

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

**Preparación de catalizadores basados en hierro y pectina
usados para la reacción de biodiésel**

Santiago Alfredo Carrera Obando

Ingeniería Química

Trabajo de integración curricular presentado como requisito
para la obtención del título de
Ingeniería Química

Quito, 17 de diciembre de 2019

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

COLEGIO DE CIENCIAS E INGENIERÍAS

**HOJA DE CALIFICACIÓN
DE TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR**

**Preparación de catalizadores basados en hierro y pectina
usados para la reacción de biodiésel**

Santiago Alfredo Carrera Obando

Calificación:

Nombre del profesor, Título académico

José Ramón Mora, PhD

Firma del profesor:

Quito, 17 de diciembre de 2019

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: Santiago Alfredo Carrera Obando

Código: 00128485

Cédula de identidad: 1003396759

Lugar y fecha: Quito, 17 de diciembre de 2019

RESUMEN

Catalizadores basados en hierro, fueron preparados en presencia y ausencia de pectina. En estos materiales se evalúa la proporción molar entre hierro en la forma de magnetita, Fe_3O_4 y calcio. Se estudia como esto interviene en el desempeño de la transesterificación de aceite de soya con metanol para la síntesis de biodiesel. La concentración de los productos resultantes fue analizada mediante cromatografía de capa fina (CCF) e índice de refracción (Ir). Las condiciones iniciales de la reacción fueron a una temperatura de $65\text{ }^\circ\text{C}$, 3% m/m de catalizador y relación molar de metanol y aceite de soya de 29:1. Con respecto a la caracterización del material, se presenta un solapamiento en las bandas FTIR que corresponden a óxidos de hierro y grupos hidroxilos. La metodología propuesta en este estudio presenta una alternativa eficiente y económica en relación a materiales magnéticos preparados en presencia de una atmósfera inerte siendo esta el burbujeo de $\text{N}_{2(g)}$ en agua destilada. Cabe destacar que esta propiedad permite la separación del material del medio de reacción por magnetismo. Adicionalmente, la presencia de pectina mejora sustancialmente la actividad catalítica del material.

Palabras clave: Biodiesel, transesterificación, ésteres metílicos, catalizadores, magnetismo, óxidos mixtos, pectina.

ABSTRACT

Catalysts based in oxides of iron , were synthesized in the presence and absence of pectin. This factor is studied as it affects in the performance of the transesterification reaction of soybean oil with methanol for the production of biodiesel. The final concentration of products is analyzed by thin layer chromatography (TLC) and refractive index. In relation to the material characterization, an overlap of the bands in the FTIR spectrum observed for iron oxides vibrations and hydroxyl groups. The methodology in this study presents an efficient and economical alternative in relation to magnetic materials synthesized in the presence of an inert atmosphere by only bubbling $N_{2(g)}$ in distilled water. Furthermore, magnetic properties allows the material to be easily separated from the reaction mixture. Additionally, the presence of pectin enhances substantially the catalytic activity of the material.

Key words: Biodiesel, transesterificación, methyl esters, catalysts, magnetism, mixed oxides, pectin.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	9
2. METODOLOGÍA	13
2.1. Materiales	13
2.2. Preparación de Catalizadores	13
2.3. Caracterización de los catalizadores	14
2.3.1. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier	14
2.4. Preparación de biodiesel de referencia con catalizador KOH	14
2.5. Síntesis de biodiesel con catalizadores heterogéneos	15
2.5.1. Montaje de la reacción de transesterificación.....	15
2.5.2. Reacción de transesterificación	15
2.6. Caracterización de Biodiesel	16
2.6.1. Cromatografía de Capa Fina.....	16
2.6.2. Índice de Refracción	17
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	18
3.1. Propiedades Magnéticas	18
3.2. Producción de Biodiésel	19
3.2.1. Comparación entre catalizadores preparados	19
3.2.2. Cuantificación por Índice de Refracción (<i>I_r</i>)	20
3.3. Caracterización de los catalizadores	22
3.3.1. FTIR	22
4. CONCLUSIONES	23
5. REFERENCIAS	24

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Factores de retención (Rf) de los compuestos	17
--	----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Reacción de transesterificación para la obtención de ésteres metílicos	10
Figura 2. Montaje de la Reacción de Transesterificación.....	15
Figura 3. Propiedades magnéticas en catalizadores.....	19
Figura 4. Placas de CCF de las muestras de biodiésel obtenidos usando los catalizadores preparados en ausencia de pectina (a) F_3O_4 , (b) FP en 8 horas de reacción a 65 °C con una proporción molar metanol: aceite de 29:1 y 3% m/m de catalizador.	20
Figura 5. Curva de calibración de la fracción másica de aceite y biodiesel con respecto al índice de refracción.....	21
Figura 6. Concentración de ésteres metílicos de las muestras de biodiesel obtenidas con los catalizadores preparados en presencia y ausencia de pectina en un tiempo de 8 horas y en una proporción molar de 29:1 de metanol : aceite.....	22
Figura 7. Espectros FTIR de todos los catalizadores preparados	23

