

**TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE RICINO CON METANOL
UTILIZANDO COMO CATALIZADOR HETEROGÉNEO CÁSCARA DE HUEVO
MODIFICADA**

**MARLON EDINSSON CEBALLOS ROJAS
WILBERTH ENRIQUE HERNÁNDEZ MOSCOSO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

**TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE RICINO CON METANOL
UTILIZANDO COMO CATALIZADOR HETEROGÉNEO CÁSCARA DE HUEVO
MODIFICADA**

**MARLON EDINSSON CEBALLOS ROJAS
WILBERTH ENRIQUE HERNÁNDEZ MOSCOSO**

**Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Químico**

Director

**GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO
Ingeniero Químico Ph.D**

Codirector

**CAROLINA ARDILA SUÁREZ
Ingeniera Química M.Sc**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

DEDICATORIA

A Dios, por permitirme culminar una etapa de mi vida.

A mis padres, Álvaro y Maribel, que son mi inspiración, por su confianza, comprensión, esfuerzo, amor infinito y apoyo incondicional en todo momento.

A mis hermanos, Linney y Heiner y mi primo Leo, por el apoyo y confianza que me han brindado.

A toda mi familia, en especial a mi nonita Ana por su cariño.

A ti nonito que desde el cielo me acompañas.

A todos mis amigos por la amistad y enseñanzas a lo largo de estos años.

Wilberth Enrique Hernández Moscoso

DEDICATORIA

En primer lugar quiero darle la honra y gloria a Dios, porque fue quien me dio el conocimiento, fuerza y sabiduría para culminar esta etapa de mi vida.

A mi nonita Carmen Maria Cruz, por su amor, apoyo incondicional y por ser el motor de mi vida.

A mi madre Claudia Ines Rojas Cruz, por su apoyo, amor y su esfuerzo para que este triunfo sea una realidad. Agradezco a Dios por la madre "Desnaturalizada" que me ha regalado, ya que es un ejemplo de superación y fuerza, ya que tras su accidente, pudo levantarse y sacarnos adelante.

A mis hermanos Jonnathan y Karen, por su amor, cariño desde pequeños y por el esfuerzo y sacrificio que han realizado para ayudarme a estudiar y lograr este proyecto de vida.

A mis amigos y compañeros de la universidad, Nayis, July Patrik, Yised, Franchys, Will, Enrique Franco, Sayago, Giney, Andrea Yus y por último y más importante a Luz Dary Grace por su amistad y compañía durante tantos años. Chicos he aprendido mucho de ustedes, agradezco a Dios por haberlos conocido.

Al Sistema de Gestión Ambiental y al Centro de Estudios e Investigaciones Ambientales de la UIS por permitirme trabajar como auxiliar, gracias por la confianza brindada, por las enseñanzas que me han regalado y por la amistad que me brindaron en estos años. Agradezco especialmente a Adriana Arenas y Zulmita Mona.

Marlon Ceballos Rojas

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander y a la escuela de Ingeniería Química por formarnos como profesionales y personas íntegras.

Al Doctor Gustavo Ramírez, director del GIP, por la confianza y colaboración que nos brindó a lo largo del presente proyecto.

A la magister Carolina Ardila por la paciencia, dedicación, acompañamiento y apoyo incondicional en la realización del presente proyecto.

A las ingenieras Jenny Osma y Katherine López por la colaboración brindada.

A todos los integrantes del Grupo de investigación en Polímeros (GIP), por el apoyo y aportes brindados a este proyecto.

Al Laboratorio de Electroquímica a cargo del profesor Ángel Manuel Meléndez Reyes por su colaboración y préstamo de las instalaciones y equipos para la realización de la etapa experimental de nuestro proyecto.

Al Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), al Laboratorio de Microscopia y al Laboratorio de Difracción de Rayos X, sede Guatiguará, por los servicios prestados a este proyecto.

A Don Guillermo, Joaquín, Don Eduardo y Wilson, por la ayuda y colaboración.

A todo el personal de la sede UIS-Guatiguará por la amabilidad, especialmente a Paolita Pérez Ortiz.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. METODOLOGÍA	25
1.1 CARACTERIZACIÓN DE LA CÁSCARA DE HUEVO	26
1.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	26
1.2.1 Calcinación (CHC):	26
1.2.2 Hidratación-Deshidratación (CHH):	26
1.2.3 Impregnación con KOH (CHI):	27
1.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	28
1.3.1 Adsorción-desorción de N ₂	28
1.3.2 Basicidad	28
1.3.3 DRX	28
1.3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	28
1.4 OBTENCIÓN DE BIODIESEL	29
1.4.1 Pruebas preliminares	29
1.4.2 Diseño de experimentos	29
1.4.3 Caracterización del biodiesel	30
1.4.3.1 Viscosidad	31
1.4.3.2 Densidad	31
1.4.4 Reusabilidad del catalizador	31

1.5 COMPARACIÓN CÁSCARA DE HUEVO HIDRATADA (CHH) Y CÁSCARA DE HUEVO IMPREGNADA (CHI).....	31
2. ANÁLISIS Y RESULTADOS.....	32
2.1 CARACTERIZACIÓN CÁSCARA DE HUEVO.....	32
2.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	33
2.3 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.....	35
2.3.1 Adsorción-desorción de N ₂ :	35
2.3.2 Basicidad	36
2.3.3 DRX	37
2.3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM):	39
2.4 OBTENCIÓN DE BIODIESEL.....	40
2.4.1 Pruebas preliminares	40
2.4.2 Diseño de experimentos	41
2.5 COMPARACIÓN CÁSCARA DE HUEVO HIDRATADA (CHH) Y CÁSCARA DE HUEVO IMPREGNADA (CHI)	48
3. CONCLUSIONES	51
4. RECOMENDACIONES.....	52
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
BIBLIOGRAFIA	63
ANEXOS.....	72

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Variables y sus niveles para el diseño de experimentos.....	30
Tabla 2. Composición elemental de la cáscara de huevo.....	32
Tabla 3. Área superficial de los catalizadores.....	35
Tabla 4. Mejores condiciones de reacción del diseño experimental.	46
Tabla 5. Área superficial y basicidad de la CHH y la CHI	50

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura molecular del triglicérido de aceite de ricino.....	19
Figura 2. Reacción de Transesterificación.....	20
Figura 3. Diagrama de etapas de la investigación.....	25
Figura 4. Etapas experimentales para la producción de biodiesel.....	29
Figura 5. Perfil de DRX de la cáscara de huevo.....	33
Figura 6. A) Termogramas de biodiesel obtenido con catalizador impregnado con 5, 10 y 20% de KOH. B) Prueba de lixiviación catalizador impregnado con 5% KOH.....	34
Figura 7. Basicidad de los catalizadores.....	37
Figura 8. Perfiles de difracción de rayos-X CHC, CHH y CHI.....	38
Figura 9. Microscopia electrónica de barrido. A) CHC y B) CHI, C) CHH.....	39
Figura 10. Efecto del porcentaje de catalizador. A) CHC y B) CHH.....	40
Figura 11. Efecto tiempo de reacción. A) CHC y B) CHH.....	41
Figura 12. Resultados diseño de experimentos.....	42
Figura 13. Diagrama de Pareto CHC-CHH.....	43
Figura 14. A) Efecto del porcentaje de catalizador sobre la viscosidad para cada tipo de catalizador, B) Efecto combinado de la relación molar y el porcentaje de catalizador para la CHC, C) Efecto combinado de la relación molar y el porcentaje de catalizador para la CHH.....	45
Figura 15. Efecto de interacción entre los parámetros viscosidad vs tipo de catalizador y relación molar.....	46
Figura 16. Prueba de Reusabilidad. A) Viscosidad. B) TGA.....	47
Figura 17. Resultados de viscosidad del biodiesel al utilizar como catalizador la CHH y la CHI.....	49
Figura 18. Diagrama de Pareto CHH-CHI.....	49

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Etapas de la reacción de transesterificación.	72
Anexo B. Caracterización aceite de ricino	72
Anexo C. Laboratorio de Rayos X.....	75
Anexo D. Análisis termogravimétrico (TGA)	76
Anexo E. Determinación fortaleza básica (H_+) y basicidad de los catalizadores...77	77
Anexo F. Montaje experimental para la reacción de transesterificación	79
Anexo G. Diseño experimental y resultados	80
Anexo H. Efecto en la viscosidad con respecto a las variables: a) tipo de catalizador, b) relación molar metanol: aceite, c) porcentaje de catalizador.....	81
Anexo I. Prueba de los rangos de Wilcoxon	82

LISTA DE ABREVIATURAS

CH	Cáscara de huevo
CHC	Cáscara de huevo calcinada
CHH	Cáscara de huevo hidratada
CHI	Cáscara de huevo impregnada
RM	Relación molar alcohol:aceite
TAGs	Triacilglicéridos
FAME	Metil ésteres de ácidos grasos
KOH	Hidróxido de potasio
CaO	Óxido de calcio
Ca(OH)₂	Hidróxido de calcio
CaCO₃	Carbonato de calcio
TGA	Análisis termogravimétrico
DRX	Difracción de Rayos-X

RESUMEN

TÍTULO: TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE RICINO CON METANOL UTILIZANDO COMO CATALIZADOR HETEROGÉNEO CÁSCARA DE HUEVO MODIFICADA*.

AUTORES: MARLON EDINSSON CEBALLOS ROJAS,
WILBERTH ENRIQUE HERNÁNDEZ MOSCOSO**

PALABRAS CLAVE: Transesterificación, cáscara de huevo (CH), aceite de ricino, catálisis heterogénea, viscosidad, termogravimetría.

DESCRIPCIÓN:

El impacto ocasionado en el medio ambiente por el uso de combustibles fósiles ha motivado la búsqueda de nuevos combustibles sostenibles como el biodiesel. En este trabajo se realizó la transesterificación de aceite de ricino con metanol utilizando como catalizador heterogéneo cáscara de huevo modificada.

La cáscara de huevo fue modificada por medio de tratamientos de calcinación, hidratación-deshidratación e impregnación con KOH, los sólidos obtenidos fueron caracterizados por medio de adsorción-desorción de N₂, basicidad, DRX y microscopia electrónica de barrido, mostrando que en los procesos de calcinación cuando se libera el CO₂ o el H₂O ocasionan una fracturación de la estructura cristalina, lo cual se refleja en el mejoramiento de las propiedades del sólido.

Se encontró que después de cierto porcentaje de impregnación la actividad catalítica de la CHI disminuye debido al taponamiento de los sitios activos. Por medio del programa estadístico STATGRAPHICS, se determinó que el cambio de CHC a CHH como catalizador tiene mayor efecto en la disminución de la viscosidad del biodiesel obtenido, seguido de la relación molar y el porcentaje catalizador no tuvo influencia significativa en la variable de respuesta. El biodiesel sintetizado fue estudiado por medio de análisis termogravimétrico y viscosidad cinemática.

La CHH se reutilizó en las mejores condiciones de reacción, evidenciando una pérdida de actividad ocasionada posiblemente por envenenamiento de los sitios activos por reactivos o productos de la mezcla de reacción. Según la prueba de Wilcoxon no hay diferencia significativa entre utilizar CHH o CHI, bajo las condiciones de reacción estudiadas.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D. Gustavo Emilio Ramírez Caballero.

ABSTRACT

TITLE: TRANSESTERIFICATION OF CASTOR OIL WITH METHANOL EMPLOYING MODIFIED EGGSHELLS AS HETEROGENEOUS CATALYST^{*1}

AUTHORS: MARLON EDINSSON CEBALLOS ROJAS
WILBERTH ENRIQUE HERNÁNDEZ MOSCOSO^{**2}

KEY WORDS: Transesterification, eggshells, castor oil, heterogeneous catalysis, viscosity, thermogravimetry

The impact caused on the environment due to the use of fossil fuels has led to the search for new sustainable fuels such as biodiesel. In this work the transesterification of castor oil with methanol employing modified eggshells as heterogeneous catalyst was carried out.

Eggshell was modified by means of calcination, hydration-dehydration and KOH impregnation treatments. Catalysts were characterized by N₂ adsorption and desorption, basicity, DRX and Scanning Electron Microscopy (SEM), exhibiting that in the calcination processes, when CO₂ or H₂O are released, fracturing of the crystalline structure is generated, which is reflected in the improvement of the properties of the solid.

It was found that after certain percentage of impregnation the catalytic activity of CHI decrease due to the active sites blockage. By means of the statistical program STATGRAPHICS, it was determined that the change of CHC to CHH has higher effect on the decrease of the viscosity of the biodiesel obtained, followed by the molar relation. On the other hand, the percentage of catalyst did not have any significant influence on the variable of response. The synthesized biodiesel was researched through thermogravimetry analysis and kinematic viscosity.

CHH was reused in the best reaction conditions, exhibiting a loss of activity due to possibly the active sites blockage by reagents or products from the reaction mixture. According to the Wilcoxon's test there is no significant difference between using CHH or CHI, under the reaction conditions employed in this work.

* Degree work

** Physical-Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Director: Ph.D. Gustavo Emilio Ramírez Caballero.

INTRODUCCIÓN

Actualmente los combustibles fósiles son la fuente de energía más importante a nivel mundial, cubriendo el 85% de la demanda energética [1]. Sin embargo, la combustión de éstos genera un impacto ambiental, ya que producen grandes cantidades de gases de efecto invernadero (SO_x , CO_x , NO_x), hidrocarburos no quemados y cenizas finas [2]. Además, estos son recursos naturales no renovables y sus reservas son limitadas [3, 4]. Por esta razón, es necesaria la búsqueda de nuevas alternativas de energía que sean sostenibles, económicas y amigables con el medio ambiente.

El biodiesel es un combustible sintetizado a partir de materias renovables que en la actualidad sustituye de manera parcial o total al diésel de petróleo en motores de ignición por compresión. Es una mezcla de ésteres metílicos procedentes de la transesterificación de aceites vegetales o grasas animales con un alcohol de cadena corta, usualmente metanol o etanol, en presencia de un catalizador que puede ser ácido o básico. La reacción se puede dar en fase homogénea o heterogénea según la fase que presente el catalizador en el medio de reacción [5-8]. Las variables que afectan el rendimiento, conversión y cinética de la transesterificación son: el tipo de materia prima, el tipo y concentración de catalizador, tipo de alcohol, la relación molar alcohol:aceite (RM), el tiempo de reacción, la temperatura, agitación, contenido de humedad y porcentaje de ácidos grasos libres [9-11].

Las principales ventajas del biodiesel son su bajo contenido de azufre y su mayor lubricidad comparado con el diésel. También, posee mayor índice de cetano, tiene un alto punto de inflamación lo que aumenta la seguridad en el almacenamiento y transporte, es renovable, biodegradable y disminuye las emisiones de gases

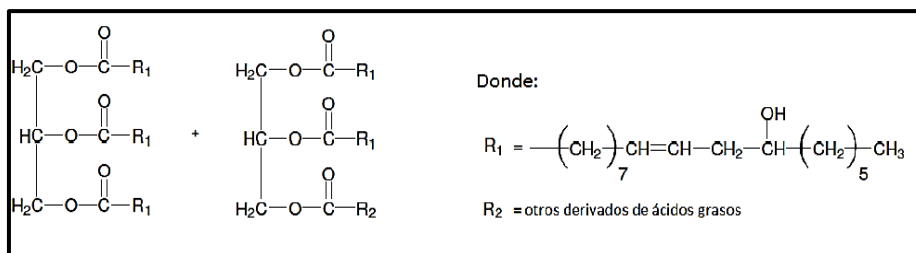
tóxicos y de otras sustancias volátiles [5, 6, 12, 13]. No obstante, las emisiones de óxidos de nitrógeno aumentan ligeramente como consecuencia de las altas temperaturas y presiones que se alcanzan en la cámara de combustión, tiene mayor costo de producción respecto al diésel convencional y su operatividad en climas fríos es limitada debido a que tiene mayor viscosidad, punto de vertido y punto de niebla, lo cual puede obstruir las tuberías y los filtros impidiendo que el combustible llegue al motor [5, 14]. La normativa europea que asegura la calidad del biodiesel se establece en la norma EN 14214.

Uno de los mayores inconvenientes en la producción de biodiesel es su alto costo, lo cual no lo hace aún competitivo frente al diésel, ya que la materia prima constituye aproximadamente entre el 70 al 95% del costo global de producción [2, 15-17]. Inicialmente se emplearon aceites comestibles con una concentración baja de ácidos grasos libres, sin gomas ni impurezas tales como aceite de soja, girasol, oliva, algodón, colza y palma, de los cuales se obtiene un biodiesel de buena calidad. Sin embargo, lo anterior generó un aumento del precio de estos aceites y la controversia sobre emplearlos para la producción de energía o el consumo humano [18-20]. Es por esta razón que el uso de grasas animales, residuos de aceite de freír y aceites no comestibles como materia prima, son una alternativa importante para reducir el costo de producción de biodiesel [21-23].

