

**UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ**

**Colegio de Ciencias e Ingenierías**

**Reacción de producción de biodiésel de soya catalizada por  
óxidos metálicos**

**Artículo académico**

**Luis Alfredo Sánchez Calderón**

**Ingeniería Química**

Trabajo de titulación presentado como requisito  
para la obtención del título de  
Ingeniero Químico

Quito, 20 de diciembre de 2016

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

COLEGIO POLITÉCNICO

**HOJA DE CALIFICACIÓN  
DE TRABAJO DE TITULACIÓN**

**Reacción de producción de biodiésel de soya catalizada por óxidos metálicos**

**Luis Alfredo Sánchez Calderón**

Calificación:

Nombre del profesor, Título académico

Jose Ramón Mora, Ph.D.

Firma del profesor

---

Quito, 20 de diciembre de 2016

## 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: Luis Alfredo Sánchez Calderón

Código: 00107231

Cédula de Identidad: 1723925218

Lugar y fecha: Quito, 21 de diciembre de 2016

## Reacción de producción de biodiésel de soya catalizada por óxidos metálicos

Luis A. Sánchez

<sup>1</sup> Universidad San Francisco de Quito USFQ, Colegio de Ciencias e Ingeniería - El Politécnico. Calle Diego de Robles y Vía Interoceánica, Campus Cumbayá, Edif. Newton. Quito, Ecuador  
Correspondence should be addressed to Luis Sánchez; luis.sanchez@estud.usfq.edu.ec

## Reacción de producción de biodiésel catalizada por óxidos metálicos

### Abstract

Four different metallic oxides were used as heterogeneous catalysts for the biodiesel production reaction. Three of the oxides were mixed aluminum and magnesium oxides, and the fourth was calcium oxide obtained from calcium hydroxide calcination, which was a waste material from the acetylene production. Biodiesel prepared through the conventional method (potassium hydroxide as homogeneous catalyst) was used as reference. With the intention to test the catalytic effect of the different materials, methanol and soybean oil were used with a molar ratio of 3 to 1 with 30% in excess of methanol, and 3% w/w of catalyst respecting the soybean oil. Molar ratio between Mg and Al was equimolar for the two first catalyst and 4:1 Mg:Al for the third catalyst. Analytic methods employed in this study of fatty acid methyl esters were thin layer chromatography (TLC), gas chromatography along with mass spectrometry (GC/MS), and atomic absorption spectroscopy (AAS). This work presents a qualitative and quantitative analysis of fatty acid methyl esters synthesized in presence of metallic heterogeneous catalyst.

**Keywords.** Transesterification, Methanolysis, Biodiesel, Biomass, Metal Heterogeneous Catalysts, Fatty Acid Methyl Esters, Aluminum Oxide, Magnesium Oxide, Calcium Oxide

### Resumen

Cuatro diferentes óxidos metálicos fueron utilizados como catalizadores heterogéneos en la reacción de producción de biodiésel. Tres de los materiales fueron óxidos mixtos de aluminio y magnesio, y el cuarto fue óxido de calcio obtenido por calcinación del hidróxido de calcio que se genera como residuo en la industria de producción de acetileno. El biodiesel preparado mediante el método convencional (hidróxido de potasio como catalizador homogéneo) fue usado como referencia. Con objeto de probar el efecto catalítico de los diferentes materiales se utilizó metanol y aceite de soya en una proporción molar de 3 a 1 con 30% adicional de metanol, y 3% m/m de catalizador con respecto al aceite. La relación molar entre Mg y Al fue equimolar para los dos primeros catalizadores y de 4:1 Mg:Al para el tercer catalizador. Los métodos analíticos utilizados para este estudio de ésteres metílicos de ácidos grasos fueron la cromatografía de capa fina (TLC por sus siglas en inglés), Cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC/MS por sus siglas en inglés) y Espectroscopía de absorción atómica (AAS por sus siglas en inglés). Este trabajo presenta un análisis cualitativo y cuantitativo de los ésteres metílicos de ácidos grasos sintetizados en presencia de catalizadores heterogéneos metálicos.

**Palabras clave.** Transesterificación, Biodiesel, Biomasa, Catalizadores heterogéneos metálicos, Ésteres metílicos de ácidos grasos, Óxido de aluminio, Óxido de magnesio, Óxido de calcio

## 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el petróleo es una materia prima para producir varios compuestos [1-2]. Al mismo tiempo, es una importante fuente de energía para la sociedad [3]. Esto ha desembocado en un aumento casi continuo en sus precios a la par con la liberación de varios contaminantes a la atmósfera [4-5]. Se sabe con certeza que este se agotará pero no cuándo [6-7]. En 2014 la energía renovable en uso fue del 14.1%, apenas superior al 12.4% de 1974. El 10.3% del total de la energía fue obtenida por residuos o biocombustibles en el 2014, es decir la mayoría de la energía renovable [8]. La principal desventaja de la energía renovable es su precio, el cual es superior al de la energía obtenida de fuentes no renovables [9].

El biodiésel tiene propiedades físicas muy similares a las del diésel y se lo puede alimentar como combustible en un motor de diésel sin necesidad de adaptaciones [10-11]. Este biocombustible se obtiene de triglicéridos vegetales, triglicéridos animales o lubricantes de la industria alimenticia, por lo que se lo incluye como una fuente de energía renovable [12]. Puede ser un biocombustible de primera o segunda generación, dependiendo de su fuente [13-14]. Sus ventajas frente al diésel de petróleo son que no contiene compuestos sulfurados, es biodegradable, no es tóxico, tiene un alto punto de inflamabilidad y mayor lubricidad [15-19]. Los triglicéridos de ácidos grasos que componen a los aceites que se usan como materia prima del biodiésel tienen entre 14 a 20 carbonos [20]. Estos producen el éster alquílico correspondiente mediante la reacción de transesterificación [21-23]. Esta tiene como reactivos al metanol y al triglicérido [24]. El triglicérido reacciona para formar un diglicérido y glicerol [25]. El diglicérido forma un monoglicérido y glicerol. Finalmente el monoglicérido forma

éster metílico y glicerol. Por lo tanto la relación estequiométrica metanol:triglicérido es de 3:1 [26].

La reacción de transesterificación necesita de la presencia de un catalizador, donde los ácidos y las bases fuertes se han usado ampliamente [27]. Este tipo de catálisis se conoce como homogénea puesto que los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase [28]. Con el uso de los catalizadores se obtiene altas conversiones de biodiésel trabajando con bajas temperaturas y desde tiempos tan cortos como 1 hora [29]. La desventaja de la catálisis homogénea es que el catalizador no puede ser recuperado para ser reutilizado [30]. Adicionalmente, usar este tipo de catalizadores favorece las reacciones de saponificación y genera una cantidad considerable de efluentes altamente básicos [31]. Frente a estos problemas, los catalizadores heterogéneos presentan una alternativa [32]. Sin embargo, el uso de estos catalizadores tiene limitaciones a la hora de la síntesis de biodiésel [33]. Las limitaciones son que se debe usar una presión, tiempo y temperatura mayores. Sin embargo las ventajas superan las desventajas en este caso [34]. Así por ejemplo, los catalizadores heterogéneos pueden ser reusados y además la separación y purificación del biodiésel producido se vuelve más fácil [35].