1. INTRODUCCIÓN

Las fuentes de energía son necesarias para solventar las diferentes necesidades en domicilios, instituciones, movilidad e industrias. La demanda mundial de energía desde todas las fuentes tiene la expectativa de expandirse, incluyendo combustibles fósiles (13%), carbón (17%), gas natural (48%), nuclear (66%) y renovables (77%) (Yildiz, 2018). De igual manera, la demanda de electricidad global esta pronosticada en aumentar alrededor del 70% en el año 2030 (Yildiz, 2018). En términos generales, el uso de combustibles fósiles ha influido significativamente en el desarrollo de la economía mundial como la fuente primaria. En el año 1995 se consumían 3295.5 millones de toneladas de combustibles fósiles en todo el mundo. En el 2015 esta cifra aumento a 4331.3 millones de toneladas y se espera que para el 2020 aumente a 4557.6 millones de toneladas (Yildiz, 2018). Sin embargo, se tiene presente que la tasa de agotamiento de estos combustibles es considerablemente rápida en las próximas décadas incluso teniendo tecnologías que permitan encontrar nuevas reservas.

Dependiendo de la capacidad de refinación del crudo, se obtienen diferentes productos después de la separación del petróleo. Algunos ejemplos son la gasolina, el gas licuado de petróleo (PLG) y el diésel (U.S. Energy Information Administration, 2017). A pesar de ser muy útiles en términos de generación de energía son recursos no renovables y conllevan a impactos irreversibles en el ambiente. En consecuencia, para el caso del diésel se ha propuesto en varios estudios utilizar como alternativa el biodiesel dado que presenta menores emisiones de contaminantes y se degrada con mayor facilidad. El biodiesel esta compuesto por ésteres metílicos que se obtienen a partir de aceites vegetales. Este biocombustible presenta grandes ventajas dada sus propiedades favorables como son su capacidad calorífica, generación de potencia, lubricantes, absorbentes de alto punto de ebullición para limpieza de emisiones industriales y es biodegradable (Knothe & Razon, 2017).

Los ésteres metílicos de ácidos grasos son el producto de la reacción de transesterificación entre los triglicéridos cuya estructura depende de la fuente vegetal que se usa como materia prima con un alcohol como el metanol en presencia de un catalizador. La reacción se presenta en la Figura 1.

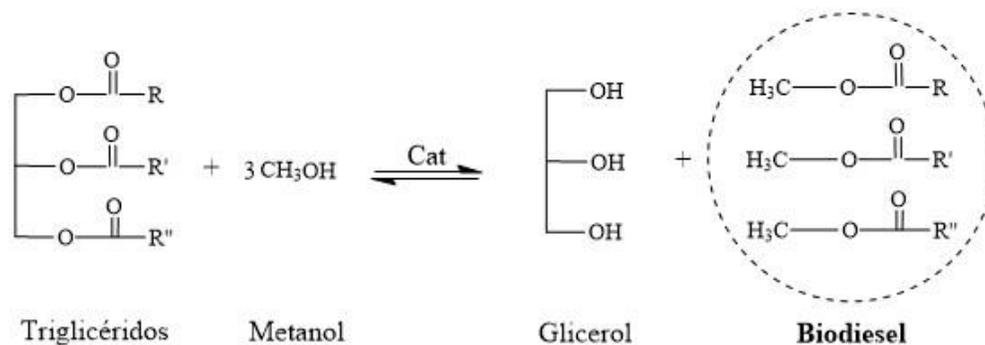


Figura 1. Reacción de transesterificación para la obtención de ésteres metílicos

Los triglicéridos se encuentran en los aceites vegetales y de acuerdo a su origen tienen una estructura determinada. Los aceites comestibles presentan un 96% en triglicéridos y los restantes son una mezcla de ácidos grasos libres, fosfolípidos, fitoesteroles, tocoferoles, vitaminas solubles en grasa y otros antioxidantes o ceras. Un triglicérido está compuesto por tres ácidos grasos adjuntos a una molécula de glicerol. Si los tres ácidos grasos son iguales se tiene un triglicérido simple. Por otro lado, si estos ácidos grasos son distintos, es un triglicérido mixto lo cual es común en aceites comerciales (O'Brien, 2009). Un ejemplo es el aceite de soya que tiene 53.7% de ácido linoleico (C₁₈H₃₂O₂), 23.3% de ácido oleico (C₁₈H₃₄O₂), 10.6 % de ácido palmítico (C₁₆H₃₂O₂), 4% de ácido esteárico (C₁₈H₃₆O₂), y 8.4% una mezcla de ácidos grasos varios. Además, el aceite de soya tiene un contenido de 58.4% en triglicéridos tri-insaturados y 35.7% en triglicéridos mono insaturados.

Con respecto a la reacción de transesterificación, se utilizan catalizadores de naturaleza homogénea o heterogénea. Los catalizadores de naturaleza homogénea pueden ser ácidos o alcalinos. En el caso de catalizadores ácidos se tiene la preferencia del ácido sulfúrico (H₂SO₄),

ácido clorhídrico (HCl) y ácido sulfónico (Vicente, Martínez, & Aracil, 2004). Los catalizadores alcalinos más comunes son el hidróxido de sodio (NaOH), el metóxido de sodio (NaO⁻), y el hidróxido de potasio (KOH). Estos se encuentran reportados en la literatura como catalizadores donde el proceso es más rápido y las condiciones de la reacción son moderadas (Vicente et al., 2004). Por ende se encuentra reportado un método por el cual se obtiene una pureza de biodiesel de aproximadamente 100%, lo cual lo convierte en un proceso de referencia para realizar comparaciones cualitativas. Este proceso se realiza con el catalizador de KOH y una agitación de 3 horas a temperatura ambiente (Geris et al., 2007). Para concretar este proceso es necesario realizar lavados con ácido clorhídrico y una solución salina de cloruro de sodio dado que se debe eliminar el glicerol que se encuentra emulsionado en el biodiesel (Geris et al., 2007).

