

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

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

Pablo Andrés Gangotena Palacios

Ingeniería Química

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

Quito, 7 de Mayo de 2020

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

COLEGIO DE CIENCIAS E INGENIERÍA

**HOJA DE CALIFICACIÓN
DE TRABAJO DE FIN DE CARRERA**

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

Pablo Andrés Gangotena Palacios

Nombre del profesor, Título académico José Ramón Mora, PhD

Gertrud Daniela Almeida Streitwieser, PhD

Quito, 7 de Mayo de 2020

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.

Nombres y apellidos: Pablo Andrés Gangotena Palacios

Código: 00115279

Cédula de identidad: 1723602262

Lugar y fecha: Quito, 7 de mayo de 2020

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UNPUBLISHED DOCUMENT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

Catalizadores básicos basados en óxidos de magnesio sólo y combinado con óxido de calcio, los cuales fueron preparados en presencia y ausencia de pectina. En los catalizadores preparados se evalúa la proporción molar de calcio que debe ser agregado al magnesio en forma de nitrato hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), para obtener mayor eficiencia. Se estudia como los parámetros antes mencionados intervienen en la formación de ésteres metílicos resultado de una reacción de transesterificación de aceite de soya con exceso de metanol usada para la síntesis de biodiesel. El método cualitativo empleado para determinar la presencia de ésteres metílicos en los productos resultantes fue cromatografía de capa fina (CCF) y el método cualitativo para determinar la cantidad exacta fue índice de refracción (Ir). La reacción se efectuó a 65°C a baño maría de aceite, 3% m/m de catalizador, una relación molar de aceite con metanol de 29:1 y agitación constante en un reactor batch con reflujo. Posteriormente se variaron parámetros como cantidades de metanol aceite (29:1 – 14:1) y tiempo de reacción (4, 6 y 8h). El mejor desempeño se lo llevaron los catalizadores: magnesio con pectina en proporción 29:1 aceite metanol, 3% m/m, 6 horas de reacción y el catalizador magnesio-calcio con pectina en una relación molar 4:05, proporción 29:1 aceite metanol, 3% m/m, 4 horas de reacción. La metodología propuesta en este proyecto presenta alternativas más económicas para la producción de biodiesel, ya que el magnesio es uno de los metales más abundantes del mundo y uno de los más baratos en comparación a metales como estroncio que son más reactivos. Finalmente queda comprobado que la pectina actúa de manera eficaz dando una mejor estructura al catalizador mejorando su actividad.

Palabras clave: Transesterificación, ésteres metílicos, cromatografía de capa fina, reactor batch, catalizador básico, pectina.

ABSTRACT

Basic catalysts based on magnesium oxide and combined with calcium oxide, which were prepared in the presence and absence of pectin. In the prepared catalysts, the molar proportion of calcium that must be added to magnesium in the form of nitrate hexahydrate ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) is evaluated, to obtain greater efficiency. It is studied how the aforementioned parameters intervene in the formation of methyl esters resulting from a transesterification reaction of soybean oil with excess methanol used for the synthesis of biodiesel. The qualitative method used to determine the presence of methyl esters in the resulting products was thin layer chromatography (TLC) and the qualitative method to determine the exact amount was by refractive index (Ir). The reaction was carried out at 65°C in an oil bath, 3% m / m of catalyst, a molar ratio of oil with methanol of 29: 1 and constant stirring in a batch reactor with reflux. Subsequently, parameters such as amounts of methanol oil (29: 1 - 14: 1) and reaction time (4, 6 and 8 hours) were varied. The best performance was achieved by the catalysts: magnesium with pectin in 29: 1 ratio, methanol oil, 3% m / m, 6 hours of reaction and the magnesium-calcium catalyst with pectin in a 4:05 molar ratio, 29: 1 ratio. methanol oil, 3% m / m, 4 hours reaction. The methodology proposed in this project presents cheaper alternatives for the production of biodiesel, since magnesium is one of the most abundant metals in the world and one of the cheapest compared to metals such as strontium that are more reactive. Finally, it is proven that pectin acts effectively, giving a better structure to the catalyst, improving its activity.

Key words: Transesterification, methyl esters, thin layer chromatography, batch reactor, basic catalyst, pectin.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	<hr/>	4
ABSTRACT	<hr/>	5
1. INTRODUCCIÓN	<hr/>	8
2. METODOLOGÍA	<hr/>	12
2.1. MATERIALES	<hr/>	12
2.2. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	<hr/>	12
2.3. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	<hr/>	13
2.4. PREPARACIÓN DEL BIODIESEL BASE	<hr/>	14
2.5. PRODUCCIÓN DE BIODIESEL CON CATALIZADORES PREPARADOS	<hr/>	14
<i>2.5.1. Reactor para llevar a cabo la transesterificación</i>	<hr/>	14
<i>2.5.2. Reacción de transesterificación</i>	<hr/>	15
2.6. CARACTERIZACIÓN DE BIODIESEL	<hr/>	16
<i>2.6.1. Cromatografía de capa fina</i>	<hr/>	16
<i>2.6.2. Índice de refracción</i>	<hr/>	17
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES	<hr/>	18
3.1. PRODUCCIÓN DE BIODIESEL	<hr/>	18
<i>3.1.1. Comparación entre catalizadores elaborados</i>	<hr/>	18
<i>3.1.2. Cuantificación de %EM por CCF variando condiciones de temperatura y cantidad de metanol</i>	<hr/>	21
3.2. CUANTIFICACIÓN DE EM% POR IR	<hr/>	25
<i>3.2.1. Cuantificación de %EM por IR variando condiciones de temperatura y cantidad de metanol</i>	<hr/>	29
4. CONCLUSIONES	<hr/>	32
5. REFERENCIAS	<hr/>	34

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Valores de índice de refracción asociado con el tipo de sustancia (Chattopadhyay et al., n.d.)	16
Tabla 2. Cantidades máxicas de aceite y porcentajes de ésteres metílicos de biodiesel base	25
Tabla 3. Índices de refracción de catalizadores de magnesio, calcio y pectina	27
Tabla 4. Porcentajes de ésteres metílicos de catalizadores de magnesio, calcio y pectina usando la ecuación de la Figura 8	27
Tabla 5. Índices de refracción reacciones con catalizadores MgR y MgCaR	28
Tabla 6. Índices de refracción reacciones con catalizadores MgR y MgCaR usando la ecuación de la Figura 8	28
Tabla 7. Índices de refracción de reacción con catalizador MgP	29
Tabla 8. Porcentajes de ésteres metílicos de catalizador MgP	29
Tabla 9. Índices de refracción duplicados de reacción con catalizador MgP	30
Tabla 10. Porcentajes de ésteres metílicos duplicados con catalizador MgP	30
Tabla 11. Índices de refracción de reacción con catalizador MgCaP	31
Tabla 12. Tabla 12. Porcentajes de reacción con catalizador MgCaP	31
Tabla 13. Índices de refracción duplicados de reacción con catalizador MgCaP	31
Tabla 14. Porcentajes de ésteres metílicos duplicados de reacción con catalizador MgCaP	32

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Reacción de transesterificación	10
Figura 2. Reactor donde se lleva a cabo la reacción de transesterificación	15
Figura 3. Diferentes fases según la ubicación en la placa	17
Figura 4. Placas de CCF de muestras de biodiesel con catalizadores MgP y MgCaP 4:05 a 600°C comparadas a BB, a 6 y 4 horas de reacción respectivamente	19
Figura 5. Placas de CCF de muestras de biodiesel con catalizadores MgR y MgCaR 4:05 a 600°C comparadas a BB, a 6 y 4 horas de reacción respectivamente	20
Figura 6. Placas de CCF de catalizador MgP-600°C a diferentes tiempos y cantidades de metanol	22
Figura 7. Placas de CCF de catalizador MgCaP-600°C a diferentes tiempos y cantidades de metanol	23
Figura 8. Curva de calibración del porcentaje de ésteres metílicos en función del índice de refracción.	26

1. Introducción

Los seres humanos necesitan energía para poder sobrevivir y para llevar un mejor estilo de vida. Desde hace muchos años se implementaron los primeros procesos industriales en donde se generaba energía eléctrica a partir de carbón, lo que generó grandes emisiones de dióxido de carbono al ambiente y afecciones a la salud de los operarios de las plantas (Hill et al., n.d.). El consumo de carbón se vio interrumpido por la llegada de los combustibles fósiles como el petróleo, que por medio de un proceso llamado destilación fraccionada se logró extraer todos sus componentes y diferenciarlos según los usos que tenía cada uno. A pesar de ser mas eficiente que el carbón, la quema de sus derivados también genera altos índices de contaminación ambiental. (L. Yildiz, 2018).

