales preparados.....	14
2.5.1 Reactor usado para reacciones de transesterificación.....	14
2.5.2 Reacción de transesterificación.....	15
2.6 Caracterización del biodiesel.....	16
2.6.1 Cromatografía de capa Fina (CCF)	16
2.6.2 Resonancia Magnética nuclear (H ¹ NMR).....	18
2.6.3 Índice de Refracción	18
2.6.4 Análisis de calcio por electroforesis capilar	19
2.7 Análisis Estadísticos.....	20
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	20
3.1. Producción de Biodiesel.....	21
3.1.1. Comparación de los materiales preparados.....	21
3.1.2. Análisis de calcio por electroforesis capilar	23
3.1.3. Cuantificación por H ¹ NMR.....	24
3.1.4. Reacción a temperatura ambiente	29
3.1.5. Efecto de las variables: cantidad de metanol y porcentaje de catalizador.	30
3.1.6. Cuantificación de EM% por Ir.....	34
3.2. Caracterización de Catalizadores.....	36
3.2.1. Análisis termogravimétrico, TGA.....	36
3.2.2. FTIR.....	38
3.2.3. Porosimetría por adsorción y desorción de N ₂	39
4. CONCLUSIONES.....	40
5. AGRADECIMIENTOS	41
6. REFERENCIAS	41
ANEXOS	45

1. INTRODUCCIÓN

Los combustibles fósiles son lo que actualmente soportan la economía y por ende la industria, ya que aproximadamente el 85% de la energía total proviene de este tipo de reservas [1] . Sin embargo, si se toma en cuenta su agotamiento e impacto altamente nocivo, surge la necesidad de buscar alternativas viables tales como los biocombustibles. La mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos, llamada biodiesel, es un producto con propiedades fisicoquímicas similares a las del diésel convencional [2]. Además, presenta varias ventajas en comparación al petrodiesel, entre las que se destaca: una menor toxicidad, presenta bajas emisiones de contaminantes (monóxido de carbono, dióxido de azufre, materia particulada, hidrocarburos aromáticos policíclicos y de aldehídos), lo que conlleva a un menor riesgo para la salud [3], se degrada con mayor velocidad en el medio ambiente [4] y posee también buenas propiedades como lubricante [5]. Por estas razones este puede llegar a considerarse como una alternativa viable al diésel de origen fósil.

El biodiesel es comúnmente obtenido mediante una reacción de transesterificación triglicéridos (Figura 1), como los aceites vegetales, con un alcohol de cadena corta como el metanol o etanol en relación molar 3:1, aunque usualmente se utiliza el alcohol en exceso. Esta reacción tiene como subproducto glicerol [6]. Para que la reacción pueda llevarse a cabo a temperaturas y presiones bajas es necesario la utilización de catalizadores.

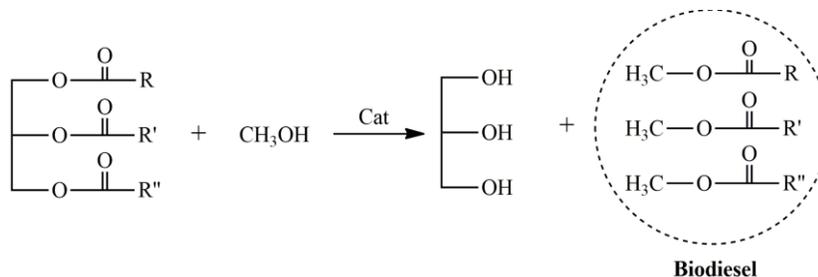


Figura 1. Reacción general de transesterificación de triglicéridos. Cat.: Catalizador

Los catalizadores usualmente usados son ácidos fuertes como el ácido clorhídrico (HCl) y el ácido sulfúrico (H₂SO₄) o bases fuertes como el hidróxido de potasio (KOH) y el hidróxido de sodio (NaOH) [7]. Las bases se usan con mayor frecuencia ya que estas permiten operar en condiciones moderadas de temperatura y presión, y suelen ser más rápidas que aquellas en las que se utilizan ácidos [8]. Sin embargo, el uso de tales bases fuertes como catalizadores homogéneos presenta importantes desventajas en el proceso, debido a que este tipo de catalizador no puede ser reutilizado, genera grandes cantidades de jabón (reacción secundaria de saponificación) y además genera grandes cantidades de aguas residuales alcalinas producto de los lavados necesarios, lo cual incrementa el costo de producción, así como también se convierte en un serio problema de contaminación ambiental [9].

Actualmente, existen varias investigaciones que se centran en reemplazar estos catalizadores homogéneos por catalizadores heterogéneos básicos, ácidos o enzimáticos, enfocados en su posible reutilización y una separación fácil del producto final.

Los óxidos metálicos ácidos como zirconia modificada, titania y heteropoliácidos cargados en soportes adecuados son estudiados dando resultados de conversiones mayor al 85%; sin embargo, tienen una actividad catalítica débil que requiere temperaturas superiores a los 200°C y alta presión de vapor de metanol [10].

Por su parte, los catalizadores enzimáticos como lipasas también han sido utilizados. A pesar de que estas presentan mayor facilidad de separación, menor limpieza del producto y temperaturas bajas de reacción, el tiempo de reacción es alto, teniendo como mínimo 12h, así como también un costo elevado, además su actividad puede verse inhibida por la presencia del alcohol [11].

Por otro lado, algunos materiales que han sido utilizados con el fin de obtener biodiesel son los óxidos metálicos alcalinos, tales como BaO, CaO, MgO y SrO, los cuales han demostrado ser eficientes catalizadores para estas reacciones, basándose en los altos rendimientos y elevada rapidez de la reacción. Cabe destacar que el CaO ha sido el más estudiado debido a que posee mayor basicidad, menor toxicidad, alta estabilidad, fácil manejo y menor costo, y es considerado el más eficiente debido al alto rendimiento con menor tiempo de reacción [9]. Sin embargo, este óxido por si solo presenta una gran desventaja que es el alto contenido de calcio disuelto en el biodiesel al finalizar el proceso de catálisis, en comparación con los valores permitidos las normas establecidas (ASTM D6751 y EN 14214)[12][13].

MacLeod (2008) mostró al CaO preparado mediante el método de humedad incipiente como catalizador utilizado al 5% m/m, con respecto al aceite, en reacción a 60°C por 3h, con una conversión del 100%; el contenido de calcio en este caso fue de 200ppm[14]. Por otra parte, Colombo (2017) describe un procedimiento en el cual se utilizó CaO comercial como catalizador, utilizando 3% m/m con respecto al aceite, en una reacción a 65°C por 75min, con rendimiento del 96%; el contenido de calcio fue de 51ppm después de un proceso de centrifugación [15]. Respecto a los óxidos modificados, Tang (2013) muestra al CaO modificado con Bromo-octano, utilizando 5% m/m catalizador en la reacción, a

65°C por 3h, obteniendo una conversión del 99.2%; el contenido de calcio en el biodiesel fue de 26ppm[16]. Mientras que la norma europea y la ASTM D 6751 permite un valor máximo de 5ppm.

Con la intención de solucionar el problema relacionado con el contenido de calcio, en la literatura se reportan algunos ensayos experimentales enfocados en disminuir el contenido de calcio presente en los ésteres metílicos (biodiesel), entre los cuales se encuentra un procedimiento de lavados con una solución de ácido clorhídrico y agua destilada; sin embargo, no posee alta efectividad. También se describe un lavado con resinas sulfónicas, seguido de una etapa de lavado con agua; el Ca^{2+} se elimina eficazmente, pero el parámetro de número ácido del biodiesel final no cumple los estándares reguladores [17]. Los procedimientos mencionados anteriormente son por lo general complicados de escalar a nivel industrial, siendo esta la razón por la cual se ha planteado como objetivo en el presente trabajo optimizar el proceso de producción de biodiesel utilizando catalizadores basados en calcio-pectina buscando las condiciones óptimas que permitan cumplir los estándares internacionales. La pectina ha sido seleccionada por su gran disponibilidad y bajo costo y sobre todo debido a la presencia de los grupos ácidos carboxílicos en este biopolímero, los cuales pueden acomplejar eficientemente el ion Ca^{2+} , por lo tanto, generar materiales con características diferentes a los ya reportados en la literatura.

2. METODOLOGÍA

Los experimentos fueron desarrollados en los laboratorios de los departamentos de Ingeniería Ambiental e Ingeniería Química. La parte experimental está compuesta por 4

secciones: (i) síntesis de catalizadores (ii) caracterización de los catalizadores (iii) producción de biodiesel, y (iv) caracterización del biodiesel.

2.1 *Materiales*

Nitrato de calcio tetra hidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), nitrato de magnesio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), hidróxido de sodio (NaOH), carbonato de sodio (Na_2CO_3), óxido de calcio (CaO), pectina cítrica, hidróxido de potasio (KOH), ácido clorhídrico (HCl), cloruro de sodio (NaCl), sulfato de magnesio anhidro (MgSO_4), éter de petróleo, éter etílico ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$), ácido acético anhidro (CH_3COOH), cloroformo (CHCl_3) metanol (CH_3OH), , agua destilada y aceite de soya comercial. Placas de cromatografía de capa fina de sílice, tamiz molecular, papel filtro, película de parafina plástica, tubos de ensayo con tapa, tubos de micro centrífuga.

2.2 *Preparación de catalizadores*

Para la síntesis de los catalizadores se prepararon 100mL de una solución de nitrato de calcio tetra hidratado, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, con una concentración de 0,2841g/mL (1,73M). Esta solución fue colocada en un vaso de precipitación y agitada a 400rpm a temperatura ambiente; luego se agregaron lentamente 2g de pectina cítrica comercial (0,02g/mL) y se ajustó el pH a 2, usando HCL 0,1M. La mezcla se mantuvo en agitación durante 8 h. Posteriormente, de manera lenta, se agregó aproximadamente 50mL de una solución de carbonato de sodio (Na_2CO_3), con concentración 0,3g/mL hasta alcanzar un $\text{pH} \approx 10$ [18]. El precipitado fue filtrado y lavado 3 veces con agua destilada para retirar los residuos del nitrato, cloruro y sodio; seguidamente fue secado por 4 h a 120°C y calcinado en presencia de aire a 400 y 600°C por 14 h.

