

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

Síntesis de catalizadores heterogéneos basados en calcio en presencia de biopolímeros para la producción de biodiesel

Anthony Gabriel Cahueñas Perez

Ingeniería Química

Trabajo de fin de carrera como requisito
para la obtención del título de
Ingeniero Químico

Quito, 20 de diciembre del 2022

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

HOJA DE CALIFICACIÓN DE TRABAJO DE FIN DE CARRERA

Síntesis de catalizadores heterogéneos basados en calcio en presencia de biopolímeros para la producción de biodiesel

Anthony Gabriel Cahueñas Perez

Nombre del profesor, Título académico:

Jose Ramón Mora, PhD

Quito, 20 de diciembre del 2022

© 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 la Ley Orgánica de Educación Superior del Ecuador.

Nombres y apellidos: Anthony Gabriel Cahueñas Perez

Código: 00206959

Cédula de identidad: 1718891441

Lugar y fecha: Quito, 20 de diciembre de 2022

ACLARACIÓN PARA PUBLICACIÓN

Nota: El presente trabajo, en su totalidad o cualquiera de sus partes, no debe ser considerado como una publicación, incluso a pesar de estar disponible sin restricciones a través de un repositorio institucional. Esta declaración se alinea con las prácticas y recomendaciones presentadas por el Committee on Publication Ethics COPE descritas por Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing, disponible en <http://bit.ly/COPETheses>.

UNPUBLISHED DOCUMENT

Note: The following capstone project is available through Universidad San Francisco de Quito USFQ institutional repository. Nonetheless, this project – in whole or in part – should not be considered a publication. This statement follows the recommendations presented by the Committee on Publication Ethics COPE described by Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing available on <http://bit.ly/COPETheses>.

RESUMEN

Se prepararon a través del método de precipitación catalizadores basados en calcio en presencia de: pectina, almidón, celulosa y quitosano. Como agente precipitante se usó el carbonato de sodio hasta alcanzar un pH de aproximadamente 10 y posteriormente se lavaron los materiales con agua destilada, se secaron y se calcinaron a 600 grados centígrados. La eficiencia catalítica de los materiales en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol fue examinada y la diferencia en las eficiencias catalíticas fue analizada en términos de la naturaleza de los biopolímeros, centrados en la diferencia en solubilidad de estos y el efecto de los mismos en el pH inicial de la solución de nitrato de calcio. Para la caracterización de los materiales se usó el método FTIR en donde se verificó la presencia de CaO y CaCO₃. La caracterización de los ésteres metílicos (biodiesel) se realizó mediante las siguientes técnicas: cromatografía de capa fina (TLC por sus siglas en inglés) para analizar el biodiesel de manera cualitativa, e índice de refracción (IR) para el análisis cuantitativo. El biodiesel fue sintetizado en un reactor batch con reflujo bajo las siguientes condiciones: agitación constante, utilizando un baño de aceite a 65 grados centígrados, 1% de catalizador (p/p) con relación al aceite, una relación molar metanol:aceite de 7:1, e intervalos de tiempo de 1 a 4 horas de reacción. En esta investigación se obtuvo que el catalizador más eficiente es el preparado en presencia de celulosa, con una conversión de 100% en 3 horas de reacción; mientras que el catalizador que presentó la menor eficiencia fue el preparado en presencia de quitosano, con 58% de conversión en 4 horas.

Palabras clave: Biodiesel, transesterificación, ésteres metílicos, catalizadores heterogéneos, biopolímeros, óxido de calcio, carbonato de calcio, tiempos de reacción.

ABSTRACT

Calcium-based catalysts were prepared through the precipitation method in the presence of pectin, starch, cellulose, and chitosan. Sodium carbonate was used as a precipitating agent until reaching a pH of approximately 10 and subsequently the materials were washed with distilled water, dried, and calcined at 600 degrees Celsius. The catalytic efficiency of the materials in the transesterification reaction of soybean oil with methanol was examined and the difference in catalytic efficiencies was analyzed in terms of the nature of the biopolymers, focusing on the difference in solubility of these and the effect of biopolymers. same at the initial pH of the calcium nitrate solution. For the characterization of the materials, the FTIR method was used, where the presence of CaO and CaCO₃ was verified. The characterization of methyl esters (biodiesel) was carried out using the following techniques: thin layer chromatography (TLC) to analyze biodiesel qualitatively, and refractive index (IR) for quantitative analysis. The biodiesel was synthesized in a batch reactor with reflux under the following conditions: constant perturbation, using an oil bath at 65 degrees Celsius, 1% catalyst (w/w) in relation to oil, a methanol:oil molar ratio of 7 :1, and time intervals from 1 to 4 hours of reaction. In this investigation it was obtained that the most efficient catalyst is the one prepared in the presence of cellulose, with a 100% conversion in 3 hours of reaction; while the catalyst presented the lowest efficiency was the one prepared in the presence of chitosan, with 58% conversion in 4 hours.

Keywords: Biodiesel, transesterification, methyl esters, heterogeneous catalysts, biopolymers, calcium oxide, calcium carbonate, reaction times.

TABLA DE CONTENIDOS

INTRODUCCIÓN	11
METODOLOGÍA	14
Preparación de los catalizadores de calcio	14
Preparación del biodiesel base	14
Síntesis de biodiesel con los catalizadores de calcio.....	15
Caracterización de los catalizadores de calcio	16
FTIR.....	16
Caracterización del biodiesel utilizando los catalizadores de calcio.....	16
Análisis de Cromatografía de capa fina.....	16
Análisis de índice de refracción (IR).....	17
RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	19
Producción de biodiesel	19
Comparación entre los catalizadores sintetizados	19
Cuantificación de ésteres metílicos por índice de refracción.	22
Efecto del biopolímero	23
Análisis estadístico	26
Caracterización de catalizadores	27
FTIR.....	27
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	28

REFERENCIAS..... 29

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Transesterificación para la producción de biodiesel.	12
Figura 2. Reactor batch con reflujo utilizado para la reacción de transesterificación.	15
Figura 3. Fases de separación presentes en la placa TLC.....	17
Figura 4. Curva de calibración que refleja el índice de refracción con relación al porcentaje de conversión del aceite en biodiesel.....	18
Figura 5. Efecto del ácido clorhídrico en la producción de biodiesel para el caso del catalizador preparado en presencia de pectina.	20
Figura 6. Conversión (%) vs Tiempo (h) de la producción de biodiesel en presencia del catalizador de Calcio con cada biopolímero.	23
Figura 7. Espectros FTIR de los catalizadores sintetizados basados en Calcio.....	27