Se han conducido algunas investigaciones previamente en este campo como se detallará a continuación. Un trabajo del 2005 logró producir ésteres a partir de tributirato de glicerilo usando como catalizador óxidos mixtos de magnesio y aluminio [21]. Una investigación más reciente de este año estudió la síntesis de biodiésel a partir de aceites comerciales en presencia de óxidos de calcio y aluminio [35]. Un estudio del 2013 sintetizó biodiésel a partir de triglicéridos y acetato de etilo con un catalizador de óxido de zinc [22].

Finalmente, existe una publicación acerca de la degradación de paraoxón de metilo en presencia de óxidos mixtos de magnesio y aluminio, de la cual se pretenderá replicar la síntesis de los óxidos metálicos para usarlos en la reacción de transesterificación del biodiésel [36].

El objetivo de este trabajo es encontrar un óxido metálico que pueda ser utilizado como catalizador para la reacción de transesterificación que produzca un biodiésel que cumpla los estándares internacionales de presencia de contaminantes.

## 2. MÉTODOS

El trabajo se desarrolló en los laboratorios del departamento de Ingeniería Ambiental así como en los laboratorios del departamento de Ingeniería Química. La parte experimental consiste de tres partes: (i) búsqueda y síntesis de un catalizador, (ii) transesterificación del biodiésel con cada catalizador (iii) caracterización del biodiésel.

### 2.1. Materiales

n-hexano ( $C_6H_6$ ), hidróxido de potasio (KOH), ácido nítrico ( $HNO_3$ ), ácido clorhídrico (HCl), cloruro de sodio (NaCl), éter de petróleo, éter etílico ( $C_4H_{10}O$ ), ácido acético 100% ( $CH_3COOH$ ), metanol ( $CH_3OH$ ), nitrato de magnesio hexahidratado ( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), nitrato de aluminio nonahidratado ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ), carbonato de amonio ( $(NH_4)_2CO_3$ ), hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ), hidróxido de sodio (NaOH), bicarbonato de sodio ( $NaHCO_3$ ), óxido de calcio residual de la reacción de formación de acetileno (CaO), dióxido de carbono gaseoso ( $CO_{2(g)}$ ), hielo seco ( $CO_{2(s)}$ ), sulfato de magnesio anhidro ( $MgSO_4$ ), agua destilada y aceite de soya comercial. Placas de cromatografía de capa

fina de sílice, vasos de precipitación de vidrio, cajas Petri, embudos, horno, mufla, probetas, soportes, balones de vidrio, buretas, pinzas para bureta, mangueras, bomba, condensador, Blue Ice, papel filtro y embudo de separación.

### 2.2. Preparación de referencia de biodiésel

El biodiesel utilizado como referencia se preparó de acuerdo con proyectos de titulación anteriores [1]. El método consiste en mezclar 50 gramos de aceite de soya comercial, 14 mL de metanol anhidro y 0.5 g de KOH. El metanol anhidro se prepara mezclando el metanol disponible con sulfato de magnesio anhidro por 20 minutos. El metanol es separado del sulfato de magnesio mediante filtración.

El metanol anhidro se mezcla con KOH por 15 minutos para obtener metóxido de sodio. El aceite de soya comercial es entonces agregado a la mezcla que se somete a agitación de 1000 rpm por 3 horas a temperatura ambiente. Una vez que la reacción termina, la mezcla se encuentra a un pH básico, por lo que se debe agregar ácido clorhídrico hasta alcanzar un pH neutro. A continuación se lava el biodiésel con 20 mL de una solución 6 M de NaCl y se repite el procedimiento 2 veces más. Luego se lava el biodiésel con 20 mL de agua destilada y se repite el procedimiento 1 vez más. Finalmente se filtra el biodiésel con papel filtro en un embudo con aproximadamente 2g de sulfato de sodio para eliminar los restos de agua y el biodiésel filtrado se guarda para los análisis.

### 2.3. Síntesis de catalizadores

#### 2.3.1. Catalizador 1

El primer catalizador se preparó basándose en el trabajo relacionado con la propanólisis de paraoxón de metilo [34]. El catalizador 1 se desarrolló en base a magnesio y aluminio

que fueron obtenidos a partir de las sales de nitrato de magnesio hexahidratado y nitrato de aluminio nohidratado. Se mezcló 100 mL de  $Mg(NO_3)_2$  1 M con 100 mL de  $Al(NO_3)_3$  1M y se los mantuvo en agitación a 875 rpm por 4 horas y a una temperatura de 95°C. El pH se mantuvo en 8.0 con la adición de  $((NH_4)_2CO_3)$  1.5 M. Luego, se dejó reposar la reacción por 12 horas. Se centrifugó la mezcla y se separó la parte sólida. La parte sólida fue lavada hasta alcanzar un pH neutro. El sólido fue secado a 120°C por 48 horas. Una vez seco, se prosiguió a reducir el tamaño de partícula con un mortero hasta 250  $\mu m$  y a calcinar por 4 horas a 950°C.

### 2.3.2. Catalizador 2

El procedimiento para la síntesis del catalizador 2 se basó en la investigación referente a la reacción de etanólisis y metanólisis de aceites de soya y macauba catalizada por óxidos mixtos de Ca y Al [26]. La variación en este trabajo de titulación se da por el uso de Mg en lugar de Ca. El proceso consistió en mezclar 100 mL de  $Mg(NO_3)_2$  1 M con 100 mL de  $Al(NO_3)_3$  1M y mantenerlos en agitación a 875 rpm por 4 horas y a una temperatura de 95°C. El pH se mantuvo en 11.5 con la adición de una solución NaOH 2 M. Cuando la reacción terminó, se centrifugó la mezcla y se separó la parte sólida. La parte sólida fue lavada con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro. El sólido fue secado a 120°C por 48 horas. Una vez seco, se redujo el tamaño de partícula y se calcinó por 4 horas a 700°C.

### 2.3.3. Catalizador 3

El procedimiento para la síntesis del catalizador 3 se basó en la publicación de las correlaciones estructura-reactividad del catalizador hidrotalcita para la síntesis de biodiésel [21]. El proceso consistió en

mezclar 100 mL de  $Mg(NO_3)_2$  1.2 M con 100 mL de  $Al(NO_3)_3$  0.3M y con 50 mL de agua destilada a 65°C paulatinamente en el transcurso de 1 hora, manteniendo el pH entre 7.6 y 8 con la adición de  $NH_4OH$ . A continuación se dejó reaccionar a los componentes en agitación a 875 rpm por 3 horas y a una temperatura de 65°C. Cuando la reacción terminó, se centrifugó la mezcla y se separó la parte sólida. La parte sólida fue lavada con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro. El sólido fue secado a 120°C por 18 horas. Una vez seco, se redujo el tamaño de partícula con un mortero hasta 250  $\mu m$  y se calcinó por 4 horas a 450°C.