Estas muestras serán llamadas de ahora en adelante como CaP-T. Donde P representa el uso de pectina y T la temperatura de calcinación. 4 materiales en total fueron preparados. Para poder comparar los efectos de la presencia de pectina en el catalizador se prepararon los catalizadores de referencia, para lo cual en los 100mL de la solución de nitrato de calcio se añadieron lentamente los 50mL de la solución de carbonato de sodio, se agitó a 400rpm a temperatura ambiente por una hora; el precipitado fue filtrado, secado y calcinado por el mismo tiempo y a las mismas temperaturas. Estas muestras obtenidas serán llamadas de ahora en adelante como CaR-T. Donde R significa referencia. En la Tabla 1 se presentan los materiales preparados.

Tabla 1. Materiales preparados, de acuerdo al contenido de pectina y temperatura de calcinación.

Catalizador	Contenido de pectina (g/mL)	Temperatura calcinación (°C)
CaP2-400	0.02	400
CaP2-600	0.02	600
CaR-400	-	400
CaR-600	-	600

2.3 Caracterización de los catalizadores

Las caracterizaciones fueron realizadas principalmente para el material que presenta el mejor desempeño como catalizador y se usaron datos de la literatura para comparar con los obtenidos para este material.

2.3.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Para los análisis se utilizó un espectrómetro Agilent Cary 630 FTIR, el cual posee un módulo de reflectancia total atenuada (ATR) con punta de diamante. Se fijó una resolución de 16 s^{-1} con 128 número de análisis.

2.3.2 *Análisis termogravimétrico (TGA)*

Los análisis de TGA fueron elaborados en un equipo modelo SDT2960, usando el detector TGA-50. Se utilizó una rampa de temperatura de 10°C/min entre 18 y 500°C; las muestras se encontraban en una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 50mL/min.

2.3.3 *Porosimetría de adsorción y desorción de N₂ (BET).*

Los análisis se desarrollaron en un porosímetro Nova Station A, en un baño de 77K. Los materiales fueron desgasificados durante la noche a 200°C y 0,01Torr.

2.4 *Preparación del biodiesel de base (Catalizador KOH)*

Para disminuir la posibilidad de que ocurra la reacción de saponificación, previo a la preparación del biodiesel base (BB), el aceite de soya fue secado a 80°C por 3 h y el metanol secado con tamiz molecular de 4 Å durante 24 h. La reacción de transesterificación tuvo lugar en un matraz Erlenmeyer, en el cual 0,5 g de KOH (1% p/p con respecto al aceite) fueron mezclados con 14 mL de metanol, para posteriormente añadir 50 g de aceite de soya, obteniendo una relación molar metanol: aceite de 6:1. [19] La mezcla fue agitada a 500 rpm por 3 h a temperatura ambiente. Se pasó la mezcla final a un embudo de separación para retirar el glicerol (fase inferior) de los ésteres metílicos. Una vez separado, se realizaron lavados para neutralizar el pH alcalino que tiene el biodiesel después de la reacción, por lo que el primer lavado se realizó con 10mL una solución de HCl 0.1M y 10mL de una solución de NaCl 4M. Se descartó la fase acuosa y repitió el procedimiento anterior dos veces más. Una vez que el pH del biodiesel se encontraba entre 6 y 8, se procedió a hacer 3 lavados con 25mL de agua destilada.

Finalmente, para eliminar el contenido de agua emulsionada en el biodiesel se añadieron 4g de sulfato de magnesio anhidro; posteriormente, este fue retirado mediante filtración.

2.5 Producción de biodiesel con los materiales preparados.

2.5.1 Reactor usado para reacciones de transesterificación

En el presente estudio se ha usado una metodología simple y novedosa que permite economizar el uso de recursos y optimizar tiempo, debido a que es posible montar reacciones con cantidades pequeñas y varios experimentos simultáneamente. Esta metodología consiste en usar tubos de ensayo con tapa como un reactor batch, donde la longitud de dicho tubo permite la condensación y reflujo del metanol y la base cóncava del tubo permite una agitación homogénea de los reactivos (Figura 2). Las medidas de los tubos utilizados son las siguientes: de 100,12mm de alto y 10,2mm de diámetro interno.

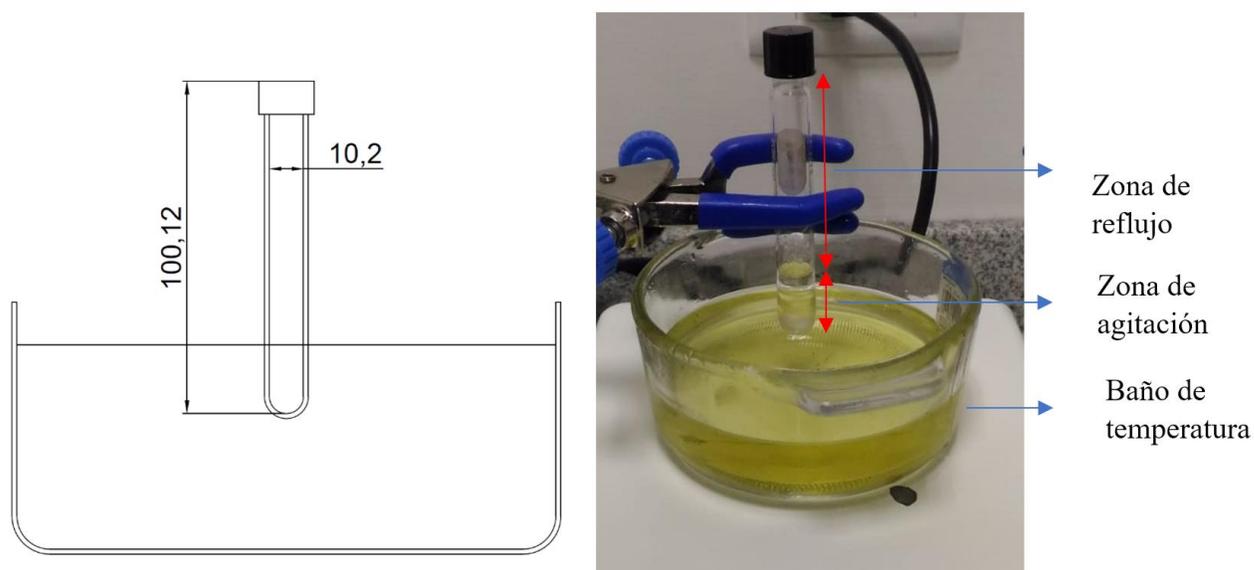


Figura 2. Esquema de reactor utilizado para la transesterificación

2.5.2 Reacción de transesterificación.

Previo a montar las reacciones de transesterificación, los catalizadores fueron secados a 120°C por 3 horas. En el tubo se pesó el catalizador (considerando 0.5-3% m/m en relación al aceite) y se agregó el metanol (volúmenes entre 250-1000 μ L para obtener relaciones molares metanol: aceite de entre 7:1 a 29:1); posteriormente se añadió la cantidad de aceite de soya correspondiente, se selló el tubo con una lámina de parafina plástica y se tapó. El tubo fue colocado en un baño a 65°C y agitado a 1200 rpm asegurándose de conseguir una mezcla homogénea. El tiempo de reacción varió entre 0-4 h. Luego se centrifugó la mezcla resultante a 4000rpm por 5min para separar el catalizador.

Se tomaron 600 μ L de biodiesel y se disolvieron en 3mL de cloroformo en un tubo de microcentrífuga. Esta solución fue analizada por cromatografía de capa fina. Posteriormente se realizaron lavados, añadiendo 3mL de agua destilada. Se descartó la fase acuosa (fase superior) y se repitió el procedimiento 5 veces.

Para la sección del efecto de la cantidad de catalizador y metanol, se montaron las reacciones de acuerdo con las cantidades de catalizador y metanol descritas en la Tabla 2, donde tomando en cuenta todas las combinaciones posibles se tuvieron 16 experimentos. Las iniciales x, y, z w representan la cantidad de catalizador de 3, 2, 1 y 0,5% respectivamente y las iniciales m,n,o p representan la cantidad de metanol 1, 0.75, 0.5, 0.25 mL respectivamente.

Tabla 2. Diseño de experimentos variando el catalizador (%) y metanol (mL)

Catalizador (%)	3	2	1	0,5
Metanol (mL)				

1	xm	ym	zm	wm
0,75	xn	yn	zn	wn
0,5	xo	yo	zo	wo
0,25	xp	yp	zp	wp

2.6 Caracterización del biodiesel

2.6.1 Cromatografía de capa Fina (CCF)

La técnica CCF ha sido ampliamente usada para analizar cualitativamente la formación de biodiesel[20]. Esta técnica se basa en el hecho de que los compuestos presentes en la reacción presentan diferentes valores del factor de retención (R_f) dependiendo de la fase móvil y estacionaria utilizada, tal como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Valores de R_f de las sustancias involucradas en las placas de CCF [21].

Sustancia	R_f
Ésteres metílicos (EM)	0,8-0,9
Triglicérido (TG)	0,6-0,7
Ácidos grasos libres (AGL)	0,4-0,5
Diglicéridos (DG)	0,2-0,25
Monoglicéridos (MG)	0-0,1

Para los análisis de CCF se utilizaron placas de Silica gel 60 F 254 como fase estacionaria, donde cada placa posee una línea de referencia a 0,5 cm del borde inferior y otra a 0,5 cm del borde superior (Figura 3).

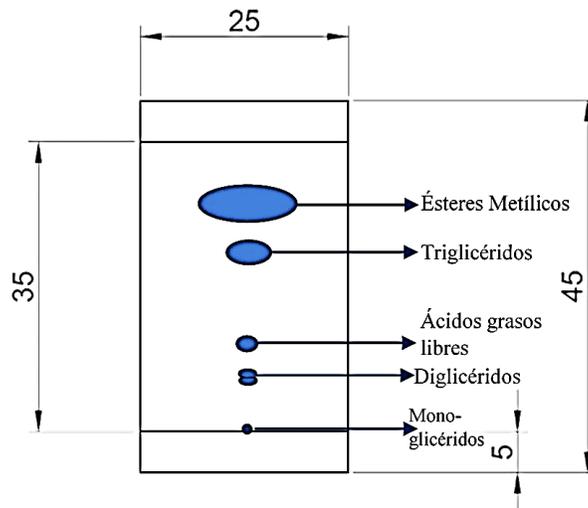


Figura 3. Dimensiones en mm de las placas para CCF

Para la determinación del factor de retención (R_f), se relaciona la longitud que recorre el compuesto en la fase estacionaria y la longitud que recorre la solución de fase móvil. La fase móvil usada en el presente trabajo fue una solución compuesta por 8mL de éter de petróleo (80% v/v); 1,9mL de éter etílico (19% v/v) y 0.1mL de ácido acético (1% v/v) [20]. La solución por analizar fue sembrada en la línea de referencia inferior con un tubo capilar; posteriormente la placa se colocó en un vaso de precipitación de 25mL usado como frasco de elución, el cual contenía aproximadamente 1mL de la solución de fase móvil y se tapó con un vidrio reloj. Una vez que la fase móvil alcanzó la línea de referencia superior por capilaridad, la placa fue retirada, se dejó evaporar el solvente y fue revelada en una cámara de yodo.