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Cantidades másicas iniciales de aceite seco y biodiesel base en gramos para la cuantificación del porcentaje de biodiesel determinado por el índice de refracción.	18
Tabla 2. Porcentaje de ésteres metílicos, con 1% de catalizador, 65 grados centígrados del baño de aceite, 250uL metanol a 1, 2, 3 y 4 horas de reacción para cada catalizador de Calcio.	22
Tabla 3. pH de cada biopolímero al ser añadido en la solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	24
Tabla 4. Análisis ANOVA de dos vías realizado en Minitab con varias muestras por grupo.	26

INTRODUCCIÓN

A lo largo del tiempo se ha evidenciado el aumento en la demanda de las diferentes formas de energías. Como caso particular se cita el hecho que en el año 2021 aumentaron considerablemente las demandas energéticas a nivel mundial, lo que se puede deber a varios factores, entre los cuales se destaca al crecimiento económico, las pandemias, las guerras, así como a diversos cambios climáticos que han generado inviernos más fríos y veranos más cálidos. Las razones antes mencionadas han impulsado el crecimiento de la demanda de electricidad en más del 6% a nivel global (IEA, 2022) (*Electricity Market Report - January 2022 – Analysis*, n.d.). Es por esto que la investigación para potenciar el desarrollo de nuevas energías alternativas para reemplazar a los combustibles fósiles, los cuales son una fuente no renovable de energía, ha incrementado en los últimos años.

Una de las energías alternativas que más se ha explorado en los últimos años es el biodiesel, el cual posee fuentes sustentables de origen vegetal como es el caso de los aceites vegetales (triglicéridos), sobre los cuales se puede llevar a cabo una reacción de transesterificación con un alcohol de cadena corta como el metanol, produciendo esteres alquílicos de cadena larga, también conocido como biodiesel y como subproducto se obtiene glicerol, el cual también posee importantes aplicaciones industriales (Figura 1). Es importante mencionar que para que dicha reacción pueda ocurrir a condiciones de temperatura y presión bajas, la misma se debe realizar en presencia de un catalizador.

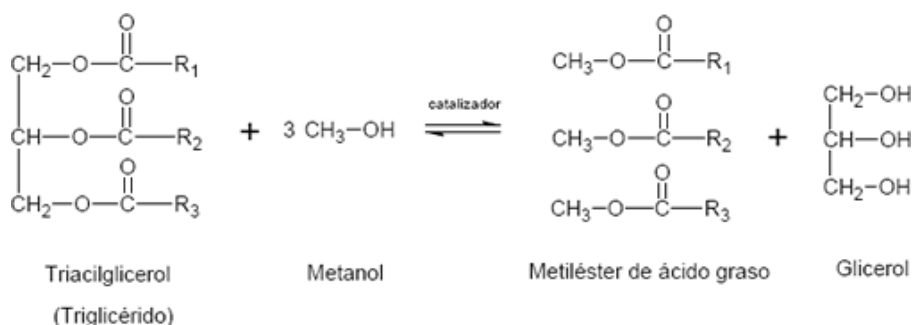


Figura 1. Transesterificación para la producción de biodiesel.

Los catalizadores utilizados para las reacciones de transesterificación pueden ser homogéneos o heterogéneos. Al momento de hablar de catalizadores homogéneos los más usados para este tipo de reacción son bases o ácidos fuertes como es el caso del KOH y H₂SO₄ respectivamente (Monsalve, Gaibor, & Bello, 2017). Sin embargo, los catalizadores homogéneos presentan un gran problema, ya que al encontrarse en una sola fase con los reactivos no se puede reutilizar y su extracción es sumamente complicada. Por otro lado, los catalizadores heterogéneos actúan en dos fases, es decir que estos mantienen su forma sólida tras la reacción, por lo que es más fácil extraerlos luego de la transesterificación y se puede incluso reusarlos (Gangotena et al., 2022).

Se conoce que los óxidos de metales alcalinotérreos poseen una actividad catalítica básica de conversión alta para la producción de biodiesel, lo que los vuelve compuestos importantes de estudio para la síntesis de catalizadores. Asimismo, se menciona que el óxido de calcio logra llamar la atención entre dichos óxidos debido a su bajo costo, fácil accesibilidad, baja solubilidad en metanol y alta basicidad, consiguiendo un rendimiento alrededor de 90% en condiciones de tiempo y temperatura bajas (Cabello et al., 2017).

Estudios demuestran que el CaO es un catalizador heterogéneo básico efectivo para la producción de biodiesel. El caparazón de las conchas o la cáscara del huevo poseen cantidades altas de óxido

de calcio y se ha demostrado que se obtienen conversiones mayores al 90% con un tratamiento previo de dichos compuestos. Sin embargo, presentan desventajas importantes como el uso de relaciones molares altas, temperaturas de calcinación elevadas e inclusive tiempos de reacción altos (Sahu et al., 2018).

Por esta razón, se busca maneras alternativas de incrementar la actividad catalítica para la producción de biodiesel, preparando materiales que generen una mayor eficiencia. Diversos autores han optado por la modificación y funcionalización del CaO para incrementar los parámetros previamente mencionados (Acosta et al., 2020). Como es el hecho de añadir un polímero a este óxido metálico para favorecer a la producción de esteres alquílicos en la reacción, debido a que ciertos polímeros podrían actuar como modificador de la superficie del material, ofreciéndole una estructura más ordenada, así como con mayor porosidad y área superficial, lo que favorece directamente al producto de la transesterificación (Carrera et al., 2022).

Varios estudios realizados en el departamento de Ingeniería Química de la Universidad San Francisco de Quito, liderados por el profesor José Mora, reportan que la pectina es un biopolímero natural adecuado para el desarrollo de catalizadores heterogéneos, en donde se logra obtener altas conversiones de aceite en biodiesel, sin embargo, el efecto de otros biopolímeros en la eficiencia catalítica de estos materiales no ha sido explorado en la literatura, siendo esta la razón por la cual en este proyecto de tesis, se planteó como objetivo principal evaluar el efecto de distintos biopolímeros en la preparación de óxidos metálicos basados en calcio, sobre la reacción de producción de biodiesel. Los biopolímeros que se usarán son: pectina, quitosano, celulosa y almidón. También se evalúa el efecto del pH inicial de la solución en la actividad catalítica de los materiales.

METODOLOGÍA

Preparación de los catalizadores de calcio

Para la síntesis del catalizador se preparó una solución de 20mL de nitrato de calcio tetrahidratado, que posee una concentración de 0.28 g/mL. Dicha solución fue sometida a una agitación de 300rpm a temperatura ambiente, posteriormente se añadió 0.4g del biopolímero respectivo, luego se agitó nuevamente por 3 horas. Después se prepara una solución de 10ml de carbonato de sodio, con una concentración de 0.3 g/mL, y se añade lentamente hasta alcanzar un pH=10, con el objetivo de generar una reacción de precipitación. Luego el precipitado es filtrado y lavado 3 veces con agua destilada y después es sometido a un proceso de secado por 4 horas a 110 grados centígrados. Finalmente, es calcinado por 14 horas a 600 grados centígrados.