### 2.3.4. Catalizador 4

A diferencia de los catalizadores 1, 2 y 3; el catalizador 4 no se sintetizó. El catalizador 4 fue conseguido como residuo de la fabricación de acetileno de la empresa INDURA, quienes desechan 7 toneladas cada semana [37]. El proceso de síntesis que esta empresa utiliza es el de reacción de carburo de calcio y agua para formar acetileno e hidróxido de calcio como se muestra a continuación:

$$CaC_2(s) + 2H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(c) + C_2H_2(g)$$

[38].

Por lo tanto el catalizador usado es una mezcla de hidróxido de calcio, agua y carburo de calcio. Este residuo fue tratado con varios métodos. El primer catalizador (Catalizador 4.1.1.) fue usado sin tratar. El segundo catalizador (Catalizador 4.2.1.) fue lavado con agua. El tercer catalizador (Catalizador 4.3.1.) fue calcinado a 500°C por 3 horas. Adicionalmente se lavó cada uno de los catalizadores y se los reutilizó (Catalizador 4.1.2., Catalizador 4.2.2., y Catalizador 4.3.2.).

## 2.4. Reacciones de transesterificación

Todas las reacciones de transesterificación se produjeron por el mismo método. Se mezcló metanol con sulfato de magnesio por 20 minutos, se filtró y se midió 13.191 mL de metanol. A continuación, el metanol fue mezclado con 0.9 g del catalizador a temperatura ambiente por 15 minutos. A esta mezcla se agregó 30 g de aceite y se la dejó a 1000 rpm y 60°C por 3 horas. Esto se llevó a cabo en un balón con como se muestra en la Ilustración. Al finalizar la reacción, el biodiésel fue lavado 3 veces con 20 mL NaCl 6 M y 2 veces con 20 mL de agua destilada. Finalmente, se filtró el biodiésel con sulfato de magnesio y se lo guardó.



Ilustración 1 Reacción de transesterificación con reflujo

## 2.5. Limpieza de biodiésel

Para el catalizador de referencia, hecho con hidróxido de potasio, un lavado con la solución de cloruro de sodio y luego con

agua destilada es suficiente. Para los óxidos mixtos de magnesio y aluminio también fue suficiente el mismo procedimiento de lavado hecho 3 veces con una solución 6 M de NaCl y luego 2 veces con agua destilada. Sin embargo, para el biodiésel hecho con el catalizador de calcio, una limpieza más rigurosa es necesaria. Esto se debe a que los estándares internacionales solo permiten una concentración máxima de calcio de 5 ppm para el biodiésel [38], mientras que en una reacción heterogénea con CaO de catalizador se espera que el biodiésel tenga 420 ppm [39]. Para este efecto se probó tres métodos de lavado de calcio detallados a continuación, que tienen como objetivo que el calcio precipite en forma de carbonato de calcio.

### 2.5.1. Tratamiento con Carbonato de sodio

Con objeto de que las especies solubles de calcio se transformen en carbonato de calcio se planteó lavar con carbonato de sodio para formar carbonato de calcio basándose en la literatura que reporta que puede llegar a remover este compuesto hasta alcanzar una concentración de Ca menor a 5 ppm [40]. El tratamiento comenzó agregándose una razón másica biodiésel:metanol de 1, y carbonato de sodio anhidro 1% m/m con respecto al biodiésel. A esta mezcla de biodiésel, metanol y carbonato de sodio se la mantuvo a 1000 rpm de agitación, a una temperatura de 60°C, y un tiempo de 4 horas. Una vez terminada la reacción, se lavó el biodiésel 3 veces con una solución de NaCl 6 M, 2 veces con agua destilada, y se lo filtró. Finalmente se guardó la muestra para sus análisis posteriores.

### 2.5.2. Tratamiento con CO<sub>2</sub> gas

Como otra alternativa, para que las especies solubles de calcio se transformen en carbonato de calcio se planteó el burbujeo

de dióxido de carbono gas en el biodiésel [41]. Esto se realizó a temperatura ambiente durante 15 minutos. Cuando finalizó el burbujeo, se lavó 3 veces con una solución de NaCl 6 M, 2 veces con agua destilada, y se filtró el biodiésel. Finalmente se guardó la muestra.

### 2.5.3. Tratamiento con CO<sub>2</sub> sólido (Hielo seco)

Con objeto de proponer un nuevo mecanismo de retiro del calcio se decidió probar con CO<sub>2</sub> sólido, conocido comúnmente como hielo seco. Se colocó aproximadamente 4 g de hielo seco en la solución de biodiésel en metanol y se agitó la mezcla. Cuando el hielo seco se sublimó totalmente, se lavó 3 veces con una solución de NaCl 6 M, 2 veces con agua destilada, y se filtró el biodiésel. Finalmente se guardó la muestra.

## 2.6. Caracterización del biodiésel

### 2.6.1. Cromatografía de capa fina

La cromatografía de capa fina se usó como un método cualitativo para comparar una muestra de biodiésel candidato con el biodiésel referencia. Las muestras fueron disueltas previamente de manera que 0.1 mL se disolvieron en 1 mL de éter de petróleo. La fase estacionaria que se usó fue de Gel de sílice 60 F<sub>254</sub>. La fase móvil empleada fue una mezcla de éter de petróleo, dietil éter y ácido acético en proporciones volumétricas de 80:19:1 respectivamente. La placa que se usó fue de 6 cm x 3 cm. La línea de siembra estuvo 0.5 cm arriba de la base y se dejó que el frente de solvente suba 4.5 cm desde la línea de siembra. Para revelar los resultados se introdujo la placa en una cámara de yodo. La muestra pura del triglicérido (material de partida) se reveló en la placa de TLC bajo las mismas condiciones encontrando que el

mismo sale a un R<sub>f</sub> de cerca de 0.76, lo cual permitirá saber cuándo no ocurre la reacción de transesterificación.

### 2.6.2. Espectroscopía de absorción atómica

La absorción atómica se empleó para determinar la cantidad de calcio presente en la muestra de biodiésel. Para la absorción atómica primero se digirieron las muestras con ácido nítrico 50% a 70°C por 30 minutos. A continuación, se preparó una solución de 25 mL aforando la muestra con ácido nítrico 2%. Esta muestra diluida fue procesada por el equipo. El equipo usado fue de la marca Bulk Scientific Modelo 210 VGP. Sus condiciones fueron una longitud de onda de 422.7 nm, una abertura de 0.7 nm, un límite de detección de 0.05 ppm, y una llama alimentada por óxido nitroso y acetileno.

### 2.6.3. Cromatografía de gases-espectrometría de masa

Para la cromatografía de gases-espectrometría de masa se empleó una columna capilar TR-WAX MS de 30 m de largo, 0.25 mm ID, 0.25 µm de grosor de película. Inicialmente se preparó las muestras. Ellas fueron preparadas con 0.01 g de biodiésel, 0.035 g de una solución 10.17 mg/mL de dodecanoato de metilo como estándar interno y aproximadamente 1.5 mL de hexano. Estas muestras fueron introducidas en el equipo.