Para evitar un consumo excesivo de recursos, se tomaron los análisis por cromatografía de capa fina como la primera prueba para determinar si era ventajoso realizar posteriores análisis de las muestras de biodiesel obtenidas. A pesar de que esta metodología no es cuantitativa, si permite realizar comparaciones. Además, la relación del área de la mancha

de cada compuesto puede ser considerado como una relación de cantidades presentes en la muestra.

2.6.2 *Resonancia Magnética nuclear (H^1 NMR)*

La técnica de resonancia magnética nuclear de protón fue utilizada para la determinación de la conversión en el proceso de transesterificación. En esta metodología se utilizó un equipo RMN de 400 MHz marca Varian, y se usó 50 μ L de la muestra disuelta en 500 μ L de cloroformo deuterado. Este análisis se basa en el método reportado por Faraguna et al. 2017[22], el cual se basa en el monitoreo de la señal del protón que aparece en las muestras de biodiesel correspondiente a los grupos metilos.

2.6.3 *Índice de Refracción*

En general, para el análisis cuantitativo relacionado con la conversión de reacción en la producción de biodiesel se utilizan técnicas costosas y poco accesibles tales como cromatografía de gases acoplado a masas (CG-MS), cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) y resonancia magnética nuclear de protón (H^1 NMR) [23], donde la última ha sido descrita en la sección anterior. Sin embargo, en el presente trabajo se ha planteado la posibilidad de usar una técnica sencilla y de bajo costo que permita determinar el porcentaje de conversión de la reacción. Dicha metodología consiste en determinar el índice de refracción de una mezcla resultante de la reacción de transesterificación. Es importante mencionar que existe sólo un estudio que ha reportado en la literatura el uso de esta técnica como método de análisis cuantitativo en la producción de biodiesel. Sin embargo, dicho estudio no valida los datos obtenidos con un método probado y ampliamente utilizado.[24] Por lo que es importante mencionar que los datos obtenidos en el presente trabajo serán validados con los resultados obtenidos por H^1 RMN.

Para la medición del índice de refracción se utilizó un refractómetro Thermo Fisher Scientific modelo 33461. Primero, se construyó una curva de calibración preparando mezclas de aceite con biodiesel base BB, variando el porcentaje de aceite presente en las mezclas de 0 a 100% m/m en intervalos de 25%. Segundo, para el análisis de las muestras se utilizó la solución de biodiesel lavada y se evaporó el solvente completamente para no tener interferencia en el índice de refracción. Cada muestra fue retirada y luego limpiada del equipo con acetona. [25] Se determinó el índice de refracción de cada muestra por triplicado.

2.6.4 Análisis de calcio por electroforesis capilar

Este análisis se realizó en colaboración con el grupo del laboratorio de química analítica de la Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-Brasil, donde se cuenta con la metodología desarrollada, optimizada y publicada recientemente para medir el calcio presente en las muestras de biodiesel [26]. Esta metodología consiste en el uso de electroforesis capilar de zona, con la cual se determinó la cantidad de calcio disuelto en las muestras de biodiesel. Los límites para la cuantificación de los cationes están entre los 0.07 hasta 0.5 ppm.

Se utilizó un sistema de electroforesis capilar de Agilent Technologies modelo 7100 CE que tiene equipado un arreglo de diodos detectores. Se utilizó una longitud de onda de 350nm para la medida, pero con referencia en 280nm. El voltaje de separación se fijó en los 30kV asegurándose de que el polo positivo se encuentre donde los cationes fueron inyectados.

2.7 Análisis Estadísticos.

Para la medición del índice de refracción, típicamente los valores correspondientes a la desviación estándar se encuentran en el orden de 10^{-5} [27], por lo tanto no fueron consideradas las barras de errores en la curva de calibración obtenida.

Para los análisis que involucran la relación entre dos variables se utilizó un análisis basado en regresión lineal simple, donde se determinan los siguientes parámetros estadísticos:

- i. Coeficiente de determinación (R^2): Proporciona información sobre la variabilidad en la variable dependiente explicada por la variable independiente. Mientras más cerca está de 1, mejor es el modelo obtenido.
- ii. Error típico (S) de la pendiente y el punto de corte: Representa la variabilidad de la variable dependiente que no es explicada por la recta de regresión, mientras más pequeño son estos errores mejor es el ajuste

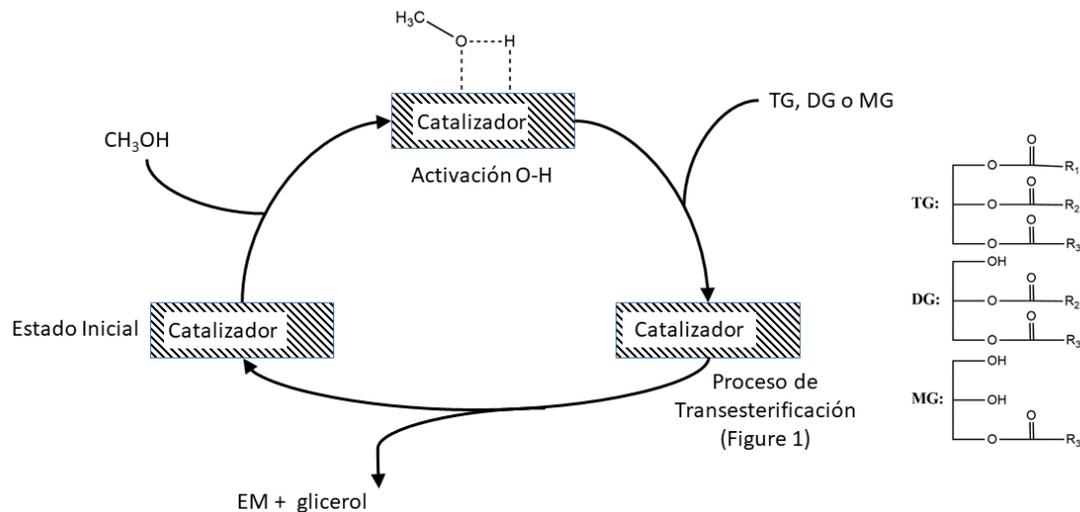
Para la determinación del contenido de EM en las muestras mediante H^1 RMN se determinó el promedio y la desviación estándar para cada muestra.

De acuerdo con las muestras presentadas en el diseño de experimentos descrito en la tabla 2, se realizó un análisis ANOVA de dos vías, con un nivel de significancia del 95%, con el fin de determinar si existe diferencia significativa entre las diferentes condiciones experimentales.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Una vez preparados los materiales de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 2.2, se procedió en primer lugar a evaluar la actividad catalítica de los mismos con el fin de seleccionar el material con mejor desempeño catalítico, el cual fue posteriormente caracterizado. Basados en el hecho de que se trata de catalizadores básicos, se puede

sugerir que las reacciones proceden a través del mecanismo descrito en el Esquema 1. También se preparó el biodiesel base por el método convencional usando KOH, el cual fue usado para comparar el progreso de las reacciones evaluadas.



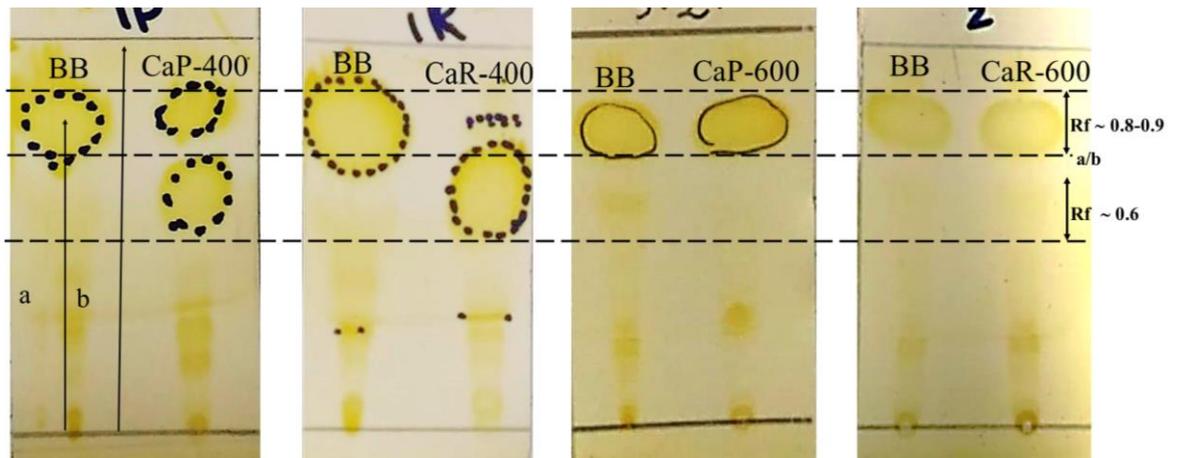
Esquema 1. Mecanismo de reacción de transesterificación con catalizadores básicos

3.1. Producción de Biodiesel

3.1.1. Comparación de los materiales preparados

En primer lugar, se evaluó la actividad catalítica de los 4 materiales preparados: en presencia de pectina calcinados a 400 y 600°C (CaP-400 y CaP600) y en ausencia de pectina calcinados a 400 y 600°C (CaR400 y CaR600) a las 2 horas de reacción. Se utilizó 3% m/m de catalizador y metanol en relación molar con el

aceite de 29:1. Como resultado, en la



se presentan las placas realizadas de CCF (Figura 4) donde a y b representan la longitud recorrida por el compuesto y la longitud recorrida por el solvente, respectivamente. Es importante mencionar que la CCF a pesar de no ser un método cuantitativo, se puede relacionar las áreas de cada mancha conocer la relación en cantidad de cada compuesto presente. De esta manera, las manchas que posean mayor área son las manchas significativas de cada muestra.