A pesar de que el uso de catalizadores homogéneos presenta una eficiencia muy alta en la síntesis de biodiesel, se tienen desventajas evidentes, tales como la formación de jabón cuando la cantidad de ácidos grasos libres en el aceite vegetal son mayores a 2% y como consecuencia, se reduce la eficiencia de generación de biodiesel dificultando los lavados, lo cual provoca un aumento considerable en la cantidad de aguas residuales (Lam, Lee, & Mohamed, 2010). Este hecho ha dirigido la atención de los investigadores hacia el uso de catalizadores heterogéneos alcalinos, puesto que al utilizar un catalizador sólido en la reacción de transesterificación, este no se consume y por lo tanto, tiene una alta posibilidad de reusarse y/o regenerarse (Tariq, Ali, & Khalid, 2012). En este sentido, se ha reportado el uso de óxidos metálicos alcalinos como óxido de calcio (CaO), óxido de magnesio (MgO), óxido de bario (BaO) y óxido de estroncio (SrO) (Refaat, 2011). El óxido de calcio es el más aplicado para la síntesis de biodiesel, debido principalmente a su bajo precio, mínima toxicidad y alta disponibilidad (Refaat, 2011). El uso de CaO en óptimas condiciones se lleva a cabo empleando 0.1 g del mismo, 3.9 g de metanol, 15 g de aceite y 1.5 horas de activación (Refaat, 2011). La cantidad de ésteres metílicos resultante es

de aproximadamente 90% en condiciones de operación de 60°C por 3 horas (Refaat, 2011). En otro estudio se reporta el uso de 3% de MgO, una relación molar de metanol 36:1 con respecto al aceite de soya y a una temperatura de 260°C por 10 minutos se consigue una pureza aproximada de biodiesel de 99% (Wang & Yang, 2007).

En relación al uso de catalizadores basados en hierro en la forma de magnetita (Fe_3O_4), se ha reportado que en su preparación junto con triazabicyclodeceno (TBD) se produce un catalizador heterogéneo que da como resultado un rendimiento del 96% al final de la reacción de transesterificación. Esto se realiza con una relación molar de 30:1 del metanol con respecto al aceite de soya, a la temperatura de 120 °C y con un tiempo de 24 horas (Santos et al., 2015). Similarmente, se preparó un catalizador de magnetita con TBD y un recubrimiento de sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-TBD}$) en las mismas condiciones que el experimento anterior y se obtuvo un rendimiento del 80% al final de la reacción de transesterificación (Santos et al., 2015). Sin embargo, este catalizador presentó la mejor reusabilidad dado que en el segundo ciclo, el rendimiento fue del 70% y en el tercero se obtuvo 50%. Mientras que para el catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TBD}$, al final del segundo ciclo fue del 56% y al terminar el tercero fue del 5% (Santos et al., 2015). En otro estudio, se reporta la preparación de magnetita junto con carbón de bambú en presencia de KNO_3 por un método de impregnación y calcinación para ser usado en la reacción de transesterificación. Las condiciones de esta investigación consistieron en el uso de catalizador en 2.5 % wt, una relación molar de 8:1 del metanol con respecto al aceite y una temperatura de 60% por una hora. Al final de la reacción se obtiene un rendimiento del 98% y cuatro ensayos con resultados satisfactorios en la reutilización del catalizador (Kang Liu, Rui Wang, 2018). Cabe mencionar que este material (Fe_3O_4) posee una gran ventaja en el proceso de separación del medio de reacción por sus propiedades magnéticas evitando un proceso adicional como la centrifugación,

filtración o extracción y en consecuencia, se puede aprovechar su reutilización de una manera más eficaz (Santos et al., 2015).

Recientemente se ha reportado en la literatura que el uso de polímeros durante la preparación de los materiales incrementa sustancialmente las propiedades catalíticas de los mismos. Por ejemplo, en un estudio se preparó óxido de magnesio en presencia de alcohol polivinílico (PVA), el cual fue usado para la reacción de transesterificación, obteniéndose un rendimiento de ésteres metílicos superior a 97% después de 8 h de reacción, mientras que el rendimiento en ausencia de PVA fue de 3% (Pomonis et al., 2018).

El presente estudio tiene por objetivo preparar un catalizador heterogéneo basado en un óxido mixto de hierro en presencia y ausencia de pectina. El uso del primero se basa principalmente en la posibilidad de tener un catalizador.

2. METODOLOGÍA

Materiales

Gas nitrógeno ($N_{2(g)}$), pectina cítrica brasilera, sulfato de hierro heptahidratado ($Fe(SO)_4 \cdot 7H_2O$), cloruro de hierro III hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), hidróxido de sodio $Na(OH)$, carbonato de sodio (Na_2CO_3), ácido clorhídrico (HCl), cloruro de sodio ($NaCl$), sulfato de magnesio ($MgSO_4$), éter de petróleo, éter etílico ($C_4H_{10}O$), ácido acético anhidro (CH_3COOH), cloroformo ($CHCl_3$), metanol (CH_3OH), aceite de soya comercial y agua destilada (H_2O).