El equipo utilizado fue de la marca Shimadzu Technologies. El volumen de inyección fue de 0.2 µL en la columna TR-WAX de 30 m de largo, 0.25 mm de DI, 0.25 µm de grosor de la película. Las condiciones fueron: una temperatura inicial de 190°C, subida a 200°C a una razón de 4°C/min, mantenida isotérmicamente a 260°C por 2 minutos. La presión del Helio fue 142.6 kPa y su velocidad 3 mL/min. El

dodecanoato de metilo fue usado como estándar interno para calcular los rendimientos.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

#### 3.1. Cromatografía de capa fina

##### 3.1.1. Referencia

Como se explicó anteriormente se preparó una muestra de biodiésel por el método convencional, es decir, usando KOH como catalizador. Esta muestra sirvió para comparar resultados con todas las otras muestras de biodiésel producidas usando catalizadores heterogéneos. Para fijar una muestra como referencia, la muestra debió ser comparada con una referencia de un trabajo de titulación anterior. Los resultados se muestran a continuación.



Ilustración 2 Cromatografía de capa fina, en el lado izquierdo biodiésel de referencia usado en el trabajo de Nicolás Cabrera y Francisco Quintanilla [1], y en el lado derecho el biodiésel candidato a ser referencia para el presente trabajo

Como los Rf de los dos biodiésel son iguales, ver Ilustración 1 y Tabla 1, la referencia puede ser usada para los siguientes análisis. Aunque no se puede ver en la fotografía, la nueva referencia tenía un

color más intenso, indicando que tenía una mayor pureza.

Tabla 1 Rf de biodiésel referencia de Nicolás Cabrera y Francisco Quintanilla [1] y Rf de biodiésel referencia para el presente trabajo

| Sustancia          | Rf |
|--------------------|----|
| Referencia NC y FQ | 82 |
| Referencia LS      | 82 |

##### 3.1.2. Catalizador 1

Para determinar si el catalizador 1 era el adecuado para la reacción de transesterificación se comparó el biodiésel candidato con el biodiésel de referencia por el método de cromatografía de capa fina.



Ilustración 3 Cromatografía de capa fina, en el lado izquierdo biodiésel de referencia y en el lado derecho el biodiésel candidato

Tabla 2 Rf de biodiésel referencia y biodiésel candidato

| Sustancia            | Rf |
|----------------------|----|
| Biodiésel referencia | 79 |
| Biodiésel candidato  | 57 |

Con este simple método analítico se puede ver que el producto de la reacción no fue el biodiésel deseado sino otro compuesto.

### 3.1.3. Catalizador 2

Para determinar si el catalizador 2 era el adecuado para la reacción de transesterificación se comparó el biodiésel candidato con el biodiésel de referencia por el método de cromatografía de capa fina.

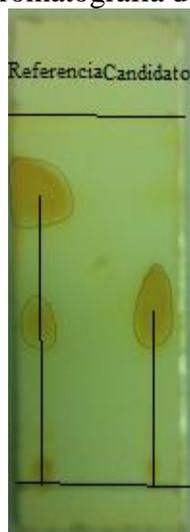


Ilustración 4 Cromatografía de capa fina, en el lado izquierdo biodiésel de referencia y en el lado derecho el biodiésel candidato

Tabla 3 Rf de biodiésel referencia y biodiésel candidato

| Sustancia  | Rf |
|------------|----|
| Referencia | 79 |
| Candidato  | 46 |

Con este simple método analítico se puede ver que el producto de la reacción no fue el biodiésel deseado sino que al igual que para el caso anterior no ocurrió la reacción de transesterificación.

### 3.1.4. Catalizador 3

Para determinar si el catalizador 3 era el adecuado para la reacción de transesterificación se comparó el biodiésel candidato con el biodiésel de referencia por el método de cromatografía de capa fina.

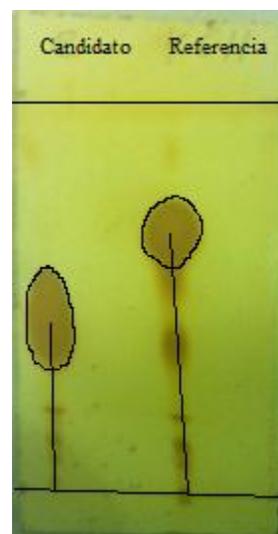


Ilustración 5 Cromatografía de capa fina, en el lado derecho biodiésel de referencia y en el lado izquierdo el biodiésel candidato

Tabla 4 Rf de biodiésel referencia y biodiésel candidato

| Sustancia  | Rf |
|------------|----|
| Referencia | 68 |
| Candidato  | 45 |

### 3.1.5. Productos catalizador 1, 2 y 3

El producto de formación de los catalizadores 1, 2 y 3 claramente no fue biodiésel porque en la cromatografía de capa fina cada uno de ellos tenía un Rf diferente al del biodiésel. Por lo tanto pudo haber pasado dos casos. El primer caso es que las materias primas permanecieron intactas. El segundo caso es que las materias primas reaccionaron en un tercer producto, incluso más valioso que el biodiésel. Por este motivo se realizó la cromatografía de capa fina del producto de la reacción con aceite. El resultado se muestra a continuación.

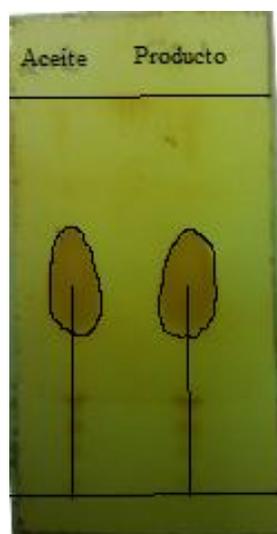


Ilustración 6 Cromatografía de capa fina, en el lado izquierdo aceite para referencia y en el lado derecho el producto de la reacción

Tabla 5 Rf de aceite y de producto de la reacción

| Sustancia            | Rf |
|----------------------|----|
| Aceite               | 53 |
| Producto de reacción | 53 |

Como se puede ver el Rf del aceite y el producto de la reacción es el mismo. Por lo tanto no ocurre ninguna reacción entre el aceite y el metanol en presencia de los catalizadores 1, 2 y 3.

### 3.1.6. Catalizador 4

Como se explicó anteriormente, el catalizador 4 fue óxido de calcio y fue variado en su tratamiento previo. Las 3 variedades de tratamiento y su reutilización funcionaron para la reacción de transesterificación por lo que las diferencias de rendimiento se mostrarán con la cromatografía de gases-espectrometría de masas. A continuación se muestra el resultado de una cromatografía de capa fina para el óxido de calcio sin tratar.