Preparación del biodiesel base

El primer paso para la preparación del biodiesel base, es secar el aceite de soya comercial a 80 grados centígrados durante 3 horas, asimismo se seca el metanol usando un tamiz molecular 4^a por 24 horas. Para la reacción de transesterificación se añadió 0.5g de KOH con 14mL de metanol seco. Posteriormente se añaden 50g de aceite de soya seco cumpliendo una relación molar metanol:aceite 7:1. Dicha reacción sucede a temperatura ambiente por 3 horas a 500rpm. Luego se separa a través de un embudo de decantación el biodiesel del glicerol, y después se lava el biodiesel obtenido dos veces con una solución de 10mL de 0.1M de HCl y 10mL de NaCl 4M, en donde se procede a descartar la fase acuosa generada en cada lavado. Cuando el pH este entre 6 y 8, con el fin de retirar las impurezas, se lava con agua destilada 3 veces. Finalmente se extrae el agua restante con 4g de sulfato de magnesio anhidro con el fin de conseguir que el agua precipite en la mezcla.

Síntesis de biodiesel con los catalizadores de calcio

Para la reacción de transesterificación se utilizó un sistema de un reactor batch con reflujo, en donde se usó un tubo de ensayo sellado con Parafilm en su abertura para crear una trampa de metanol. Los tubos utilizados poseían dimensiones de 100mm de alto y 10mm de diámetro interior. Dichas dimensiones permitieron que se genere una condensación del metanol efectiva y que su base en forma cóncava cause una agitación homogénea. Para el cribado inicial de los materiales, se pesó 0.0074g de catalizador, con 250mL de metanol seco y 0.74g de aceite seco para la reacción de transesterificación, la cual sucede a 65 grados centígrado con una agitación de 1200rpm.

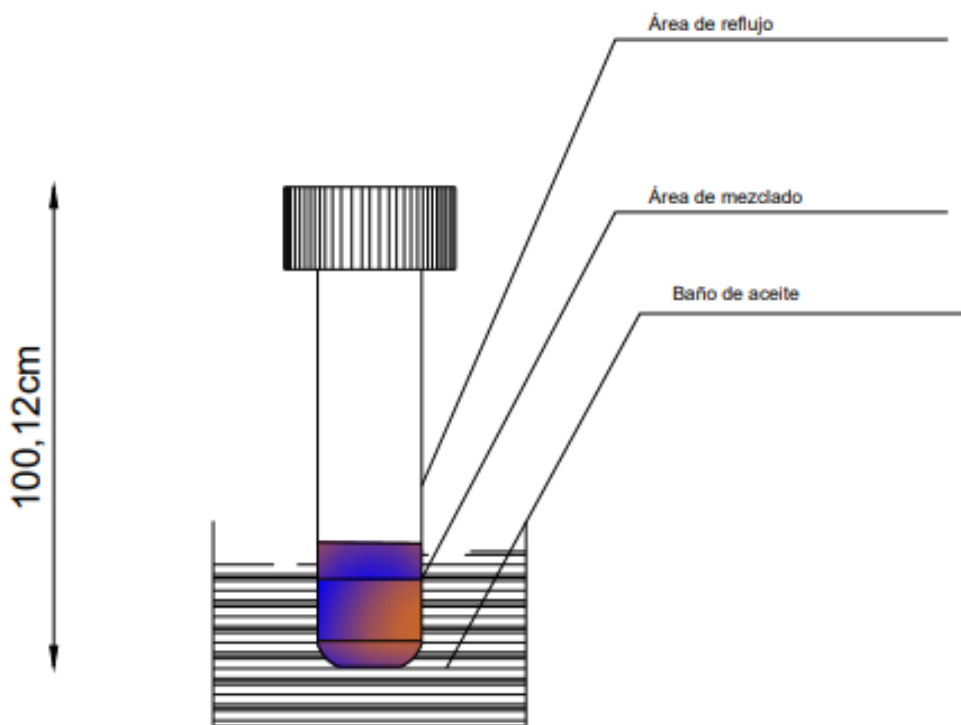


Figura 2. Reactor batch con reflujo utilizado para la reacción de transesterificación.

Caracterización de los catalizadores de calcio

FTIR

Se usó un espectrómetro Agilent Cary 630 FTIR, que posee un módulo de reflectancia total atenuada (ATR) con una punta de diamante. Se optó una resolución de 16 s^{-1} con 128 número de análisis.

Caracterización del biodiesel utilizando los catalizadores de calcio

Análisis de Cromatografía de capa fina

Cromatografía de capa fina (CCF o TLC por sus siglas en inglés) es un método cualitativo para estimar la cantidad de biodiesel que hay en una muestra determinada. Para realizar este análisis se utilizaron capilares para sembrar las muestras diluidas en 1mL de cloroformo en placas de sílice, dichas placas fueron colocadas en un vaso de precipitación de 25mL con 0.5mL de fase móvil la cual está conformada 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). Se retiró la placa cuando la fase móvil tocó el borde macado en la placa, el cual se encuentra a 0.5cm debajo del borde superior de la misma.

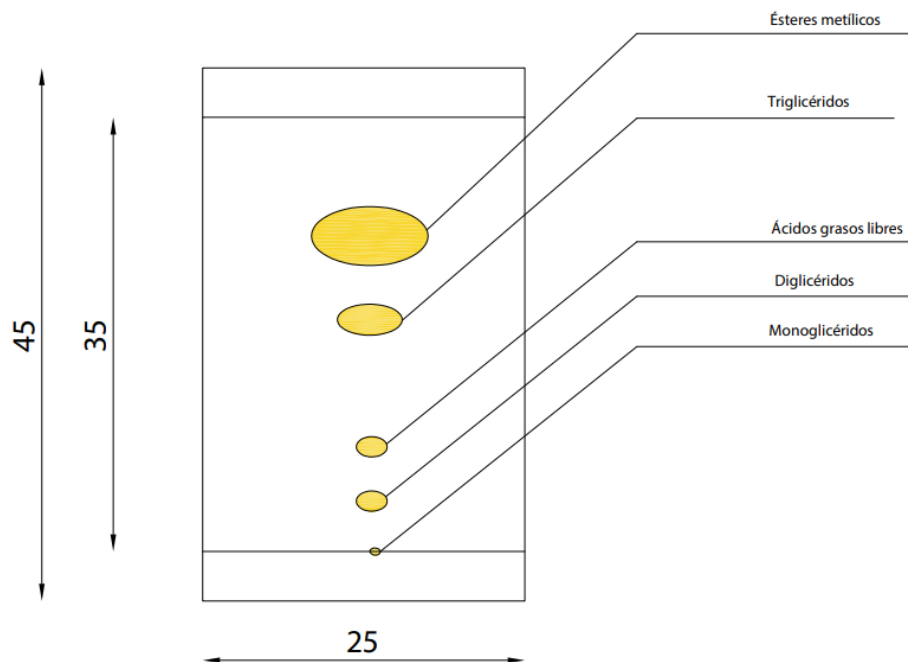


Figura 3. Fases de separación presentes en la placa TLC.