Preparación de Catalizadores

Con respecto a la preparación de los catalizadores, la metodología de coprecipitación propuesta por Xie y Zang fue utilizada realizando algunas modificaciones (2016). Primeramente, se burbujea nitrógeno gas ($N_{2(g)}$) en 100 mL de agua destilada durante 30 minutos. Después, se adicionan

lentamente 0.5 g de pectina ($0.02 \frac{g}{mL}$) a 25 mL de este volumen de agua y se agita durante 4 horas. Más adelante, se agregan 0.160 M de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ y 0.075 M de $Fe(SO)_4 \cdot 7H_2O$. Esta mezcla es agitada durante 4 horas. Luego, de manera lenta, se agrega aproximadamente 10 mL de solución de carbonato de sodio (Na_2CO_3), en concentración de $0.3 \frac{g}{mL}$. Se mide el pH de la solución la cual se espera que tenga un valor aproximado de 10 (Xie & Zang, 2016), y se agita durante 1 hora. El precipitado se filtra y seguidamente, se seca a $150^\circ C$ por 3 horas y se calcina a $550^\circ C$ por 6 horas. Finalmente, el material es lavado 2 veces con 15 mL de agua destilada con nitrógeno gas (H_2O/N_2) y se seca a $90^\circ C$ por 45 minutos para evaporar el agua presente.

Caracterización de los catalizadores

2.1.1. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

En los análisis de bandas FTIR se utilizó un espectrómetro Agilent Cary 630 FTIR. Este posee un módulo de reflectancia total atenuada (ATR) con punta de diamante. Para realizar las mediciones se fijó un diamante de $4\ s^{-1}$.

Preparación de biodiesel de referencia con catalizador KOH

A partir de un método convencional, se prepara biodiésel utilizando un catalizador de hidróxido de sodio (KOH). Este biodiésel tiene la finalidad de ser usado como una referencia. Se empieza agregando 0.5 g (1% con respecto a la masa del aceite de soya) de hidróxido de potasio en un Erlenmeyer. Después, se agregan 14 mL (proporción molar de metanol y aceite 6:1) de metanol y 50 g de aceite de soya seco (Geris et al., 2007). Posteriormente, se lleva a cabo una agitación a 500 rpm por 3 horas a temperatura ambiente. Más adelante, se lleva este contenido a un decantador con la finalidad de remover el glicerol presente en la fase inferior de los ésteres metílicos. Después, se realizan una serie de lavados con una solución de 10 mL 0.1 M de HCl y 10 mL 4 M de NaCl. Este procedimiento se lleva a cabo hasta obtener un pH entre 6 – 8. La fase acuosa es separada y

se realizan 3 extracciones líquido-líquido con agua destilada. Finalmente, el biodiésel se seca utilizando sulfato de magnesio (MgSO_4).

Síntesis de biodiesel con catalizadores heterogéneos

2.1.2. Montaje de la reacción de transesterificación

Para ubicar los materiales y las sustancias para dar lugar a la reacción de transesterificación, se hace uso del método desarrollado por Acosta et al., 2018, con la finalidad de optimizar el tiempo y usar la menor cantidad de recursos posible (2018). Aquí, se presenta la estructura de un reactor Batch, donde se usan tubos de ensayo con tapa que poseen una longitud la cual permite la condensación y el reflujo del metanol. También, se tiene un baño de aceite para mantener la temperatura del medio de reacción constante. Esto se muestra en la Figura 2 a continuación.



Figura 2. Montaje de la Reacción de Transesterificación

2.1.3. Reacción de transesterificación

En un tubo de ensayo se pesó 3% masa de catalizador con respecto a la masa del aceite y 1 mL de metanol (en proporciones molares de metanol: aceite 29:1). Posteriormente, se agregó la

cantidad de aceite de soya correspondiente, se selló con lámina parafilm y se tapó. Se realizaron ensayos con los materiales de la Tabla 1 en un tiempo de 8 horas de reacción estableciendo 65 °C y 1200 rpm de agitación.

El medio de reacción se transfiere a un tubo de micro-centrífuga se separa el catalizador por centrifugación a 1200 rpm durante 3 minutos. Posteriormente, se toman 100 µL de la muestra de biodiesel y se disuelven en 1 mL de cloroformo para realizar un análisis de cromatografía de capa fina. Después, se toma resto de la muestra y se ubica en un tubo de 10 mL donde se disuelven en 4 mL de cloroformo. Mas adelante, se realizan lavados con 3 mL de agua destilada. Se descarta la fase acuosa (fase superior) y se repite este procedimiento 7 veces. El cloroformo es evaporado y se mide el índice de refracción del biodiesel.

2.2. Caracterización de Biodiesel

2.2.1. Cromatografía de Capa Fina

Con la finalidad de tener una noción de la presencia de ésteres metílicos se realiza un análisis cualitativo haciendo uso de la técnica CCF. Esta técnica ha sido ampliamente utilizada para encontrar los compuestos que se encuentran presentes en la muestra al final de la reacción de transesterificación (Chattopadhyay, Das, & Sen, 2011). Estos compuestos van a presentar un factor de retención (R_f) dependiendo a la fase móvil y estacionaria que se utilice. Los valores R_f se encuentran reportados en la literatura como se puede observar en la Tabla 2.