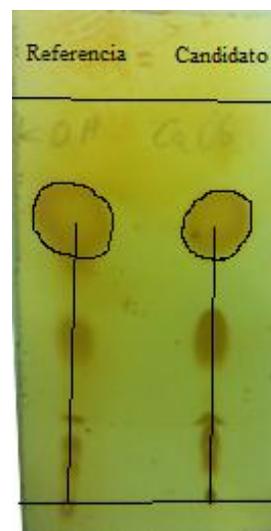


Ilustración 7 Cromatografía de capa fina, en el lado izquierdo el biodiésel referencia y en el lado derecho el biodiésel candidato

Tabla 6 Rf de biodiésel referencia y de biodiésel candidato

| Sustancia  | Rf |
|------------|----|
| Referencia | 71 |
| Candidato  | 71 |

Con los Rf del biodiésel referencia y del biodiésel candidato se puede ver claramente que se trata de la misma especie.

### 3.2. Absorción atómica

Como ya se mencionó anteriormente, el biodiésel no puede tener una concentración de calcio mayor a 5 ppm. Por tal motivo se analizó la muestra obtenida del biodiésel, así como la muestra tratada con carbonato de sodio, la tratada con dióxido de carbono gas, y la tratada con dióxido de carbono sólido. Se construyó una curva de calibración que se muestra en la siguiente Ilustración.

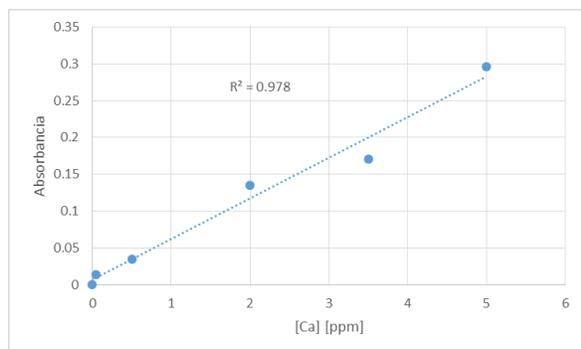


Ilustración 8 Curva de calibración para la AAS

Los resultados de la espectroscopía de absorción atómica salieron del rango. El equipo puede detectar hasta 5 ppm. Las muestras contaron con un aproximado de 0.1 g de biodiésel diluidos en 25 mL de solución. Esto quiere decir que las muestras que se trataron de analizar contenían más de 1250 ppm de calcio, tanto las crudas como las tratadas por los tres distintos métodos.

### 3.3. Cromatografía de gases-espectrometría de masas

Solo las muestras sintetizadas con el óxido de calcio fueron analizadas por este método, pues no tiene sentido cuantificar cantidades de biodiésel insignificantes obtenidas con los otros tres catalizadores. Sin embargo, debido a que el catalizador fue obtenido como residuo se utilizaron 4 métodos de purificación. El primer método solo fue calentar el catalizador a 120°C por 1 hora para evaporar el agua. El segundo método consistió en lavar el catalizador con agua. El tercer método consistió en lavar el catalizador primero con agua y luego acetona. El cuarto método consistió en calcinar el catalizador a 500°C por 6 horas. Adicional al análisis de estas muestras, se encontró también el rendimiento de un reúso de cada catalizador. En la siguiente figura se muestra un cromatograma obtenido para el análisis del biodiésel.

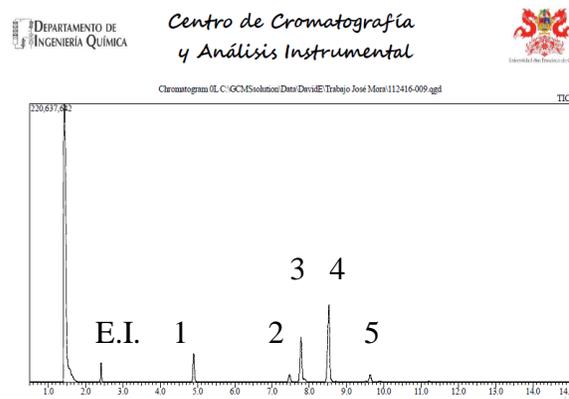


Ilustración 9 Cromatograma del biodiésel obtenido

Donde E.I. es el estándar interno, 1 el palmitato de metilo, 2 el estearato de metilo, 3 el oleato de metilo, 4 el linoleato de metilo y 5 el linolenato de metilo. Estos compuestos fueron asignados de acuerdo a la librería del equipo.

A continuación se muestran los resultados de cada cromatograma.

#### 3.3.1. CaO sin tratar

##### 3.3.1.1. Primer uso

Tabla 7 Tiempo de retención de los compuestos presentes en el biodiésel CaO sin tratar calculados por medio del GC/MS

| Nº | Nombre               | Tamaño de cadena  | Tiempo de retención |
|----|----------------------|-------------------|---------------------|
| 1  | Palmitato de metilo  | C <sub>16:0</sub> | 4.914               |
| 2  | Estearato de metilo  | C <sub>18:0</sub> | 7.498               |
| 3  | Oleato de metilo     | C <sub>18:1</sub> | 7.803               |
| 4  | Linoleato de metilo  | C <sub>18:2</sub> | 8.551               |
| 5  | Linolenato de metilo | C <sub>18:3</sub> | 9.664               |

La masa de 1 se calculó con la ecuación

$$m_1 = \left( \frac{A_1}{A_{ei}} 0.9799 - 0.0349 \right) m_{ei}$$

Donde  $A_1$  es el área del compuesto 1,  $A_{ei}$  es el área del estándar interno,  $m_{ei}$  es la masa del estándar interno.

Para las masas restantes se usó la ecuación

$$m_n = \frac{A_n}{A_1} m_1$$

Donde  $A_n$  es el área del compuesto n,  $A_1$  es el área del compuesto 1,  $m_1$  es la masa del compuesto 1.

Tabla 8 Masas calculadas por medio del GC/MS

| N° | Áreas     | Masa [mg]   |
|----|-----------|-------------|
| 1  | 40569958  | 0.950488181 |
| 2  | 13017781  | 0.304985452 |
| 3  | 82532851  | 6.026103789 |
| 4  | 161273725 | 1.857306123 |
| 5  | 15225755  | 0.089735015 |

Tabla 9 Rendimiento

| m calculada [mg] | m pesada [mg] | % R    |
|------------------|---------------|--------|
| 9.228618561      | 23.5          | 39.27% |

### 3.3.1.2. Segundo uso

Tabla 10 Tiempo de retención de los compuestos presentes en el biodiésel calculados por medio del GC/MS

| N° | Nombre               | Tamaño de cadena  | Tiempo de retención |
|----|----------------------|-------------------|---------------------|
| 1  | Palmitato de metilo  | C <sub>16:0</sub> | 4.909               |
| 2  | Estearato de metilo  | C <sub>18:0</sub> | 7.492               |
| 3  | Oleato de metilo     | C <sub>18:1</sub> | 7.793               |
| 4  | Linoleato de metilo  | C <sub>18:2</sub> | 8.531               |
| 5  | Linolenato de metilo | C <sub>18:3</sub> | 9.658               |

La masa de 1 se calculó con la ecuación

$$m_1 = \left( \frac{A_1}{A_{ei}} 0.9799 - 0.0349 \right) m_{ei}$$

Donde  $A_1$  es el área del compuesto 1,  $A_{ei}$  es el área del estándar interno,  $m_{ei}$  es la masa del estándar interno.