El aceite de higuera o de ricino, es un aceite no comestible, extraído de las semillas de la higuera (*Ricinus communis*) que contiene entre 48 y 52% de peso en aceite y una productividad de 470 kilogramo de aceite por hectárea [18, 24]. Este aceite está compuesto entre un 80 a 90% de ácido ricinoleico o ácido 12-Hidroxi-cis-octadec-9-eónico, 3 a 6% de ácido linoleico, 2 a 4% de ácido oleico y 1 a 5% de ácido graso saturado [21, 24, 25]. La química del aceite de ricino se centra en el alto contenido de ácido ricinoleico, el cual posee 18 átomos de carbono y cuya estructura tiene un grupo carboxilo en el carbono 1, un doble enlace en el carbono 9 y un grupo hidroxilo en el carbono 12 (Figura 1). Estas

características estructurales y funcionales del ácido ricinoleico son responsables de la alta viscosidad, higroscopicidad, reactividad de la molécula y miscibilidad en alcohol [26].

Figura 1. Estructura molecular del triglicérido de aceite de ricino.



Fuente: [27].

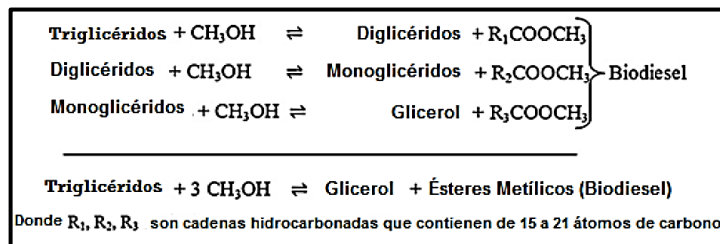
Debido a las propiedades del aceite de ricino, éste ha sido utilizado para la producción de biodiesel. Algunas investigaciones han estudiado el efecto de distintas variables de reacción tanto en fase homogénea [4, 28-30] como heterogénea [18-20, 27]. En fase homogénea, Meneghetti *et al.* [30] compararon la etanólisis y la metanólisis del aceite de ricino usando distintos catalizadores básicos y ácidos. Observaron que la metanólisis es más rápida que la etanólisis. Obtuvieron un rendimiento del 85% con KOCH_3 y metanol a 1 h y 60°C , mientras con etanol a 6 h y 80°C un rendimiento de 77%. Para una condición de 60°C , 1 h y metanol reportaron un rendimiento del 80% con NaOCH_3 , 70% con H_2SO_4 y 60% con HCl . En fase heterogénea, Sánchez *et al.* [18] emplearon como catalizador cal hidratada calcinada y reportaron un 98% de conversión a 14 horas de reacción a temperatura ambiente, atribuyéndolo a la miscibilidad del aceite de ricino en metanol.

Además del metanol y el etanol, otros alcoholes como propanol, isopropanol, etilenglicol, butanol y pentanol han sido estudiados para la producción de biodiesel [12, 26, 31]. Sin embargo, el metanol es el alcohol más utilizado debido a su bajo costo y mayor velocidad de reacción en comparación con otros alcoholes; no

obstante, no es renovable, es altamente tóxico, más volátil e inflamable, por lo cual se debe tener precaución y cuidado en el manejo de este reactivo químico [4, 30].

En la transesterificación de Triglicéridos (TAGs), un mol de TAGs y tres moles de metanol, reaccionan en presencia de un catalizador, en tres etapas consecutivas y reversibles para producir ésteres metílicos y glicerol (Figura 2). En la primera etapa el metanol reacciona con los TAGs para formar diglicéridos y ésteres metílicos. En la segunda etapa, el metanol reacciona con los diglicéridos para formar monoglicéridos y ésteres metílicos. Finalmente, los monoglicéridos reaccionan con metanol para formar ésteres metílicos y glicerol (Anexo A). De acuerdo a lo anterior, por cada tres moles de ésteres metílicos sintetizados se produce un mol de glicerol [32-35].

Figura 2. Reacción de Transesterificación



Fuente: [33].

En la industria para la producción de biodiesel tradicionalmente se han utilizado catalizadores homogéneos básicos como hidróxidos y alcóxidos de metales alcalinos, con tiempos y temperaturas de reacción relativamente bajos (1 hora y 60-70°C) [8, 11, 14], con la desventaja de que el catalizador no puede ser reutilizado y se requieren etapas de neutralización, lavado y secado para remover el catalizador y el glicerol del biodiesel. Estas etapas aumentan el costo del producto y generan problemas de contaminación por los efluentes que se producen y que deben ser tratados (20 litros de agua de lavado por 100 litros de aceite procesado). Además, se requieren materias primas de alta calidad para

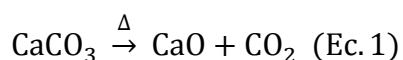
evitar reacciones de hidrólisis y saponificación, por la presencia de agua y ácidos grasos libres [11, 18, 36].

Una alternativa al uso de catalizadores homogéneos, es la utilización de catalizadores básicos heterogéneos. Los catalizadores heterogéneos disminuyen los costos de producción debido a que finalizada la reacción el catalizador se puede recuperar por procesos físicos, lo que conlleva a la eliminación de las etapas de neutralización y purificación [8, 11, 17]. No obstante, al utilizar un catalizador heterogéneo se requiere mayor tiempo de reacción y se necesitan condiciones de operación más severas (elevadas temperaturas y presiones, mayor relación molar alcohol:aceite), debido a los problemas difusionales en la mezcla de reacción por la formación de tres fases (alcohol/aceite/catalizador) en aceites inmiscibles en alcohol [3, 15, 37].

Entre los catalizadores heterogéneos que han sido investigados se encuentran los óxidos básicos, que se mencionan según su actividad catalítica: $MgO < CaO < SrO < BaO$ [3, 38]. D'Cruz *et al.* [39] reportaron en su estudio que cuando se utilizaron catalizadores a base de BaO, el bario presentó altos niveles de lixiviación en la fase éster. Otros autores utilizaron el SrO, que mostró altos rendimientos; sin embargo, este se disolvió por completo en el medio de reacción, considerándose como catálisis homogénea [3]. Becerra, M. [11] reportó en su estudio que el MgO no muestra actividad catalítica considerable. Por otra parte, el CaO a pesar de tener menor actividad catalítica que el SrO y BaO, es considerado un catalizador promisorio, debido a su baja solubilidad en metanol, bajo precio, menor toxicidad, fácil preparación, condiciones de reacción moderada, y disponibilidad tanto en fuentes naturales como en residuos [20, 38, 40-43]

Algunas investigaciones se han centrado en aprovechar el calcio proveniente de desechos de crustáceos (camarón, langosta y cangrejo) y cáscaras de huevo de gallina, pato y avestruz, para utilizarlos como catalizadores en la

transesterificación de aceites [15, 27, 44, 45]. Viriya-empikul *et al.* [44] calcinaron a 800°C por 4 horas cáscaras de huevo, residuos de caracol dorado y meretrix venus (almeja), para transformar el CaCO₃ en CaO (Ec.1) y así usarlo en la transesterificación de aceite de oleína de palma. Obtuvieron 90% de FAME (Metil ésteres de ácidos grasos) en dos horas de reacción cuando se utilizó la cáscara de huevo. Además, la cáscara de huevo fue el catalizador más activo, ya que presentó mayor contenido de calcio, menor tamaño de partícula y mayor área superficial en comparación a los otros residuos.



La cáscara de huevo es un biocerámico que está compuesto en un 94% de carbonato de calcio (CaCO₃), 1% de carbonato de magnesio, 1% de fosfato de calcio y 4% de materia orgánica [34], que al calcinarse libera el CO₂ de su estructura, obteniendo como fase principal el CaO. Durante la calcinación la cáscara se transforma de una estructura cristalina irregular a una cristalina regular y el tamaño de sus partículas disminuye [45]. Wei *et al.* [45] estudiaron el efecto de la temperatura sobre la estructura y actividad de la cáscara de huevo como catalizador, donde confirmaron por medio de la técnica de termogravimetría que la pérdida de CO₂ en la cáscara se da entre 700–800°C; además corroboraron con los perfiles de DRX que a temperaturas inferiores de 700°C la fase predominante es el CaCO₃ y después de 800°C es el CaO. Finalmente, los autores reportaron una conversión del 97 al 99% cuando la cáscara se calcinó a 800°C, del 90% cuando se calcinó a 700°C y del 30% a temperaturas menores de 600°C.

Para mejorar la rentabilidad del proceso de producción de biodiesel con catalizadores heterogéneos, es necesario sintetizar sólidos con mejores propiedades catalíticas [3]. Por esta razón, se han estudiado técnicas para aumentar el área superficial de los sólidos, su basicidad y estabilidad. Una de las técnicas más implementadas es la impregnación de compuestos alcalinos como

KOH, KF, KI, especie de litio y bromo sobre los catalizadores sólidos, con el fin de aumentar el número de sitios básicos y la fuerza básica [46-49]. Liao *et al.* [9] impregnaron el CaO con 10, 15, 20 y 25% de KOH, y usaron estos catalizadores en la transesterificación de aceite de jatrofa, encontrando que el CaO impregnado con 20% de KOH presentó la mayor actividad catalítica (96.5% de conversión).

Otra técnica para mejorar la actividad catalítica de los sólidos, consiste en aumentar su área superficial [37, 43]. Niju *et al.* [15] desarrollaron un catalizador altamente activo a partir de cáscaras de huevo mediante un tratamiento de calcinación-hidratación-deshidratación, con el cual lograron un incremento en el área superficial del 131% respecto a la cáscara calcinada y una modificación en su estructura, reportando una conversión del 79.62% con cáscara calcinada y 94.52% con la cáscara que recibió el tratamiento. Posteriormente, los investigadores reutilizaron la cáscara durante 6 ciclos, obteniendo rendimientos por encima del 90%, utilizando RM 12:1 alcohol:aceite de fritura, 5% catalizador y 60°C a una hora de reacción.

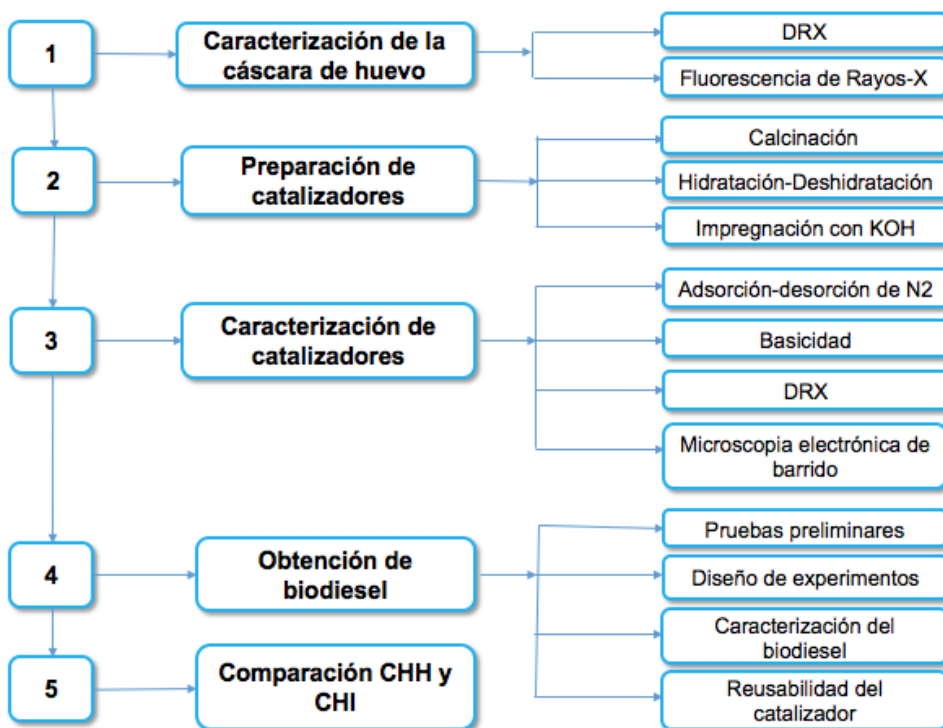
El análisis termogravimétrico y la viscosimetría son dos metodologías alternativas y económicas para analizar el grado de avance de la transesterificación de aceites. La termogravimetría consiste en la variación de masa de una muestra cuando se calienta a una velocidad de calentamiento definida. Para el biodiesel esta técnica puede usarse debido a que el punto de ebullición de los ésteres de alquilo de ácidos grasos son inferiores a sus triglicéridos correspondientes, como consecuencia, el evento térmico de los ésteres ocurre a temperaturas más bajas en comparación a la temperatura de los triglicéridos, por lo cual, mayor pérdida de masa en el primer evento térmico indica que hay mayor contenido de ésteres en la muestra. La viscosidad es una característica físico-química que puede definirse como una medida de resistencia del flujo de un líquido asociado a la fricción interna de una parte de un fluido que fluye sobre otra. Debido a la estructura molecular de los aceites, estos tienen mayor viscosidad que los ésteres, por lo cual,

mayor viscosidad hace referencia a mayor cantidad de glicéridos sin reaccionar [50].

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, el objetivo de esta investigación consiste en aprovechar un residuo agrícola para obtener un catalizador sólido a partir del tratamiento de hidratación-deshidratación de la cáscara de huevo previamente calcinada (CHC), así como estudiar la influencia del tratamiento en las propiedades del sólido y en su actividad catalítica en la transesterificación de aceite de ricino con metanol. Además, se comparará la cáscara de huevo hidratada-deshidratada (CHH) con un catalizador obtenido de la impregnación de cáscara de huevo calcinada con KOH (CHI).

1. METODOLOGÍA

Figura 3. Diagrama de etapas de la investigación.



Materiales y Reactivos: El aceite de ricino fue suministrado por Laboratorios León S.A (Anexo B). Metanol absoluto (CH₃OH, Merck). Para la impregnación se usó hidróxido de potasio (≥ 85%, Merck). Para determinar la fuerza básica de los catalizadores se usó azul de bromotimol (JT Baker), fenoftaleina (Merck), 2.4-Dinitroanilina (Merck) y para determinar la basicidad de los catalizadores, se utilizó ácido benzoico (≥ 99.5%, Carlo Erba).

1.1 CARACTERIZACIÓN DE LA CÁSCARA DE HUEVO

La composición elemental de la cáscara de huevo fue determinada por medio de fluorescencia de rayos X mediante el método QUANT-EXPRESS y la estructura cristalina del material se analizó mediante difracción de rayos X usando un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci (Anexo C). Los análisis cualitativos de las fases presentes en las muestras se realizaron mediante la comparación del perfil obtenido con los perfiles reportados en la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

1.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Las cáscaras de huevo se lavaron con agua destilada para eliminar los restos de materia orgánica. Se secaron durante 12 horas en el horno. Posteriormente se maceraron para reducir su tamaño y se tamizaron para obtener un sólido de diámetro de partícula entre 180-300 μm .

1.2.1 Calcinación (CHC): Para convertir el CaCO_3 en CaO se siguió la metodología reportada por Niju *et al.* [15], cambiando el tiempo de calcinación de 2.5 horas. Se calcinó la cáscara pulverizada en un horno de mufla a 900°C en condiciones de aire estático durante 3 horas, empleando una rampa de calentamiento de 300°C/h .

1.2.2 Hidratación-Deshidratación (CHH): Se siguió la metodología reportada por Yoosuk *et al.* [37] con una modificación en el tiempo de secado y el tiempo de deshidratación del sólido. Se mezclaron 10 g de CaO derivado de la cáscara de huevo con 60 ml de agua destilada en un balón fondo redondo con sistema de

condensación a 60°C durante 6 horas, luego se filtró esta mezcla y el sólido se secó en un horno a 120°C durante 3 horas. Posteriormente este es macerado y tamizado para obtener un tamaño de partícula entre 180-300 µm. Finalmente, el sólido obtenido se deshidrató mediante calcinación a 600°C durante 4 horas con una rampa de calentamiento de 200°C/h, para cambiar de forma hidróxido a óxido de calcio.

1.2.3 Impregnación con KOH (CHI): La impregnación fue realizada siguiendo la metodología de Liao *et al.* [9] con una modificación en la cantidad de agua de la solución de KOH y el tiempo de secado. CaO derivado de la cáscara de huevo se impregnó con 5, 10 y 20 %p/p de KOH con base al peso de CaO. Cada cantidad (0.5 g, 1 g y 2 g) de KOH se disolvió en 60 ml de agua destilada y se mezclaron con 10 g de CaO a temperatura ambiente durante 2 horas. Después, la mezcla se secó en el horno a 120°C durante 4 horas, posteriormente se maceró y tamizó para obtener un tamaño de partícula entre 180-300 µm. El sólido obtenido se calcinó a 600°C durante 4 horas con una rampa de calentamiento de 200°C/h.

Para determinar cuál de los tres sólidos obtenidos en el tratamiento de impregnación tiene mayor actividad catalítica, estos se emplearon en la transesterificación de aceite de ricino con las siguientes condiciones: RM 9:1, 2.5% p/p (peso catalizador/peso aceite), 60°C y un tiempo de reacción de 2 horas. Al biodiesel obtenido se le realizó un análisis termogravimétrico (TGA) (Anexo D) para conocer el grado de avance de la reacción, ya que el punto de ebullición de los ésteres es menor que el de los triglicéridos [50]. Para verificar si la obtención de biodiesel fue catalizada en fase homogénea o heterogénea, se mezcló inicialmente el catalizador (impregnado con KOH) con metanol y se agitó durante una hora, posteriormente se retiró el catalizador por filtración. Luego, el metanol se mezcló con el aceite bajo las condiciones de reacción [48]. Al biodiesel obtenido se le realizó mediciones de TGA.