Tabla 1. Factores de retención (Rf) de los compuestos presentes en la muestra de interés (Chattopadhyay et al., 2011)

Sustancia	Factor de Retención
Ésteres Metílicos (EM)	0.8 – 0.9
Triglicéridos (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 realizar estos análisis de CCF se utilizaron placas de Sílica gel 60 F 254 como la fase estacionaria. Estas placas poseen líneas de referencia de 0.5 cm por las partes superior e inferior. Posteriormente, se prepara la solución que será la fase móvil utilizando 8 mL de éter de petróleo (80 % v/v), 1.9 mL de éter dietílico (19 % v/v) y 100 μ L de ácido acético (1 %v/v) (Geris et al., 2007). La muestra de biodiesel previamente diluida en cloroformo es plantada en la placa durante 5 veces y esta es sumergida en 1 mL de solución de fase móvil. Una vez completado el recorrido por debajo de la línea superior, la placa es llevada a una cámara de yodo donde después de pocos minutos es retirada y se pueden observar la relación de las manchas de cada compuesto.

2.2.2. Índice de Refracción

Con respecto al análisis cuantitativo relacionado con la concentración de ésteres metílicos con respecto a los triglicéridos al final de la reacción de transesterificación 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 (^1H NMR) (Tubino, Geraldo, Junior, & Favilla, 2014). Por ende, en el presente trabajo se utiliza una técnica sencilla y de bajo costo que permita determinar el porcentaje de conversión de la reacción. Esta metodología

consiste en medir el índice de refracción de una mezcla resultante de la reacción de transesterificación (Roberto, Regina, Ambrozin, Morais, & Gilberto, 2008). Este método de análisis ha sido validado por Acosta y colaboradores en un estudio previo donde se compara el uso del refractómetro con respecto al H^1 RMN. En consecuencia, los resultados fueron estadísticamente similares (Acosta, 2018).

Para la medición del índice de refracción se utilizó un refractómetro Kern. Primero, se construyó una curva de calibración preparando mezclas de aceite con biodiesel de referencia, variando el porcentaje de aceite presente en las mezclas de 0 a 100% m/m preparando un total de 10 diluciones. Segundo, para el análisis de las muestras se utilizó la solución de biodiesel previamente lavada y en ausencia de cloroformo para no tener interferencias en las mediciones. Cada muestra fue retirada y se limpió el equipo con acetona.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez preparados todos los materiales descritos anteriormente se procedió a evaluar la actividad catalítica de cada uno. Esto se realiza para seleccionar el catalizador que posee el mejor desempeño en la reacción de producción de biodiesel, el cual posteriormente será caracterizado.

3.1. Propiedades Magnéticas

Como se puede observar de manera cualitativa en la Figura 3, todos los materiales preparados presentaron propiedades magnéticas cuando fueron expuestos a un pequeño imán de neodimio. Se puede afirmar que la metodología utilizada resultó ser favorable para la síntesis de magnetita. Por otro lado, se puede apreciar que no se tiene ninguna interferencia por parte de la sal de calcio o la pectina a las propiedades magnéticas durante la preparación de los materiales, ya que los materiales

preparados en la ausencia de pectina y calcio presentaron una apariencia y propiedad magnética similar (Figura A1)

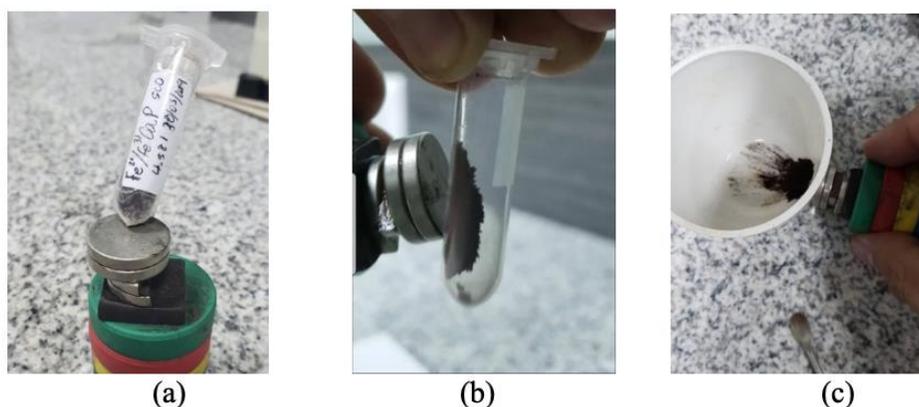


Figura 3. Propiedades magnéticas en catalizadores

(a) FCP 4.5:1, (b) FCP 4.5:2 y (c) FCP 4.5:3

La propiedad magnética de estos materiales es de gran importancia dado que el catalizador se puede separar fácilmente del medio de reacción aplicando un campo magnético externo. Esto puede ser una alternativa a los métodos convencionales de separación del material (Santos et al., 2015).