Para las masas restantes se usó la ecuación

$$m_n = \frac{A_n}{A_1} m_1$$

Donde  $A_n$  es el área del compuesto n,  $A_1$  es el área del compuesto 1,  $m_1$  es la masa del compuesto 1.

Tabla 11 Masas calculadas por medio del GC/MS

| N° | Áreas    | Masa [mg]   |
|----|----------|-------------|
| 1  | 13354104 | 0.259698114 |
| 2  | 4290240  | 0.083432572 |
| 3  | 23836472 | 1.442876583 |
| 4  | 48357706 | 0.526856703 |
| 5  | 4219116  | 0.022658156 |

Tabla 12 Rendimiento

| m calculada [mg] | m pesada [mg] | % R    |
|------------------|---------------|--------|
| 2.335522128      | 13.2          | 17.69% |

### 3.3.2. CaO lavado con agua

#### 3.3.2.1. Primer uso

Tabla 13 Tiempos de retención

| N° | Nombre               | Tamaño de cadena  | Tiempo de retención |
|----|----------------------|-------------------|---------------------|
| 1  | Palmitato de metilo  | C <sub>16:0</sub> | 4.915               |
| 2  | Estearato de metilo  | C <sub>18:0</sub> | 7.494               |
| 3  | Oleato de metilo     | C <sub>18:1</sub> | 7.808               |
| 4  | Linoleato de metilo  | C <sub>18:2</sub> | 8.556               |
| 5  | Linolenato de metilo | C <sub>18:3</sub> | 9.666               |

La masa de 1 se calculó con la ecuación

$$m_1 = \left( \frac{A_1}{A_{ei}} 0.9799 - 0.0349 \right) m_{ei}$$

Donde  $A_1$  es el área del compuesto 1,  $A_{ei}$  es el área del estándar interno,  $m_{ei}$  es la masa del estándar interno.

Para las masas restantes se usó la ecuación

$$m_n = \frac{A_n}{A_1} m_1$$

Donde  $A_n$  es el área del compuesto n,  $A_1$  es el área del compuesto 1,  $m_1$  es la masa del compuesto 1.

Tabla 14 Masas calculadas por medio del GC/MS

| N° | Áreas     | Masa [mg]   |
|----|-----------|-------------|
| 1  | 57671870  | 1.110294003 |
| 2  | 19499453  | 0.375401833 |
| 3  | 114294999 | 6.507928813 |
| 4  | 217514110 | 2.112993693 |
| 5  | 21123898  | 0.107826280 |

Tabla 15 Rendimiento

| m calculada [mg] | m pesada [mg] | % R    |
|------------------|---------------|--------|
| 10.21444462      | 23.5          | 43.47% |

### 3.3.2.2. Segundo uso

Tabla 16 Tiempos de retención

| N° | Nombre               | Tamaño de cadena  | Tiempo de retención |
|----|----------------------|-------------------|---------------------|
| 1  | Palmitato de metilo  | C <sub>16:0</sub> | 4.910               |
| 2  | Estearato de metilo  | C <sub>18:0</sub> | 7.489               |
| 3  | Oleato de metilo     | C <sub>18:1</sub> | 7.794               |
| 4  | Linoleato de metilo  | C <sub>18:2</sub> | 8.531               |
| 5  | Linolenato de metilo | C <sub>18:3</sub> | 9.653               |

La masa de 1 se calculó con la ecuación

$$m_1 = \left( \frac{A_1}{A_{ei}} 0.9799 - 0.0349 \right) m_{ei}$$

Donde  $A_1$  es el área del compuesto 1,  $A_{ei}$  es el área del estándar interno,  $m_{ei}$  es la masa del estándar interno.

Para las masas restantes se usó la ecuación

$$m_n = \frac{A_n}{A_1} m_1$$

Donde  $A_n$  es el área del compuesto n,  $A_1$  es el área del compuesto 1,  $m_1$  es la masa del compuesto 1.

Tabla 17 Masas calculadas por medio del GC/MS

| N° | Áreas    | Masa [mg]   |
|----|----------|-------------|
| 1  | 18815807 | 0.423701262 |
| 2  | 5937721  | 0.133707785 |
| 3  | 35629892 | 2.542462036 |
| 4  | 68278035 | 0.811944354 |
| 5  | 6047393  | 0.037527267 |

Tabla 18 Rendimiento

| m calculada [mg] | m pesada [mg] | % R    |
|------------------|---------------|--------|
| 3.949342704      | 15.3          | 25.81% |

### 3.3.3. Calcinado

#### 3.3.3.1. Primer uso

Tabla 19 Tiempos de retención

| N° | Nombre               | Tamaño de cadena  | Tiempo de retención |
|----|----------------------|-------------------|---------------------|
| 1  | Palmitato de metilo  | C <sub>16:0</sub> | 4.912               |
| 2  | Estearato de metilo  | C <sub>18:0</sub> | 7.495               |
| 3  | Oleato de metilo     | C <sub>18:1</sub> | 7.802               |
| 4  | Linoleato de metilo  | C <sub>18:2</sub> | 8.544               |
| 5  | Linolenato de metilo | C <sub>18:3</sub> | 9.660               |

La masa de 1 se calculó con la ecuación

$$m_1 = \left( \frac{A_1}{A_{ei}} 0.9799 - 0.0349 \right) m_{ei}$$

Donde  $A_1$  es el área del compuesto 1,  $A_{ei}$  es el área del estándar interno,  $m_{ei}$  es la masa del estándar interno.

Para las masas restantes se usó la ecuación

$$m_n = \frac{A_n}{A_1} m_1$$

Donde  $A_n$  es el área del compuesto n,  $A_1$  es el área del compuesto 1,  $m_1$  es la masa del compuesto 1.

Tabla 20 Masas calculadas por medio del GC/MS

| N° | Áreas     | Masa [mg]   |
|----|-----------|-------------|
| 1  | 33667795  | 0.618503516 |
| 2  | 10733818  | 0.197188565 |
| 3  | 68449677  | 3.944203815 |
| 4  | 131897508 | 1.191810919 |
| 5  | 11507480  | 0.053961723 |

Tabla 21 Rendimiento

| m calculada [mg] | m pesada [mg] | % R    |
|------------------|---------------|--------|
| 6.005668539      | 10.8          | 55.61% |

### 3.3.3.2. Segundo uso

Tabla 22 Tiempos de retención

| N° | Nombre               | Tamaño de cadena  | Tiempo de retención |
|----|----------------------|-------------------|---------------------|
| 1  | Palmitato de metilo  | C <sub>16:0</sub> | 4.911               |
| 2  | Estearato de metilo  | C <sub>18:0</sub> | 7.492               |
| 3  | Oleato de metilo     | C <sub>18:1</sub> | 7.802               |
| 4  | Linoleato de metilo  | C <sub>18:2</sub> | 8.549               |
| 5  | Linolenato de metilo | C <sub>18:3</sub> | 9.661               |

La masa de 1 se calculó con la ecuación

$$m_1 = \left( \frac{A_1}{A_{ei}} 0.9799 - 0.0349 \right) m_{ei}$$

Donde  $A_1$  es el área del compuesto 1,  $A_{ei}$  es el área del estándar interno,  $m_{ei}$  es la masa del estándar interno.