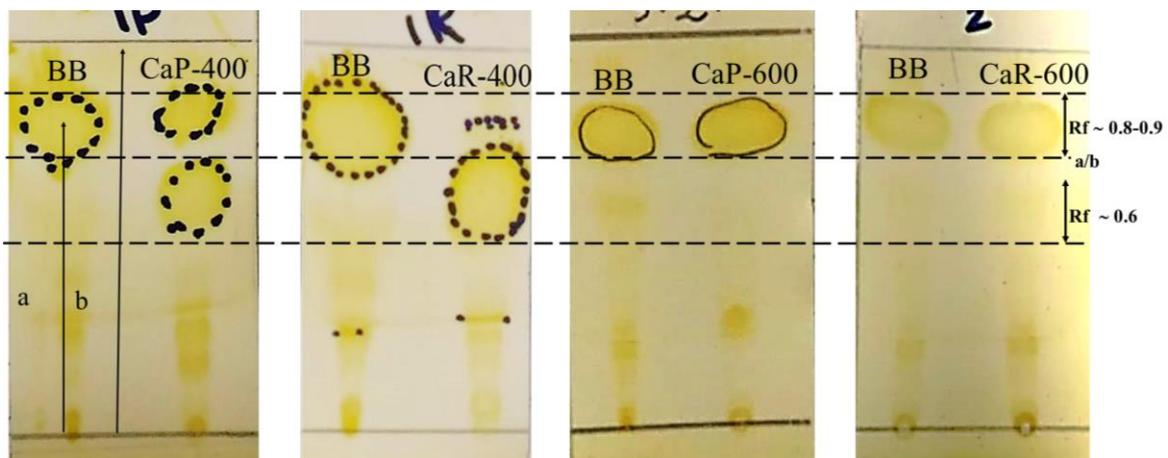


Figura 4. Placas de CCF de las muestras de biodiesel obtenidas con los catalizadores CaP-400, CaR-400, CaP-600 y CaR600, respectivamente, en comparación con el biodiesel base (BB), a 2h de reacción.

Basándose en los resultados presentados en la Figura 4, fue posible estimar los valores de R_f (a/b) de las muestras obtenidas con los 4 catalizadores como se describe a continuación. Para la muestra de CaP-400 existen 2 manchas representativas que indican la presencia de dos compuestos en la solución, el primero posee un R_f de 0,65 correspondiente a los triglicéridos (aceite de soya) y el segundo un valor de 0,80 correspondiente a los ésteres metílicos (biodiesel). La muestra obtenida con CaR-400 tiene solo una mancha representativa con un R_f de 0,65 indicando que el compuesto mayoritario presente es el aceite de soya sin reaccionar. En relación con los resultados obtenidos con los catalizadores CaP-600 y CaR-600 tienen una mancha con R_f de 0,80 a 0,81, indicando la conversión cercana al 100% del aceite de soya en biodiesel. Estos resultados sugieren que los sólidos calcinados a 400°C no presentan una actividad catalítica alta, por lo que no se llevó a cabo un estudio adicional de estos materiales.

3.1.2. Análisis de calcio por electroforesis capilar

Para determinar si es conveniente continuar con el estudio de los catalizadores CaR-600 y CaP-600 se realizaron análisis de cuantificación del contenido de Ca^{2+} en las muestras, ya que obtener una concentración baja de Ca^{2+} en el biocombustible es uno de los principales objetivos de este estudio. En tal sentido, para el biodiesel obtenido usando como catalizador el CaP-600 en 3% m/m con respecto al aceite y una relación molar 29:1 de metanol: aceite, se obtuvo como resultado un contenido de $(0,70 \pm 0.01)$ ppm, el cual se encuentra por debajo de los valores establecidos en la norma [12], [13], la cual especifica que las muestras de EM no deben contener más de 5 ppm de calcio. En virtud de que el material referencia (CaR-600) está compuesto principalmente por óxido de

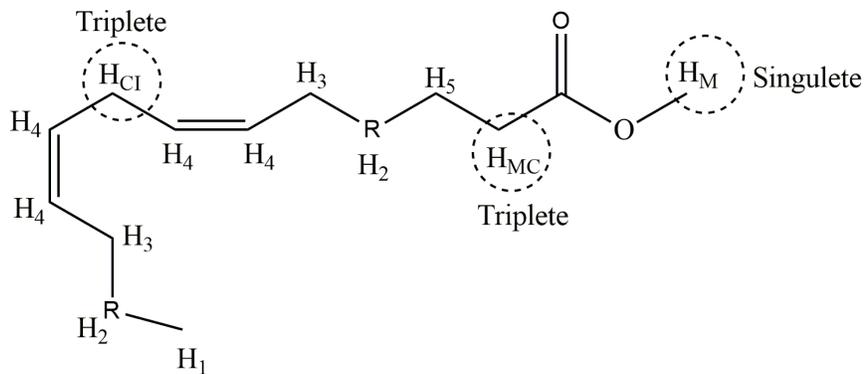
calcio (CaO), se tomaron los valores reportados en la literatura como punto de comparación. En la Tabla 4 se muestra que ninguno de los materiales mostrados en la tabla, cumplen con lo establecido en la norma antes mencionada. Debido a que los materiales basados en calcio sin modificación presentan contenidos de calcio mayores a los 5ppms se decidió continuar el estudio únicamente para el catalizador CaP-600.

Tabla 4. Producción de biodiesel con varios catalizadores basados en calcio.

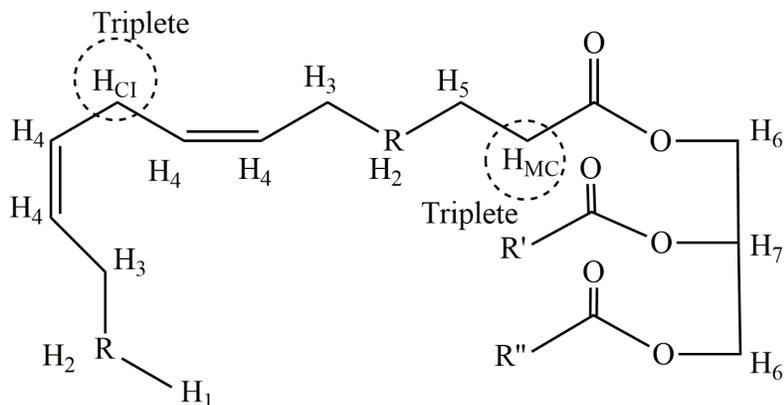
Material	Catalizador (% p/p)	MetOH: Aceite (mol:mol)	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Conversión (%)	Ca ²⁺ (ppm)	Ref.
CaP	3	29:1	2	65	96	0.7	Este estudio
CaO (humedad incipiente)	5	6:1	3	60	100	200	[14]
CaO (precipitación)	0,85	12:1	1	65	95	187	[28]
CaO (comercial)	3	6:1	1,4	65	96	51	[15]
CaO (modificado)	5	15:1	3	65	99	26	[16]
CaO (cáscaras)	0,8	30:1	6	65	93	90	[29]
CaO (comercial)	8	12:1	1,5	65	95	>5	[30]
CaO en carbón	2	10:1	6	99	93	>5	[18]
CaO/Al ₂ O ₃	6	12:1	5	64	99	>5	[31]

3.1.3. Cuantificación por H^1 NMR

Con la intención de corroborar el resultado obtenido mediante el análisis cualitativo obtenido con CCF descrito anteriormente, se realizó el análisis cuantitativo del %EM mediante H^1NMR para la muestra obtenida con el catalizador CaP-600. En este sentido, en el Esquema 2 se muestra los tipos de hidrógenos presentes en una molécula de un éster metílico de ácido graso (EM) y en el Esquema 3 se presentan los hidrógenos presentes en un triglicérido (TG), R' y R'' representan las otras dos cadenas de ácidos grasos que no necesitan ser consideradas en el análisis. Los EM representan a las muestras de biodiesel (producto de la reacción) y como se puede visualizar en las estructuras, debe aparecer en el espectro la señal de los hidrógenos correspondientes a grupos metilos que han sido etiquetados como H_M , los cuales integran para 3 protones (Esquema 2), mientras que a medida que transcurre la reacción deben desaparecer las señales correspondientes al TG etiquetadas como H_6 y H_7 (Esquema 3).



Esquema 2. Representación de un éster metílico de ácido graso y los diferentes tipos de hidrógenos presentes en la molécula.



Esquema 3. Representación de un triglicérido y los diferentes tipos de hidrógenos presentes en la molécula.

En la Figura 5 se presenta el espectro de H^1 NMR obtenido para una muestra que presenta aproximadamente 100% EM (biodiesel base preparado en el presente trabajo) (arriba) y para una muestra con 100% de triglicérido (TG, aceite de soya) (abajo), donde se muestra la región de las señales correspondientes a cada grupo de hidrógenos presentados en los Esquema 2 y Esquema 3.

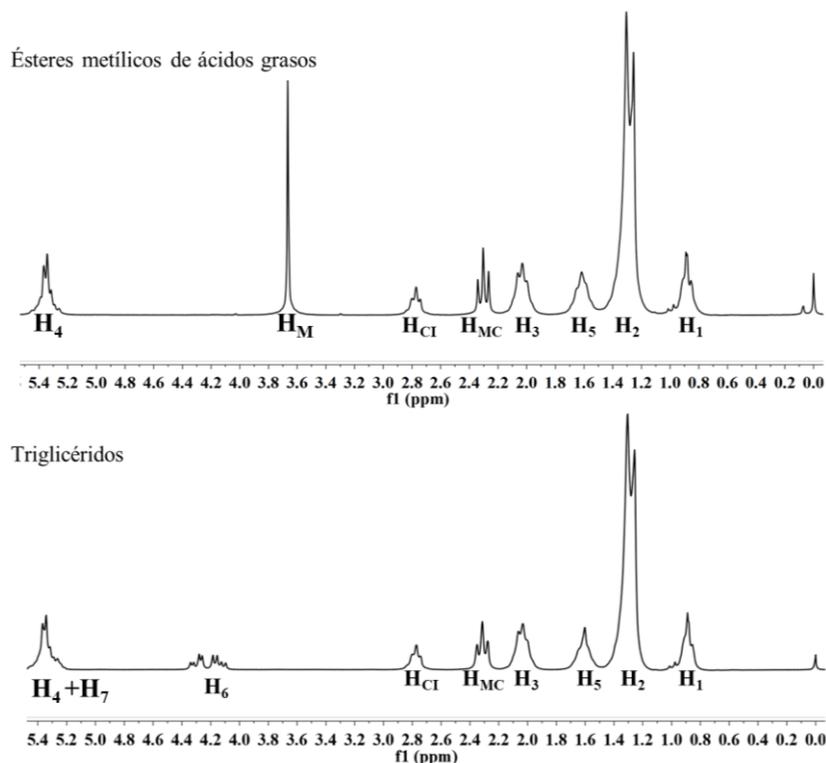


Figura 5. Espectro típico de EM y TG obtenido con ^1H NMR, regiones en las que se presenta cada grupo de hidrógenos de las moléculas.