Análisis de índice de refracción (IR)

Para el análisis cuantitativo de la conversión se ha optado por utilizar el método basado en el índice de refracción desarrollado en nuestro laboratorio, debido a su bajo costo y sencilla funcionalidad, en donde se usó un refractómetro Thermo Fisher Scientific modelo 33461. El primer paso es diluir las muestras de biodiesel en cloroformo para después lavarlas con agua alrededor de 10 veces, quitando las continuas impurezas generadas tras mezclar constantemente las fases. Luego, se evaporó el cloroformo y se obtuvo la muestra final. El valor observado en el IR es interpretado a través de una curva de calibración en donde el porcentaje de biodiesel obtenido puede variar desde 0 hasta 100% m/m. La curva de calibración fue creada a través de cantidades máscas iniciales de aceite seco y del biodiesel base sintetizado previamente. De esta manera, se puede calcular el porcentaje de esteres metílicos o de biodiesel presente en la transesterificación efectuada, los valores iniciales son los siguientes expresados en la tabla 1:

Tabla 1. Cantidades másicas iniciales de aceite seco y biodiesel base en gramos para la cuantificación del porcentaje de biodiesel determinado por el índice de refracción.

BB(g)	Aceite(g)	%Biodiesel	IR
0	0.4	0	1.474
0.05	0.35	12.5	1.4715
0.1	0.3	25	1.4695
0.15	0.25	37.5	1.4675
0.2	0.2	50	1.4655
0.25	0.15	62.5	1.4635
0.3	0.1	75	1.4615
0.4	0	100	1.457

Tras conocer estos valores iniciales, se obtuvo la siguiente gráfica y ecuación lineal, que servirá como nuestra curva de calibración con el fin de cuantificar los resultados experimentales.

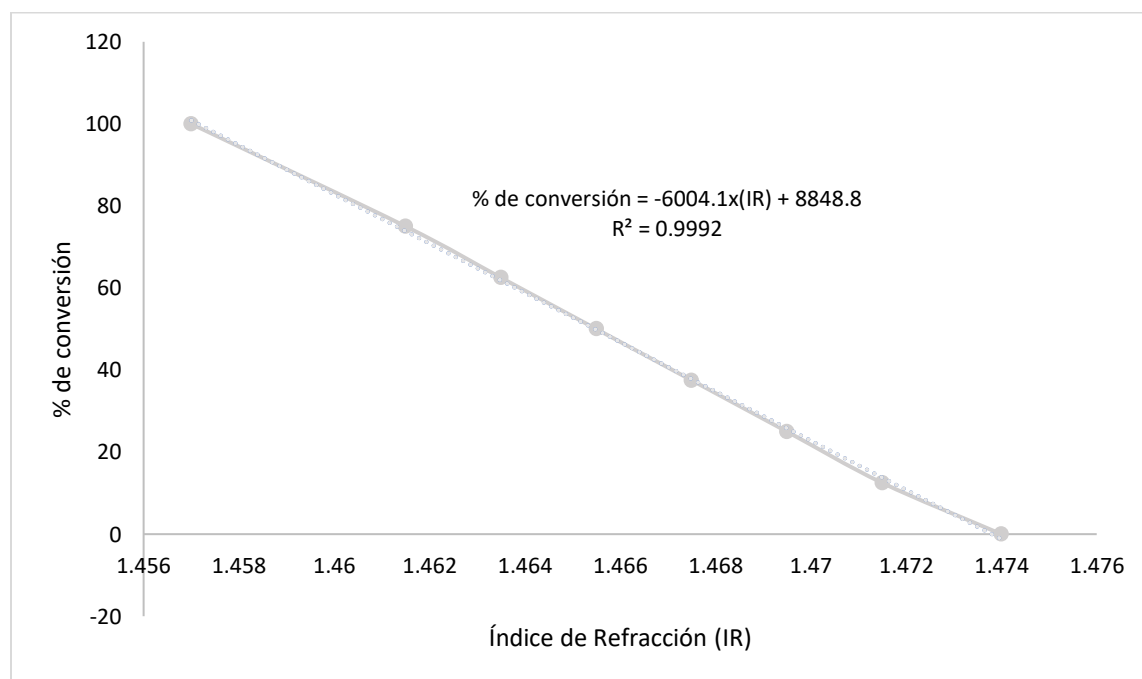


Figura 4. Curva de calibración que refleja el índice de refracción con relación al porcentaje de conversión del aceite en biodiesel.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Producción de biodiesel

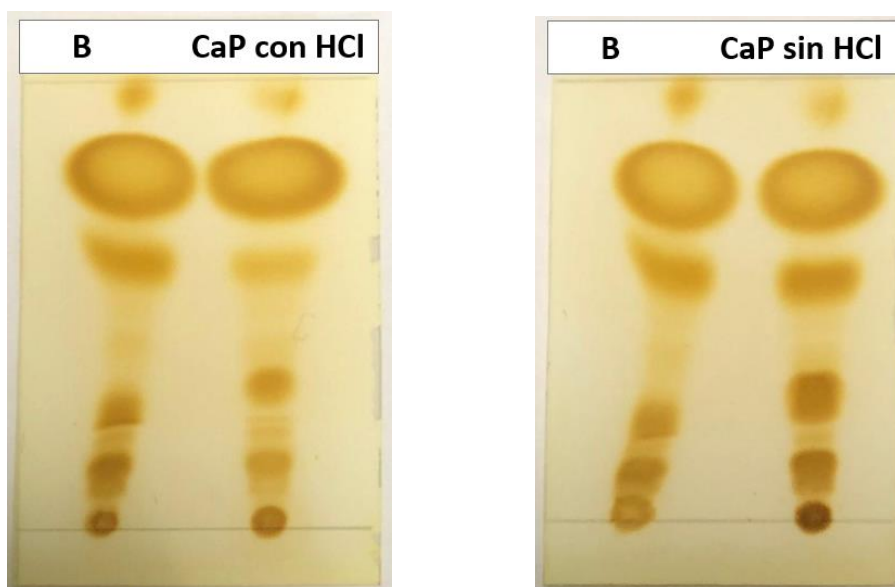
Comparación entre los catalizadores sintetizados

Las condiciones de elaboración del catalizador son parte fundamental para maximizar el rendimiento de aceite a biodiesel. En el marco teórico, estudios anteriores se han asegurado de trabajar en un medio ácido en la etapa posterior a la adición del biopolímero, con el fin de que el metal en la solución inicial no precipite de manera temprana (Acosta et al., 2020; Carrera et al., 2022; Gangotena et al., 2022). En el presente trabajo se evaluó el efecto de la remoción del medio ácido con la intención de optimizar el costo y tiempo en la elaboración de los catalizadores. Por lo tanto, se planteó como etapa inicial del presente proyecto un análisis comparativo de la síntesis de biodiesel utilizando dos diferentes catalizadores: CaP-600 sin HCl y CaP-600 con HCl.