El diésel o gasóleo es un hidrocarburo líquido derivado del petróleo compuesto en mayor parte por parafinas, el cual, al ser combustionado en condiciones óptimas de presión y temperatura, libera al ambiente metales pesados como plomo o mercurio los cuales generan graves enfermedades en el cuerpo humano como saturnismo o envenenamiento por mercurio. (Szabados et al.)

Actualmente existen sustitutos para el petrodiesel, como es el caso del biodiesel, el cual posee la misma eficiencia que el gasóleo al momento de ser combustionado (Leung et al.). Desde el punto de vista ambiental el biodiesel es un combustible limpio al ser combustionado, es biodegradable y presenta bajas emisiones tóxicas (metales pesados, dióxido de carbono, monóxido de carbono, materia particulada, hidrocarburos aromáticos y aldehídos), lo que asegura una mejor salud para las personas que están constantemente expuestas y un decrecimiento en el nivel de dióxido de carbono en el ambiente. (Yaşar, 2020)

La producción de biodiesel no es un producto reciente, este se remonta al año 1800 cuando el gobierno francés en la exhibición de París demostró el uso de aceite de maní como combustible. Poco tiempo después en el año 1853 Duffy y Patrick realizaron la primera transesterificación de aceite vegetal. Cuarenta años después Rudolph Diésel presentó una propuesta del potencial de los aceites vegetales como reemplazo del petrodiesel, lo cual impulsó la invención del motor a diésel. (Boey et al.)

El biodiesel se obtiene tras una reacción conocida como transesterificación, la cual se basa en hacer reaccionar metanol con aceite de soya en una relación 3:1, dando como productos glicerol y ésteres metílicos (biodiesel). Se han estudiado diferentes variedades de aceites vegetales como, canola, palma, girasol, y coco, dando buenos resultados con todos ellos, pero el limitante para obtenerlos es el costo que posee cada uno de ellos. Para poder competir en un mercado donde el petrodiesel es relativamente barato, es necesario usar un aceite que se produzca en mucha cantidad y sea barato, por lo cual muchos optan por el aceite de soya. El metanol es el alcohol mas usado a nivel mundial, esto debido a sus bajos costos y disponibilidad. (Zabeti et al.)

La transesterificación es una reacción catalizada y los catalizadores pueden ser homogéneos, heterogéneos y enzimáticos. Los catalizadores homogéneos se encuentran mezclados en una forma homogénea con los reactivos, dificultando mucho su extracción y los catalizadores heterogéneos cuando el catalizador se encuentra en una fase diferente al de los reactivos, facilitando más su extracción y posible reúso. En el caso del biodiesel común se utiliza un catalizador heterogéneo y básico como es el hidróxido de potasio (KOH), generando un biodiesel puro. Sin embargo, presenta algunos inconvenientes como la intolerancia a la humedad (si se hidrata el catalizador se puede dar una reacción de saponificación en ves de transesterificación), la generación de grandes cantidades de

agua con desperdicios y una incapacidad de reusar el catalizador. Estos inconvenientes hacen que los catalizadores evolucionen y se adapten, entre estos estudios tenemos algunos óxidos metálicos que se han usado como catalizadores, dando resultados muy favorables.

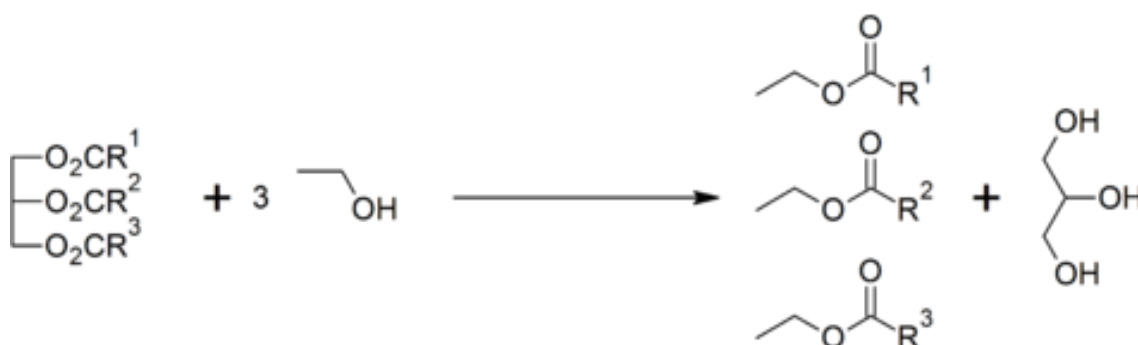


Figura 1. Reacción de transesterificación

Se han utilizado varios catalizadores ácidos como zirconio o titanio los cuales han sido cargados en diferentes soportes, pero generaban una actividad catalítica baja que requiere condiciones altas de temperatura y presión. (Meher et al.)

Los catalizadores básicos por el otro lado presentan mejores condiciones de operación y son muy eficientes al generar altos rendimientos e incrementando la rapidez de la reacción. Algunos de los óxidos metálicos básicos mas usados como catalizador son BaO, MgO, CaO y SrO. (Lukić et al., 2016)

El óxido de calcio fue uno de los óxidos metálicos mas estudiados debido a la actividad que posee este metal; el catalizador puede ser reusado, es tolerante a la humedad, no genera costos altos de producción, se solubiliza menos en metanol y es amigable con el ambiente. (Kawashima et al.)

Por otro lado, los catalizadores enzimáticos como lipasas son una opción muy viable para la producción de biodiesel, se pueden reutilizar muchas veces y genera grandes cantidades

de biodiesel, pero presentan una desventaja muy grande ya que para mantener activas y vivas a las enzimas se necesitan condiciones mas rigurosas, ya que las enzimas son muy sensibles a temperatura, pH y al metanol ya que estos factores inhiben y desactivan las enzimas. (Boey et al.)

El óxido de calcio presenta una desventaja y es que el calcio es soluble en el biodiesel, por lo cual si presenta una concentración de ppm superior a la permitida ese biodiesel no esta apto para ser utilizado. A raíz de este tipo de problemas surge la necesidad de experimentar con otros catalizadores heterogéneos básicos, con lo cual (Margellou et al., 2018) mostró al MgO preparado mediante el método de precipitación en la presencia y ausencia de polivinil alcohol, para posteriormente ser usados como catalizadores sólidos en la reacción de transesterificación dentro de un reactor batch con reflujo. La función del PVA es mejorar la actividad catalítica. El PVA es un polímero sintético que es soluble en agua, no es tóxico y no es carcinogénico, es capaz de absorber, retener y liberar agua de una forma controlada, este actúa a manera de encapsulador del catalizador, brindándole una forma más ordenada.

En el siguiente trabajo se ha planteado como objetivo optimizar el proceso de producción de biodiesel usando catalizadores basados en magnesio, calcio y pectina en sustitución al PVA. La pectina es un biopolímero natural de bajo costo con elevado peso molecular y naturaleza polianiónica, óptima para la producción de catalizadores. (Rosa & Pampa-Argentina.)

2. Metodología

Los análisis se realizaron en los laboratorios de Química del Paseo San Francisco. Los experimentos se dividen en: Síntesis de biodiesel y caracterización de catalizadores, producción de biodiesel y caracterización de biodiesel.