Existe una diferencia muy clara entre los espectros mostrados en la figura 5 principalmente en la región entre 3,4 – 5,5 ppm. Para el caso del espectro correspondiente al TG, aparece la señal en 4,2 ppm correspondiente H₆, la cual no aparece en la muestra de biodiesel, lo que nos indica que no dicha muestra de biodiesel no presenta cantidades significativas de glicerol. Por otro lado, en el espectro correspondiente a la muestra de biodiesel se encuentra la señal en 3.6 ppm correspondiente a los hidrógenos del grupo metilo (H_M), la cual no está presente en el espectro del TG. Para la determinación del contenido porcentual de ésteres metílicos de ácidos grasos en una mezcla con triglicéridos, se utiliza la relación entre la señal en forma de triplete correspondiente al α -metilcarbonil presente tanto en el triglicérido como en los ésteres metílicos (H_{MC}) y la señal en forma de singulete del metil presente solo en el biodiesel (H_M) (Figura 5) [22]. En este sentido, mientras mayor es el área bajo la curva del singulete mayor es la cantidad de biodiesel. Se debe normalizar las integrales de las señales para poder determinar la conversión. Debido a los errores que se presentan en la integración directa de H_{MC}, se determina también el contenido de ésteres metílicos utilizando la señal en forma de triplete correspondiente a un carbono insaturado de la cadena de ácidos grasos (H_{CI}), presente de igual manera en tanto en el TG como en los EM, para correlacionar con H_M. [22].

Para el caso del catalizador CaP-600, se determinó la conversión de la reacción por ^1H NMR para corroborar el resultado presentado previamente por CCF. En la Figura 6 se presenta a manera de ejemplo el espectro con los resultados obtenidos para el caso de la reacción llevada a cabo con 3% de catalizador y relación molar metanol: aceite de 29:1,

donde se obtiene una integral de 1,94 para el grupo metilo H_C (singlete que integra para 3 en 3.67 ppm), normalizada en función del número de protones presentes en los grupos metilenos (triplete que integra para 2 en 2.31 ppm). Consecuentemente, el %EM₁ = $(1.96/3) \times 100 = 67.2\%$. Además, se determinó el %EM relacionando la integral de 1.20 para la señal H_{CI} y el singlete %EM₂ = $(1.7981 \times 1.20/3) \times 100$. Siguiendo el mismo procedimiento se determinó el %EM para los tiempos de reacción de 2 y 3 h como se presentan en la Tabla 5, donde se puede observar que se tiene 100% de reacción a las 2 h. Todos los espectros utilizados para estimar los valores reportados en la Tabla 5 se pueden encontrar en anexo A.

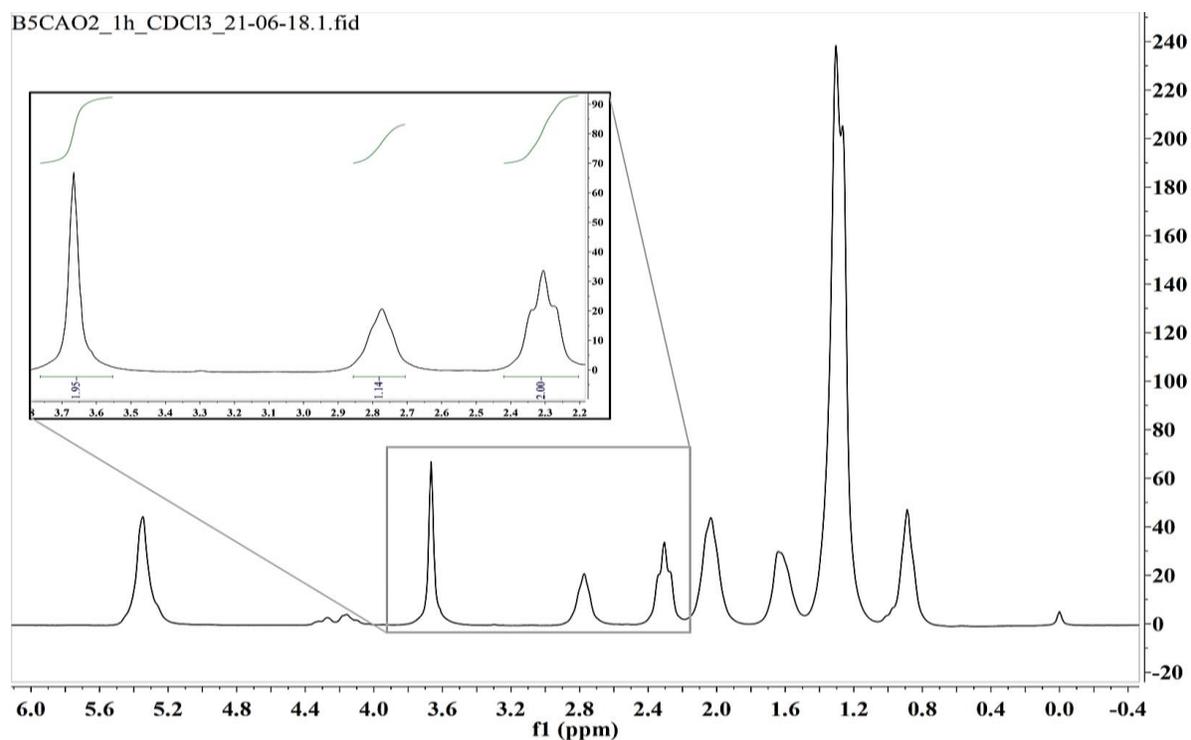


Figura 6. Espectro de H1NM para la muestra obtenida con CaP600 a 1 h de reacción. Ampliación en la zona de interés (2.2-3.8 ppm) e integrales de las señales HM, H_{CI} y HMC.

Tabla 5. Contenido de EM % en las muestras de transesterificación con CaP-600 a diferentes tiempos.

Tiempo de Reacción (h)	EM (%)
1	65,80±1,1
2	99,77±0,4
3	97,56±3,4

3.1.4. Reacción a temperatura ambiente

Para evaluar y comparar la actividad catalítica de los materiales y tomando en consideración que el tiempo de reacción a 65 °C es realmente corto (2 h), se planteó la posibilidad de realizar la reacción a temperatura ambiente. En este sentido, se probaron los catalizadores CaP2-600 y CaR-600 por 10 horas, tomando alícuotas cada 1 h, manteniendo la cantidad de catalizador (3%) y metanol (relación molar 29:1 con respecto al aceite). La figura 7 muestra las placas de CCF a cada hora de la reacción, en la cual B representa al biodiesel base (BB) R representa a la muestra obtenida con el catalizador CaR-600 y P representa a la muestra obtenida con el catalizador CaP-600.

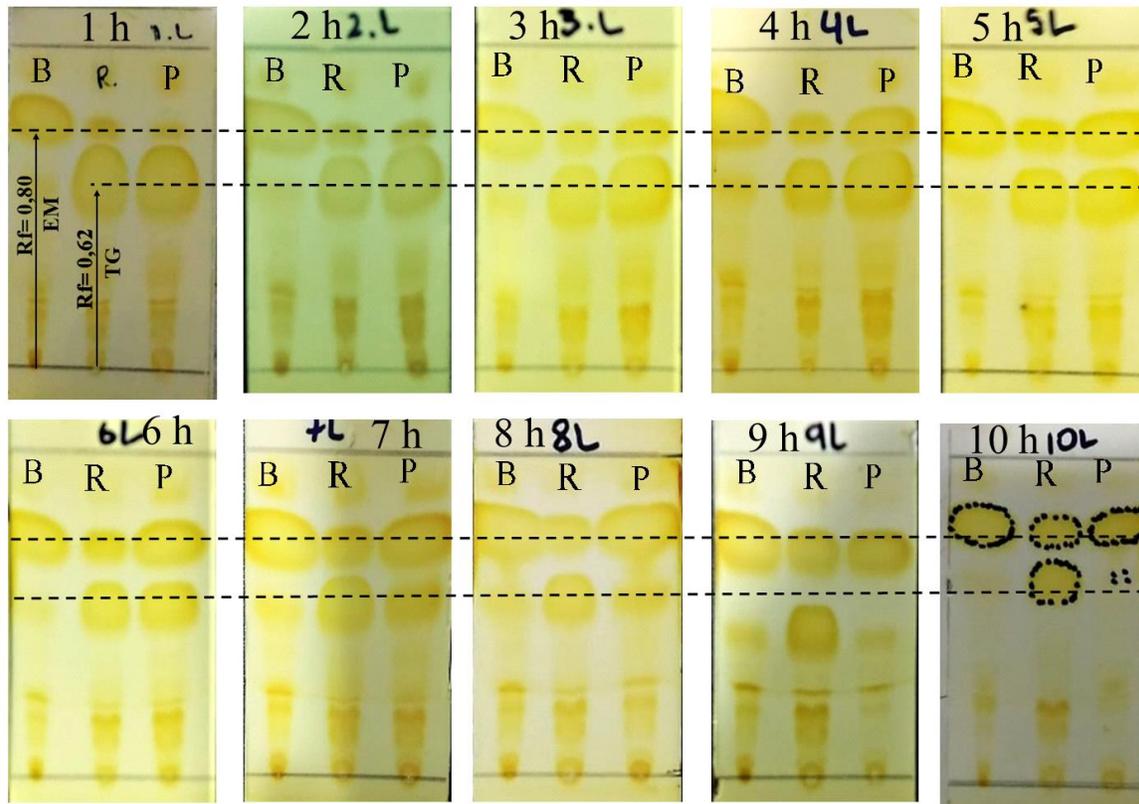


Figura 7. Placas de CCF de las muestras de biodiesel obtenidas con los catalizadores CaR-600, CaP-600 a 25°C a cada hora de reacción.

En la Figura 7 se puede observar que, siguiendo el aumento en el área de la mancha con $R_f=0,8$ correspondiente a EM en las muestras que fueron obtenidas con el catalizador CaR-600, no cambia la conversión de la reacción a las 3 horas. Mientras que las muestras obtenidas con el catalizador CaP-600 demuestran que continúa su conversión hasta las 10h alcanzando una conversión cercana al 100%. Ya que la mancha con $R_f=0,6$ correspondiente a TG a las 10h de reacción es despreciable. Este resultado sugiere que la actividad catalítica de los materiales presencia de pectina es mayor.