Las condiciones óptimas para la síntesis, utilizando el catalizador CaP-600 (preparado en presencia de pectina y calcinado a 600 °C), fueron adoptadas de los resultados correspondientes al estudio de Acosta et al (2020). Se trabajó con una relación molar 7:1 metanol:aceite y 1% de catalizador, con un baño de aceite a 65 grados centígrados y un tiempo de reacción de 4 horas. A partir de estas condiciones se analizó la importancia del medio ácido en la elaboración del catalizador para la producción de biodiesel.

En la figura 1, se muestran los resultados de las placas TLC de la síntesis de biodiesel en presencia de los catalizadores CaP-600 sin HCl y CaP-600 con HCl. Se puede observar que la diferencia es mínima y, tras realizar el índice de refracción, se obtuvo que el catalizador CaP-600 sin HCl posee una conversión de aceite a biodiesel de 94.82% frente al 100% obtenido en presencia de CaP-600 con HCl. Por lo tanto, esto demuestra que el medio ácido no juega un papel importante

en la elaboración del catalizador CaP-600 lo cual implica una reducción importante en tiempo y costo para el proceso.



% Ésteres metílicos: 100%

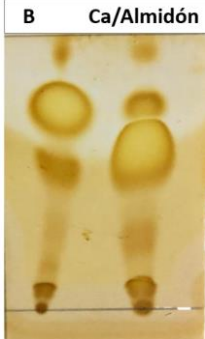


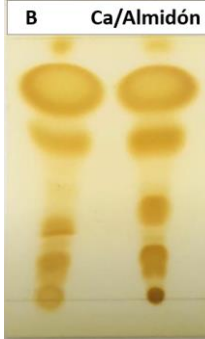
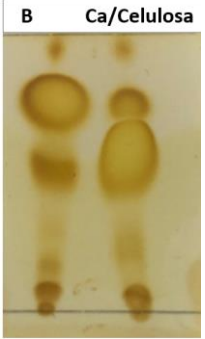
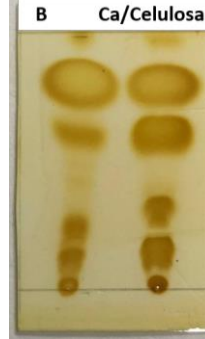
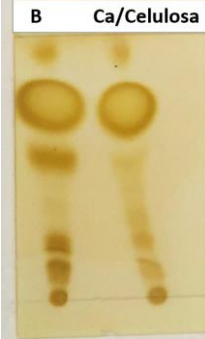
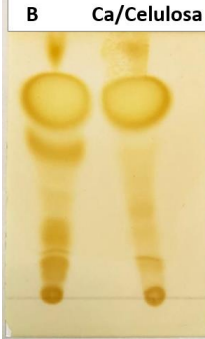
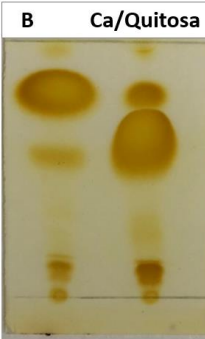
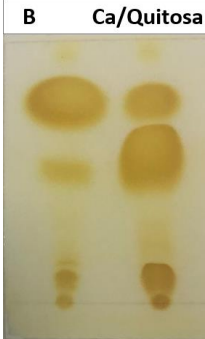
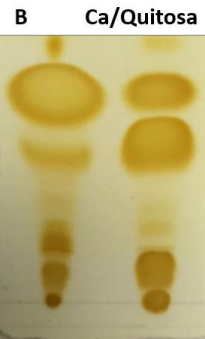
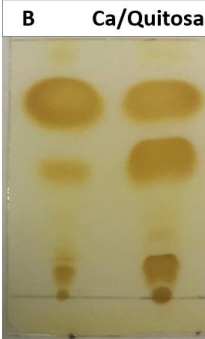
94.82%

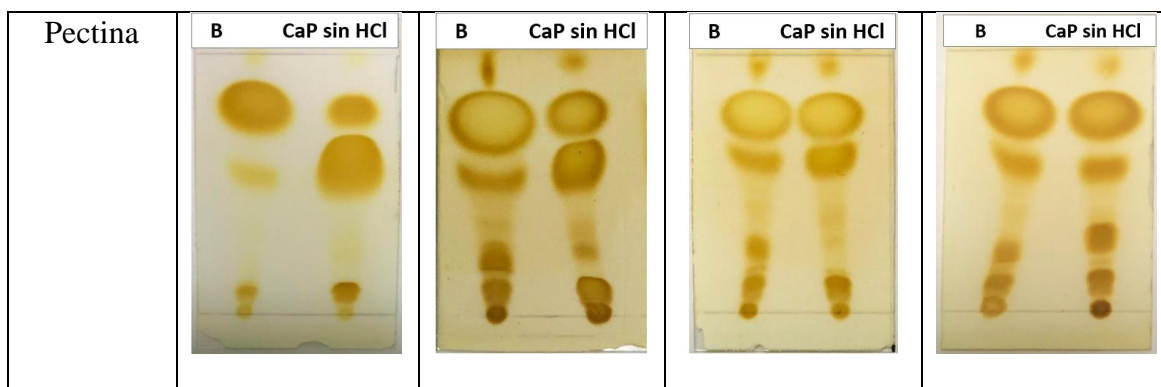
Figura 5. Efecto del ácido clorhídrico en la producción de biodiesel para el caso del catalizador preparado en presencia de pectina.

Tras haber demostrado que el medio ácido no influye de manera significativa en la síntesis de biodiesel, se analizó el efecto del tipo de biopolímero utilizado en la elaboración del catalizador. Se sintetizaron tres diferentes catalizadores en presencia de los siguientes biopolímeros: almidón, celulosa y quitosano. Cabe resaltar que el material CaP-600, al ser ya un material reportado y comparado con el material CaR-600 (en ausencia de pectina), representa el material control (punto de comparación) del presente trabajo, En la Tabla 2 se observan las placas TLC en donde se muestra la conversión del aceite de soja en ésteres metílicos, de manera cualitativa, a lo largo de 4 horas de reacción. En el lado izquierdo de cada placa se encuentra sembrado el biodiesel base

(preparado con KOH), mientras que al lado derecho se encuentra sembrada la muestra a determinada hora de reacción.

Tabla 2. Placas TLC que reflejan la conversión de 1 a 4 horas de aceite en biodiesel en presencia del catalizador de Calcio con su respectivo biopolímero.