1.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

1.3.1 Adsorción-desorción de N₂: La determinación del área superficial de los catalizadores de cáscara de huevo, se realizó mediante la construcción de isotermas de adsorción-desorción, empleando nitrógeno líquido a 77K y aplicando el método BET (Brunauer, Emmett y Teller, 1938). El análisis fue llevado a cabo en un equipo marca Micromeritics 3FLEX, con previa desgasificación de la muestra a 120°C.

1.3.2 Basicidad: Se determinó por el método de titulación de Hammett. Se utilizaron tres indicadores para medir la fortaleza básica (H_-): azul de bromotimol ($7.2 < H_- < 9.3$), fenolftaleína ($9.3 < H_- < 12.2$), 2.4.6-trinitroanilina ($12.2 < H_- < 15$) y 2.4-dinitroanilina ($15 < H_- < 18.4$). Para los autores no se tuvo disponible la 2.4.6-trinitroanilina, por ello el rango de fenolftaleína se estableció de ($9.3 < H_- < 15$). Se mezcló 0.1 g de catalizador con 2 ml de una solución del indicador (1 mg de indicador por 1 ml de metanol). Al observar el cambio de color del indicador, el valor H_- de los sitios básicos se considera mayor al valor de pK_a del indicador. Esta suspensión fue valorada en ácido benzoico para determinar la basicidad (Anexo E)

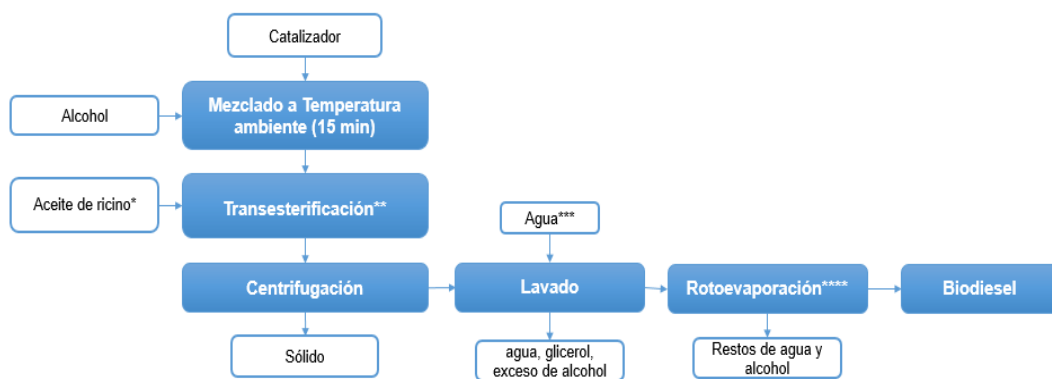
1.3.3 DRX: La estructura cristalina de los catalizadores preparados se analizó mediante difracción de rayos X usando un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE (Anexo C).

1.3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM): La morfología del material se estudió en el equipo QUANTA FEG 650 con un detector LFD (large field detector) a 8 Kv y 10 Kv de voltaje en modo de operación de bajo vacío.

1.4 OBTENCIÓN DE BIODIESEL

Para la transesterificación del aceite de ricino se utilizó un montaje que consta de un balón de 250 ml fondo redondo de una sola boca, un condensador de reflujo, un baño de aceite y una plancha de calentamiento con agitación y control de temperatura (Anexo F).

Figura 4. Etapas experimentales para la producción de biodiesel.



* El aceite de ricino se precalienta a la temperatura de reacción.

**La temperatura de reacción es de 60°C y la agitación es de 250 rpm.

***El agua de lavado se calienta a 60°C y se agrega en el embudo de decantación para facilitar la separación de fases.

****Las condiciones de la rotoevaporación son 80 mmHg, 80°C y 80 rpm por 30 min.

1.4.1 Pruebas preliminares: Para analizar el efecto del tiempo de reacción, se realizó un muestreo a diferentes tiempos, usando como catalizador CHC y CHH a 60°C, RM 9:1 y 2.5 %p/p cantidad de catalizador. Por otro lado, se realizaron pruebas para determinar el efecto de la cantidad de catalizador, estas reacciones se realizaron con 2.5% y 5 %p/p de CHC y CHH a 60°C y RM 9:1. Las muestras obtenidas en ambas pruebas se analizaron por TGA.

1.4.2 Diseño de experimentos: Las variables que se estudiaron en el diseño de experimentos son la relación molar alcohol:aceite, la cantidad de catalizador y el

tipo de catalizador. El tiempo de reacción se definió en las pruebas preliminares y la temperatura de 60°C se estableció teniendo en cuenta la temperatura de ebullición del metanol [30].

Tabla 1. Variables y sus niveles para el diseño de experimentos.

Factor	Niveles			Tipo de Variable
RM Alcohol:Aceite	6:1	9:1	12:1	Cuantitativa
% de catalizador	1.5%	2.5%	3.5%	Cuantitativa
Tipo de catalizador	CHC		CHH	Cualitativa

En la Tabla 1 se muestran las variables y niveles para el diseño de experimentos, estos fueron escogidos según la literatura y de acuerdo a los resultados de las pruebas preliminares. En el estudio experimental se realizó un diseño factorial 2^3 para los niveles extremos de cada factor cuantitativo y cualitativo, y una prueba en los puntos centrales de las variables cuantitativas para cada nivel del factor cualitativo. De esta manera se realizaron 10 experimentos, cada uno con una réplica con el fin de determinar qué factores experimentales tienen mayor impacto en la respuesta [51]. Se utilizó STATGRAPHICS como herramienta estadística.

La variable de respuesta de este diseño de experimentos es la viscosidad cinemática, la cual es una medida indirecta y económica de analizar el grado de avance de la reacción, ya que altos valores de viscosidad hacen referencia a gran cantidad de glicéridos sin reaccionar [50]. Sin embargo, es importante mencionar que los estándares de calidad del biodiesel especifican que el contenido en éster se determina por medio de cromatografía de gases (EN 14113), pero esta técnica no estuvo disponible para los autores.

1.4.3 Caracterización del biodiesel: Se determinó la viscosidad dinámica y la densidad del biodiesel a 40°C con el fin de calcular la viscosidad cinemática.

1.4.3.1 Viscosidad: Se determinó la viscosidad dinámica por medio de un equipo BROOKFIELD PROGRAMMABLE DV-II+RHEOMETER y punta SC4-18.

1.4.3.2 Densidad: La densidad fue medida haciendo uso de un picnómetro de 10 ml y una balanza analítica.

1.4.4 Reusabilidad del catalizador: La reusabilidad del catalizador se realizó con las mejores condiciones de reacción según el diseño de experimentos, una vez terminada la reacción, el catalizador se filtró, se lavó con metanol y se secó a 120°C por 3 horas. El catalizador se reutilizó a las mismas condiciones de reacción hasta observar una pérdida de actividad. El biodiesel obtenido en cada reutilización se analizó por medio de TGA y viscosidad. [48].

1.5 COMPARACIÓN CÁSCARA DE HUEVO HIDRATADA (CHH) Y CÁSCARA DE HUEVO IMPREGNADA (CHI)

Se realizó la comparación de la CHH con la CHI para determinar cuál de los dos tratamientos tuvo mayor influencia en la actividad catalítica para la producción de biodiesel, partiendo del hecho de que para la preparación de la CHI se utiliza un compuesto altamente activo y usado en la producción de biodiesel como lo es el KOH. Para determinar si hubo diferencia o significancia entre los dos tratamientos se utilizó la prueba de suma de rangos de Wilcoxon para dos muestras dependientes. Este modelo estadístico corresponde a un equivalente de la prueba “t” de Student, pero se aplica en mediciones en escala ordinal para muestras dependientes [52]. La prueba de Wilcoxon se realizó con los resultados de viscosidad de 5 reacciones a diferentes condiciones usando los dos catalizadores.

2. ANÁLISIS Y RESULTADOS.

2.1 CARACTERIZACIÓN CÁSCARA DE HUEVO

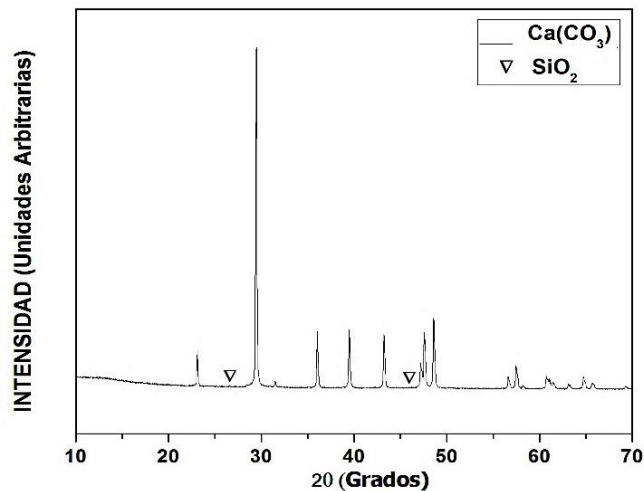
En la Tabla 2 se observa la composición elemental de la cáscara de huevo, en la cual los elementos de mayor presencia son el oxígeno (O), calcio (Ca) y carbono (C), y otros compuestos en pequeñas proporciones. Estas composiciones tienen similitud con lo reportado por Boro *et al.* [34]: 94% de CaCO_3 (45.12% O, 37.6% Ca y 11.28% C), 1% de MgCO_3 (0.57% O, 0.28% Mg, y 0.14% C), 1% de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (0.41% O, 0.38% Ca, 0.2% P y) y 4% de materia orgánica.

Tabla 2. Composición elemental de la cáscara de huevo.

Elemento	Ca	O	C	Mg	P	Na	K	S	Sr	Si
Concentración (%)	38.20	48.09	12.31	0.48	0.12	0.09	0.04	0.03	0.02	0.02

En la Figura 5 se observa los perfiles de difracción de rayos-x de la cáscara de huevo, donde se aprecia la alta cristalinidad y se destacan las señales de máxima intensidad características de la Calcita (CaCO_3), a ángulos 2θ de 23.14° , 29.47° , 36.04° , 39.50° , 43.25° , 47.58° y 48.60° , tal como lo reporta Wei *et al.* [45]. Lo anterior confirma que la fase principal de la cáscara de huevo es la calcita.

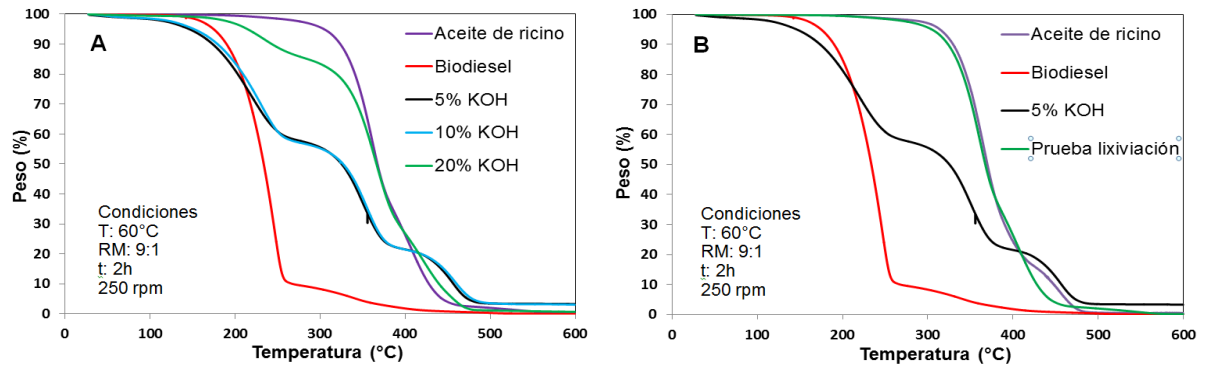
Figura 5. Perfil de DRX de la cáscara de huevo.



2.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Las curvas del análisis termogravimétrico del aceite de ricino, biodiesel sintetizado con catalizador homogéneo (Etanol y NaOH) y el biodiesel obtenido con los catalizadores impregnados con 5, 10 y 20 %p/p de KOH, se muestran en la Figura 6A. Se observa que la pérdida de masa del aceite de ricino ocurre a una temperatura de 328.4°C y la pérdida de masa del biodiesel con catalizador homogéneo a 208.5°C. Lo anterior es debido a que el punto de ebullición de los triglicéridos es mayor que el de los metilésteres [50].

Figura 6. A) Termogramas de biodiesel obtenido con catalizador impregnado con 5, 10 y 20% de KOH. B) Prueba de lixiviación catalizador impregnado con 5% KOH.



Se puede observar en la Figura 6A, que la curva de biodiesel obtenida al utilizar el catalizador impregnado con 20 %p/p KOH se asemeja a la curva del aceite de ricino, por lo cual, se puede deducir que la conversión a biodiesel es baja cuando se utiliza este catalizador. Para los catalizadores impregnados con 5 y 10 %p/p de KOH se observa que las curvas presentan pérdidas de masa en los mismos rangos de temperatura, por lo que se puede inferir que no hay diferencia apreciable en la actividad de los catalizadores. De acuerdo a lo anterior, se determinó trabajar con 5 %p/p de KOH para el tratamiento de impregnación. La disminución de la actividad catalítica al aumentar el porcentaje de KOH impregnado sobre la cáscara de huevo concuerda con lo reportado por Wen *et al.* [48], quienes impregnaron CaO con KF para usarlo en la transesterificación de aceite de semilla de sebo chino, y determinaron que después de cierto porcentaje de KF impregnado, éste no se distribuyó de manera uniforme sobre el CaO, cubriendo los sitios activos, lo que ocasionó una disminución de la actividad catalítica.

En la Figura 6B se observan los termogramas del biodiesel y de la prueba de lixiviación al utilizar catalizador impregnado con 5 % p/p de KOH, en el cual se verifica que la reacción ocurre en fase heterogénea porque el termograma de la

prueba de lixiviación se asemeja al termograma del aceite de ricino, mostrando que no hubo reacción al retirar el catalizador del medio de reacción. Liu *et al.* [47] impregnaron CaO con KF y realizaron pruebas de lixiviación con metanol, agua, biodiesel, glicerol, aceite de soja y ácido oleico para medir el contenido de Ca, K y F por medio de absorción atómica. Como resultado del estudio reportaron bajas concentraciones de estos elementos en la mayoría de los solventes utilizados, excepto en agua y metanol.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

2.3.1 Adsorción-desorción de N₂: El área superficial de los catalizadores se muestran en la Tabla 3. La cáscara de huevo sin calcinar presentó un área de 0.15 m²/g. La eliminación del CO₂ de la cáscara de huevo (CH) en el proceso de calcinación ocasionó fracturación de la estructura cristalina, lo cual se reflejó en un aumento del área superficial del material. La CHC presentó un área superficial de 0.71 m²/g, este resultado es menor al valor reportado por Niju *et al.* [15] de 3.72 m²/g y Viriya *et al.* [44] de 1.10 m²/g, esta diferencia puede ser debido al tamaño de partícula y las condiciones de calcinación empleadas en cada estudio.

Tabla 3. Área superficial de los catalizadores.

Catalizador	CH	CHC	CHI	CHH
Área (m ² /g)	0.15	0.71	13.60	17.04

Al hidratar la CHC, el CaO se transforma en Ca(OH)₂, que al calcinarse (deshidratarse) el Ca(OH)₂ a 600°C libera el agua absorbida, ocasionando un efecto similar a la liberación del CO₂ de la estructura de la cáscara de huevo, por lo cual, el sólido obtenido del tratamiento tiene mayor área superficial que la CHC. En el presente estudio, al implementar el tratamiento de hidratación-

deshidratación, se produjo un aumento en el área superficial del sólido de 0.71 a 17.04 m²/g. Esto coincide con lo reportado por Yoosuk *et al.* [37] quienes al realizar el tratamiento de hidratación-deshidratación a CaCO₃ calcinado, el sólido pasó de tener un área superficial de 12.4 a 25 m²/g.

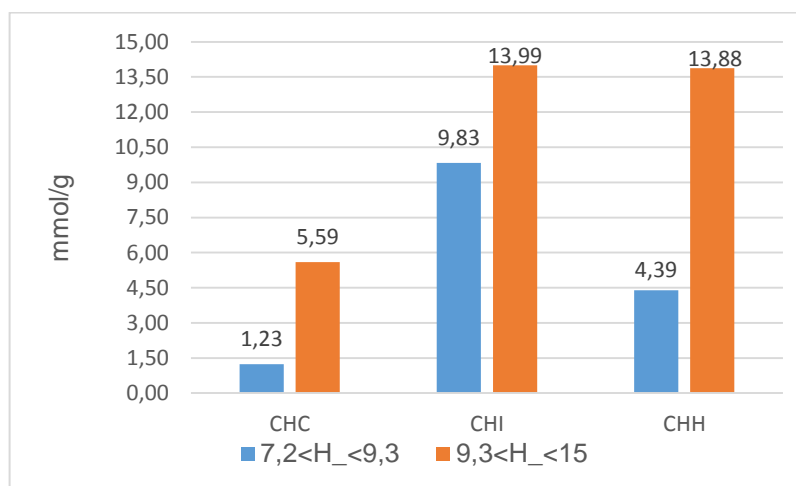
Con el catalizador modificado con KOH (CHI) se obtuvo un área superficial de 13.60 m²/g. De estos resultados se observó que el tratamiento de impregnación y calcinación condujo a un aumento del área superficial respecto a la CHC y una menor área superficial en comparación con la CHH. Esta reducción se presentó probablemente debido a que la sustancia impregnada genera bloqueo de los poros. Este comportamiento lo reportaron Boro *et al.* [46], quienes impregnaron bario sobre CaO derivado de conchas (8.35 m²/g), obteniendo un área superficial de 11.56 m²/g cuando el catalizador fue impregnado con 0.5% de Ba, y al impregnarlo con 1 y 1.5% de Ba el área superficial del catalizador se redujo a 4.86 y 2 m²/g, respectivamente.