3.2. Producción de Biodiésel

3.2.1. Comparación entre catalizadores preparados

En primer lugar, se determinó la actividad catalítica después de 8 horas de reacción, a una temperatura de 65 °C, de los 2 materiales que fueron preparados en presencia y ausencia de pectina. Se utilizó 3% *m/m* del catalizador y una relación molar 29:1 de metanol y aceite. En la Figura 4 se puede observar las placas CCF de las reacciones realizadas con los materiales preparados en ausencia y presencia de pectina, donde se muestra claramente que el primero no presentan una actividad catalítica favorable, ya que la mancha más representativa se encuentra en el rango de $Rf = 0.6 - 0.7$, la cual corresponde principalmente a la presencia mayoritaria de triglicéridos

(aceite de soya) sin reaccionar. Con respecto al caso del material preparado en presencia de pectina se observa que la actividad de los materiales en presencia de pectina tiene una efectividad mayor al final de la reacción dado que la mancha más representativa se encuentra en el rango de $Rf = 0.8 - 0.9$. Cabe destacar que la CCF aunque no sea un método cuantitativo es útil para observar la presencia de compuestos de interés en la muestra del biodiesel al final de la reacción

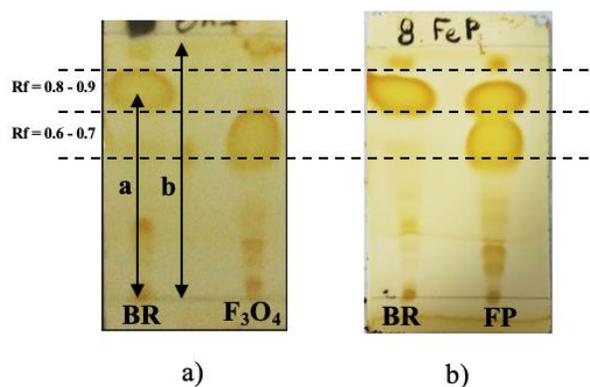


Figura 4. Placas de CCF de las muestras de biodiésel obtenidos usando los catalizadores preparados en ausencia de pectina (a) F_3O_4 , (b) FP en 8 horas de reacción a $65^\circ C$ con una proporción molar metanol: aceite de 29:1 y 3% m/m de catalizador.

3.2.2. Cuantificación por Índice de Refracción (Ir)

Con el objetivo de determinar de manera cuantitativa la concentración de ésteres metílicos con respecto a los triglicéridos en las muestras obtenidas anteriormente, se hace uso de la metodología del refractómetro. En primer lugar, se construyó la curva de calibración descrita en la metodología y se obtuvo la gráfica que se observa en la Figura 5 el coeficiente de correlación cercano a 1, permite sugerir que la curva es adecuada para la determinación el índice de refracción de las muestras lavadas, el cual permitirá estimar la concentración en ésteres metílicos.

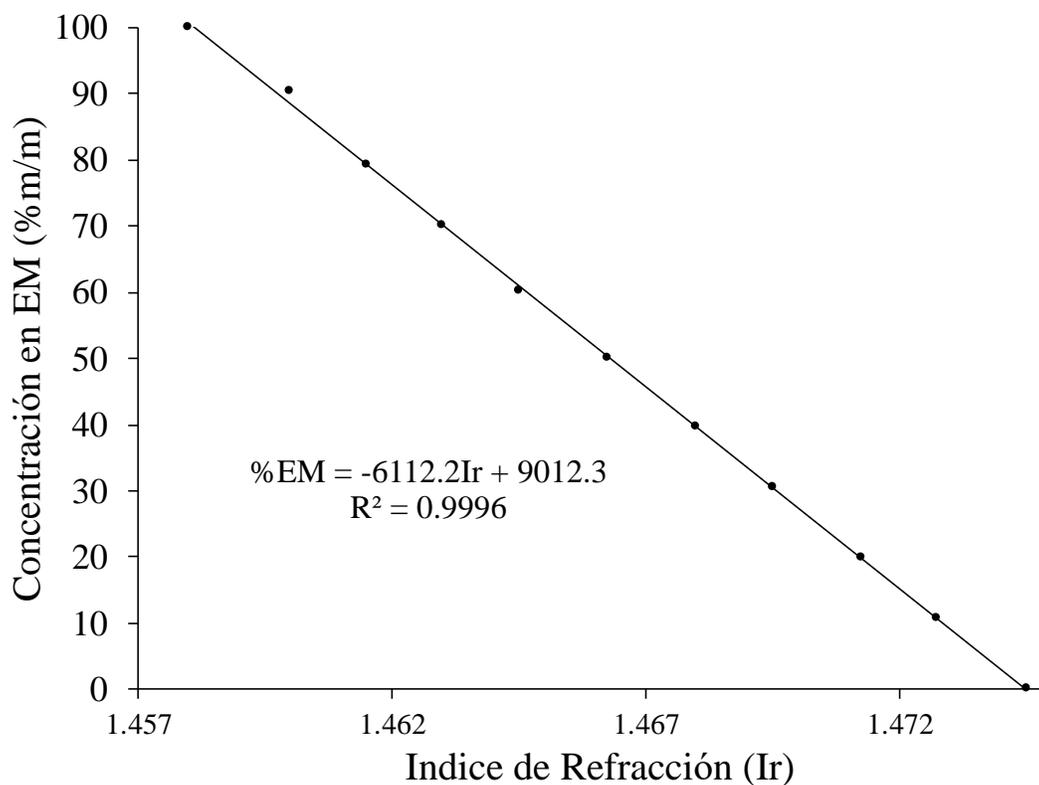


Figura 5. Curva de calibración de la fracción másica de aceite y biodiesel con respecto al índice de refracción.