	1h	2h	3h	4h
Almidón				
Celulosa				
Quitosa				



Se observa que el catalizador de Calcio/Almidón presenta una conversión alta de aceite a biodiesel a las 4 horas de reacción. Mientras que el catalizador de Calcio/Celulosa exhibe una alta conversión a partir de la tercera hora de reacción. Por otro lado, el catalizador de Calcio/Quitosano muestra un incremento en el rendimiento desde la primera hasta la cuarta hora, sin embargo, su conversión a las cuatro horas de reacción es deplorable en comparación con los otros catalizadores antes mencionados. Por último, el catalizador Calcio/Pectina demuestra un comportamiento lineal durante la reacción, con una conversión alta a la cuarta hora.

Cuantificación de ésteres metílicos por índice de refracción.

La cuantificación de ésteres metílicos se realizó a través de un análisis de índice de refracción en donde se usó la ecuación de la curva de la Figura 4. Para observar el comportamiento de los diferentes materiales en la conversión de aceite de soya en biodiesel, se graficó los datos correspondientes. Se observa que la conversión en presencia de cada uno de los catalizadores sintetizados es proporcional al tiempo de reacción (Tabla 2, Figura 6).

Tabla 2. Porcentaje de ésteres metílicos, con 1% de catalizador, 65 grados centígrados del baño de aceite, 250uL metanol a 1, 2, 3 y 4 horas de reacción para cada catalizador de Calcio.

PORCENTAJE DE ÉSTERES METÍLICOS				
1% de catalizador, 65 grados centígrados, 250uL metanol				
	1h	2h	3h	4h
Calcio/Almidón	25.78	34.78	76.81	93.32
Calcio/Celulosa	31.80	60.30	100	100
Calcio/Quitosano	19.77	34.78	43.79	58.80
Calcio/Pectina	27.28	40.79	79.81	94.82

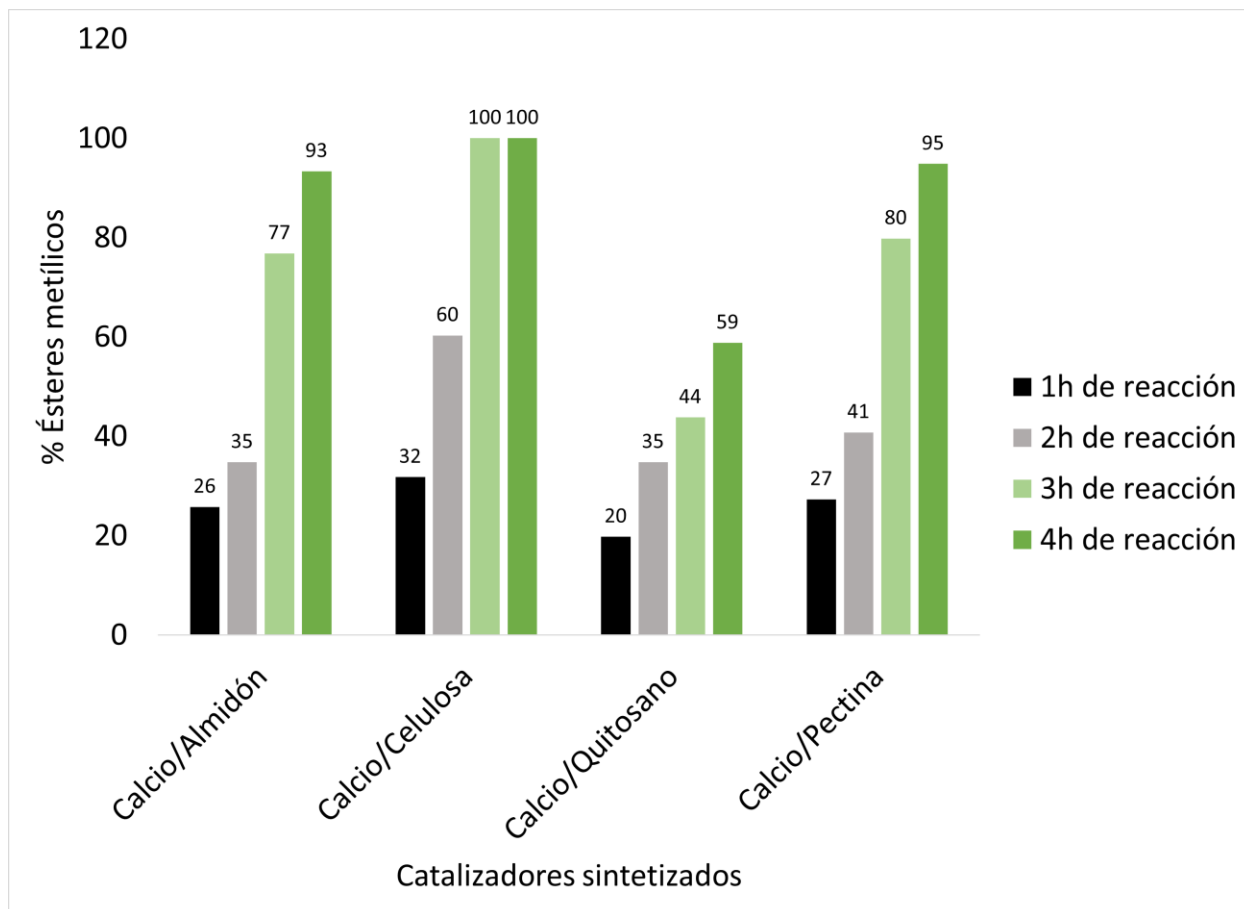


Figura 6. Porcentaje de ésteres metílicos en la producción de biodiesel en presencia del catalizador de Calcio con cada biopolímero.

Efecto del biopolímero

Los biopolímeros actúan como modificadores de la superficie del material, generando una mayor porosidad a los materiales sintetizados, obteniendo importantes efectos en el área superficial

de los materiales, en el orden estructural y evitando las limitaciones causadas por la difusión (Endalew et al., 2011). Los resultados anteriores demuestran claramente que existe un efecto muy importante de la naturaleza de los biopolímeros. Como primer intento para entender el efecto del biopolímero, se usó el pH de la solución inicial de cada caso, donde los valores se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. pH de cada biopolímero al ser añadido en la solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

PH DE CADA BIOPOLÍMERO AL SER AÑADIDO EN $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$				
Biopolímero	Pectina	Celulosa	Almidón	Quitosano
pH	2.52	4.72	4.67	7.81

La Tabla 3 muestra que se alcanza un pH ácido en la mayoría de los casos, aunque el quitosano exhibe una diferencia notoria con el resto de los biopolímeros. Se conoce que mientras más ácido sea el medio se beneficiará la solubilidad de las sales de calcio, es decir, que el nitrato metálico no precipitará (Harris, 2010), generando una ventaja en el procedimiento posterior relacionado a la producción del catalizador. Es por esta razón, que en los procedimientos reportados en la literatura se aseguran en sus protocolos de llegar a un pH cercano a 2 para no correr el riesgo de precipitación y favorecer de esta manera la solubilidad (Acosta et al., 2020; Carrera et al., 2022; Gangotena et al., 2022).