3.1.5. Efecto de las variables: cantidad de metanol y porcentaje de catalizador.

Con la intención de evaluar el efecto de la cantidad de metanol y el porcentaje de catalizador en la reacción de transesterificación, y así determinar las condiciones más eficientes que permitan la optimización de recursos, en la Figura 8 se presentan las placas de CCF de cada una de las muestras de biodiesel obtenidas variando la cantidad de metanol y catalizador según lo indicado en la Tabla 2 a las 4 h.

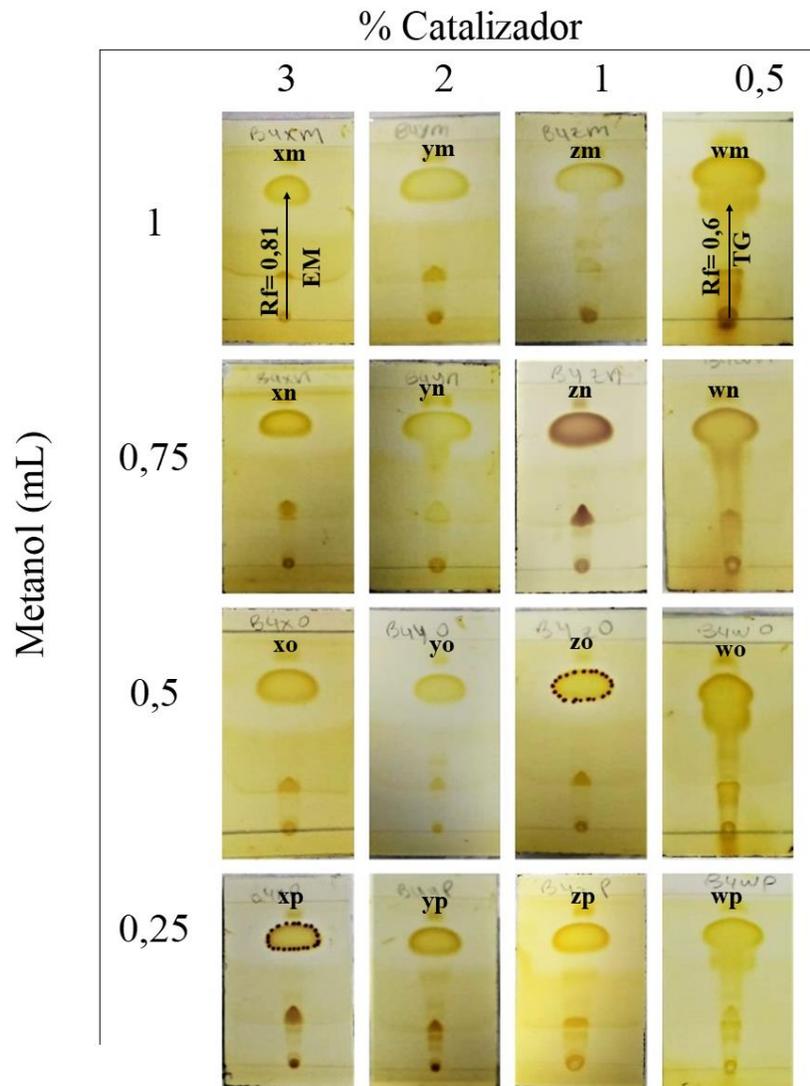


Figura 8. Placas de CCF de las muestras de biodiesel obtenidas con el catalizador CaP-600 a 4h de reacción.

Al observar la Figura 8 se puede asegurar que, a excepción de la utilización de catalizador al 0.5%, cualquier condición lleva a obtener conversiones cercanas al 100%, por lo que resulta mejor escoger las muestras yo, zo, yp y zp, debido a que son las que menor uso de catalizador y metanol representan, y analizar el EM% mediante H^1NMR y determinar si no poseen diferencia estadísticamente significativa. La Tabla 6 presenta las condiciones a las cuales fue llevada la reacción y el EM%.

Tabla 6. Condiciones de reacción y EM% de las muestras 4yo, 4yp, 4zo, 4zp.

Muestra	Metanol (mL)	Catalizador (%)	EM (%)
4yo	0,5	2	95,13± 0,74
4yp	0,25	2	95,23± 0,13
4zo	0,5	1	94,32± 0,46
4zp	0,25	1	94,99± 0,46

Se presenta el análisis de variancia (Tabla 7) de las muestras 4yo, 4yp, 4zo y 4zp con el 95% de significancia siguiendo la Tabla 6.

Tabla 7. Análisis de varianza (ANOVA) de dos factores con varias muestras por grupo

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico de F
Catalizador (%)	0,5542	1	0,5542	2,2045	0,2118	7,7086
Metanol (mL)	0,2934	1	0,2934	1,1672	0,3408	7,7086
Interacción	0,1635	1	0,1635	0,6506	0,4651	7,7086
Dentro del grupo	1,0055	4	0,2514			
Total	2,0167	7				

Se puede observar que los valores del factor P son mayores a un $\alpha=0.05$, correspondiente al 95% de significancia. Además, los valores de F para cada uno de los factores, así como su interacción son menores al valor crítico de F, lo que representa que se debe aceptar la hipótesis nula la cual indica que las muestras son estadísticamente similares. De esta

manera es posible escoger las condiciones de cual quiera de las 4 muestras, tomando en cuenta una optimización de recursos.

Se puede afirmar que aquella muestra que representa la utilización de 1% de catalizador y 0,25mL de metanol (relación molar MetOH: Aceite= 7:1) resulta ser la más eficiente ya que utiliza la menor cantidad de catalizador y metanol.

Adicionalmente, a manera de comparación, se presentan las placas de las muestras obtenidas al utilizar como catalizador CaR-600 y CaO comercial (CaO-Com) bajo las mismas condiciones seleccionadas (Figura 9), donde se puede evidenciar que la conversión es muy baja cuando estos materiales son usados como catalizadores. Tomando en cuenta estos resultados se puede descartar el sólido CaR-600 para los posteriores estudios.

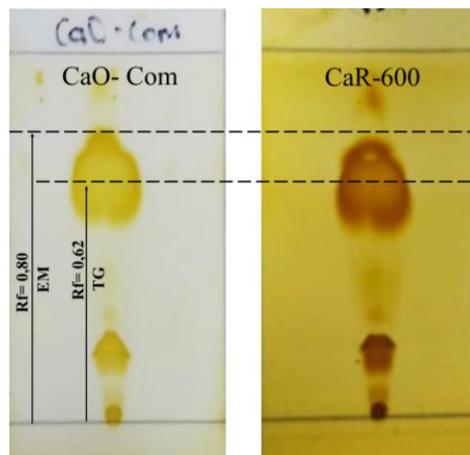


Figura 9. Placas de CCF de las muestras de biodiesel obtenidas con CaO comercial (CaO-Com) y CaR-600 a 4h de reacción con 1% catalizador y metanol relación molar MetOH:Aceite = 7:1

Bajo las mejores condiciones experimentales (1% catalizador y 0,25mL metanol) se evaluó el aumento en el % de biodiesel en función del tiempo, donde se puede

evidenciar el incremento en el área la mancha con Rf de ~ 0.8 y disminución en la mancha con Rf de $\sim 0,6$ en las placas CCF (Figura 10).

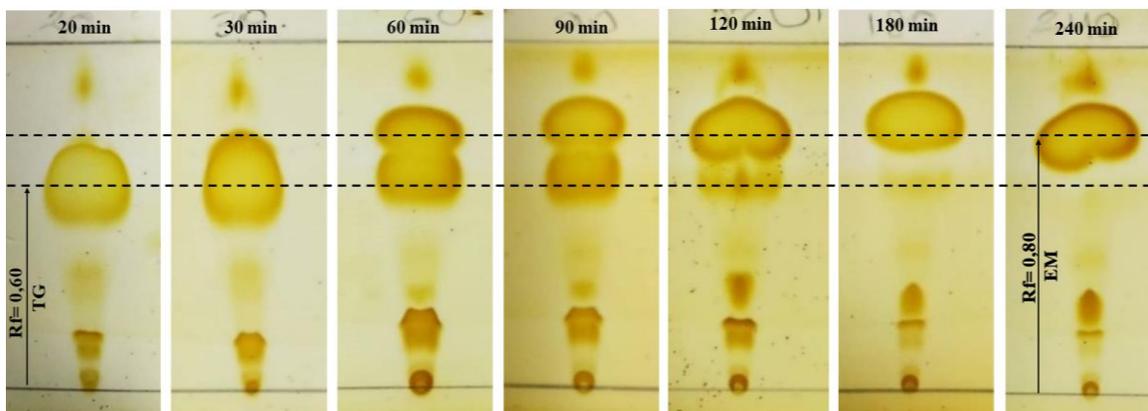


Figura 10. Placas de CCF de las muestras de biodiesel obtenidas con el catalizador CaP2-600 con 0,25mL de metanol y 1%.

3.1.6. Cuantificación de EM% por Ir

Para la cuantificación del contenido de EM se utilizó la metodología de índice de refracción y H^1 NMR. En relación con la técnica de refractometría; se muestra la curva de calibración que relaciona el EM% y el índice de refracción (Figura 11).

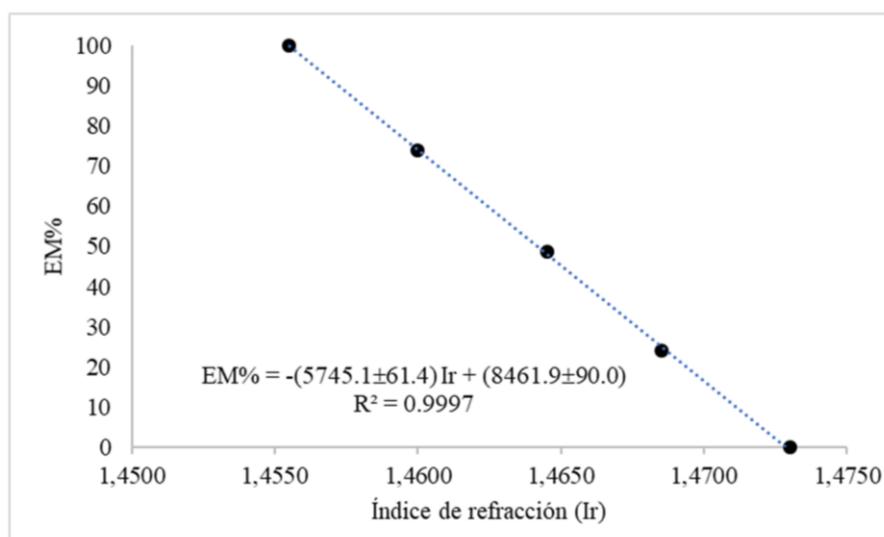


Figura 11. Curva de calibración fracción másica de aceite con respecto al índice de refracción.