2.1. Materiales.

Nitrato de Magnesio hexahidratado ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), Nitrato de Calcio tetrahidratado ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$), Carbonato de sodio (Na_2CO_3), pectina cítrica, hidróxido de potasio (KOH), ácido clorhídrico (HCl), éter de petróleo (mezcla de hidrocarburos), dimetil éter (C_2H_6O), ácido acético anhidro (CH_3COOH), sulfato de magnesio anhidro ($MgSO_4$), cloroformo ($CHCl_3$), metanol (CH_3OH), agua destilada y aceite de soya comercial. Placas de cromatografía de capa fina de sílice, tamiz molecular, papel filtro, películas de parafilm, tubos de ensayo con tapa, tubos de 2 ml para centrifuga, tubos capilares y agitadores magnéticos.

2.2. Preparación de catalizadores.

Con la intención de evaluar el efecto de la pectina en la preparación de los materiales, se prepararon cuatro tipos de materiales, los cuales han sido etiquetados como magnesio (MgR), magnesio-pectina (MgP), magnesio-calcio (MgCaR) y magnesio-calcio-pectina (MgCaP).

Para la preparación del primer catalizador de magnesio pectina se prepararon 20 ml de una solución de nitrato de magnesio hexahidratado ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), con una concentración de 0,2841 g/ml (1,73M). La solución fue colocada en un vaso de precipitación de 100 ml, inmediatamente se agrega 0.4 gramos de pectina cítrica comercial (0,02 g/ml) y se coloca 100 μ L de HCl 0,1M hasta tener $pH \approx 2$. La mezcla se

coloca en agitación constante a 100 rpm a temperatura ambiente por 8 horas con 30 minutos. Una vez culminado el tiempo se agrega 3 gramos de carbonato de sodio (Na_2CO_3) con concentración 0,3g/ml hasta alcanzar un $\text{pH}\approx 10$ y se deja en agitación constante a 250 rpm por 4 horas con 30 minutos. El precipitado obtenido se lava 4 veces con agua destilada para retirar residuos de nitratos, cloruros y sodio, posteriormente fue secado por 3 h a 100 grados centígrados y calcinado en presencia de aire a 600 grados por 14 horas.

Para la elaboración del segundo catalizador magnesio-calcio-pectina se preparó una solución de 10 ml de nitrato de magnesio hexahidratado 2,66 M ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y otra solución de 10 ml de nitrato de calcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 0,33 M, en una relación molar de 4:05 entre el magnesio y el calcio. Las soluciones se mezclaron en un vaso de 100 ml y se repite el proceso descrito en el catalizador anterior.

Para los catalizadores en ausencia de pectina se prepararon a base de magnesio sólo y magnesio con calcio como los antes descritos, solo que ahora se omite por completo la agitación de la mezcla en presencia de la pectina. En los 20 ml de solución de los catalizadores se colocó directamente los 10 ml de solución de carbonato de sodio y se agitó a 250 rpm a temperatura ambiente por 4 horas y 30 minutos, el precipitado fue lavado, filtrado, secado y calcinado a 600 grados por 14 horas.

2.3. Caracterización de catalizadores.

La caracterización se realizó para el catalizador que presentó el mejor desempeño y sus resultados fueron comparados con los datos de la literatura.

2.4. Preparación del biodiesel base

Para que no se genere jabón en la reacción por efecto de una saponificación es importante secar el aceite de soya a 100°C por 3 h y secar el metanol usando tamiz molecular de 4A durante 24 h. La reacción de transesterificación se llevó a cabo en un matraz Erlenmeyer, donde se mezclaron 0,5 g de KOH (1% p/p con respecto al aceite) con 14 ml de metanol. Una vez añadido el metanol se agrega 50 g de aceite en una relación molar metanol: aceite de 6:1.

La reacción se llevo a cabo a temperatura ambiente a una velocidad de 500 rpm por 3 h. La mezcla obtenida se pasó a un embudo de separación donde se separa el biodiesel del glicerol. Una vez que el biodiesel esta totalmente separado, se lo lava dos veces con 10 ml de una solución 0,1M de HCl y 10 ml de una solución de NaCl 4 M, en cada lavado se descarta la fase acuosa. Cuando el pH se encuentre entre 6 y 8 se procede a lavar 3 veces más con agua destilada para retirar todas las impurezas presentes. Como el agua es difícil de extraer completamente, se colocan 4 g de sulfato de magnesio anhidro para precipitar el agua presente en la mezcla.

2.5. Producción de biodiesel con catalizadores preparados

2.5.1. *Reactor para llevar a cabo la transesterificación.*

El reactor utilizado fue una simulación eficiente de un reactor Batch con reflujo, para lo cual se usó un tubo de ensayo con tapa y parafilm a los lados para prevenir el escape de metanol. La longitud del tubo permitió una condensación efectiva del metanol y su base cóncava que la agitación de los reactivos sea más homogénea.

Los tubos tenían las siguientes dimensiones: 100,12 mm de alto y 10 mm de diámetro interno.

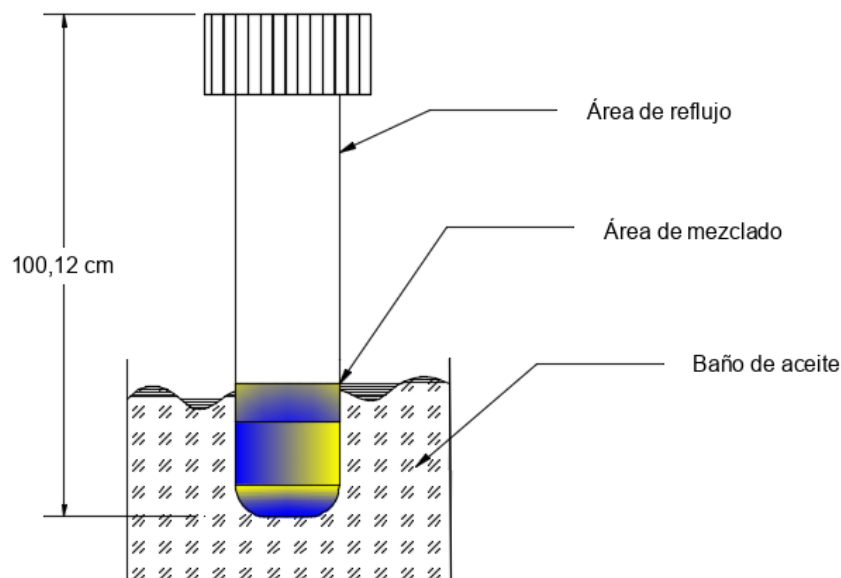


Figura 2. Reactor donde se lleva a cabo la reacción de transesterificación

2.5.2. Reacción de transesterificación.

Antes de montar las reacciones es indispensable que el catalizador, aceite, metanol y tubos de ensayo se encuentren totalmente secos. Se colocó el tubo vacío en la balanza y se pesó el catalizador (3% m/m en relación con el aceite), se agregó 1 ml de metanol (relación molar 29:1 metanol: aceite) y por último se colocó el aceite en la cantidad correspondiente, se selló el tubo con parafilm y se colocó la tapa para sellarlo completamente. El tubo se colocó en un baño de aceite previamente calentado a 65°C y se agitó a 1200 rpm asegurando una mezcla uniforme. Las reacciones se realizan en intervalos de 4, 6 y 8 horas, las cuales una vez fuera se centrifugaron a 3500 rpm por 5 minutos para separar sus 3 fases por peso y densidad.

Se tomó 100 μL de biodiesel y se disuelve en un tubo de microcentrífuga con 1 mL de cloroformo. Esta solución se analizó por cromatografía de capa fina.

Para medir su índice de refracción se extrajo el biodiesel restante, se colocó en un tubo de 10 ml, se añadió cloroformo y colocó agua destilada, una vez que todo se encuentra dentro del tubo se colocó en un vortex y se agitó la muestra, se extrae la parte acuosa y

se repitió el proceso hasta que la mezcla de cloroformo y biodiesel fue totalmente transparente.