2.3.2 Basicidad: En la prueba de titulación de Hammett los catalizadores estudiados mostraron cambio de color cuando se utilizaron como indicadores el azul de bromotimol y la fenolftaleína, pero al utilizar la 2,4-dinitroanilina no se apreció ningún cambio de color, indicando que los catalizadores tienen fortaleza básica en los rangos $7.2 < H_- < 9.3$ y $9.3 < H_- < 15$. Estos resultados concuerdan para la CHC con lo reportado para CaO comercial o derivado de cáscara de huevos por varios autores [11, 15]. Para la CHH, Niju *et al.* [15] apreciaron un cambio de color con la 2,4,6 Trinitroanilina ($12.2 < H_- < 15$), sin embargo en el presente estudio no se tuvo disponible este indicador, por lo cual, no se pudo comprobar si los tratamientos generan sitios de mayor fortaleza básica.

El tratamiento de hidratación como el de impregnación dieron como resultado un sólido con mayor basicidad con respecto a la CHC como se observa en la Figura 7, ya que al calcinarse a 600°C aumentó el área superficial de la cáscara, por

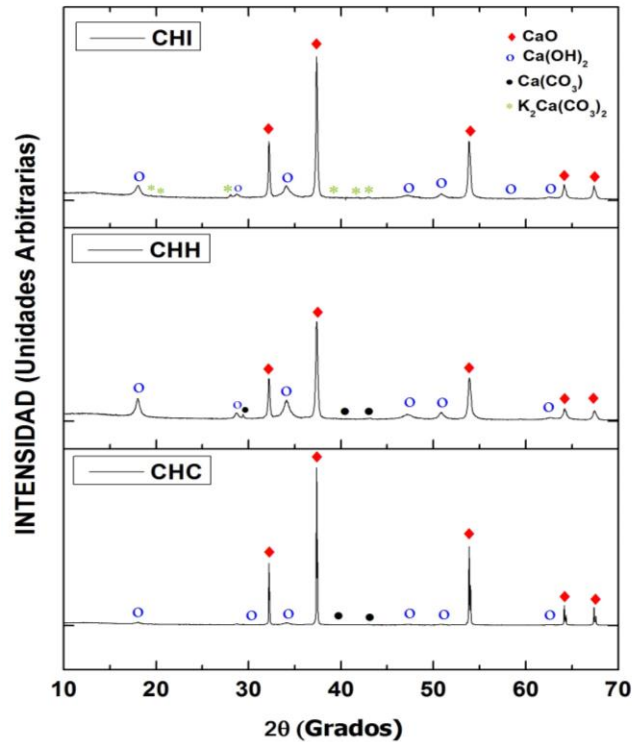
consiguiente, hay mayor número de sitios básicos donde puede ocurrir la reacción. El sólido impregnado tiene mayor basicidad en los dos rangos de fuerza básica, debido a que el KOH depositado en la superficie genera mayor número de sitios catalíticamente activos. Esto concuerda con lo obtenido por Boro *et al.* [49] quienes impregnaron litio sobre óxido de calcio derivado de cáscara de huevo y reportaron un aumento de la basicidad del sólido de 0.47 a 1.6 mmol/g cuando impregnaron con 5% de Li.

Figura 7. Basicidad de los catalizadores

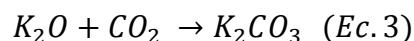
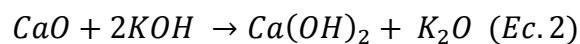


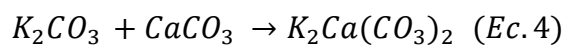
2.3.3 DRX: En la Figura 8 se observan los perfiles de DRX de la CHC, CHH y CHI, donde se destacan las señales de máxima intensidad características del CaO, a ángulos 2θ de 32.2° , 37.4° , 53.9° , 64.2° y 67.4° , tal como lo reportaron Wei *et al.* [45]. También se observan picos en menor intensidad de Ca(OH)_2 , estos picos tienen mayor intensidad en la muestra de CHH en comparación a la CHI y CHC, ya que la CHH presentó mayor área superficial, ésta puede adsorber mayor cantidad de agua. La adsorción de agua se presentó debido a que las muestras estuvieron expuestas al medio ambiente antes de realizar el análisis de DRX.

Figura 8. Perfiles de difracción de rayos-X CHC, CHH y CHI



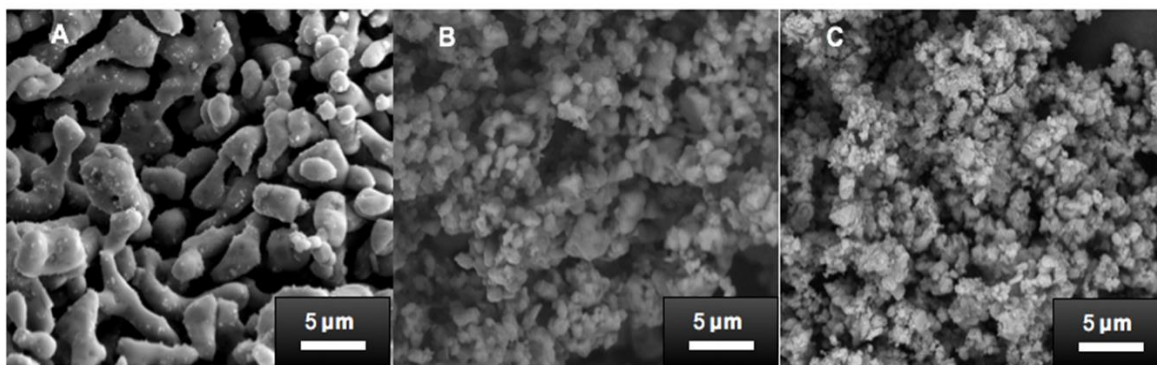
Se aprecian en la Figura 8 señales de baja intensidad de CaCO_3 en las muestras de CHC y CHH, esto debido a la posible adsorción de CO_2 en la superficie del catalizador. En la CHI a diferencia de los demás catalizadores, se aprecia la presencia de picos de fairchildita ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$) en baja intensidad. La fairchildita se produjo debido a que el óxido de calcio reacciona con el hidróxido de potasio formando hidróxido de calcio y óxido de potasio (Ec.2). A temperaturas cercanas a 400°C el óxido de potasio reacciona con el dióxido de carbono adsorbido por la superficie formando carbonato de potasio (Ec.3) [53], compuesto que también se presenta como impureza (1%) en el KOH. Finalmente, el carbonato de potasio reacciona con el carbonato de calcio para formar la fairchildita (Ec.4) [54].





2.3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM):

Figura 9. Microscopia electrónica de barrido. A) CHC, B) CHI, C) CHH



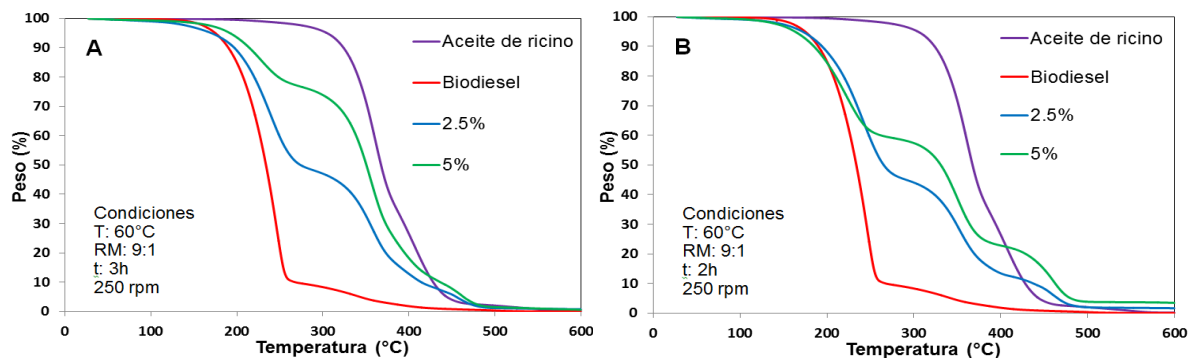
En la Figura 9 se muestran las imágenes de la morfología de los catalizadores A) CHC, B) CHI y C) CHH a una magnificación de 10,000. La CHC presenta una morfología de microbarras regulares, mientras la CHH y CHI presentan una morfología con presencia de aglomerados, como lo reportó Niju *et al.* [15]. De acuerdo a lo observado en las imágenes de los catalizadores, se puede inferir que el tamaño de las partículas está relacionado inversamente con el área superficial que presentan los catalizadores, es decir, la CHC mostró el mayor tamaño de partícula (Figura 9A) y es el catalizador que presentó menor área superficial (0.71 m²/g), mientras que la CHH mostró el menor tamaño de partícula (Figura 9C), y presentó la mayor área superficial de todos los catalizadores (17.04 m²/g). El cambio de morfología de microbarras regulares a morfología con presencia de aglomerados así como la disminución del tamaño de las partículas, se debe a la fracturación de los cristales durante el proceso de calcinación a 600°C cuando se libera el agua de la estructura. Lo anterior coincide con lo reportado en el estudio de Yoosuk *et al.* [37] quienes realizaron el tratamiento de hidratación-deshidratación a CaCO₃ calcinado, obteniendo un sólido que pasó de tener un tamaño de partícula de 55.5 nm a 42.2 nm y un área superficial de 12.4 a 25 m²/g.

A su vez El-Gendy *et al.* [55] afirman que tamaños más pequeños de granos y agregados proporcionan mayor área superficial.

2.4 OBTENCIÓN DE BIODIESEL

2.4.1 Pruebas preliminares: Los termogramas de biodiesel obtenidos al utilizar 2.5 y 5 %p/p de catalizador se observan en la Figura 10. Para la CHC (Figura 10A) y la CHH (Figura 10B) se observó que al aumentar la cantidad de catalizador a 5 % p/p, la conversión disminuyó. Algunos autores reportan que al aumentar el porcentaje de catalizador después de cierta cantidad no se ve un efecto positivo sobre la conversión, en cambio, han reportado que aumenta la viscosidad de la mezcla de reacción, lo que genera problemas de mezclado de los reactivos y por ende, mayores problemas difusionales, ocasionando una menor velocidad de reacción [1, 45].

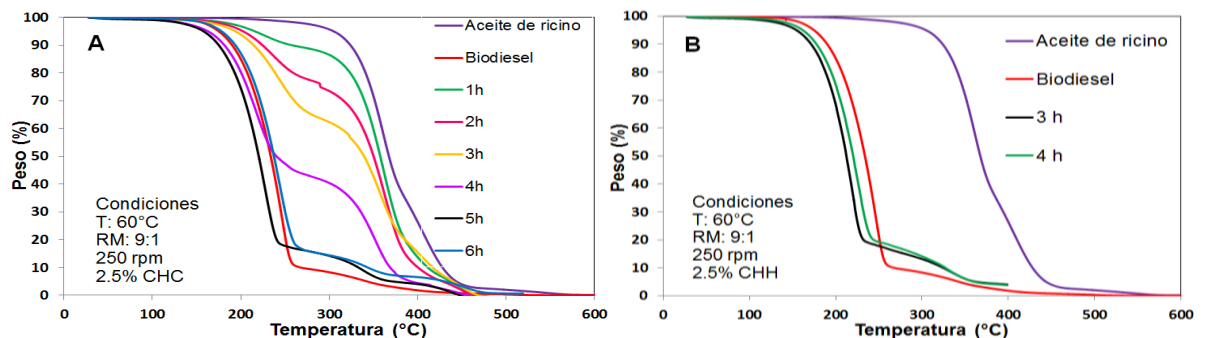
Figura 10. Efecto del porcentaje de catalizador. A) CHC y B) CHH.



En la Figura 11A se muestran los termogramas del biodiesel obtenidos de 1 a 6 horas con 2.5 %p/p de CHC y en la Figura 11B los termogramas del biodiesel a 3 y 4 horas con 2.5 %p/p de CHH. Es posible observar que la actividad catalítica de la CHH es mayor a la CHC, ya que a 3 y 4 horas los termogramas tienen una tendencia semejante a la del biodiesel obtenido con NaOH, mientras que a esos

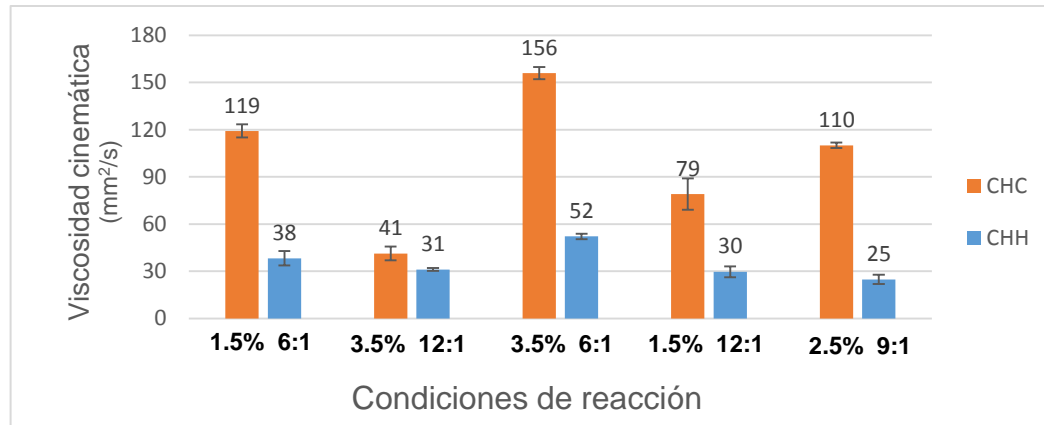
mismos tiempos los termogramas para la CHC muestran menores pérdidas de masa a temperaturas mayores. Por lo anterior se definió un tiempo de reacción de 3 horas, ya que a 4 horas la CHH muestra menor pérdida de masa, esta misma tendencia se presentó para la CHC a 5 y 6 horas. Mayores tiempos de reacción podría disminuir el rendimiento a metilésteres, ya que la reacción de transesterificación es reversible y ésta se desplazaría hacia los reactivos [22]. El-Gendy *et al.* [55] utilizaron cáscara de huevo calcinada para la transesterificación de aceite de fritura y reportaron según análisis estadístico de los resultados del diseño de experimentos, que el tiempo de reacción tiene una influencia negativa sobre el rendimiento del biodiesel, cuando éste pasó de 30 a 120 minutos.

Figura 11. Efecto tiempo de reacción. A) CHC y B) CHH



2.4.2 Diseño de experimentos: Los resultados de viscosidad cinemática obtenidos de las reacciones del diseño de experimentos se muestran en la Figura 12 (ver en detalle anexo G). Se observó de los resultados que ninguno de los biodiesel obtenidos cumplen con el valor de 5 mm²/s máximo establecido en la norma EN ISO 3104, sin embargo se mostró una disminución en la viscosidad con respecto a la del aceite de ricino sin procesar (240 mm²/s), infiriendo que hubo conversión de TAGs a metilésteres.

Figura 12. Resultados diseño de experimentos



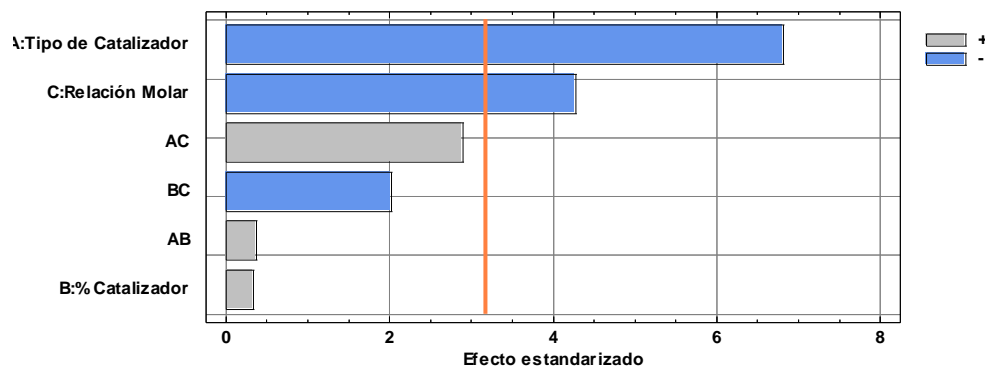
De los resultados mostrados en la Figura 12 se observó que la actividad catalítica de la CHH es mayor a la CHC, ya que en cada una de las condiciones de reacción la viscosidad del biodiesel obtenido fue menor. Esto se debe a las mejoras en las propiedades del catalizador al realizar el tratamiento de hidratación-deshidratación que generó un aumento del área superficial de 0.71 a 17.04 m²/g y en la basicidad de 5.59 a 13.88 mmol/g en el rango de fuerza básica 9.3 H_0 15. Niju *et al.* [15] realizaron transesterificación de aceite de fritura y obtuvieron un 94.52% de conversión con el sólido obtenido del tratamiento de hidratación-deshidratación, mientras que con la cáscara calcinada tan solo 79.62% de conversión, esto se debió a que el tratamiento aumento el área superficial de la cáscara de 3.72 a 8.64 m²/g. Por otro lado, Boro *et al.* [49] reportaron que la basicidad tiene mayor efecto sobre la actividad catalítica que el área superficial del catalizador.