Los biopolímeros como la pectina y el quitosano pueden ser solubles en soluciones que involucren agua (Giri, 2016) (Abadía, 2010), mientras que la celulosa y el almidón no son solubles en agua a temperatura ambiente y necesitan pasar por una serie de procedimientos para conseguirlo (Alves et al., 2016) (Choi et al., 2017).

Los resultados presentados con respecto a la conversión de triglicéridos en ésteres metílicos pueden deberse a que el pH del quitosano es mayor en 3 órdenes de magnitud que el de la celulosa,

lo que podría causar la precipitación previa del metal, reduciendo la presencia del calcio soluble en la carbonatación y por ende en la formación del óxido de calcio final (CaO). Esto disminuiría la actividad catalítica del material de manera directa en el catalizador Calcio/Quitosano. Por otro lado, la celulosa al mantener un pH inicial menor mantiene mejor adsorción del nitrato de calcio y genera una mezcla de dos fases (líquida por la solución de nitrato de calcio y sólida por la celulosa que se mantiene en agitación e interacción con el nitrato de calcio) apropiada para la carbonatación del material y que beneficia a la porosidad durante su calcinación, incrementando su actividad catalítica directamente.

En relación a los grupos funcionales presentes en los biopolímeros examinados, se observa que en el caso del almidón y la celulosa se tiene grupos OH principalmente (Mischnick & Momcilovic, 2010), sin embargo, estos grupos están dispuestos de manera diferente, en donde la celulosa posee una estructura más ordenada y lineal lo que haría que interaccione mejor con el calcio intercalándose entre las fibras de celulosa formando interacciones más fuertes con los grupos hidroxilos de esta estructura. El almidón por otro lado posee una estructura con enlaces glicosídicos 1,4 α lo que la hace más desordenada, lo que causaría que su interacción con el calcio disminuya, además de que al presentar una mayor solubilidad se podría estar perdiendo el biopolímero durante el lavado del material. El quitosano, por otro lado, tiene grupos aminos, en donde una gran cantidad de ellos se encuentran protonados debido a su pka (cerca de 6.5) (Caballero et al., 2015) lo que causaría que este se repela con el calcio y de esta manera absorbería menos calcio en relación con los biopolímeros anteriores. Cabe destacar que lo mencionado anteriormente son hipótesis que serán corroboradas en estudios futuros.

Análisis estadístico

El análisis estadístico se realizó mediante un análisis ANOVA de dos vías en donde analiza el tiempo de reacción, el catalizador con cada biopolímero y la interacción del tiempo de reacción con el catalizador. Dicho análisis fue realizado en el software de Minitab. Se plantea que la hipótesis nula (H_0) es que las mediciones no poseen una diferencia significativa, mientras que la hipótesis alternativa (H_1) es que las mediciones si son significativas. Se obtiene que tanto el catalizador como el tiempo de reacción se relacionan estadísticamente con el porcentaje de conversión de aceite a ésteres metílicos, debido a que los valores de P para el catalizador y el tiempo de reacción son menores al $\alpha=0.05$ el cual proviene del intervalo de confianza de 95%, aceptando la hipótesis nula para este caso. Sin embargo, para la interacción de catalizador*tiempo de reacción se observa un valor P levemente mayor a 0.05, lo que indica que estos no poseen una relación estadísticamente similar, aceptando la hipótesis alternativa.

Tabla 4. Análisis ANOVA de dos vías realizado en Minitab con varias muestras por grupo.

Origen	Grados de Libertad	Suma de Cuadrados	Promedio SC	Valor F	Valor P
Catalizador	3	5053.60	4113.37	52.06	0.00
Tiempo de reacción	3	19626.50	1684.55	21.32	0.00
Interacción	9	1761.90	195.77	2.48	0.058
Catalizador*Tiempo de reacción	9	1761.90	195.77	2.48	0.058
Total	31	27739.9			

Caracterización de catalizadores

FTIR

La caracterización del material indica la presencia de bandas entre 1400cm^{-1} y 1500cm^{-1} , debido a las vibraciones correspondientes a las especies carbonatadas, lo cual indica la presencia del óxido de calcio (CaO) sintetizado y del carbonato de calcio (CaCO_3) obtenido tras la reacción de precipitación durante la síntesis del material. En el caso de las bandas alrededor de 3600cm^{-1} visualizados en cada uno de los catalizadores, se encuentran las vibraciones presentes en enlaces OH, que se deben a la adsorción del agua que se encuentra en el ambiente (Habte, L., 2019). Finalmente, el resto de pequeñas bandas podrían ser compuestos carbonáceos no identificados para este material.