2.6. Caracterización de biodiesel.

2.6.1. Cromatografía de capa fina.

La cromatografía de capa fina es un análisis cualitativo que nos da una aproximación de cuanto biodiesel existe en la muestra, esto se logra debido a que los compuestos en la reacción poseen valores diferentes de factor de retención. Para efectuar este análisis se colocó con la ayuda de un capilar una muestra del biodiesel disuelto en cloroformo y una muestra del biodiesel base también diluido en cloroformo. Las muestras se sembraron en una placa de sílice, se colocaron en un vaso de precipitación de 25 ml con 1 mL de fase móvil, compuesta por 8mL de éter de petróleo (80% v/v); 1,9mL de éter etílico (19% v/v) y 0.1mL de ácido acético (1% v/v) y por ultimo se colocó un vidrio reloj sobre el vaso para impedir que se evapore más rápido la fase móvil. Al momento que la fase móvil llegó al borde marcado en la placa (0,5 cm bajo el borde superior) se retiró la placa y se colocó en una cámara de yodo hasta que las diferentes fases presentes se pinten y sea fácil su diferenciación.

Tabla 1. Valores de índice de refracción asociado con el tipo de sustancia (Chattopadhyay et al..)

Sustancia	Factor de retención
Ésteres metílicos (EM)	0.8 - 0.9
Tiglicéridos (TG)	0.6 - 0.7
Ácidos grasos libres (AGL)	0.4 - 0.5
Diglicéridos (DG)	0.2 - 0.25
Monoglicéridos (MG)	0 - 0.1



Figura 3. Diferentes fases según la ubicación en la placa

Los valores obtenidos en el índice de refracción pueden ser comparados con los valores obtenidos en la tabla 1 y determinar el tipo de sustancia que se tiene en cada placa.

2.6.2. Índice de refracción.

Esta es una técnica sencilla y de bajo costo que permite obtener resultados muy precisos del porcentaje de conversión de la reacción. Esta metodología consiste en determinar el índice de refracción de una muestra de biodiésel obtenida. Para la medición del índice de refracción se utilizó un refractómetro Thermo Fisher Scientific modelo 33461.

Las muestras de biodiésel disueltas en cloroformo y lavadas con agua destilada se evaporan completamente hasta que quede el biodiésel solo sin agua ni cloroformo. Se colocó el biodiésel resultante en el refractómetro y se midió su índice de refracción.

Para obtener los resultados deseados fue necesario realizar una curva de calibración a base de muestras de biodiésel base variando el porcentaje de aceite de 0 a 100% m/m en intervalos de 25%, de la curva se obtuvo una ecuación en la cual se sustituyen los valores obtenidos de los índices de refracción de las muestras de biodiésel.

3. Resultados y discusiones

Una vez que extraída el agua del aceite y metanol se procedió a elaborar los catalizadores según lo estipulado en la sección 2.2. Se procedió a evaluar la actividad catalítica de cada uno mediante reacciones de transesterificación.

El biodiesel base fue preparado simultáneamente como se describe en la sección 2.4, para poder establecerlo como medida de comparación con los catalizadores básicos elaborados y de esta manera elegir los catalizadores más efectivos.

3.1. Producción de Biodiesel.

3.1.1. *Comparación entre catalizadores elaborados.*

Primero se evaluó la actividad de los cuatro catalizadores calcinados a 600°C, 2 en presencia de pectina (MgP-600°C y MgCaP-600°C) y 2 en ausencia de pectina (Mg-600 y MgCa-600°C) (Philipp & Fujimoto, 1992). Las condiciones de reacción se establecieron con 3% m/m de catalizador y metanol en relación molar de 29:1 con el aceite, sometidos a un baño estilo maría con aceite a 65°C en un reactor batch con reflujo.

Se presentaron los siguientes resultados obtenidos por cromatografía de capa fina donde se presenta las distancias recorridas por cada biodiesel, a la izquierda se encuentra el recorrido del biodiesel base y a la derecha el recorrido del biodiesel preparado con catalizadores básicos. La cromatografía de capa fina solo es un resultado cualitativo, por lo cual no es posible establecer la cantidad exacta de biodiesel mediante este método, pero da una aproximación muy acertada. En la cromatografía de capa fina las manchas que poseen un área mayor son las más significativas de la placa.

La reacción con los catalizadores MgP y MgR calcinados a 600°C se realizó a 6 horas con agitación continua, mientras que las reacciones con los catalizadores MgCaP y MgCaR se efectuaron a 4 horas de reacción con agitación continua.

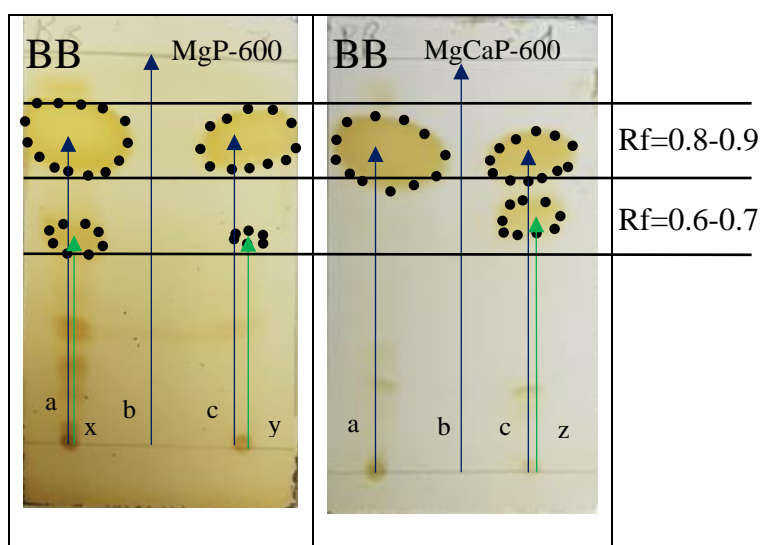


Figura 4. Placas de CCF de muestras de biodiesel con catalizadores MgP y MgCaP 4:05 a 600°C comparadas a BB, a 6 y 4 horas de reacción respectivamente

Las placas correspondientes a la Figura 4 representan a los catalizadores magnesio con pectina calcinados a 600°C (MgP-600°C) y al catalizador magnesio con calcio en relación molar 4:05 y pectina calcinados a 600°C (MgCaP-600°C).

En cada placa se puede estimar los valores de Rf para cada biodiesel, este se calcula al dividir a y c (longitudes a las que aparecen los ésteres metílicos) con b que representa la longitud total de todo el recorrido de la muestra en la placa, $Rf=a/b$. En la placa del biodiesel base (BB) y el catalizador MgP-600°C, a tiene un valor de 4.09 cm y b un valor de 5.18 cm, por lo cual su Rf es de 0.8, mientras que para el biodiesel preparado con MgP-600°C, c tiene un valor de 4,12 cm por lo cual su Rf es de 0.8. Los valores de Rf 0.79 y 0.8 corresponde a los ésteres metílicos (biodiesel), según lo estipulado en la Tabla 1. En esta placa existe una marca circular inferior representada con una flecha verde, correspondiente al aceite que no reaccionó, se calcula de la misma forma ($Rf=b/a$). Para el biodiesel base tenemos que su Rf es de 0.56 y para el catalizador MgP-600°C su Rf es

de 0.54, valor correspondiente a los triglicéridos (aceite de soya) según los valores de la Tabla 1.

En la placa correspondiente al MgCaP-600°C se destaca el mismo biodiesel base usado en la primera placa, pero esta vez se comparó con el biodiesel obtenido usando el catalizador MgCaP-600°C. En este caso el Rf del biodiesel base es de 0.8 mientras que el Rf del biodiesel preparado con el catalizador MgCaP-600°C es de 0,79. Al igual que en la placa anterior, se genera aceite, pero esta vez solo en el catalizador MgCaP-600°C, con un Rf de 0,62 correspondiente al aceite, según los valores de la tabla 1.