Se observa en la Figura 12 que hay mayor variabilidad en la viscosidad cuando se cambian las condiciones de reacción para la CHC que para la CHH, ya que con la CHH se obtienen mejores conversiones, por lo cual la variación de la relación molar y del porcentaje de catalizador no tienen efecto significativo sobre la viscosidad en el rango estudiado. Este comportamiento también fue descrito por Boro *et al.* [49], quienes impregnaron cáscara de huevo con 2 y 4 %p/p de litio y reportaron que el catalizador con 4% p/p de litio presentó menor actividad

catalítica por el taponamiento de los poros por el litio, sin embargo observaron que para este catalizador al variar las condiciones de reacción (tiempo, RM y % catalizador) tenía mayor efecto sobre la conversión a biodiesel que con el catalizador con 2% p/p de litio, no obstante, no presentó mayor conversión que al usar el catalizador con 2 %p/p de litio.

En el diagrama de Pareto (Figura 13) se observa la influencia de los parámetros para los niveles escogidos, los que se encuentran después de la línea color naranja tienen influencia en el resultado, los de color azul disminuyeron la viscosidad y los de color gris la aumentaron. En el anexo H se muestra el efecto en la viscosidad con respecto a las variables del diseño de experimentos.

Figura 13. Diagrama de Pareto CHC-CHH.

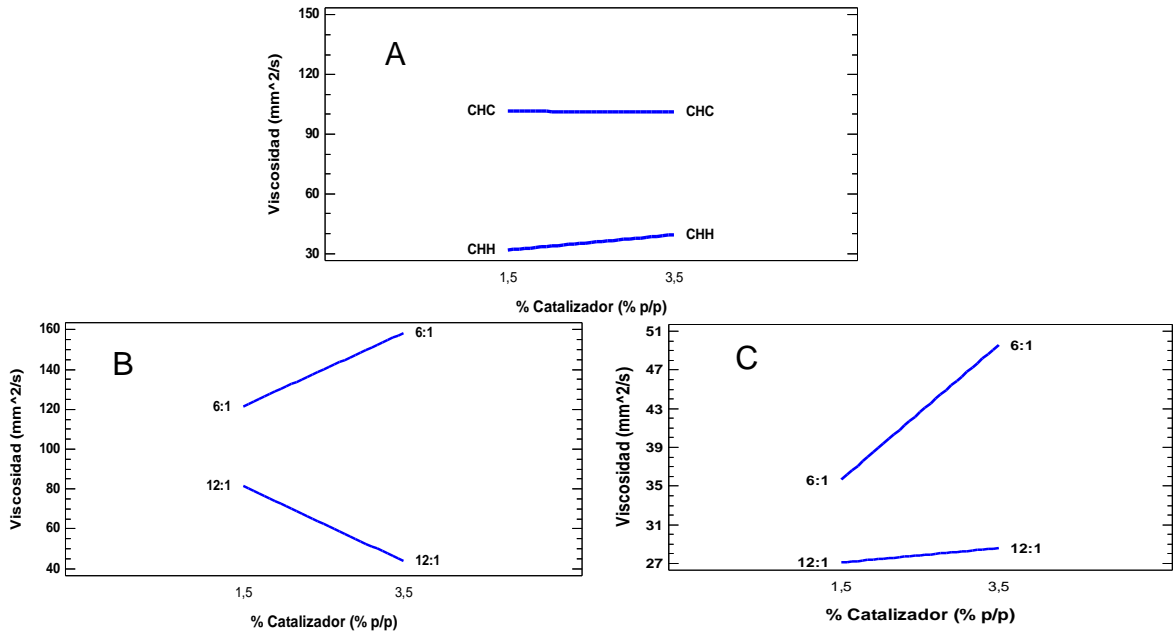


El cambio de catalizador de CHC a CHH fue el factor con mayor influencia en la disminución de la viscosidad del biodiesel, esto se debe a las mejoras en las propiedades del catalizador. La relación molar es la otra variable que tiene influencia es la disminución de la viscosidad. Este resultado es reportado por Dhawane *et al.* [56] quienes optimizaron la síntesis de biodiesel de aceite *Hevea brasiliensis* utilizando carbón impregnado con KOH como catalizador heterogéneo y reportaron que la relación molar alcohol:aceite es el factor más importante en el rendimiento de biodiesel, igualmente El-Gendy *et al.* [55] al optimizar el proceso de

biodiesel a partir de aceite de fritura utilizando como catalizador cáscara de huevo reportaron que la relación molar tiene la mayor influencia y recomendaron usar una relación molar 6:1. El incremento en el porcentaje de catalizador tiene un efecto negativo en la reacción como se muestra en el diagrama de Pareto, sin embargo este factor no influye de manera significativa en la variable de respuesta.

Para cada tipo de catalizador se muestra en la Figura 14A el efecto del porcentaje de éste sobre la viscosidad, en la cual se observó que esta variable no tiene mayor influencia en la viscosidad del biodiesel, este resultado se puede apreciar de forma individual con las gráficas de los efectos combinados de la relación molar y el porcentaje de catalizador (Figura 14B y 14C). Para la CHC (Figura 14B) se observó que las curvas a RM 6:1 y 12:1 tienen pendientes opuestas, por lo cual se contrarresta el efecto del catalizador, por ende no se aprecia variación en la Figura 14A para la CHC. Para la CHH (Figura 14C), las curvas a RM 6:1, 12:1 tienen una pendiente positiva, por lo cual al sumar las dos curvas se observa en la figura 14A un aumento de la viscosidad al aumentar el porcentaje de catalizador.

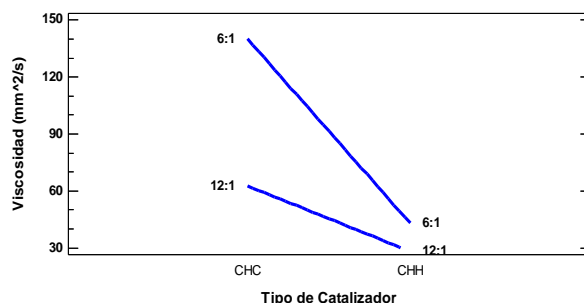
Figura 14 A) Efecto del porcentaje de catalizador sobre la viscosidad para cada tipo de catalizador, B) Efecto combinado de la relación molar y el porcentaje de catalizador para la CHC, C) Efecto combinado de la relación molar y el porcentaje de catalizador para la CHH.



Para los dos catalizadores (Figura 14B y 14C) se observó a una relación molar 6:1, que el aumento en la cantidad de catalizador de 1.5 a 3.5 %p/p generó un aumento en la viscosidad del biodiesel (menor conversión), tal comportamiento se debe al aumento de la viscosidad de la mezcla, lo cual ocasiona mayores problemas difusionales de los reactivos. Para la CHC (Figura 14B) a una RM 12:1 el aumento en el porcentaje de catalizador generó una disminución de la viscosidad, ya que el exceso de alcohol favorece la reacción hacia los productos y al aumentar el porcentaje de catalizador aumenta la disponibilidad de sitios activos para que ocurra la reacción. Para la CHH (Figura 14C) se observó que el aumento en el porcentaje de catalizador a una RM 12:1, generó un aumento en la viscosidad, lo cual puede ocurrir por la reversibilidad de la reacción a 3 horas, ya que a una RM 9:1 y 2.5 %p/p de catalizador se obtuvo una viscosidad de 24.84

mm²/s y al aumentar a 3.5 %p/p y RM 12:1 la viscosidad del biodiesel fue 31.13 mm²/s [55].

Figura 15. Efecto de interacción entre los parámetros viscosidad vs tipo de catalizador y relación molar.



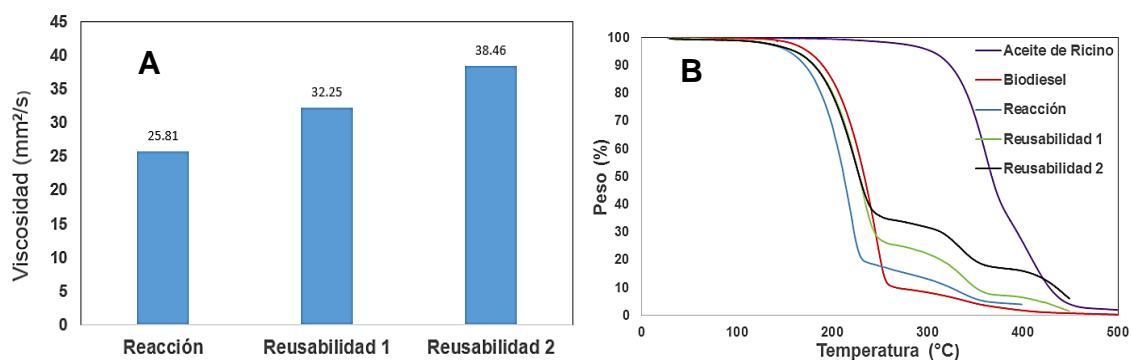
Se puede observar en la Figura 15 que el aumento en la relación molar de 6:1 a 12:1 disminuyó la viscosidad del biodiesel, pues como se mencionó anteriormente el exceso de alcohol favorece la reacción hacia los productos. El cambio de viscosidad al aumentar la relación molar es mayor en la CHC que en la CHH, debido a que al utilizar la CHH ya se obtienen bajas viscosidades a 3 horas de reacción, por lo cual el cambio de la relación molar no tiene mayor efecto en la reacción como sí ocurrió con la CHC. El-Gendy *et al.* [55] reportaron que al aumentar el tiempo de reacción después de un tiempo óptimo, el efecto del cambio de las variables de reacción disminuye, además que prolongados tiempos de reacción desfavorecen la conversión.

Tabla 4. Mejores condiciones de reacción del diseño experimental.

Reacción	CONDICIONES t=3h T=60°C			RESULTADOS	
	Catalizador	CC (% p/p)	RM	v cinemática a 40°C (mm ² /s)	Desviación estándar
5	Cáscara de huevo hidratada (CHH)	2.5	9:1	24.84	2.94

Reusabilidad del catalizador: Una ventaja de la catálisis heterogénea es la reutilización de los catalizadores. Esta característica repercute no solo en la economía de la producción de biodiesel, sino también en el desarrollo de un proceso ecológico [18]. Para llevar a cabo las pruebas de reusabilidad se escogieron las condiciones de la reacción 5, mostradas en la Tabla 4, ya que con ellas se obtuvo la menor viscosidad del biodiesel (relacionado con mayor conversión).

Figura 16 Prueba de Reusabilidad. A) Viscosidad. B) TGA



En la Figura 16A se observa la disminución de la actividad catalítica de la CHH, ya que en cada reutilización del catalizador se mostró un aumento de la viscosidad del biodiesel obtenido en cada prueba, debido a la cantidad de glicéridos sin reaccionar. Estos resultados se corroboran con los termogramas obtenidos de las reacciones de reutilización (Figura 16B), en los cuales se aprecia que la pérdida de masa en el primer evento térmico disminuye a medida que se reutiliza el catalizador. Sousa *et al.* [50] reportaron que la pérdida de masa en los termogramas de biodiesel a temperaturas menores a 300°C se correlaciona con la pureza de este.

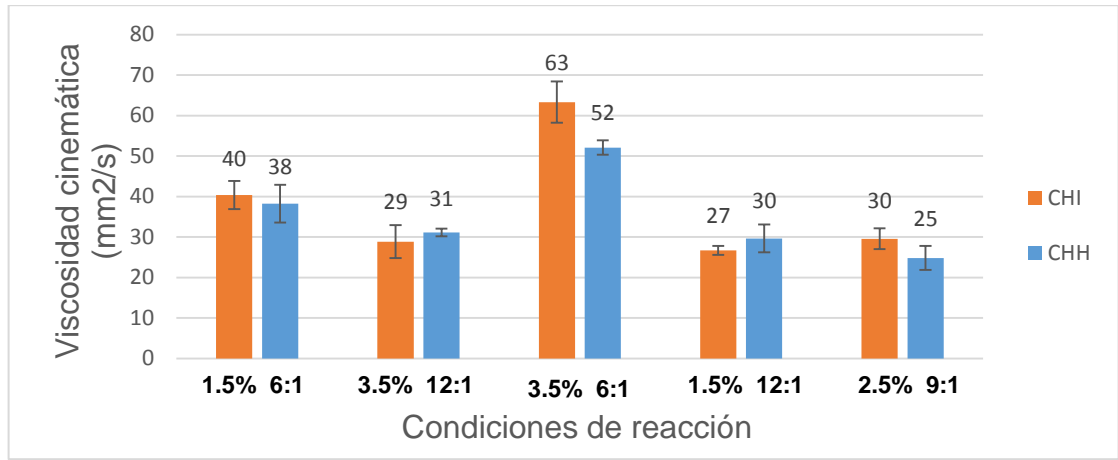
La pérdida de actividad catalítica pudo ocasionarse por el bloqueo de los poros del catalizador con los reactivos o productos como lo reportaron Boro *et al.* [49]. Otra posible causa es el cambio de la estructura química del catalizador como lo

reportaron Sánchez *et al.* [18] quienes por medio de DRX encontraron como fase cristalina principal el diglicerido de calcio y como fases cristalinas secundarias el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y el CaCO_3 , las cuales tienen menor actividad catalítica que el CaO . Sin embargo Niju *et al.* [15] reportaron baja pérdida de actividad del catalizador sintetizado a partir de cáscara de huevo, ya que obtuvieron conversiones superiores al 90% después del sexto reuso. No obstante en su estudio, el catalizador recuperado después de la reacción era calcinado a 600°C , proceso en el cual se eliminan los posibles compuestos que obstruyen los poros o que se adsorben en la superficie como el agua, los cuales disminuyen la actividad del catalizador.

2.5 COMPARACIÓN CÁSCARA DE HUEVO HIDRATADA (CHH) Y CÁSCARA DE HUEVO IMPREGNADA (CHI)

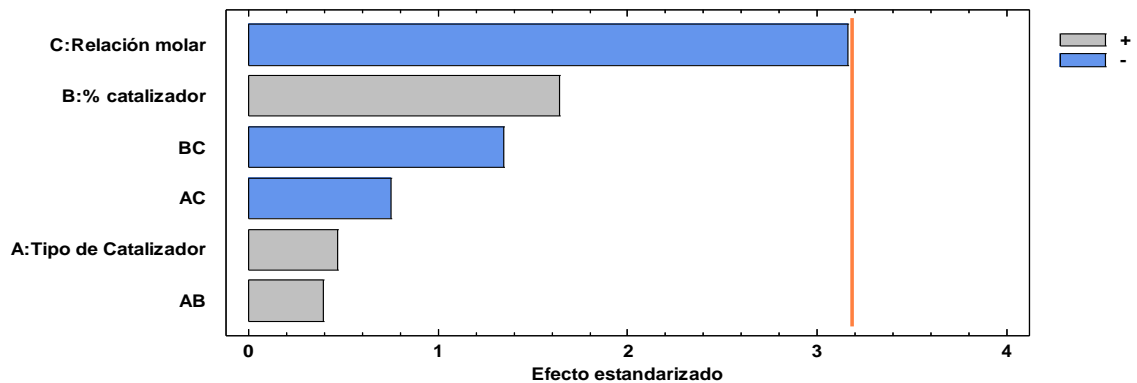
Los resultados de la viscosidad del biodiesel al utilizar la CHH y la CHI en los niveles de relación molar y porcentaje de catalizador del diseño de experimentos se muestran en la Figura 17, en la cual se observa baja diferencia en los resultados de viscosidad para cada condición de reacción. Sin embargo, en tres de las cinco reacciones se obtuvo mejores resultados de viscosidad con la CHH.

Figura 17. Resultados de viscosidad del biodiesel al utilizar como catalizador la CHH y la CHI.



Debido a la baja diferencia de los resultados de viscosidad en cada reacción para cada tipo de catalizador se realizó la prueba de Wilcoxon, en la cual se estableció como hipótesis nula que el tipo de catalizador no influye en la viscosidad del biodiesel y como hipótesis alternativa que si hay diferencia al utilizar cada tipo de catalizador. En la prueba de Wilcoxon se encontró que el valor de T mínimo es de 17 y el valor de T crítico leído en tabla de rangos señalados y de pares igualados para 10 experimentos y un nivel de significancia de 0.05 es 8 (Anexo I). Como $T > T_c$ se acepta la hipótesis nula, es decir, según la prueba de Wilcoxon no se detectan diferencias estadísticamente significativas entre utilizar la CHH o la CHI.

Figura 18 Diagrama de Pareto CHH-CHI.