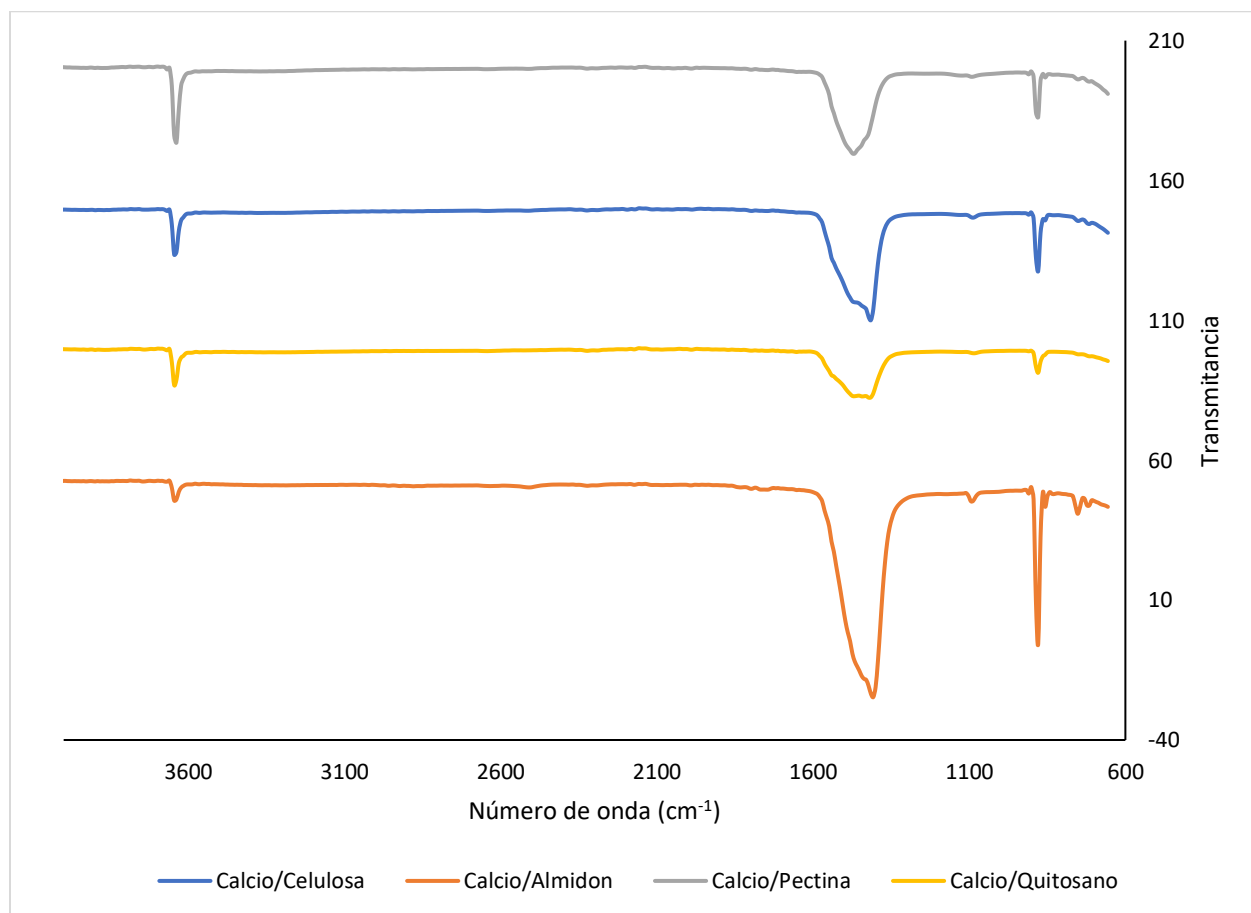


Figura 7. Espectros FTIR de los catalizadores sintetizados basados en Calcio.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este estudio se comprobó que la eficiencia catalítica de los materiales basados en calcio depende del tipo de biopolímero usado para la síntesis. Como resultado, el catalizador Calcio/Celulosa posee una conversión del 100% en 3 horas de reacción utilizando el 1% de catalizador (p/p) con una relación molar de metanol:aceite de 7:1 a una temperatura de 65 grados centígrados, superando los resultados reportados en trabajos previos. En el proceso de síntesis de estos materiales se aplican importantes modificaciones con respecto a metodologías previas, siendo la más relevante la relacionada con la eliminación de la dependencia de un ácido inorgánico en la primera etapa de preparación del material, lográndose reducir costos y tiempo de preparación. Asimismo, la diferencia en eficiencia catalítica se puede deber a la diferencia en los grupos funcionales de cada biopolímero, los cuales podrían afectar a la conversión de aceite a biodiesel en presencia de cada uno de los materiales preparados, hipótesis que serán corroboradas en estudios futuros. El efecto del biopolímero en el pH inicial juega un papel muy importante en la obtención de los materiales, donde se observó que el biopolímero que elevó el pH a 7.81 (el quitosano) implicó la obtención del material menos eficiente en el proceso catalítico.

REFERENCIAS

- Abadía, J. (2010). Preparación y caracterización mecánica de hidrogeles de quitosano para soporte de células de cartílago—Atlantis Institut des Sciences Fictives.
<https://zaguan.unizar.es/record/5434?ln=fr>
- Acosta, P. I., Campedelli, R. R., Correa, E. L., Bazani, H. A. G., Nishida, E. N., Souza, B. S., & Mora, J. R. (2020). Efficient production of biodiesel by using a highly active calcium oxide prepared in presence of pectin as heterogeneous catalyst. *Fuel*, 271. Scopus.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117651>
- Alves, L., Medronho, B., Antunes, F. E., Topgaard, D., & Lindman, B. (2016). Dissolution state of cellulose in aqueous systems. 2. Acidic solvents. *Carbohydrate Polymers*, 151, 707–715. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.015>
- Caballero, Á. H., Contreras, F. N. A., & Mengíbar, M. Á. L. (2015).
QUITOOLIGOSACÁRIDOS BIOFUNCIONALES: RELACIÓN ENTRE
CARACTERÍSTICAS QUÍMICO-FÍSICAS Y PROPIEDADES BIOLÓGICAS. 206.
- Cabello, C., Rincon, S., & Zeped, A. (2017). Types of heterogeneous catalysts used for biodiesel production. *Afinidad*, 74(577), 51–59. Scopus.
- Carrera, S. A., Villarreal, J. S., Acosta, P. I., Noboa, J. F., Gallo-Cordova, A., & Mora, J. R. (2022). Designing an efficient and recoverable magnetic nanocatalyst based on Ca, Fe and pectin for biodiesel production. *Fuel*, 310. Scopus.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122456>
- Choi, Y.-J., Baik, M.-Y., & Kim, B.-Y. (2017). Characteristics of granular cold-water-soluble potato starch treated with alcohol and alkali. *Food Science and Biotechnology*, 26(5), 1263–1270. <https://doi.org/10.1007/s10068-017-0172-5>

Electricity Market Report—January 2022 – Analysis. (n.d.). IEA. Retrieved October 13, 2022, from <https://www.iea.org/reports/electricity-market-report-january-2022>

Endalew, A. K., Kiros, Y., & Zanzi, R. (2011). Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *Biomass and Bioenergy*, 35(9), 3787–3809. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.06.011>

Gangotena, P. A., Ponce, S., Gallo-Córdova, Á., Streitwieser, D. A., & Mora, J. R. (2022). Highly Active MgP Catalyst for Biodiesel Production and Polyethylene Terephthalate Depolymerization. *ChemistrySelect*, 7(15). Scopus. <https://doi.org/10.1002/slct.202103765>

Giri, T. K. (2016). 5—Nanoarchitected Polysaccharide-Based Drug Carrier for Ocular Therapeutics. In A. M. Holban & A. M. Grumezescu (Eds.), *Nanoarchitectonics for Smart Delivery and Drug Targeting* (pp. 119–141). William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-47347-7.00005-7>

Habte, L. (2019). Synthesis of Nano-Calcium Oxide from Waste Eggshell by Sol-Gel Method. https://www.researchgate.net/publication/333661362_Synthesis_of_Nano-Calcium_Oxide_from_Waste_Eggshell_by_Sol-Gel_Method

Harris, D. C. (2010). *Quantitative chemical analysis* (8th ed). W.H. Freeman and Co.

Mischnick, P., & Momcilovic, D. (2010). Chemical Structure Analysis of Starch and Cellulose Derivatives. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, 64, 117–210. [https://doi.org/10.1016/S0065-2318\(10\)64004-8](https://doi.org/10.1016/S0065-2318(10)64004-8)

Sahu, G., Gupta, N. K., Kotha, A., Saha, S., Datta, S., Chavan, P., Kumari, N., & Dutta, P. (2018). A Review on Biodiesel Production through Heterogeneous Catalysis Route. *ChemBioEng Reviews*, 5(4), 231–252. Scopus. <https://doi.org/10.1002/cben.201700014>