Para las masas restantes se usó la ecuación

$$m_n = \frac{A_n}{A_1} m_1$$

Donde  $A_n$  es el área del compuesto n,  $A_1$  es el área del compuesto 1,  $m_1$  es la masa del compuesto 1.

Tabla 23 Masas calculadas por medio del GC/MS

| N° | Áreas     | Masa [mg]   |
|----|-----------|-------------|
| 1  | 38677062  | 0.784789649 |
| 2  | 13068368  | 0.265168020 |
| 3  | 82534177  | 4.956393012 |
| 4  | 155815949 | 1.481601301 |
| 5  | 14229850  | 0.071670706 |

Tabla 24 Rendimiento

| m calculada [mg] | m pesada [mg] | % R   |
|------------------|---------------|-------|
| 6.005668539      | 91            | 8.31% |

### 3.3.5. Resumen resultados

| Catalizador                               | Rendimiento |
|---|-------------|
| 3.3.1.1. CaO sin tratar, primer uso       | 39.27%      |
| 3.3.1.2. CaO sin tratar, segundo uso      | 17.69%      |
| 3.3.2.1. CaO lavado con agua, primer uso  | 43.47%      |
| 3.3.2.2. CaO lavado con agua, segundo uso | 25.81%      |
| 3.3.3.1. CaO calcinado, primer uso        | 55.61%      |
| 3.3.3.2. CaO calcinado, segundo uso       | 8.31%       |

### 3.4. Cantidad mínima de catalizador

Con efecto de disminuir la concentración del calcio en el biodiésel se hizo la reacción de transesterificación con cantidades menores a la cantidad del resto de pruebas que fue 3%. Se obtuvieron los resultados expuestos a continuación.

#### 3.4.1. CaO concentración 0.5%

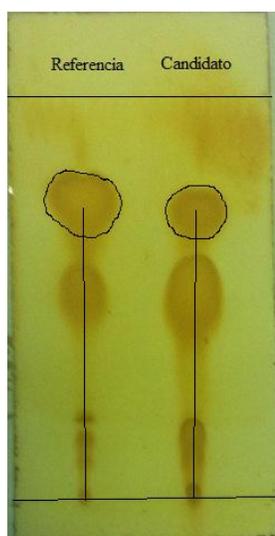


Ilustración 10 Cromatografía de capa fina, en el lado izquierdo el biodiésel referencia y en el lado derecho el biodiésel candidato

Tabla 25 Rf de biodiésel referencia y de biodiésel candidato

| Sustancia  | Rf |
|------------|----|
| Referencia | 73 |
| Candidato  | 73 |

Con los Rf del biodiésel referencia y del biodiésel candidato se puede ver claramente que se trata de la misma especie. Sin embargo, el biodiésel candidato tiene más impurezas que el biodiésel referencia como se ve en la Ilustración 16.

#### 3.4.2. CaO concentración 0.1%

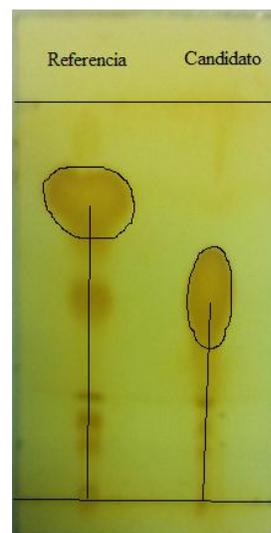


Ilustración 11 Cromatografía de capa fina, en el lado izquierdo el biodiésel referencia y en el lado derecho el biodiésel candidato

Tabla 26 Rf de biodiésel referencia y de biodiésel candidato

| Sustancia  | Rf |
|------------|----|
| Referencia | 73 |
| Candidato  | 49 |

Con los Rf del biodiésel referencia y del biodiésel candidato se puede ver claramente que se trata de dos especies distintas. Esta especie es aceite, como ya se demostró en la Ilustración 6 y en la Tabla 5.

## 4. CONCLUSIONES

La producción de biodiésel con óxidos de aluminio y magnesio sintetizados no fue exitosa. Por el contrario, se logró producir biodiésel utilizando óxido de calcio residual de la producción de acetileno. Se pudo además ver las diferencias de rendimiento que el CaO tuvo con diversos tipos de tratamiento previos a la reacción de transesterificación. Se encontró que la reacción con mayor rendimiento fue la obtenida por el método tradicional, usando

hidróxido de potasio, con 100% de rendimiento. El segundo con 55.61% fue el catalizador calcinado usado por primera vez, luego el lavado con agua usado por primera vez, el sin tratar usado por primera vez, el lavado con agua usado por segunda vez, el sin tratar usado por segunda vez y finalmente el calcinado usado por segunda vez con 8.31% de rendimiento. La concentración de calcio para la muestra hecha con el catalizador calcinado fue de más de 2 500 ppm. Similarmente, las concentraciones de calcio para el biodiésel lavado con carbonato de sodio, el lavado con hielo seco y el burbujeado con dióxido de carbono también fueron de más de 2 500 ppm. La concentración más baja de catalizador con la que la transesterificación funcionó fue 0.5% de CaO con respecto al aceite de soya.

Este trabajo abre camino para futuras investigaciones enfocadas en distintos temas. Se puede trabajar, por ejemplo, en encontrar un catalizador que sea un óxido metálico más fácil de remover del biodiésel que el CaO. Se puede también trabajar en algún método de lavado del CaO residual para mejorar el rendimiento o trabajar en la cinética de la reacción para determinar el tiempo y condiciones para alcanzar un rendimiento deseado. Finalmente, se puede trabajar en métodos de remoción de calcio para que el biodiésel sintetizado cumpla estándares internacionales.

## 5. REFERENCIAS

- [1] Cabrera, N. (2016). *Production and analysis of Biodiesel from the fruits Roystonea oleracea*. Quito: Universidad San Francisco de Quito.
- [2] Avellaneda Vargas, F.A. (2010). *Producción y caracterización de biodiésel de palma y de aceite reciclado mediante un proceso Batch y un proceso continuo en un reactor helicoidal*. Terragona: Universitat Rovira I Virgili.
- [3] Pohl, N.L.B., Streff, J.M., & Brokman, S. (2012). Evaluating Sustainability: Soap versus Biodiesel Production from Plant Oils. *Journal of Chemical Education*, 89(2012), 1053-1056.
- [4] Aranda Moraes, M.S. (2008). *Biodiesel de sebo: avaliacao de propriedades e testes de consumo em motor a diesel*. Porto Alegre: Universidade Federale do Rio Grande do Sul.
- [5] Blatti, J., & Burkart, M.D. (2011). Releasing Stored Solar Energy within Pond Scum: Biodiesel from Algal Lipids. *Journal of Chemical Education*, 89(2012), 239-242.
- [6] Ghiaci, M., Aghabarari, B., & Gil, A. (2011). Production of biodiesel by esterification of natural fatty acids over modified organoclay catalysts. *Fuel*, 90(2011), 3382-3389.
- [7] Soetaredjo, F.E., Ayucitra, A., Ismadji, S., & Maukar, A.L. (2010). KOH/bentonite catalysts for transesterification of palm oil to biodiesel. *Applied Clay Science*, 53(2011) 341-346.
- [8] International Energy Agency. (2016). *Key world statistics*. París: Autor.
- [9] Canakci, M., & Sanli, H. (2008). Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 35(2008), 431-441.
- [10] Berrios, M., Martín, M.A., Chica, A.F., & Martín, A. (2011). Purification of biodiesel from used cooking oils. *Applied Energy*, 88(2011), 3625-3631.
- [11] Bucholtz, E. (2007). Biodiesel Synthesis and Evaluation: An Organic Chemistry Experiment. *Journal of Chemical Education*, 84(2), 296-298.
- [12] Behnia, M., Emerson, D., Steinberg, S.M., Alwis, R.M., Dueñas, J.A., & Serafino, J.O. (2011). A Simple, Safe Method for Preparation of Biodiesel.