Con el fin de confirmar el resultado de la prueba de Wilcoxon se analizó en STATGRAPHICS los resultados de viscosidad del diseño de experimentos. En la Figura 18 se observa que ninguna de las variables tiene una influencia en la disminución de la viscosidad. El cambio de catalizador de CHH a CHI tiene un efecto negativo (aumento de la viscosidad), aunque su influencia no es significativa. Esto confirma los resultados obtenidos en la prueba de Wilcoxon.

Tabla 5. Área superficial y basicidad de la CHH y la CHI

Catalizador	CHI	CHH
Área (m ² /g)	13.6	17.04
Basicidad (mmol/g)	13.99	13.88

La no significancia entre utilizar los dos catalizadores (CHH y CHI) en la transesterificación de aceite de ricino con metanol, puede ser ocasionada por la baja diferencia del área superficial y de la basicidad en el rango de fuerza básica $9.3 < H_0 < 15$ (Tabla 5). Sin embargo la CHH fue el catalizador más activo con el cual se obtuvo el menor valor de viscosidad (24.84 mm²/s), además de los dos tratamientos este es el más amigable con el medio ambiente, ya que no se utilizan sustancias corrosivas en su preparación como el KOH.

3. CONCLUSIONES

Se evidenció que la cáscara de huevo, la cual presenta carbonato de calcio como su constituyente principal, al ser calcinada se transforma en un catalizador promisorio para ser utilizado en la transesterificación de aceite de ricino con metanol. Sin embargo, este catalizador presentó baja área superficial y basicidad por lo cual se deben utilizar altas relaciones molares y altos tiempos de reacción para poder obtener biodiesel con baja viscosidad cinemática.

El tratamiento de hidratación-deshidratación mostró ser un método con el cual se puede aumentar la actividad catalítica de las cáscaras de huevo previamente calcinadas, ya que al eliminarse el agua adsorbida en la hidratación se presenta una fracturación de la estructura cristalina generando un aumento del área superficial y de mayor número de sitios activos. Este catalizador mostró una disminución de su actividad catalítica cuando se reutilizó, debido a la no remoción de reactivos o productos de reacción de la superficie del catalizador.

La prueba de Wilcoxon y el diagrama de Pareto mostraron que no hay diferencia significativa al utilizar cáscara de huevo hidratada (CHH) o cáscara de huevo impregnada (CHI) en la transesterificación, ya que estos catalizadores presentan área superficial y basicidad similares.

4. RECOMENDACIONES

Realizar un modelo matemático para correlacionar los resultados de viscosidad y termogravimetría con los resultados de cromatografía de gases con el fin de cuantificar la conversión a metilésteres.

Realizar un diseño de experimentos en el que se incluya el tiempo de reacción para estudiar la reversibilidad de la reacción. Así mismo, trabajar con mayores relaciones molares para evitar el aumento de la viscosidad cuando se aumenta la cantidad de catalizador para así lograr mayores conversiones a menores tiempos.

Estudiar el efecto del tiempo en el tratamiento de hidratación por medio de termogravimetría para poder determinar el efecto del agua adsorbida sobre la estructura y propiedades del catalizador.

Realizar DRX a la cáscara después de ser reutilizada para confirmar cuál es la fase cristalina predominante del catalizador y así poder estudiar cuál es la temperatura de calcinación indicada para retirar los contaminantes y mejorar la reusabilidad del catalizador.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LEE, S., WONG, Y., PING, Y., YEW, S., «Transesterification of palm oil to biodiesel by using waste obtuse horn shell-derived CaO catalyst,» *Energy Conversion and Management*, pp. 282-288, 2015.
- [2] MEDINA, L., CHAVEZ, N.,JAUREGUE, V., «Biodiesel, un combustible renovable,» *Investigación y Ciencia de la Universidad Autónoma de Aguascalientes*, nº 55, pp. 62-70, 2012.
- [3] MARINKOVIC, D.,STANKOVIC, M., VELICKOVIC, A., AVRAMOVIC, J., MILADINOVIC, M., STAMENKOVIC, O., VELJKOVIC, V., JOVANOVIC, D., «Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, nº 56, pp. 1387-1408, 2016.
- [4] LEÓN, A., ARDILA, J., *Caracterización del biodiesel producido a partir de aceite de higierilla y evaluación de las variables de proceso sobre el porcentaje de glicerina*, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santande, Faxultad de Ingenierias Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2008. 68 p.
- [5] A. ALBA, *Nuevos procesos para la obtención de biodiesel a partir de catalizadores ácidos y básicos*. Tesis Doctoral., Madrid: Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, dpto. Química Física Aplicada.: 307 p., 2011.

- [6] CASTELLAR, G., ANGULO, E., CARDOZO, B. , «Transesterificación de aceites vegetales empleando catalizadores heterogéneos,» Prospect, vol. 12, nº 2, pp. 90-104, 2014.
- [7] BENAVIDES, A., BENJUMEA, P., PASHOVA, V., «El biodiesel de aceite de higuerilla como combustible alternativo para motores diésel.,» Dyna, nº 153, pp. 141-150, 2007.
- [8] RÍOS, L., CASTRILLON, A., SUÁREZ, E. , «Producción de biodiesel de aceite de palma con catalizadores básicos heterogéneos comparados con los homogéneos convencionales.,» Energética ., nº 42, pp. 42-52, 2009.
- [9] LIAO, C., CHUNG, T., «Optimization of process conditions using response surfacemethodology for the microwave-assisted transesterificationof Jatropha oil with KOH impregnated CaO as catalyst.,» chemical engineering research and design, nº 91, p. 2457–2464, 2013.
- [10] KOMBE, G., TEMU, A., RAJABU, H., MREMA, G., KANSEDO, J., LEE, K., « Pre-Treatment of High Free Fatty Acids Oils by Chemical Re-Esterification for Biodiesel Production—A Review,» Advances in Chemical Engineering and Science, nº 3, pp. 242-247, 2013.
- [11] M. BECERRA, Desarrollo de catalizadores sólidos de naturaleza básica y su aplicación en la producción de biodiesel a partir de aceite de palma africana. Tesis para optar el título de Magíster en Ingeniería Química, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Centro de Investigaciones en Catálisis, Escuela De Ingeniería Química, 2009.

- [12] F. LOAIZA, Cinética de la reacción de transesterificación del aceite de higuera en la obtención de biodiesel. Tesis para optar el título de Ingeniero Químico., Manizales: Universidad Nacional de Colombia. Sede Manizales. Facultad de Ingeniería y Arquitectura. Ingeniería Química.: 129 p., 2003.
- [13] SÁNCHEZ, I., GRECO, K., Obtención y caracterización de biodiesel a partir de aceite de semillas de ricinus communis. (Higuera) modificadas genéticamente y cultivadas en el eje cafetero. Tesis para optar el título de Ingeniero Químico., Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Tecnología. Escuela de Química. Programa de Química Industrial.: 152 p., 2012.
- [14] A. VICENTE, Obtención de biodiesel por transesterificación de aceites vegetales: Nuevos métodos de síntesis. Tesis para optar el título de Doctor., Badajoz: Universidad de Extremadura. Facultad de Ciencias. Departamento de Ingeniería Química y Química Física.: 323 p., 2012.
- [15] NIJU, S., MEERA, K., ANANTHARAMAN, N., «Modification of egg shell and its application in biodiesel production.,» Journal of Saudi Chemical Society., n° 18, pp. 702-706, 2014.
- [16] DORADO, M., CRUZ, F., PALOMAR, J., LOPEZ, F. , «An approach to the economics of two vegetable oil-based biofuels in Spain.,» Renewable Energy, n° 31, p. 1231–1237, 2006.
- [17] MARCHETTI, J., MIGUEL, V., ERRAZU, A., «Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production.,» FUEL PROCESSING TECHNOLOGY., n° 89, pp. 740-748, 2008.

- [18] SÁNCHEZ, M., PÉREZ, L., PALA, I., CADENA, E., JUÁREZ, L., RUBIO, E., RODRÍGUEZ, M., VALENTE, J, «Hydrated lime as an effective heterogeneous catalyst for the transesterification of castor oil and methanol.,» *Fuel.*, nº 110, pp. 54-62, 2013.
- [19] BARBOSA, A., MOSQUERA, J., «Producción de biodiesel mediante el uso de catalizadores heterogéneos una alternativa factible.,» *INGENIATOR*, vol. 1, nº 1, pp. 13-26, 2010.
- [20] HINCAPIÉ, G., MORENO, A., LÓPEZ, D., «Transesterificación de aceite de higuera crudo utilizando catalizadores heterogéneos – Estudio preliminar.,» *Dyna.*, nº 169, pp. 176-181, 2011.
- [21] N. BARBOSA, Producción de biodiesel por transesterificación in situ a partir de semillas de higuera. Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero Químico., Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías, Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química.: 74 p, 2012.
- [22] YIN, X., DUAN, X., YOU, Q., DAI, C., TAN, Z., ZHU, X. , «Biodiesel production from soybean oil deodorizer distillate using calcined duck eggshell as catalyst.,» *Energy Conversion and Management* , nº 112, pp. 199-207, 2016.
- [23] SÁNCHEZ, M., PÉREZ, L., APREZA, A., DÁVILA, E., BECERRIL, I., ROSALES, R, «Efecto del tratamiento térmico de cal hidratada sobre la producción de biodiesel empleando aceite quemado de soya y etanol.,» *Superficies y Vacío* , nº 23, pp. 98-103, 2010.

- [24] SCHOLZ, V., BORNIM, P., NOGUEIRA, J., «Castor Oil as a Fuel,» *Renewable Raw Materials* , nº 61, pp. 264-265, 2006.
- [25] M. ESTRADA, La higuerilla (*Ricinus communis*) cultivo alternativo para la producción de aceite para biodiesel. Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero en Biotecnología, Jiutepec: Universidad Politécnica Del Estado De Morelos, Ingeniería En Biotecnología: 22 p., 2010.
- [26] COHA, P., ROJAS, L , Obtención y caracterización de biodiesel por medio de la transesterificación en medio básico del aceite de higuerilla con diferentes alcoholes. Tesis para optar el título de Ingeniería Química, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela De Ingeniería Química, 2009.
- [27] NURDIN, S., ROSNAN, N., GHAZALI, N., GIMBUN, J., NOUR A., HARON, S., «Economical biodiesel fuel synthesis from castor oil using mussel shell-base Catalyst (MS-BC),» *Energy Procedia*, nº 79, p. 576 – 583, 2015.
- [28] SOUSA, L., LUCENA, I., FERNANDES, F., «Transesterification of castor oil: effect of the acid value and neutralization of the oil with glycerol.,» *Fuel Processing Technology*, nº 91, p. 194–196, 2010.
- [29] JEONG, G., PARK, D., «Optimization of biodiesel production from castor oil using response surface methodology,» *Applied Biochemistry and Biotechnology*, vol. 156, pp. 431-441, 2009.
- [30] MENEGHETTI, S., MENEGHETTI, M., WOLF, C., SILVA, E., LIMA, G., SILVA, L., SERRA, T., CAUDURO, F., OLIVEIRA, L., «Biodiesel from castor

oil: a comparison of ethanolsysis versus methanolsysis,» *Energy Fuels*, nº 20, p. 2262–2265, 2006.

- [31] HERNÁNDEZ, S., MÉNDEZ, D., Transesterificación enzimática del aceite de higuerilla usando lipasa inmovilizada de *Thermomyces Lanuginosus*. Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero Químico., Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías, Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química., 2008.
- [32] ARDI, M., AROUA, M., HASHUM, N., «Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , vol. 42, pp. 1161-1173, 2015.
- [33] C. ARDILA, Synthesis, characterization, and properties evaluation of value-added polymer materials from glycerol: Polyglycerol, hydrogels and oils-gels. Tesis para optar el título de Magister en Ingeniería química., Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela De Ingeniería Química, 2014.
- [34] BORO, J., DEKA, D., THAKUR, A., «A review on solid oxide derived from waste shells as catalyst for biodiesel production,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, pp. 904 - 910, 2012.
- [35] LAM, M., LEE, K., MOHAMED, A., «Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review,» *Biotechnology Advances* , vol. 28, pp. 500 - 518, 2010.

- [36] TANG, Y., XU, J., ZHANG, J., LU, Y., «Biodiesel production from vegetable oil by using modified CaO as solid basic catalysts,» *Journal of Cleaner Production* , vol. 42, pp. 198 - 203, 2013.
- [37] YOOSUK, B., UDOMSAP, P., PUTTASAWAT, B., KRASAE, P., «Improving transesterification activity of CaO with hydration technique,» *Bioresource Technology* , vol. 101, p. 3784–3786, 2010.
- [38] KOUZU, M., KASUNO, T., TAJUKA, M., SUGIMOTO, Y., YAMANAKA, S., HIDAKA, J., «Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production,» *Fuel* , vol. 87, p. 2798–2806, 2008.
- [39] D`CRUZ, A., KULKARNI, M., MEHER, L., DALAI, A., «Synthesis of biodiesel from canola oil using heterogeneous base catalyst,» *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 84, pp. 937 - 943, 2007.
- [40] SOUSA, F., REISA, G., CARDOSO, C., MUSSULA, W., PASA, V., «Performance of CaO from different sources as a catalyst precursor in soybean oil transesterification: Kinetics and leaching evaluation,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, p. 1970–1977, 2016.
- [41] TAUFIQ, Y., LEE, H., HUSSEIN, M., YUNUS, R., «Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of *Jatropha curcas* oil to biodiesel,» *biomass and bioenergy* , vol. 35, pp. 827 - 834, 2011.
- [42] ALBUQUERQUE, M., JIMENEZ, I., SANTAMARIA, J., MERIDA, J., MORENO, R., RODRIGUEZ, E., JIMENEZ, A., AZEVEDO, D.,

CAVALCANTE, C., MAIRELES, P., «CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions,» *Applied Catalysis* , vol. 334, p. 35–43, 2008.

[43] BOEY, P., PRAGAS, G., ABD, S., «Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 168, pp. 15-22, 2011.

[44] VIRIYA-EMPIKUL, N., KRASAE, P., PUTTASAWAT, B., YOOSUK, B., CHOLLACOO, N., FAUNGNAWAKIJ, K., «Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts,» *Bioresource Technology* , vol. 101, p. 3765–3767, 2010.

[45] WEI, Z., XU, C., LI, B., «Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production,» *Bioresource Technology* , vol. 100, p. 2883–2885, 2009.

[46] BORO, J., KONWAR, L., THAKUR, A., DEKA, D., «Ba doped CaO derived from waste shells of *T striatula* (TS-CaO) as heterogeneous catalyst for biodiesel production,» *Fuel* , vol. 129, p. 182–187, 2014.

[47] LIU, H., SU, L., SHAO, Y., ZOU, L., «Biodiesel production catalyzed by cinder supported CaO/KF particle catalyst.,» *Fuel* , vol. 97, p. 651–657, 2012.

[48] WEN, L., WANG, Y., LU, D., HU, S., HAN, H., «Preparation of KF/CaO nanocatalyst and its application in biodiesel production from Chinese tallow seed oil,» *Fuel* , vol. 89, p. 2267–2271, 2012.

- [49] BORO, J., KONWAR, L., DEKA, D., «Transesterification of non edible feedstock with lithium incorporated egg shell derived CaO for biodiesel production,» *Fuel Processing Technology* , vol. 122, p. 72–78, 2014.
- [50] SOUSA, F., LUCIANO, M., PASA, V., «Thermogravimetry and Viscometry for Assessing the Ester Content (FAME and FAEE),» *Fuel Processing Technology* , vol. 109, pp. 133-140, 2013.
- [51] I. StatPoint, «STATGRAPHICS,» 14 09 2006. [En línea]. Available: <http://www.statgraphics.net/wp-content/uploads/2011/12/tutoriales/DDE%20-%20Disenos%20de%20Cribado.pdf>. [Último acceso: 15 09 2016].
- [52] Joomla, «Psicología para estudiantes,» 2008. [En línea]. Available: http://www.ray-design.com.mx/psicoparaest/index.php?option=com_content&view=category&id=53&Itemid=62. [Último acceso: 15 08 2016].
- [53] chemiday, «chemiday,» 04 10 2015. [En línea]. Available: <http://chemiday.com/en/reaction/3-1-0-6731>. [Último acceso: 10 10 2016].
- [54] F. PERTLIK, «Structural investigations of synthetic fairchildite, $K_2Ca(CO_3)_2$,» *Zeitschrift für Kristallographie* , vol. 157, pp. 199-205, 1981.
- [55] EL-GENDY, N., DERIASE, S., HAMDY, A., ABDALLAH, R., «Statistical optimization of biodiesel production from sunflower waste cooking oil using basic heterogeneous biocatalyst prepared from eggshells,» *Egyptian Journal of Petroleum* , vol. 24, p. 37–48, 2015.

- [56] DHAWANE, S., KUMAR, T., HALDER, G., «Biodiesel synthesis from Hevea brasiliensis oil employing carbon supported heterogeneous catalyst: Optimization by Taguchi method,» Renewable Energy, vol. 89, pp. 506-514, 2016.
- [57] CANOIRA L., GALEAN JG., ALCANTARA R., LAPUERTA M., GARCÍA R., «COLBIO, Colombiana de Biocombustibles, precios de semillas de higuera,» 2012.