Basados en la curva de calibración y en los valores obtenidos mediante H^1NMR , se presentan los valores del %EM con las dos metodologías, de las muestras presentadas en la Tabla 8. EM% obtenido mediante índice de refracción y resonancia magnética nuclear de protón de las muestras tomadas diferentes tiempos.).

Tabla 8. EM% obtenido mediante índice de refracción y resonancia magnética nuclear de protón de las muestras tomadas diferentes tiempos.

Tiempo de Rxn (min)	EM% (Ir)	EM% (H^1NMR)
20	0,63 \pm 0,62	0,96 \pm 0,05
30	10,85 \pm 0,45	10,70 \pm 0,05
60	42,45 \pm 0,02	45,02 \pm 0,50
90	56,81 \pm 0,24	56,02 \pm 0,97
120	88,41 \pm 0,72	86,34 \pm 0,96
180	97,03 \pm 0,85	94,32 \pm 0,46
240	99,90 \pm 0,89	95,56 \pm 0,13

Con la tabla 6, se presenta la curva que relaciona los valores de EM% mediante Ir con los que fueron obtenidos con H^1NMR , y las placas de CCF (Figura 12) . La desviación estándar en las dos metodologías es mínima por lo que no se presentan las barras de error en la curva.

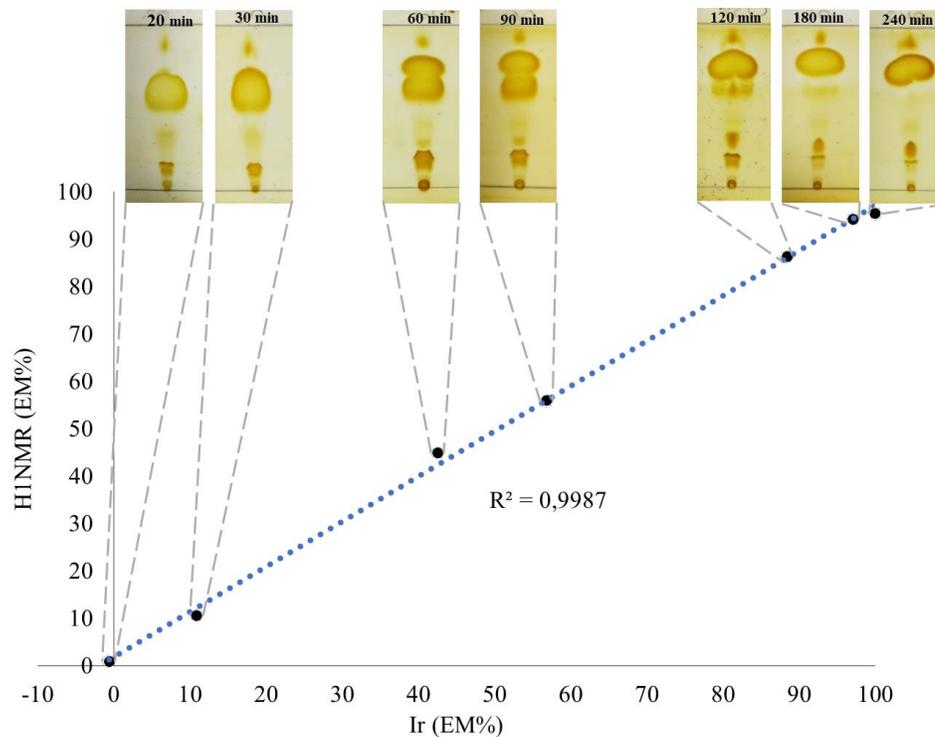


Figura 12. Curva H^1NMR e Ir para los valores de $EM\%$ obtenidos. Comparación con los resultados de CCF .

3.2. Caracterización de Catalizadores.

3.2.1. Análisis termogravimétrico, TGA

El análisis termogravimétrico (Figura 13) fue realizado solo para la muestra CaP-600 que resultó ser el material más eficiente para la producción de biodiesel.

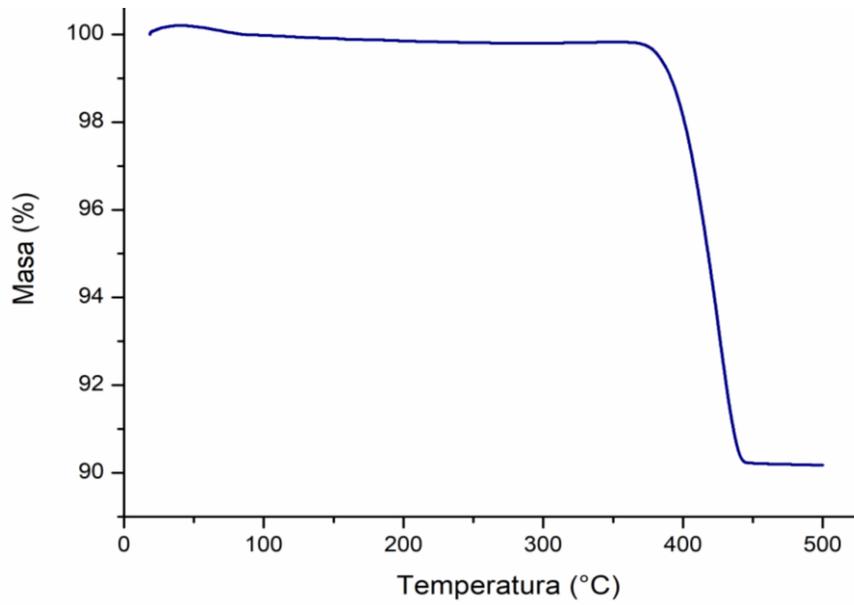


Figura 13. Análisis termogravimétrico del sólido CaP2-600.

Estos análisis se llevaron a cabo con el propósito de examinar si en el tiempo de calcinación fue combustionado todo el material orgánico y si siguen presentes ciertos compuestos carbonatados/carbonáceos en el material. En la Figura 13 se puede observar una pérdida de aproximadamente el 10% de masa en el rango de 300 a 400°C, esto puede atribuirse principalmente a la remoción de compuestos carbonatados/carbonáceos en la superficie del sólido. Un comportamiento similar se ha reportado para materiales basados en calcio y quitosano[32] y otros basados en magnesio y PVA [7].

3.2.2. FTIR

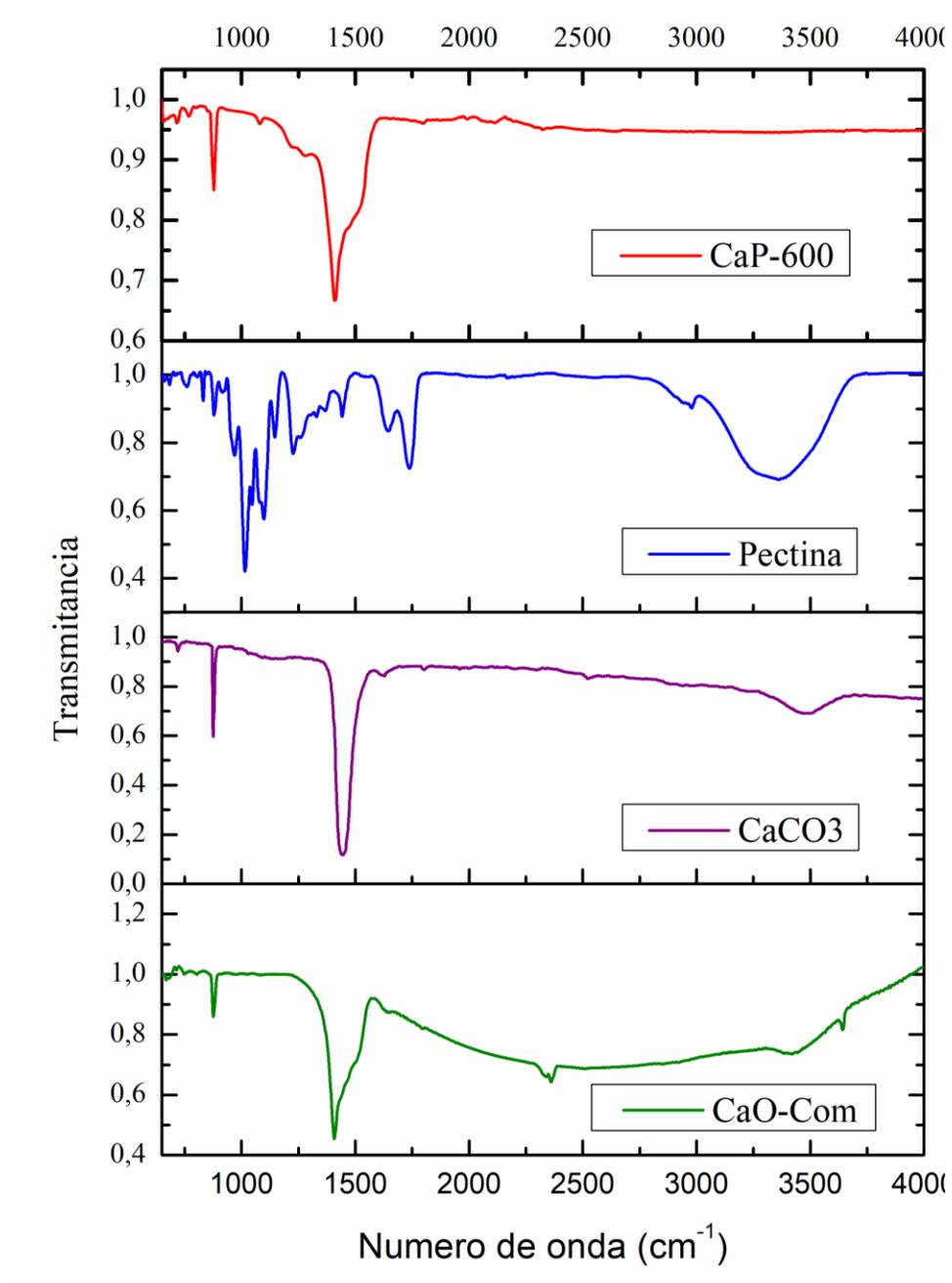


Figura 14. Espectros FTIR de CaO, CaCO₃, pectina y CaP-600.