En la Figura 6 se muestra el porcentaje de esteres metílicos obtenidos para el caso donde los catalizadores son preparados en presencia y ausencia de pectina en un tiempo de reacción de 8 horas. En concordancia con los resultados obtenidos mediante el análisis TLC, estos materiales no presentan una adecuada actividad catalítica debido a que se obtiene un máximo de 55% de biodiesel, para el caso del material de hierro y pectina (FP).

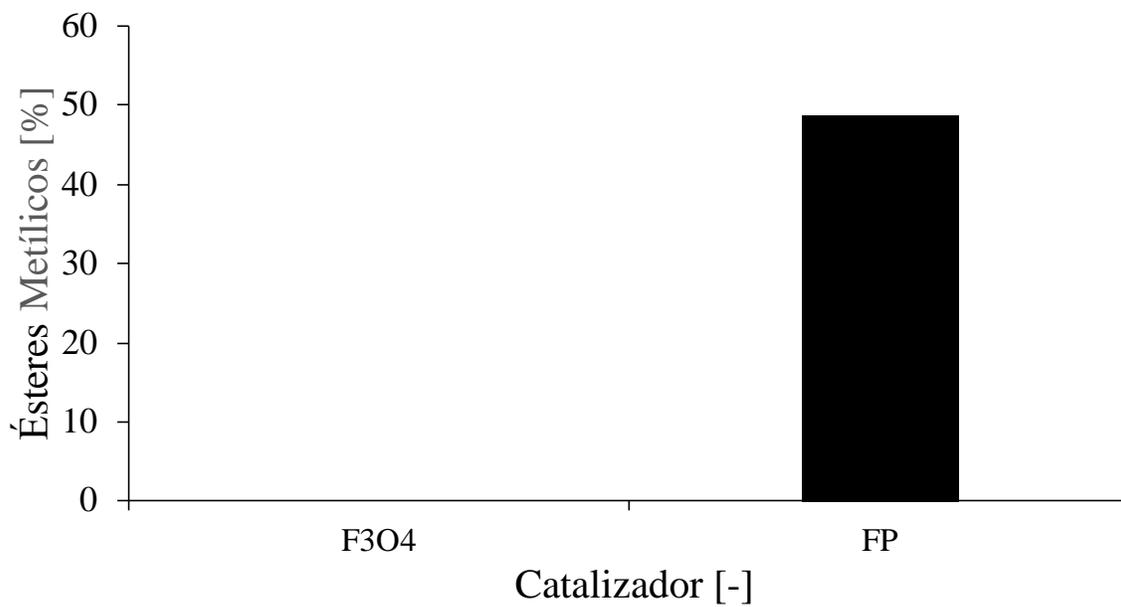


Figura 6. Concentración de ésteres metílicos de las muestras de biodiesel (a) F_3O_4 (b) Hierro y Pectina (FP) obtenidas con los catalizadores preparados en presencia y ausencia de pectina en un tiempo de 8 horas y en una proporción molar de 29:1 de metanol : aceite.

3.3. Caracterización de los catalizadores

3.3.1. FTIR

Con respecto a la caracterización del material, se pueden observar las bandas FTIR de los materiales preparados en este estudio. En la Figura 7 se presenta un solapamiento que se encuentra en aproximadamente 3375 cm^{-1} , esto se atribuye a las vibraciones entre enlaces O-H. El solapamiento que se observa en 1656 cm^{-1} se debe a la vibración del agua en la magnetita. En todos los materiales se puede observar un pico de adsorción en 625 cm^{-1} que representa la característica de absorción de un enlace Fe-O (Xie & Zang, 2016).