- Journal of Chemical Education*, 88(2011), 1290-1292.
- [13] Almeida de Paula, A.J., Krügel, M., Miranda, J.P., dos Santos Rossi, L.F., & Ramos da Costa Neto, P. (2011). Utilizacao De Argilas Para Purificacao De Biodiesel. *Quím. Nova*, 34(1), 91-95.
- [14] Lizana, D. (2010). *Antecedentes generales sobre biodiésel*. Zaragoza: UNIZAR.
- [15] Yusuf, N.N.A.N., Kamarudin, S.K., & Yaakub, Z. (2011). Overview on the current trends in biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, 52(2011), 2741-2751.
- [16] Larosa, R.J. (2002). *Proceso para la producción de biodiésel*.
- [17] Kywe, T.T., & Oo, M.M. (2009). Production of Biodiesel from Jatropha Oil (Jatropha curcas) in Pilot Plant. *Proceedings Of World Academy Of Science, Engineering And Technology*, 38(2009), 2070-3740.
- [18] Feng, Z.V., & Buchman, J.T. (2012). Instrumental Analysis of Biodiesel Content in Commercial Diesel Blends: An Experiment for Undergraduate Analytical Chemistry. *Journal of Chemical Education*, 89(2012), 1561-1565.
- [19] Ault, A.P., & Pomeroy, R. (2011). Quantitative Investigations of Biodiesel Fuel Using Infrared Spectroscopy: An Instrumental Analysis Experiment for Undergraduate Chemistry Students. *Journal of Chemical Education*, 89(2012), 243-247.
- [20] Ramos, M.J., Fernández, C.M., Casas, A., Rodríguez, L., & Pérez, A. (2009). Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology*, 100(2009), 261-268.
- [21] Cantrell, D., Gillie, L., Lee, A., & Wilson, K. (2005). Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. *Applied Catalysis*, 287(2005), 183-190.
- [22] Miesiac, I., Rogalinski, A., & Jozwiak, P. (2013). Transesterification of triglycerides with ethyl acetate. *Fuel*, 105(2013), 169-175.
- [23] Demirbas, A. (2008). Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Conversion & Management*, 49(2008), 125-130.
- [24] Leung, D.Y.C., Wu, X., & Leung, M.K.H. (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, 87(2010), 1083-1095.
- [25] Om Tapanes, N.C., Gomes Aranda, D.A., de Mesquita Carneiro, J.W., Ceva Antunes, O.A. (2008). Transesterification of Jatropha curcas oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. *Fuel*, 87(2008), 2286-2295.
- [26] Asakuma, Y., Maeda, K., Kuramochi, H., & Fukui, K. (2009). Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel. *Fuel*, 88(2009), 786-791.
- [27] Yang, J., Xu, C., Li, B., Ren, G., & Wang, L. (2013). Synthesis and Determination of Biodiesel: An Experiment for High School Chemistry Laboratory. *Journal of Chemical Education*, 90(2013), 1360-1364.
- [28] Park, Y., Lee, D., Kim, D., Lee, J., & Lee, K. (2008). The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oils for the production of biodiesel. *Catalysis Today*, 131(2008), 238-243.
- [29] Feng, Y., He, B., Cao, Y., Li, J., Liu, M., Yan, F., & Liang, X. (2010). Biodiesel production using cation-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, 101(2010), 1518-1521.
- [30] Boey, P., Maniam, G.P., & Hamid, S.A. (2009). Biodiesel production via transesterification of palm olein using waste mud crab (*Scylla serrata*) shell as a

- heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, 100(2009), 6362-6368.
- [31] Vujicic, D., Comic, D., Zarubica, A., Micic, R., & Boskovic, G. (2010). Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst. *Fuel*, 89(2010), 2054-2061.
- [32] Birla, A., Singh, B., Upadhyay, S.N., & Sharma, Y.C. (2012). Kinetics studies of synthesis of biodiesel from waste frying oil using a heterogeneous catalyst derived from snail shell. *Bioresource Technology*, 106(2012), 95-100.
- [33] Lam, M.K., Lee, K.T., & Mohamed, A.R. (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances*, 28(2010), 500-518.
- [34] Endalew, A.K., Kiros, Y., & Zanzi, R. (2011). Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *Biomass and Bioenergy*, 35(2011), 3787-3809.
- [35] Gomes Prado, R., Diniz Almeida, G., de Oliveira, A.R., Teixeira Goncalves Souza, P.M., Cardoso, C.C., Regina-Leopoldo Constantino, V., Garcia Pinto, F., Tronto, J., & Pasa, V.M.D. (2016). Ethanolysis and methanolysis of soybean and macauba oils catalized by mixed oxide Ca-Al from hydrocalumite for biodiesel production. *Energy & Fuels*, 30(8), 6662-6670.
- [36] Zimmermann, L.M., Almerindo, G.I., Mora, J.R., Bechtold, I.H., Fiedler, H.D., & Nome, F. (2013). Degradation of Methyl Praoxon in the Presence of  $Mg^{2+}$ - $Al^{3+}$  Mixed Oxides. *The Journal of Physical Chemistry*, 117(49), 26097-26105.
- [37] INDURA. (2016). *Catálogo de procesos industriales*. Recuperado de <http://www.indura.com.ec/Web/EC/15/acetileno>.
- [38] Austin, G.T. (1988). *Manual de procesos químicos en la industria*. México: McGraw Hill.
- [39] Colombo, K., Ender, L., & Chivanga Barros, A.A. (2016). The study of biodiesel production using CaO as a heterogeneous catalytic reaction. *Egyptian Journal of Petroleum*. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.05.006>
- [40] Alba-Rubio, A.C., Alonso Castillo, M.L., Albuquerque, M.C.G., Mariscal, R., Cavalcante Jr., C.L., & López Granados, M. (2011). A new and efficient procedure for removing calcium soaps in biodiesel obtained using CaO as a heterogeneous catalyst. *Fuel*, 95(2012), 464-470.
- [41] Asociación Española de Normalización y Certificación. (2011). *Cales para la construcción* (UNE-EN 459-1). Madrid: Autor.