Las bandas características del material CaP-600 se encuentran a los 1400-1500 cm^{-1} correspondientes a las especies carbonatadas/carbonáceos [7], [29]. La banda en la región de los 3400 cm^{-1} presente a en el óxido de calcio y el carbonato de calcio corresponde a

las vibraciones de los enlaces O-H, esto se debe principalmente a la adsorción de agua del medio ambiente. El espectro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) mostrado en la Figura 14, sugiere un solapamiento de bandas correspondientes a las fases CaCO_3/CaO ($1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$) y la desaparición de las bandas correspondientes al grupo ácido carboxílico y esteres metílicos presentes en la pectina. Las otras bandas pequeñas observadas en el espectro pueden deberse a la presencia de compuestos carbonáceos desconocidos en este material.

3.2.3. Porosimetría por adsorción y desorción de N_2 .

El área superficial y el volumen de poro de los sólidos CaOP-600 y CaOR-600 se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Área superficial y volumen de poro de CaR-600 y CaP2-600

Sólido	Área superficial (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g) $\times 10^{-2}$
CaR-600	1,068	0,42
CaP-600	15,85	5,60

Entre las razones por las cuales la actividad catalítica del sólido CaP-600 es mucho mayor a la del sólido de referencia y el óxido de calcio comercial, que presentaron mínima conversión bajo las condiciones optimizadas, podrían ser la mayor área superficial y volumen de poro que presentan este material (Tabla 9). En relación a materiales basados en calcio que se reportan en la literatura existen variaciones de entre $2\text{-}3\text{ m}^2/\text{g}$ en área superficial y $0,07\text{-}0,11 \times 10^{-2}\text{ cm}^3/\text{g}$ en volumen de poro para óxidos de calcio comerciales y algunos modificados con material orgánico [29], [33]. Cabe mencionar, que queda

pendiente por realizar un estudio sobre porosidad de los materiales CaP-400 para tener una mayor discusión en este sentido.

4. CONCLUSIONES

Los catalizadores basados en calcio que fueron preparados mediante el método de coprecipitación en presencia y ausencia de pectina cítrica fueron utilizados en la catálisis de la reacción de transesterificación de triglicéridos para la síntesis de biodiesel. Los catalizadores fueron calcinados a diferentes temperaturas (400 y 600°C) y se probó que el material CaP-600 presenta la mayor actividad catalítica de entre todos los materiales preparados en el presente trabajo, así como del CaO comercial, el cual se encuentra reportado en la literatura. La actividad catalítica de este sólido no se ve afectada aun cuando se disminuyen la cantidad de metanol y catalizador hasta alcanzar las condiciones de relación molar MetOH: aceite = 7:1 y 1% de catalizador. Además, con este catalizador es posible producir biodiesel con cantidades de Ca^{2+} disuelto en el producto final de 0.7 ppm, el cual es mucho menor al máximo permitido en las normas. Esta actividad catalítica puede verse atribuida a las especies carbonatadas y carbonáceas presentes en los catalizadores, así como también a la mayor porosidad que presentan este material comparado con su respectiva referencia y el CaO comercial. Adicionalmente, en el presente estudio se introducen nuevas metodologías tanto en la síntesis de biodiesel, utilizando tubos de ensayos con tapa, así como en la cuantificación de ésteres metílicos de ácidos grasos, mediante el uso de índice de refracción; dichas metodologías podrían disminuir los costos de la investigación.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores de esta investigación agradecen el gran apoyo por parte del departamento de química de la Universidad Federal de Santa Catarina de Brasil, del departamento de ingeniería ambiental y de ingeniería química de la Universidad San Francisco de Quito.

6. REFERENCIAS

- [1] L. Yildiz, *Fossil Fuels*, vol. 1–5. 2018.
- [2] G. Szabados and A. Bereczky, “Experimental investigation of physicochemical properties of diesel, biodiesel and TBK-biodiesel fuels and combustion and emission analysis in CI internal combustion engine,” *Renew. Energy*, 2018.
- [3] J. Hill, E. Nelson, D. Tilman, S. Polasky, and D. Tiffany, “Environmental , economic , and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels,” 2006.
- [4] D. Y. C. Leung, B. C. P. Koo, and Y. Guo, “Degradation of biodiesel under different storage conditions,” vol. 97, no. August 2004, pp. 250–256, 2006.
- [5] G. Knothe, “Calidad del combustible biodiésel y la norma astm Biodiesel fuel quality and the astm standard,” vol. 31, pp. 162–171, 2010.
- [6] D. M. Marinković *et al.*, “Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 56, pp. 1387–1408, 2016.
- [7] A. Margellou, A. Koutsouki, D. Petrakis, T. Vaimakis, G. Manos, and M. Kontominas, “Industrial Crops & Products Enhanced production of biodiesel over MgO catalysts synthesized in the presence of Poly-Vinyl-Alcohol (PVA),” *Ind. Crop. Prod.*, vol. 114, no. February, pp. 146–153, 2018.

- [8] V. B. Veljkovi, O. S. Stamenkovi, and M. B. Tasi, "The wastewater treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification," vol. 32, pp. 40–60, 2014.
- [9] H. H. Mardhiah, H. Chyuan, H. H. Masjuki, S. Lim, and H. V Lee, "A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 67, pp. 1225–1236, 2017.
- [10] L. C. Meher, C. P. Churamani, Z. Ahmed, and S. N. Naik, "Jatropha curcas as a renewable source for bio-fuels — A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 26, pp. 397–407, 2013.
- [11] A. Guldhe, B. Singh, T. Mutanda, K. Permaul, and F. Bux, "Advances in synthesis of biodiesel via enzyme catalysis : Novel and sustainable approaches," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 41, pp. 1447–1464, 2015.
- [12] ASTM D6751 Standard Specification for Biodiesel Fuel. Biodiesel Standards and Testing Methods," *ASTM Stand.*, 2008.
- [13] EN 14214 Requirements and test methods for FAME.
- [14] C. S. Macleod, A. P. Harvey, A. F. Lee, and K. Wilson, "Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production," vol. 135, pp. 63–70, 2008.
- [15] K. Colombo, L. Ender, and A. A. C. Barros, "The study of biodiesel production using CaO as a heterogeneous catalytic reaction," *Egyptian Journal of Petroleum*. 2017.
- [16] Y. Tang, J. Xu, J. Zhang, and Y. Lu, "Biodiesel production from vegetable oil by

- using modified CaO as solid basic catalysts,” *J. Clean. Prod.*, vol. 42, pp. 198–203, 2013.
- [17] A. C. Alba-Rubio, M. L. Alonso Castillo, M. C. G. Albuquerque, R. Mariscal, C. L. Cavalcante, and M. L. Granados, “A new and efficient procedure for removing calcium soaps in biodiesel obtained using CaO as a heterogeneous catalyst,” *Fuel*, 2012.
- [18] Y. Wang, M. Zhang, and X. Ding, “Biodiesel production from soybean oil using modified calcium loaded on rice husk activated carbon as a low-cost basic catalyst,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 00, no. 00, pp. 1–7, 2017.
- [19] R. Rinaldi, C. Garcia, L. L. Marciniuk, A. V. Rossi, and U. Schuchardt, “Synthesis of biodiesel: A contextualized experiment proposal for the general chemistry laboratory,” *Quim. Nova*, vol. 30, no. 5, pp. 1374–1380, 2007.
- [20] R. Geris *et al.*, “Biodiesel de Soja-Reacción de transesterificación,” *Quim. Nov.*, vol. 30, no. 5, pp. 1369–1373, 2007.
- [21] S. Chattopadhyay, S. Das, and R. Sen, “Rapid and precise estimation of biodiesel by high performance thin layer chromatography,” *Appl. Energy*, vol. 88, no. 12, pp. 5188–5192, 2011.
- [22] F. Faraguna, M. Racar, Z. Glasovac, and A. Jukic, “Correlation Method for Conversion Determination of Biodiesel Obtained from Different Alcohols by ¹H NMR Spectroscopy,” 2017.
- [23] M. R. Monteiro, A. R. P. Ambrozin, L. M. Lião, and A. G. Ferreira, “Critical review on analytical methods for biodiesel characterization,” *Talanta*, vol. 77, no. 2, pp. 593–605, 2008.

- [24] M. Tubino, J. G. R. Junior, and G. F. Bauerfeldt, "Biodiesel synthesis with alkaline catalysts: A new refractometric monitoring and kinetic study," *Fuel*, vol. 125, pp. 164–172, 2014.
- [25] LD Didactic, "Determination of the refractive index with the refractometer," *Leybold Didact. Acad.*, p. 2, 2015.
- [26] A. V. F. Sako *et al.*, "Dual-opposite end multiple injection method applied to sequential determination of Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} ions and free and total glycerol in biodiesel by capillary zone electrophoresis," *J. Chromatogr. A*, vol. 1570, pp. 148–154, 2018.
- [27] L. W. Tilton, "Sources of error in precise commercial refractometry," *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934)*, vol. 30, no. 4, p. 311, 1943.
- [28] M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, Y. Sugimoto, S. Yamanaka, and J. Hidaka, "Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production," *Fuel*, vol. 87, no. 12, pp. 2798–2806, 2008.
- [29] H. Mazaheri, H. C. Ong, H. H. Masjuki, Z. Amini, and M. D. Harrison, "Rice bran oil based biodiesel production using calcium oxide catalyst derived from *Chicoreus brunneus* shell," *Energy*, 2017.
- [30] X. Liu, H. He, Y. Wang, S. Zhu, and X. Piao, "Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst," *Fuel*, vol. 87, no. 2, pp. 216–221, 2008.
- [31] M. Zabeti, W. M. A. W. Daud, and M. K. Aroua, "Biodiesel production using alumina-supported calcium oxide: An optimization study," *Fuel Process.*

Technol., vol. 91, no. 2, pp. 243–248, 2010.

- [32] L. M. Correia *et al.*, “Calcium/chitosan spheres as catalyst for biodiesel production,” *Polym. Int.*, vol. 64, no. 2, pp. 242–249, 2015.
- [33] I. Reyero, G. Arzamendi, and L. M. Gandía, “Heterogeneization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts,” *Chem. Eng. Res. Des.*, 2013.

ANEXOS

Anexo A. Espectros de H^1 NMR