BIBLIOGRAFIA

A. ALBA, Nuevos procesos para la obtención de biodiesel a partir de catalizadores ácidos y básicos. Tesis Doctoral., Madrid: Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, dpto. Química Física Aplicada.: 307 p., 2011.

A. VICENTE, Obtención de biodiesel por transesterificación de aceites vegetales: Nuevos métodos de síntesis. Tesis para optar el título de Doctor., Badajoz: Universidad de Extremadura. Facultad de Ciencias. Departamento de Ingeniería Química y Química Física.: 323 p., 2012.

ALBUQUERQUE, M., JIMENEZ, I., SANTAMARIA, J., MERIDA, J., MORENO, R., RODRIGUEZ, E., JIMENEZ, A., AZEVEDO, D., CAVALCANTE, C., MAIRELES, P., «CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions,» Applied Catalysis , vol. 334, p. 35–43, 2008.

ARDI, M., AROUA, M., HASHUM, N., «Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review,» Renewable and Sustainable Energy Reviews , vol. 42, pp. 1161-1173, 2015.

BARBOSA, A., MOSQUERA, J., «Producción de biodiesel mediante el uso de catalizadores heterogéneos una alternativa factible.,» INGENIATOR, vol. 1, nº 1, pp. 13-26, 2010.

BENAVIDES, A., BENJUMEA, P., PASHOVA, V., «El biodiesel de aceite de higuera como combustible alternativo para motores diésel.,» Dyna, nº 153, pp. 141-150, 2007.

BOEY, P., PRAGAS, G., ABD, S., «Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 168, pp. 15-22, 2011.

BORO, J., KONWAR, L., DEKA, D., «Transesterification of non edible feedstock with lithium incorporated egg shell derived CaO for biodiesel production,» *Fuel Processing Technology*, vol. 122, p. 72–78, 2014.

BORO, J., KONWAR, L., THAKUR, A., DEKA, D., «Ba doped CaO derived from waste shells of *T striatula* (TS-CaO) as heterogeneous catalyst for biodiesel production,» *Fuel*, vol. 129, p. 182–187, 2014.

BORO, J., DEKA, D., THAKUR, A., «A review on solid oxide derived from waste shells as catalyst for biodiesel production,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, pp. 904 - 910, 2012.

C. ARDILA, *Synthesis, characterization, and properties evaluation of value-added polymer materials from glycerol: Polyglycerol, hydrogels and oils-gels*. Tesis para optar el título de Magister en Ingeniería química., Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela De Ingeniería Química, 2014.

CANOIRA L., GALEAN JG., ALCANTARA R., LAPUERTA M., GARCÍA R., «COLBIO, Colombiana de Biocombustibles, precios de semillas de higuera,» 2012.

CASTELLAR, G., ANGULO, E., CARDOZO, B., «Transesterificación de aceites vegetales empleando catalizadores heterogéneos,» *Prospect*, vol. 12, nº 2, pp. 90-104, 2014.

chemiday, «chemiday,» 04 10 2015. [En línea]. Available: <http://chemiday.com/en/reaction/3-1-0-6731>. [Último acceso: 10 10 2016].

COHA, P., ROJAS, L , Obtención y caracterización de biodiesel por medio de la transesterificación en medio básico del aceite de higuera con diferentes alcoholes. Tesis para optar el título de Ingeniería Química, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela De Ingeniería Química, 2009.

D`CRUZ, A., KULKARNI, M .,MEHER, L., DALAI, A.,, «Synthesis of biodiesel from canola oil using heterogeneous base catalyst,» Journal of the American Oil Chemists' Society, vol. 84, pp. 937 - 943, 2007.

DHAWANE, S., KUMAR, T., HALDER, G., «Biodiesel synthesis from Hevea brasiliensis oil employing carbon supported heterogeneous catalyst: Optimization by Taguchi method,» Renewable Energy, vol. 89, pp. 506-514, 2016.

DORADO, M., CRUZ, F., PALOMAR, J., LOPEZ, F. , «An approach to the economics of two vegetable oil-based biofuels in Spain.,» Renewable Energy, n° 31, p. 1231–1237, 2006.

EL-GENDY, N., DERIASE, S., HAMDY, A., ABDALLAH, R., «Statistical optimization of biodiesel production from sunflower waste cooking oil using basic heterogeneous biocatalyst prepared from eggshells,» Egyptian Journal of Petroleum , vol. 24, p. 37–48, 2015.

F. LOAIZA, Cinética de la reacción de transesterificación del aceite de higuera en la obtención de biodiesel. Tesis para optar el título de Ingeniero Químico., Manizales: Universidad Nacional de Colombia. Sede Manizales. Facultad de Ingeniería y Arquitectura. Ingeniería Química.: 129 p., 2003.

F. PERTLIK, «Structural investigations of synthetic fairchildite, $K_2Ca(CO_3)_2$,» Zeitschrift für Kristallographie , vol. 157, pp. 199-205, 1981.

HERNÁNDEZ, S., MÉNDEZ, D., Transesterificación enzimática del aceite de higuera usando lipasa inmovilizada de *Thermomyces Lanuginosus*. Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero Químico., Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías, Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química., 2008.

HINCAPIÉ, G., MORENO, A., LÓPEZ, D., «Transesterificación de aceite de higuera crudo utilizando catalizadores heterogéneos – Estudio preliminar.,» Dyna., n° 169, pp. 176-181, 2011.

I. StatPoint, «STATGRAPHICS,» 14 09 2006. [En línea]. Available: <http://www.statgraphics.net/wp-content/uploads/2011/12/tutoriales/DDE%20-%20Disenos%20de%20Cribado.pdf>. [Último acceso: 15 09 2016].

JEONG, G., PARK, D., «Optimization of biodiesel production from castor oil using response surface methodology,» Applied Biochemistry and Biotechnology, vol. 156, pp. 431-441, 2009.

Joomla, «Psicología para estudiantes,» 2008. [En línea]. Available: http://www.ray-design.com.mx/psicoparaest/index.php?option=com_content&view=category&id=53&Itemid=62. [Último acceso: 15 08 2016].

KOMBE, G., TEMU, A., RAJABU, H., MREMA, G., KANSEDO, J., LEE, K., « Pre-Treatment of High Free Fatty Acids Oils by Chemical Re-Esterification for Biodiesel Production—A Review,» Advances in Chemical Engineering and Science, n° 3, pp. 242-247, 2013.

KOUZU, M., KASUNO, T., TAJUKA, M., SUGIMOTO, Y., YAMANAKA, S., HIDAKA, J., «Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production,» *Fuel* , vol. 87, p. 2798–2806, 2008.

LAM, M., LEE, K., MOHAMED, A., «Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review,» *Biotechnology Advances* , vol. 28, pp. 500 - 518, 2010.

LEE, S., WONG, Y., PING, Y., YEW, S., «Transesterification of palm oil to biodiesel by using waste obtuse horn shell-derived CaO catalyst,» *Energy Conversion and Management*, pp. 282-288, 2015.

LEÓN, A., ARDILA, J., Caracterización del biodiesel producido a partir de aceite de higierilla y evaluación de las variables de proceso sobre el porcentaje de glicerina, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santande, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, 2008. 68 p.

LIAO, C., CHUNG, T., «Optimization of process conditions using response surface methodology for the microwave-assisted transesterification of *Jatropha* oil with KOH impregnated CaO as catalyst,» *chemical engineering research and design*, nº 91, p. 2457–2464, 2013.

LIU, H., SU, L., SHAO, Y., ZOU, L., «Biodiesel production catalyzed by cinder supported CaO/KF particle catalyst,» *Fuel* , vol. 97, p. 651–657, 2012.

M. BECERRA, Desarrollo de catalizadores sólidos de naturaleza básica y su aplicación en la producción de biodiesel a partir de aceite de palma africana. Tesis para optar el título de Magíster en Ingeniería Química, Bucaramanga: Universidad

Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Centro de Investigaciones en Catálisis, Escuela De Ingeniería Química, 2009.

M. ESTRADA, La higuera (Ricinus communis) cultivo alternativo para la producción de aceite para biodiesel. Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero en Biotecnología, Jiutepec: Universidad Politécnica Del Estado De Morelos, Ingeniería En Biotecnología: 22 p., 2010.

MARCHETTI, J., MIGUEL, V., ERRAZU, A., «Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production.,» FUEL PROCESSING TECHNOLOGY., n° 89, pp. 740-748, 2008.

MARINKOVIC, D., STANKOVIC, M., VELICKOVIC, A., AVRAMOVIC, J., MILADINOVIC, M., STAMENKOVIC, O., VELJKOVIC, V., JOVANOVIC, D., «Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives,» Renewable and Sustainable Energy Reviews, n° 56, pp. 1387-1408, 2016.

MEDINA, L., CHAVEZ, N., JAUREGUE, V., «Biodiesel, un combustible renovable,» Investigación y Ciencia de la Universidad Autónoma de Aguascalientes, n° 55, pp. 62-70, 2012.

MENEGHETTI, S., MENEGHETTI, M., WOLF, C., SILVA, E., LIMA, G., SILVA, L., SERRA, T., CAUDURO, F., OLIVEIRA, L., «Biodiesel from castor oil: a comparison of ethanolysis versus methanolysis,» Energy Fuels, n° 20, p. 2262–2265, 2006.

N. BARBOSA, Producción de biodiesel por transesterificación in situ a partir de semillas de higuera. Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero Químico., Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías, Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química.: 74 p, 2012.

NIJU, S., MEERA, K., ANANTHARAMAN, N., «Modification of egg shell and its application in biodiesel production.,» Journal of Saudi Chemical Society., nº 18, pp. 702-706, 2014.

NURDIN, S., ROSNAN, N., GHAZALI, N., GIMBUN, J., NOUR A., HARON, S., «Economical biodiesel fuel synthesis from castor oil using mussel shell-base Catalyst (MS-BC),» Energy Procedia, nº 79, p. 576 – 583, 2015.

RÍOS, L., CASTRILLON, A., SUÁREZ, E. , «Producción de biodiesel de aceite de palma con catalizadores básicos heterogéneos comparados con los homogéneos convencionales.,» Energética ., nº 42, pp. 42-52, 2009.

SÁNCHEZ, I., GRECO, K., Obtención y caracterización de biodiesel a partir de aceite de semillas de ricinus communis. (Higuerilla) modificadas genéticamente y cultivadas en el eje cafetero. Tesis para optar el título de Ingeniero Químico., Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Tecnología. Escuela de Química. Programa de Química Industrial.: 152 p., 2012.

SÁNCHEZ, M., PÉREZ, L., APREZA, A., DÁVILA, E., BECERRIL, I., ROSALES, R, «Efecto del tratamiento térmico de cal hidratada sobre la producción de biodiesel empleando aceite quemado de soya y etanol.,» Superficies y Vacío , nº 23, pp. 98-103, 2010.

SÁNCHEZ, M., PÉREZ, L., PALA, I., CADENA, E., JUÁREZ, L., RUBIO, E., RODRÍGUEZ, M., VALENTE, J, «Hydrated lime as an effective heterogeneous catalyst for the transesterification of castor oil and methanol.,» Fuel., nº 110, pp. 54-62, 2013.

SCHOLZ, V., BORNIM, P., NOGUEIRA, J., «Castor Oil as a Fuel,» Renewable Raw Materials , nº 61, pp. 264-265, 2006.

SOUSA, F., LUCIANO, M., PASA, V., «Thermogravimetry and Viscometry for Assessing the Ester Content (FAME and FAEE),» Fuel Processing Technology , vol. 109, pp. 133-140, 2013.

SOUSA, F., Reisa, G., Cardosob, C., Mussela, W., Pasa, V., «Performance of CaO from different sources as a catalyst precursor in soybean oil transesterification: Kinetics and leaching evaluation,» Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 4, p. 1970–1977, 2016.

SOUSA, L., LUCENA, I., FERNANDES, F., «Transesterification of castor oil: effect of the acid value and neutralization of the oil with glycerol.,» Fuel Processing Technology, nº 91, p. 194–196, 2010.

TANG, Y., XU, J., ZHANG, J., LU, Y., «Biodiesel production from vegetable oil by using modified CaO as solid basic catalysts,» Journal of Cleaner Production , vol. 42, pp. 198 - 203, 2013.

TAUFIQ, Y., LEE, H., HUSSEIN, M., YUNUS, R., «Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of Jatropha curcas oil to biodiesel,» biomass and bioenergy , vol. 35, pp. 827 - 834, 2011.

VIRIYA-EMPIKUL, N., KRASAE, P., PUTTASAWAT, B., YOOSUK, B., CHOLLACOO, N., FAUNGNAWAKIJ, K., «Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts,» Bioresource Technology , vol. 101, p. 3765–3767, 2010.

WEI, Z., XU, C., LI, B., «Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production,» Bioresource Technology , vol. 100, p. 2883–2885, 2009.

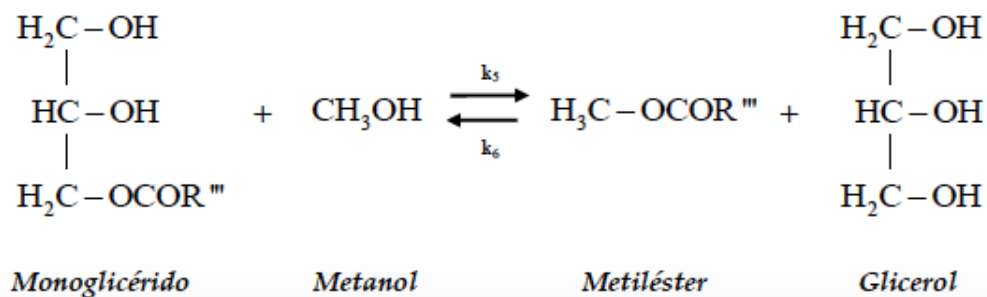
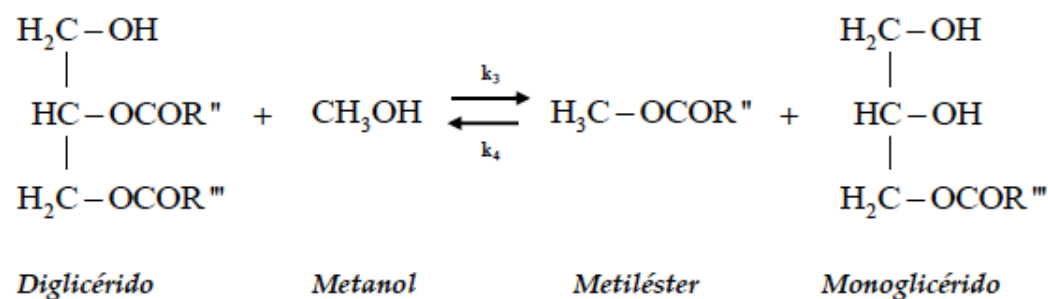
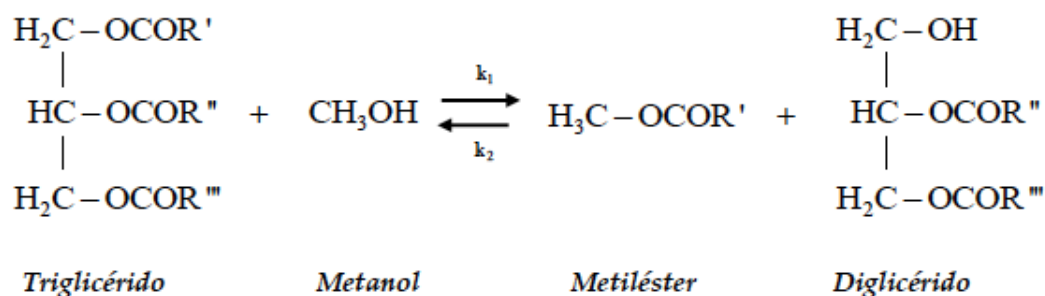
WEN, L., WANG, Y., LU, D., HU, S., HAN, H., «Preparation of KF/CaO nanocatalyst and its application in biodiesel production from Chinese tallow seed oil,» *Fuel* , vol. 89, p. 2267–2271, 2012.

YIN, X., DUAN, X., YOU, Q., DAI, C., TAN, Z., ZHU, X. , «Biodiesel production from soybean oil deodorizer distillate using calcined duck eggshell as catalyst,» *Energy Conversion and Management* , n° 112, pp. 199-207, 2016.

YOOSUK, B., UDOMSAP, P., PUTTASAWAT, B., KRASAE, P., «Improving transesterification activity of CaO with hydration technique,» *Bioresource Technology* , vol. 101, p. 3784–3786, 2010.

ANEXOS

Anexo A. Etapas en la reacción de transesterificación.