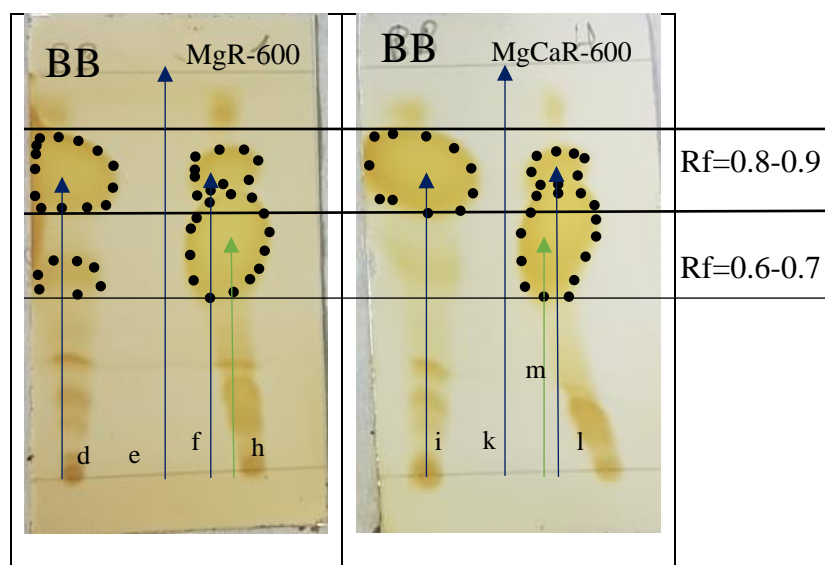


Figura 5. Placas de CCF de muestras de biodiesel con catalizadores MgR y MgCaR 4:05 a 600°C comparadas a BB, a 6 y 4 horas de reacción respectivamente

En la Figura 5 se observan las dos placas de biodiesel efectuado con los catalizadores magnesio sin pectina calcinado a 600°C (MgR-600°C) y magnesio con calcio relación molar 4:05 sin pectina calcinados a 600°C (MgCaR-600°C). En la placa correspondiente al biodiesel efectuado con el catalizador MgR-600°C tenemos que el Rf del biodiesel base (BB) usando la fórmula $Rf=d/e$ es 0.8, correspondiente a los ésteres metílicos, mientras

que el Rf de MgR-600 es de 0,79 correspondiente a los ésteres metílicos (tabla1). El Rf correspondiente a la mancha inferior al biodiesel de MgR-600°C es de 0.6, valor correspondiente a los triglicéridos (Tabla1).

En la placa correspondiente al catalizador MgCaR-600°C el Rf del biodiesel base es de 0.81, mientras que el Rf correspondiente al biodiesel con el catalizador MgCaR-600 es de 0.8, valores correspondientes a los ésteres metílicos, mientras que el Rf de la mancha inferior a los ésteres metílicos representada con la flecha verde m, es de 0,62, valor correspondiente a los triglicéridos (Tabla1).

La ausencia de pectina es un factor determinante en la producción de biodiesel, ya que la mancha correspondiente a el biodiesel producido por el catalizador MgP en la Figura 4 tiene mayor área superficial que la mancha correspondiente a el biodiesel producido por el catalizador MgR, por lo cual la pectina está directamente relacionada con la cantidad de ésteres metílicos producidos al final de la reacción. El mismo patrón se puede apreciar al comparar los resultados obtenidos con el catalizador MgCaP en la Figura 4 y el catalizador MgCaR en la Figura 5, donde la cantidad de éstres metílicos varía ampliamente.

3.1.2. *Cuantificación de %EM por CCF variando condiciones de temperatura y cantidad de metanol.*

Se efectuaron reacciones con los catalizadores MgP-600°C y MgCaP-600°C para determinar las condiciones óptimas de operación de cada catalizador.

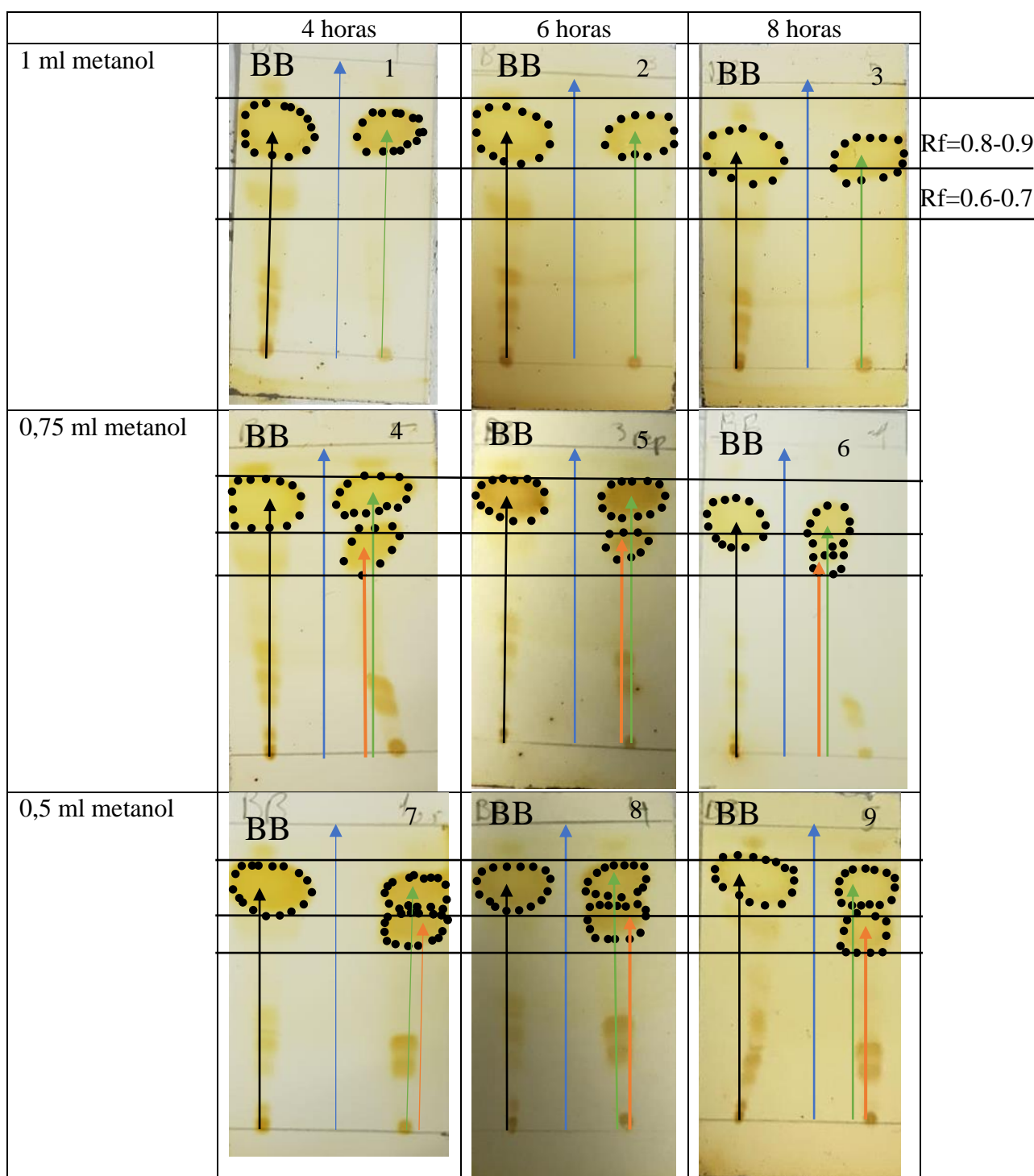


Figura 6. Placas de CCF de catalizador MgP-600°C a diferentes tiempos y cantidades de metanol