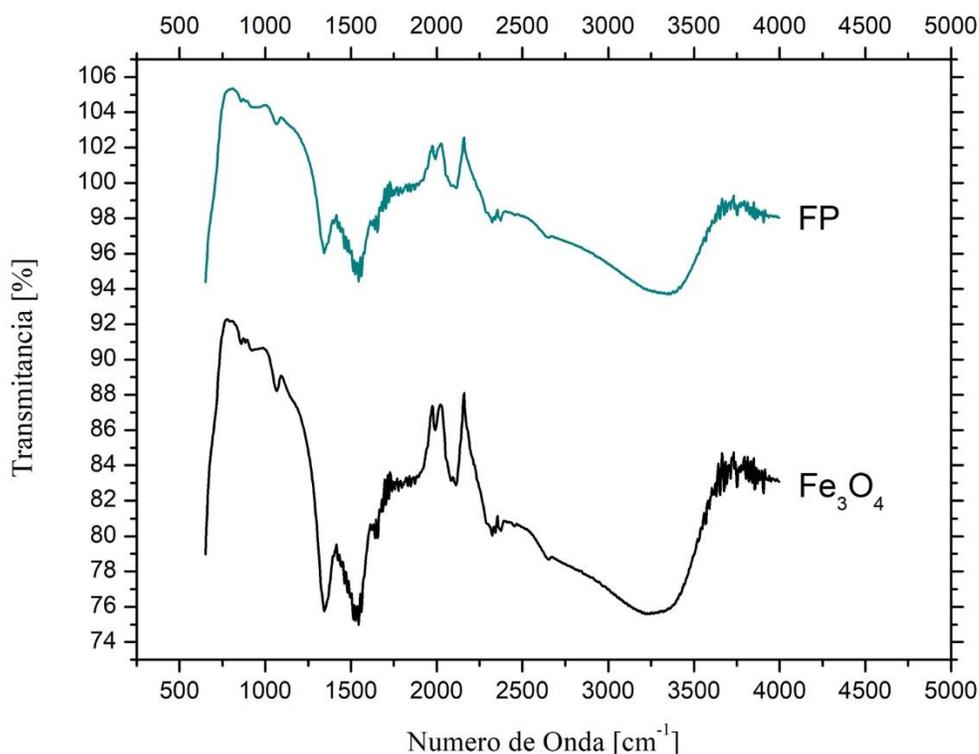


Figura 7. Espectros FTIR de los catalizadores preparados (a) Fe₃O₄ (b) FP

4. CONCLUSIONES

Los materiales preparados en este estudio presentaron propiedades magnéticas ideales para separar los mismos del medio de reacción. Adicionalmente, se observó que a medida que aumenta la proporción molar del calcio con respecto al hierro en el material, mejora su desempeño en la reacción de transesterificación del biodiesel. Se determinó también que en estos materiales el uso de pectina mejora sustancialmente la actividad catalítica de los mismos, siendo más eficientes que los que fueron preparados en ausencia de pectina. Con respecto a la caracterización, se determinó que la presencia de pectina en la magnetita no interfiere de en la estructura química de la magnetita.

5. REFERENCIAS

- Acosta, P. (2018). *Preparación de catalizadores basados en calcio y pectina usados para la síntesis de biodiesel*. Universidad San Francisco de Quito.
- Administration, U. S. E. I. (2017). Country Analysis Brief: Ecuador, 2016(Figure 2), 1–12. Retrieved from <https://www.connaissancedesenergies.org/sites/default/files/pdf-pt-vue/ecuador.pdf>
- Chattopadhyay, S., Das, S., & Sen, R. (2011). Rapid and precise estimation of biodiesel by high performance thin layer chromatography. *Applied Energy*, 88(12), 5188–5192. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.07.027>
- Geris, R., Alessandra, N., Amaral, B. A., Maia, I. D. S., Dourado, V., Roque, J., ... Ba, S. (2007). Biodiesel de soja-reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Química Nova*, 30(5), 1369–1373.
- Kang Liu, Rui Wang, M. Y. (2018). An efficient, recoverable solid base catalyst of magnetic bamboo charcoal: preparation, characterization, and performance in biodiesel production. *Renewable Energy*, 124. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.04.092>
- Knothe, G., & Razon, L. F. (2017). Biodiesel fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 58, 36–59. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.001>
- 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(4), 500–518. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.03.002>
- O'Brien, R. D. (2009). *Oils and fats: Formulating and Processing for Applications*. New York. <https://doi.org/10.1002/9781118827123>
- Pomonis, P. J., Vaimakis, T., Koutsouki, A., Petrakis, D., Margellou, A., Manos, G., &

- Kontominas, M. (2018). Enhanced production of biodiesel over MgO catalysts synthesized in the presence of Poly-Vinyl-Alcohol (PVA). *Industrial Crops and Products*, 114(November 2017), 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.01.079>
- Refaat, A. A. (2011). Biodiesel production using solid metal oxide catalysts. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 8(1), 203–221. <https://doi.org/10.1007/BF03326210>
- Roberto, M., Regina, A., Ambrozin, P., Morais, L., & Gilberto, A. (2008). Talanta Critical review on analytical methods for biodiesel characterization, 77, 593–605. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.07.001>
- Santos, E. C. S., Dos Santos, T. C., Guimarães, R. B., Ishida, L., Freitas, R. S., & Ronconi, C. M. (2015). Guanidine-functionalized Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as basic recyclable catalysts for biodiesel production. *RSC Advances*. <https://doi.org/10.1039/c5ra07331f>
- Tariq, M., Ali, S., & Khalid, N. (2012). Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 6303–6316. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.07.005>
- Tubino, M., Geraldo, J., Junior, R., & Favilla, G. (2014). Biodiesel synthesis with alkaline catalysts : A new refractometric monitoring and kinetic study. *FUEL*, 125, 164–172. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.096>
- Vicente, G., Martínez, M., & Aracil, J. (2004). Integrated biodiesel production: A comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology*, 92(3), 297–305. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.08.014>
- Wang, L., & Yang, J. (2007). Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol. *Fuel*, 86(3), 328–333.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.07.022>

Xie, W., & Zang, X. (2016). Immobilized lipase on core-shell structured

Fe₃O₄-MCM-41 nanocomposites as a magnetically recyclable

biocatalyst for interesterification of soybean oil and lard. *Food Chemistry*, 194, 1283–1292.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.09.009>

Yang, C., Zhang, B., Cui, C., Wu, J., & Ding, Y. (2016). Standards and Protocols for

Characterization of Algae- Based Biofuels, 2(2), 56–60.

<https://doi.org/10.17737/tre.2016.2.2.0022>

Yildiz, I. (2018). *Fossil Fuels*. Halifax: Elsevier Ltd.