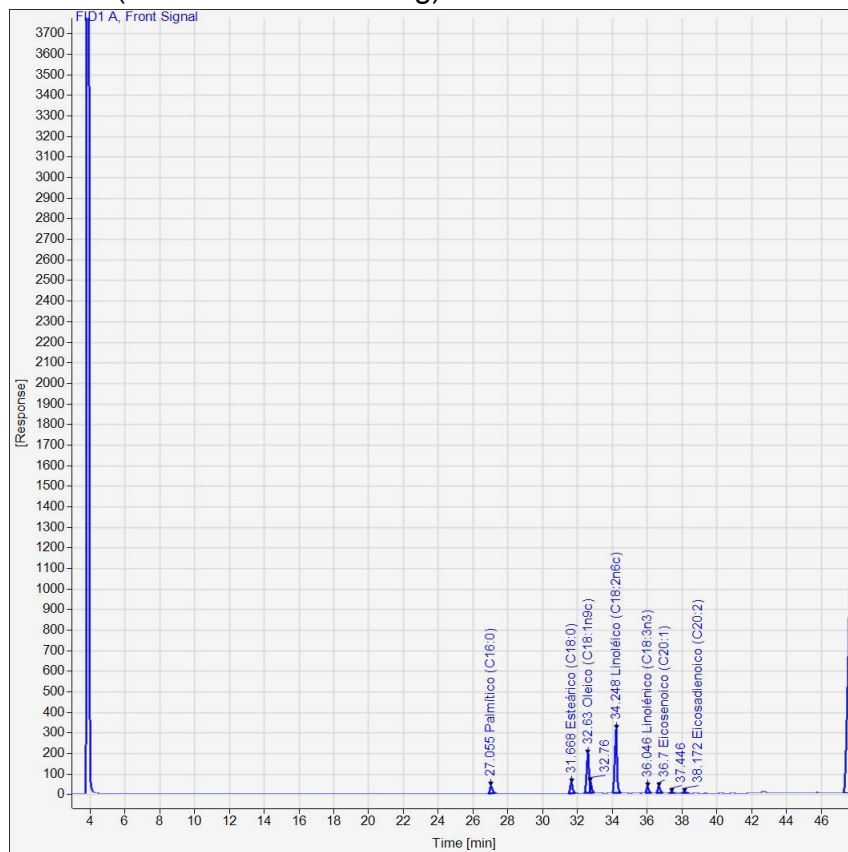


Fuente: F. AVELLANEDA, Producción y caracterización de biodiesel de palma y de aceite reciclado mediante un proceso batch y un proceso continuo con un reactor helicoidal. Tesis Doctoral en Ingeniería Química. Tarragona. Universidad Rovira Virgil. Departament of Chemical Engineering. 2010. 216 p.

Anexo B. Caracterización aceite de ricino

C:\CHEM32\1\DATA\7-01-14\CICTA 2014-07-01 16-25-20\MAR.D

Data file:			
Sample name:	MAR		
Description:			
Sample amount:	0.000	Sample type:	Sample
Instrument:	GC 7890A	Location:	Vial 103
Injection date:	7/1/2014 6:39:27 PM	Injection:	1 of 1
Acq. method:	FAMES CICTA.M	Injection volume:	2.000
Analysis method:	FAMES CICTA.M	Acq. operator:	
Last changed:	7/3/2014 3:56:32 PM (modified after loading)		



Signal:	FID1 A, Front Signal					
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area %	Name
27.055	BB	0.1379	366.4379	36.2503	0.3690	Palmítico (C16:0)
31.668	BB	0.1172	507.7469	53.2572	0.5112	Esteárico (C18:0)
32.630	BV	0.1195	1801.7810	190.2607	1.8142	Oleico (C18:1n9c)
32.760	VB	0.0775	344.0033	54.5918	0.3464	
34.248	BB	0.1191	2738.8201	309.8947	2.7577	Linoléico (C18:2n6c)
36.046	BB	0.1166	256.5797	30.0642	0.2583	Linolénico (C18:3n3)
36.700	BB	0.1258	283.8544	31.5893	0.2858	Eicosenoico (C20:1)
37.446	BB	0.1091	41.4932	5.1451	0.0418	
38.172	BB	0.1426	65.0047	6.1834	0.0655	Eicosadienoico (C20:2)
48.280	BV	0.3167	91696.8672	3421.5310	92.3283	Ricinoleico
48.680	VV	0.0861	71.9747	11.6455	0.0725	
48.804	VV	0.1115	108.3157	13.0906	0.1091	
49.093	VB	0.1253	267.2360	29.0599	0.2691	
50.765	BB	0.1143	766.0259	95.7628	0.7713	
		Sum	99316.1407			

Anexo C. Laboratorio de Rayos X

Preparación de las muestras: Los especímenes seleccionados de las muestras fueron molturados y homogenizados en un mortero de ágata. Posteriormente, los especímenes seleccionados fueron montados en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal.

Condiciones de medición: Se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci bajo las siguientes condiciones:

Voltaje	40 (kV)
Corriente	40 mA
Rendija de Divergencia	0,6 mm
Rendijas Soller Primario	2,5°
Muestreo	0,02035° 2theta
Rango de Medición	3,5-70,0° 2theta
Radiación	CuK ∞
Filtro	Níquel
Uso de Anti-dispersor de Aire	Si
Detector	Lineal LynxEye
Tipo de barrido	A pasos
Tiempo de muestreo	0,6 segundos

Ensayo:

- **Análisis Cualitativo:** Los análisis cualitativos de las fases presentes en las muestras se realizaron mediante la comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Anexo D. Análisis termogravimétrico (TGA)

En un **análisis termogravimétrico (TGA)**, se mide la cantidad y rapidez del cambio de la masa de una muestra en función de la temperatura o del tiempo en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa debido a la descomposición, oxidación o deshidratación de la muestra.

El TGA es una técnica rápida, fácil, económica y muy útil con la cual se puede confirmar que la reacción de transesterificación ocurrió, ya que el punto de ebullición de los ésteres (biodiesel) es menor que el de los triglicéridos.

Éste análisis fue realizado en el equipo Thermogravimetric analyzer TA Instruments 2050 con un incremento en la temperatura de 5°C/min, atmósfera inerte con flujo de nitrógeno de 50 ml/min, en un rango de temperatura de 20 a 600°C.

Anexo E. Determinación fortaleza básica (H_-) y basicidad de los catalizadores.

Basicidad: Se determinó por el método de titulación de Hammett. Se utilizaron tres indicadores para medir la fortaleza básica (H_-): azul de bromotimol ($7.2 < H_- < 9.3$), fenolftaleína ($9.3 < H_- < 15$) y 2.4-dinitroanilina ($15 < H_- < 18.4$).

Se preparó una solución de indicador con 1 mg de titulante por 1 ml de metanol. Se mezcló 0.1 g de catalizador con 3 ml de la solución del indicador, se agitó utilizando una placa con agitación magnética (250 rpm) durante 1 h, finalmente se dejó estabilizar por 2 h. Se después de estas 2 horas de estabilización el catalizador cambia de color a su forma básica, se encuentra dentro del rango de fortaleza básica dado por el titulante.

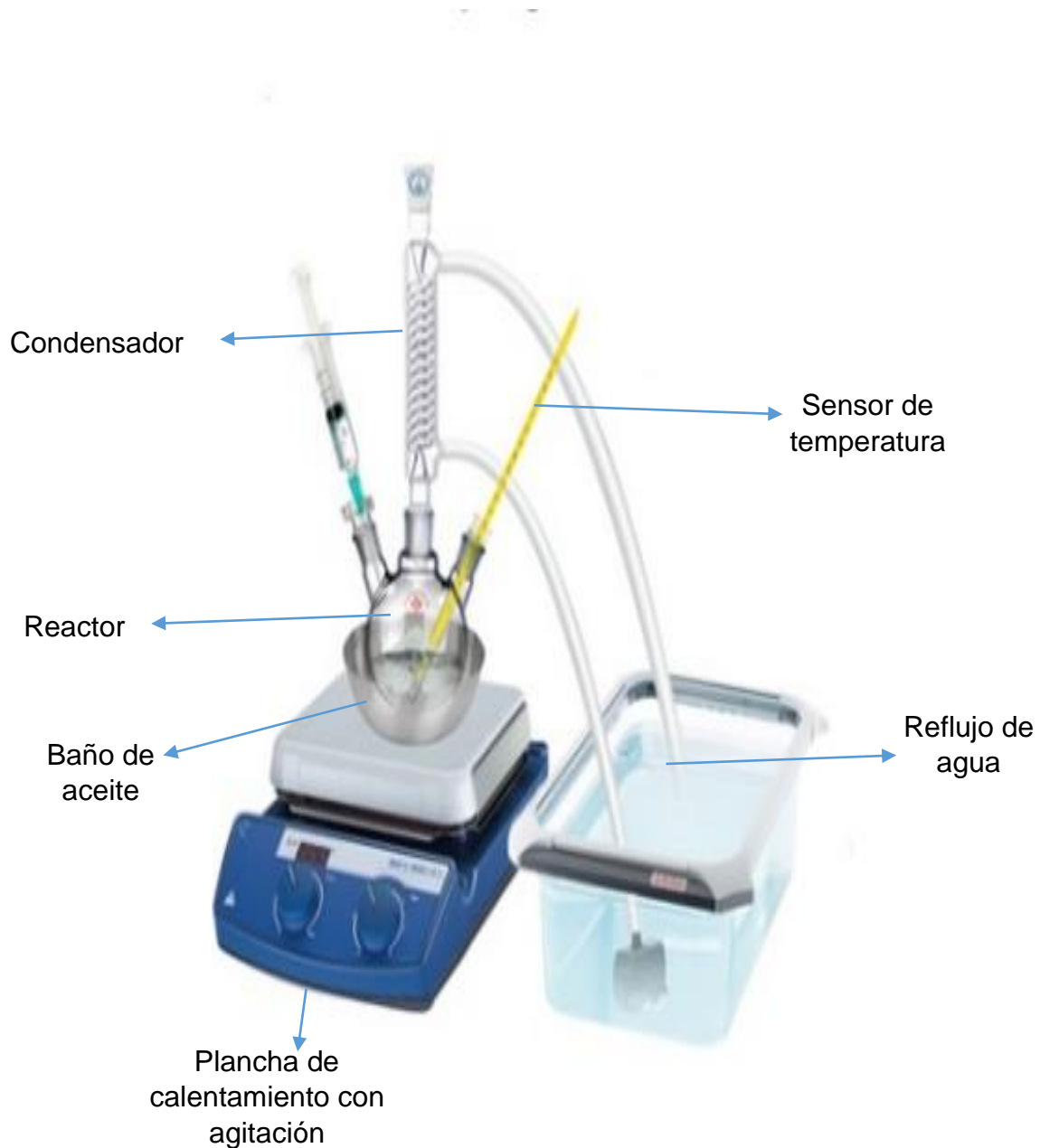
Una vez determinada la fortaleza básica (rango H_-) del catalizador, se determinó el número de sitios básicos, se mezcló 0.1 g de catalizador con 2 ml de solución de indicador aplicando agitación magnética (250 rpm) por 1 h, después se disminuye la velocidad de agitación y se titula con 0.01 M de ácido benzoico hasta obtener cambio de color a su forma ácida. La cantidad de sitios básicos se determinó así:

$$\text{Número de sitios básicos} = \frac{\text{mmol de ácido benzoico}}{\text{g Catalizador}}$$

Indicador	Color de la forma ácida (HA)	Color de la forma básica (A-)	Intervalo de viraje (pH inferior y superior)
Azul de bromotimol	Amarillo	Azul	7.2 - 9.3
Fenolftaleína	Incoloro	Rosa	9.3 - 15
2.4-dinitroanilina	Amarillo	Rojo	15 - 18.4

Fuente: M. BECERRA, Desarrollo de catalizadores sólidos de naturaleza básica y su aplicación en la producción de biodiesel a partir de aceite de palma africana. Tesis para optar el título de Magíster en Ingeniería Química, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Centro de Investigaciones en Catálisis, Escuela De Ingeniería Química, 2009.

Anexo F. Montaje experimental para la reacción de transesterificación



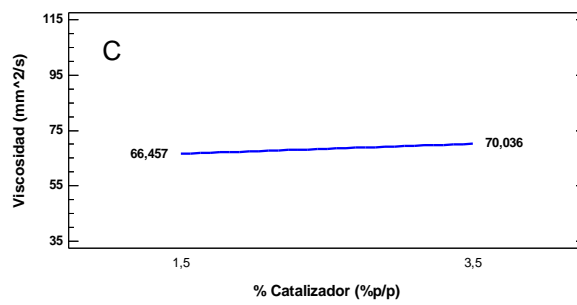
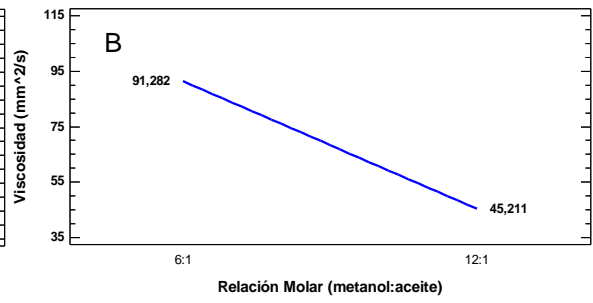
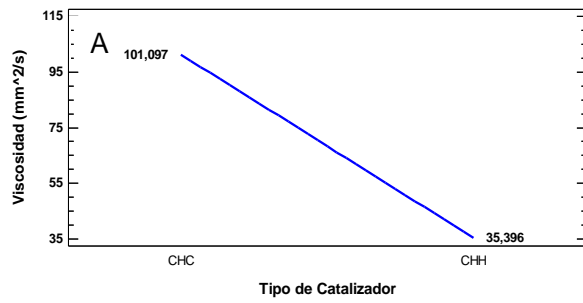
Nota: El balón utilizado fue de una sola boca. El sensor de temperatura se sumergió en el baño de aceite.

Anexo G. Diseño experimental y resultados

CONDICIONES t=3h T=60°C				RESULTADOS			
Reacción	Catalizador	CC (% p/p)	RM	Replica 1 v cinemática a 40°C (mm ² /s)	Replica 2 v cinemática a 40°C (mm ² /s)	Promedio	Desviación estándar
1	Cáscara de huevo calcinada (CHC)	1.5	6:1	116.19	122.09	119.14	4.18
2		3.5	12:1	44.35	38.23	41.29	4.33
3		3.5	6:1	158.66	153.25	155.96	3.82
4		1.5	12:1	72.06	86.16	79.11	9.97
5		2.5	9:1	111.23	108.75	109.99	1.75
1	Cáscara de huevo hidratada (CHH)	1.5	6:1	41.56	34.96	38.26	4.67
2		3.5	12:1	31.78	30.48	31.13	0.92
3		3.5	6:1	53.35	50.86	52.10	1.76
4		1.5	12:1	27.20	32.11	29.65	3.47
5		2.5	9:1	26.91	22.76	24.84	2.94

Condiciones de reacción para 50g de aceite de ricino			
RM	mL de metanol	% Catalizador	g de catalizador
6:1	13.15	1.5	0.75
9:1	19.73	2.5	1.25
12:1	26.31	3.5	1.75

Anexo H. Efecto en la viscosidad con respecto a las variables: a) tipo de catalizador, b) relación molar metanol: aceite, c) porcentaje de catalizador.



Anexo I. Prueba de los rangos de Wilcoxon

Para la prueba de rangos de Wilcoxon se toman los resultados de viscosidad cinemática para cada reacción del diseño de experimentos y su replica.

- **La hipótesis nula H_0 :** No hay diferencia significativa en la viscosidad de biodiesel al utilizar CHH o CHI en la transesterificación de aceite de ricino.
- **La hipótesis alternativa H_a :** Si hay diferencia significativa al utilizar cada tipo de catalizador en la transesterificación.

Reacción	CHH	CHI	Diferencia	Rango	T+	T-
1	41.56	37.93	3.63	4	4	
2	31.78	25.97	5.81	6	6	
3	53.35	59.72	-6.37	7		7
4	27.20	25.93	1.27	2	2	
5	26.91	27.76	-0.85	1		1
1	34.96	42.85	-7.89	8		8
2	30.48	31.76	-1.29	3		3
3	50.86	66.95	-16.09	10		10
4	32.11	27.48	4.63	5	5	
5	22.76	31.39	-8.63	9		9
Sumatoria					17	38

Para cada dato de reacción se calcula la diferencia del valor de la viscosidad obtenido con cada catalizador (CHH – CHI). A cada reacción se le asigna un valor de rango de menor a mayor según el valor absoluto del valor de la diferencia. Luego se realiza la sumatoria de valores de rango para T+ (diferencia positiva) y T- (diferencia negativa), el valor menor de T se compara con la T crítica (ver tabla de valores críticos)

T= 17

$T_c = 8$ (para 10 observaciones y un nivel de significación para prueba de dos colas de 0.05)

Si $T < T_c$ se rechaza la hipótesis nula, hay diferencia al utilizar cada tipo de catalizador.

Si $T > T_c$ se acepta la hipótesis nula, es decir, no hay diferencias estadísticas significativas entre utilizar CHH o CHI.

Tabla de valores crítico de T en la prueba de los rangos señalados y de pares igualados de Wilcoxon.

N	Nivel de significación para prueba de una cola		
	0,025	0,01	0,005
	Nivel de significación para prueba de dos colas		
	0,05	0,02	0,01
6	0	-	-
7	2	0	-
8	4	2	0
9	6	3	2
10	8	5	3
11	11	7	5
12	14	10	7
13	17	13	10
14	21	16	13
15	25	20	16
16	30	24	20
17	35	28	23
18	40	33	28
19	46	38	32
20	52	43	38
21	59	49	43
22	66	56	49
23	73	62	55
24	81	69	61
25	89	77	68

Nota: Adaptado de “Estadística no paramétrica: aplicada a las ciencias de la conducta”, por S. Siegel, 1970, p. 288.