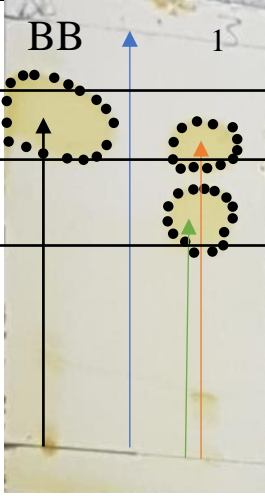
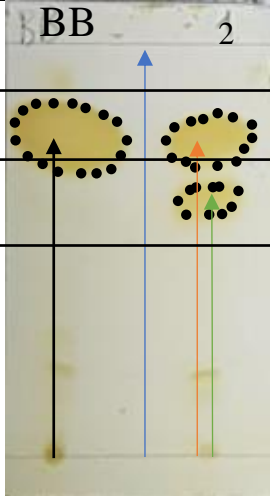
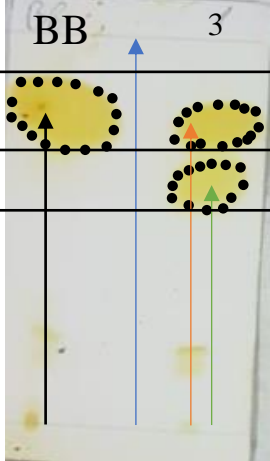
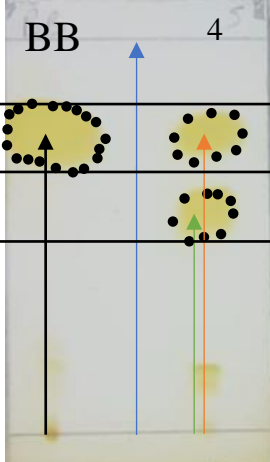
	2 horas	4 horas	
1 ml metanol			<p>Rf=0.8-0.9</p> <p>Rf=0.6-0.7</p>
0,75 ml metanol	No es necesario		
0,5 ml metanol	No es necesario		

Figura 7. Placas de CCF de catalizador MgCaP-600°C a diferentes tiempos y cantidades de metanol

En las placas presentadas en la Figura 6 se puede apreciar la cantidad de ésteres metílicos presentes según varía la cantidad de metanol y el tiempo de reacción. En cada placa se puede apreciar una flecha de color negro que representa la distancia recorrida por el biodiesel base (BB), una flecha azul que representa el largo total de la placa, una flecha verde que representa la distancia recorrida por el biodiesel generado con el catalizador MgP-600°C y finalmente una flecha anaranjada que representa la distancia recorrida por los triglicéridos presentes en cada muestra. Como se puede apreciar en la Figura 6, se genera mayor cantidad de ésteres metílicos cuando reacciona por 6 horas la muestra compuesta de 3% m/m de catalizador, 0.74 g de aceite y 1 ml de metanol. La misma muestra a las 4 horas presenta un tamaño inferior de la mancha al ser comparada con la de 6 horas, por lo cual a las 6 horas es mejor.

En la figura 7 se efectuaron reacciones con el catalizador MgCaP a las 2 y 4 horas de reacción. No se efectuó a 6 horas de reacción debido a que el catalizador MgP-600°C fue óptimo a ese tiempo, por lo cual no es necesario generar un gasto extra en calcio para obtener el mismo resultado en el mismo tiempo.

En la placa obtenida con 1 ml de metanol y 2 horas de reacción se puede apreciar una mancha muy pequeña en el área de los ésteres metílicos, se puede deducir cualitativamente que la cantidad de biodiesel presente no supera el 50%, por lo cual no es necesario efectuar más pruebas disminuyendo aún más la cantidad de metanol presente. Es por este motivo que no se efectuaron las placas de CCF en los recuadros pertenecientes a las reacciones con 0.75 ml y 0.5 ml de metanol en un tiempo de 2 horas.

La situación mejora mucho al colocar 1 ml de metanol y dejar reaccionar a 4 horas, ya que se observa una mayor cantidad de ésteres metílicos, pero conforme disminuye la cantidad de metanol se puede apreciar un decrecimiento en el factor de retención de los ésteres

metílicos. La variación más adecuada para la reacción con MgCaP-600°C según el método cualitativo corresponde a colocar 1 ml de metanol y dejar reaccionar por 4 horas.

3.2. Cuantificación de EM% por Ir.

Para determinar la cantidad de ésteres metílicos presentes en el biodiesel de forma cuantitativa es necesario determinar los índices de refracción del biodiesel base, variando las cantidades másicas de aceite para crear una curva de calibración que relacione el EM% e índice de refracción, tal como se indica en la figura 8. (Acosta, P. 2018)

Tabla 2. Cantidades másicas de aceite y porcentajes de ésteres metílicos de biodiesel base

	Aceite (g)	BD (g)	BD (%)	Total	Indice Refrax	% EM/Aceite
0	0	1	100,00%	1,0000	1,4575	100
1	0,0849	0,9165	91,65%	1,0014	1,4595	90
2	0,2111	0,8024	80,24%	1,0135	1,4610	80
3	0,3011	0,7058	70,58%	1,0069	1,4625	70
4	0,4002	0,6044	60,44%	1,0046	1,4640	60
5	0,5037	0,5064	50,64%	1,0101	1,4660	50
6	0,6106	0,4020	40,20%	1,0126	1,4675	40
7	0,6977	0,3050	30,50%	1,0027	1,4691	30
8	0,8074	0,2002	20,02%	1,0076	1,4710	20
9	0,9036	0,1083	10,83%	1,0119	1,4727	10
10	1	0	0,00%	1,0000	1,4745	0

En la tabla 2 se presentan los valores correspondientes a los pesos de aceite utilizados y a la cantidad de ésteres metílicos obtenidos en cada reacción, utilizados para construir la gráfica presentada en la Figura 8. (Carrera,2019)

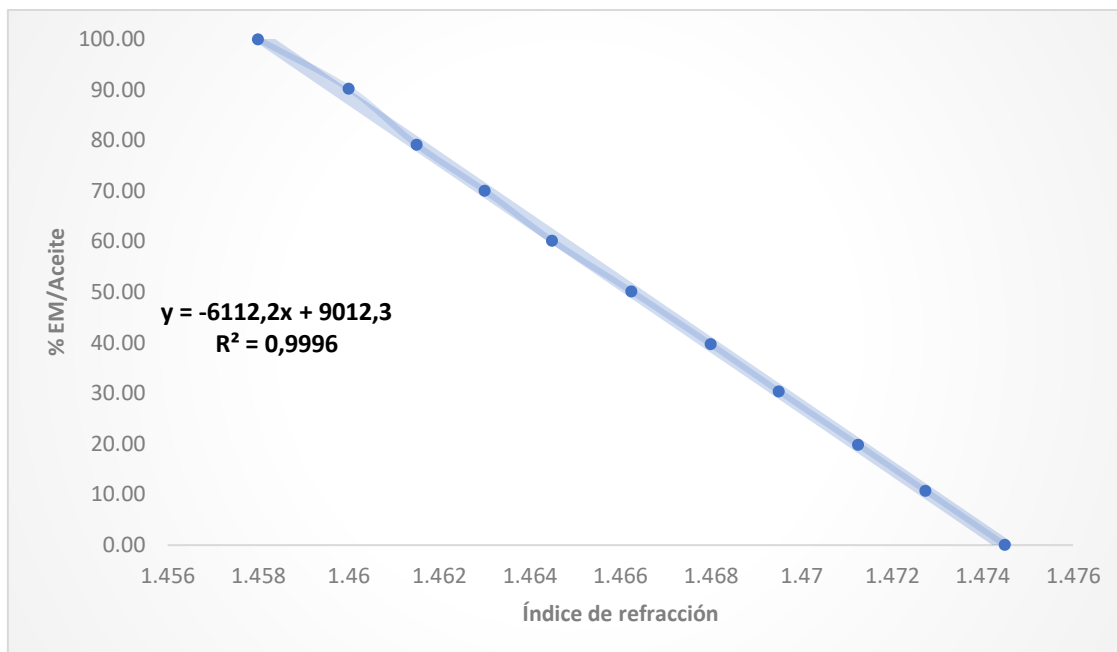


Figura 8. Curva de calibración del porcentaje de ésteres metílicos en función del índice de refracción. (Carrera,2019)

Con la ecuación obtenida de la Figura 8, se puede reemplazar los valores obtenidos por IR de las diferentes muestras de biodiesel en lugar de la x, para de esta manera obtener el porcentaje de ésteres metílicos presente.

Para determinar cual fue la cantidad exacta de magnesio y calcio que debía contener el catalizador se efectuaron reacciones variando la cantidad de calcio presente en el catalizador. El calcio es un metal mucho mas reactivo que el magnesio, por lo cual una mayor cantidad de este debería representar menor cantidad de tiempo de reacción y también mayor cantidad de ésteres metílicos. (De et al., 2011)

Al ser el magnesio el octavo elemento mas abundante en la tierra se convierte en un material muy barato de adquirir, además es muy poco soluble en el biodiesel, descartando posibles procedimientos futuros de separación entre el metal y el biodiesel. (Kember & Williams, 2012)

Como se presentó en la sección 3.1 los catalizadores elaborados fueron: MgP-600°C y MgCaP-600°C 4:05 relación molar.

Para la lectura de las muestras de biodiesel obtenido fue necesario hacer uso de un equipo llamado refractómetro, el índice de refracción en el rango de luz visible genera una dependencia lineal, donde el índice de refracción decrece mientras mayor cantidad de biodiesel exista en la muestra. La medición del índice de refracción es una técnica rápida, no destructiva, precisa, simple, económica y utiliza muy poco de la muestra para su análisis. (Galván, 2017)

Los índices de refracción fueron de mucha utilidad en este proyecto debido a la precisión que se obtuvo respecto al porcentaje de ésteres metílicos presentes en cada muestra.

Tabla 3. Índices de refracción de catalizadores de magnesio, calcio y pectina

Tiempo de Reacción		4h	6h	8h
Mg	Ca	IR		
1	0	1,4600	1,4585	1,4585
4	0,5	1,4615	1,4583	1,4581

Tabla 4. Porcentajes de ésteres metílicos de catalizadores de magnesio, calcio y pectina usando la ecuación de la Figura 8

Tiempo de Reacción		4h	6h	8h
Mg	Ca	PORCENTAJE		
1	0	88,5	97,7	97,7
4	0,5	79,3	98,9	100,1

En la Tabla 4 se presenta los porcentajes de ésteres metílicos obtenidos durante la transesterificación usando los catalizadores MgP-600°C y MgCaP-600°C.

Como se puede apreciar en la tabla, los valores del índice de refracción se mantienen casi constantes desde las 6 hasta las 8 horas de reacción con el catalizador MgP-600°C, por este motivo no es necesario dejar la reacción hasta las 8 horas sino sólo hasta 6.

Para el catalizador MgCaP-600°C los porcentajes de biodiesel se incrementan al ser comparados con el catalizador MgP. Para que sea un catalizador óptimo debe lograr más del 95% de ésteres metílicos en un tiempo menor a 6 horas. Como los catalizadores MgP-600°C y MgCaP-600°C fueron óptimos, no es necesario seguir incrementando la cantidad de calcio, debido a que aumentaría el costo de producción del catalizador.

Las reacciones de transesterificación efectuadas con los catalizadores en ausencia de pectina generaron menor cantidad de ésteres metílicos como se muestra a continuación:

Tabla 5. Índices de refracción reacciones con catalizadores MgR y MgCaR

Tiempo de Reacción		3% catalizador		
relación molar		4h	6h	8h
Mg	Ca	IR		
1	0	1,4682	1,465	1,4632
4	0,5	1,4645	1,4623	1,4612

Tabla 6. Índices de refracción reacciones con catalizadores MgR y MgCaR usando la ecuación de la Figura 8

Tiempo de Reacción		3% catalizador		
relación molar		4h	6h	8h
Mg	Ca	PORCENTAJE		
1	0	38,36796	57,927	68,92896
4	0,5	60,9831	74,42994	81,15336

Como se puede apreciar en la Tabla 6 el contenido de biodiesel disminuye notablemente solo por eliminar la pectina de la composición del catalizador, llegando hasta un máximo de 68% en el caso de catalizador MgR-600°C y de 81% en el caso de el MgCaR-600°C, ambas en un tiempo de reacción de 8 horas. Si a 8 horas de reacción no generan una cantidad superior al 95% de ésteres metílicos, no es un catalizador óptimo. La pectina se

encarga de dar una estructura mas ordenada al catalizador, mejorando su actividad catalítica (Khazaei et al., n.d.)

3.2.1. *Cuantificación de %EM por IR variando condiciones de temperatura y cantidad de metanol.*

Como fue comprobado cualitativamente mediante las placas de CCF de las Figuras 6 y 7, los mejores catalizadores fueron MgP-600°C y MgCaP-600°C, pero es necesario saber cual es la cantidad exacta de ésteres metílicos para cada variación.

Las reacciones se efectuaron usando el catalizador MgP-600, variando los tiempos de reacción y la cantidad de metanol.

Tabla 7. Índices de refracción de reacción con catalizador MgP

IR REFRACTÓMETRO			
Magnesio - Pectina 600 °C			
	4 horas	6 horas	8 horas
1ml metanol	1,4595	1,4580	1,459
0,75 ml metanol	1,4615	1,4595	1,4595
0,5 ml metanol	1,4635	1,4630	1,4615

Tabla 8. Porcentajes de ésteres metílicos de catalizador MgP

PORCENTAJE			
Magnesio - Pectina 600 °C			
	4 horas	6 horas	8 horas
1ml metanol	91,5441	100,7124	94,6002
0,75 ml metanol	79,3197	91,5441	91,5441
0,5 ml metanol	67,0953	70,1514	79,3197

Tal y como fue descrito, el índice de refracción disminuye cuando existe mayor cantidad de ésteres metílicos. En la Tabla 8 se puede apreciar que los porcentajes de ésteres metílicos disminuyen cuando se coloca menor cantidad de metanol, por lo cual es necesario mantener en 29:1 la relación molar entre el aceite y el metanol.

Los tiempos de reacción juegan un papel fundamental ya que a las 4 horas de reacción el porcentaje de ésteres metílicos es 91%, pero a las 6 horas se logra llegar al porcentaje esperado que es 100%. En definitiva, las condiciones mas óptimas de operación son 3% m/m de catalizador en una relación 29:1 de metanol y aceite en un tiempo de 6 horas. Para corroborar los resultados obtenidos se efectuó el mismo análisis por duplicado.

Tabla 9. Índices de refracción duplicados de reacción con catalizador MgP

IR REFRACTÓMETRO			
Magnesio - Pectina 600 °C			
	4 horas	6 horas	8 horas
1ml metanol	1,4600	1,4585	1,4585
0,75 ml metanol	1,4615	1,4590	1,4595
0,5 ml metanol	1,4630	1,4635	1,4625

Tabla 10. Porcentajes de ésteres metílicos duplicados con catalizador MgP

PORCENTAJE			
Magnesio - Pectina 600 °C			
	4 horas	6 horas	8 horas
1ml metanol	88,4880	97,6563	97,6563
0,75 ml metanol	79,3197	94,6002	91,5441
0,5 ml metanol	70,1514	67,0953	73,2075

En las tablas 9 y 10 se puede apreciar un patrón similar al de las tablas 7 y 8, donde los porcentajes de ésteres metílicos son relativamente semejantes.

Para el segundo mejor catalizador seleccionado Mg-CaP-600°C se efectuaron los mismos análisis de variabilidad de porcentaje de metanol y tiempo de reacción. Se usó 3% m/m de catalizador y una relación molar 29:1 de metanol: aceite y se efectuó la reacción a 2 y 4 horas. Solo se efectuó hasta 4 horas debido a que el catalizador MgP-600°C generó de 95 a 97% a las 6 horas de reacción.

Tabla 11. Índices de refracción de reacción con catalizador MgCaP

IR REFRACTÓMETRO		
Magnesio -Calcio- Pectina 600 °C		
	2 horas	4 horas
1ml metanol	1,4621	1,4591
0,75 ml metanol	No es necesario	1,4640
0,5 ml metanol	No es necesario	1,4655

Tabla 12. Porcentajes de reacción con catalizador MgCaP

PORCENTAJE		
Magnesio -Calcio- Pectina 600°C		
	2 horas	4 horas
1ml metanol	75,6524	93,9890
0,75 ml metanol	No es necesario	64,0392
0,5 ml metanol	No es necesario	54,8709

Se efectuó un duplicado de las reacciones para reafirmar la efectividad de los catalizadores

Tabla 13. Índices de refracción duplicados de reacción con catalizador MgCaP

IR REFRACTÓMETRO		
Magnesio -Calcio- Pectina 600°C		
	2 horas	4 horas
1ml metanol	1,4665	1,4595
0,75 ml metanol	No es necesario	1,4645
0,5 ml metanol	No es necesario	1,4655

Tabla 14. Porcentajes de ésteres metílicos duplicados de reacción con catalizador MgCaP

PORCENTAJE		
Magnesio -Calcio- Pectina 600°C		
	2 horas	4 horas
1ml metanol	48,7587	91,5441
0,75 ml metanol	No es necesario	60,9831
0,5 ml metanol	No es necesario	54,8709

En las tablas 12 y 14 se puede observar que a las 2 horas en las dos reacciones se obtiene menos del 80% de ésteres metílicos por lo cual no es necesario seguir realizando mas pruebas en ese tiempo, tal y como se indicó en la sección 3.1.2 en las placas de análisis por CCF.

El porcentaje de ésteres metílicos presentes en la reacción original y en el duplicado a las 4 horas de reacción demuestra que el catalizador MgCaP-600°C puede generar de 91% a 93% de ésteres metílicos, pero el porcentaje empieza a disminuir drásticamente cuando se disminuye la cantidad de metanol presente para la reacción.

4. Conclusiones

Los catalizadores que fueron preparados por el método de precipitación en presencia y ausencia de pectina se usaron para la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel. Los catalizadores se prepararon, el primero solo con magnesio y el segundo con magnesio y calcio para aumentar su actividad, ambos fueron calcinados a 600°C. Se comprobó que el catalizador de magnesio solo con pectina fue el que demostró una mejor actividad catalítica a las 6 horas de reacción, con valores que superaban el 95% de ésteres metílicos presentes.

El catalizador preparado de magnesio y calcio en una relación molar de 4:05 demostró una buena actividad catalítica a las 4 horas de reacción, pero el porcentaje de ésteres metílicos no sobrepasó el 95%, por lo cual no es necesario hacerlo reaccionar a 6 u 8 horas, debido a que el catalizador de magnesio sólo es eficiente en ese rango de tiempos. El catalizador de magnesio sólo en presencia de pectina es mejor que el catalizador en presencia de calcio debido a que es más barato para producir por el bajo costo del magnesio y además el magnesio no es muy soluble en el biodiesel, a diferencia del calcio que es más soluble en biodiesel. Los contenidos de calcio presente en un biodiesel según se establece en la norma [12] y [13], debe mantenerse en un máximo de 5 ppm. Con el catalizador solo de magnesio se evita totalmente este tipo de inconvenientes.

Las variaciones de sus composiciones antes de efectuar la reacción afectan directamente al porcentaje de ésteres metílicos presentes, entre menos cantidad de metanol se coloque, menos cantidad de ésteres habrá.

La actividad catalítica eficiente puede estar relacionada directamente con la porosidad del material, además de las especies carbonatadas y carbonáceas presentes en este. La metodología de preparación de catalizadores también presenta avance ya que si no se hace en los tiempos propuestos en la sección 2.2, los catalizadores pierden eficiencia.

5. Referencias

- Acosta, P. (2018). *Preparación de catalizadores basados en calcio y pectina usados para la síntesis de biodiesel*. Universidad San Francisco de Quito.
- Boey, P., Maniam, G., Journal, S. H.-C. E., & 2011, undefined. (n.d.). Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: a review. *Elsevier*. Retrieved March 4, 2020, from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711000362>
- Carrera,S.(2019). Preparación de catalizadores basados en calcio-hierro sintetizados en presencia de pectina usados para la reacción de biodiésel. Universidad San Francisco de Quito.
- Chattopadhyay, S., Das, S., energy, R. S.-A., & 2011, undefined. (n.d.). Rapid and precise estimation of biodiesel by high performance thin layer chromatography. *Elsevier*. Retrieved April 3, 2020, from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261911004727>
- De, D. A., Con, P., Olga, M., Rojas, J., José, D., & Ortiz, G. L. (2011). *EVALUACIÓN EN CONTINUO DEL ÓXIDO DE CALCIO COMO CATALIZADOR PARA LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN*. <http://noesis.uis.edu.co/handle/123456789/4357>
- Galván, F. E. (2017). *Estudio de mezclas diesel-biodiesel por refractometría en el rango visible: Aplicación al corte argentino*. <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/125000>

- Hill, J., Nelson, E., ... D. T.-P. of the, & 2006, undefined. (n.d.). Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. *National Acad Sciences*. Retrieved March 4, 2020, from <https://www.pnas.org/content/103/30/11206.short>
- Kawashima, A., Matsubara, K., Technology, K. H.-B., & 2009, undefined. (n.d.). Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. *Elsevier*. Retrieved March 4, 2020, from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852408005737>
- Kember, M. R., & Williams, C. K. (2012). Efficient magnesium catalysts for the copolymerization of epoxides and CO₂; Using water to synthesize polycarbonate polyols. *Journal of the American Chemical Society*, *134*(38), 15676–15679. <https://doi.org/10.1021/ja307096m>
- Khazaei, A., Rahmati, S., ... Z. H.-J. of M., & 2013, undefined. (n.d.). A green approach for the synthesis of palladium nanoparticles supported on pectin: Application as a catalyst for solvent-free Mizoroki–Heck reaction. *Elsevier*. Retrieved April 3, 2020, from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138111691300085X>
- Leung, D., Koo, B., technology, Y. G.-B., & 2006, undefined. (n.d.). Degradation of biodiesel under different storage conditions. *Elsevier*. Retrieved March 4, 2020, from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852405001252>
- Lukić, I., Zdujić, M., Mojović, L., & Skala, D. (2016). CALCIUM OXIDE BASED CATALYSTS FOR BIODIESEL PRODUCTION: A REVIEW. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q*, *22*(4), 391–408. <https://doi.org/10.2298/CICEQ160203010K>
- Margellou, A., Koutsouki, A., Petrakis, D., Vaimakis, T., Manos, G., Kontominas, M., & Pomonis, P. J. (2018). Enhanced production of biodiesel over MgO catalysts

- synthesized in the presence of Poly-Vinyl-Alcohol (PVA). *Industrial Crops and Products*, 114(February), 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.01.079>
- Meher, L., Churamani, C., Arif, M., ... Z. A.-... and S. E., & 2013, undefined. (n.d.). *Jatropha curcas* as a renewable source for bio-fuels—A review. *Elsevier*. Retrieved March 4, 2020, from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113003687>
- Philipp, R., & Fujimoto, K. (1992). FTIR spectroscopic study of carbon dioxide adsorption/desorption on magnesia/calcium oxide catalysts. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(22), 9035–9038. <https://doi.org/10.1021/j100201a063>
- Rosa, S., & Pampa-Argentina, L. (n.d.). CRIOGELES COMPUESTOS (POLIVINILALCOHOL-PECTINA) PARA LA LIBERACIÓN CONTROLADA DE ENROFLOXACINA-2013. In *biblioteca.unlpam.edu.ar*. Retrieved March 4, 2020, from http://www.biblioteca.unlpam.edu.ar/rdata/tesis/x_lodcri000.pdf
- Szabados, G., energy, Á. B.-R., & 2018, undefined. (n.d.). Experimental investigation of physicochemical properties of diesel, biodiesel and TBK-biodiesel fuels and combustion and emission analysis in CI internal. *Elsevier*. Retrieved March 4, 2020, from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096014811830048X>
- Yaşar, F. (2020). Comparison of fuel properties of biodiesel fuels produced from different oils to determine the most suitable feedstock type. *Fuel*, 264. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116817>
- Zabeti, M., Daud, W., Technology, M. A.-F. P., & 2009, undefined. (n.d.). Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. *Elsevier*. Retrieved January 21, 2020, from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382009000629>

Boey, PL, Maniam, GP, Journal, SA Hamid - Chemical Engineering, 2011, Undefined