

# Eficacia del hidróxido de calcio como catalizador en la transesterificación de aceite de primera generación

Mendoza Bustamante Héctor M.  
<https://orcid.org/0009-0002-7294-8848>  
hmendoza7736@utm.edu.ec  
Universidad Técnica de Manabí  
Portoviejo-Ecuador

Cevallos Cedeño Ramón E.  
<https://orcid.org/0000-0002-8583-4674>  
ramon.cevallos@utm.edu.ec  
Departamento Procesos Químicos,  
Alimentos y Biotecnología.  
Universidad Técnica de Manabí  
Portoviejo-Ecuador

Segundo Alcides García M.  
<https://orcid.org/0000-0002-8152-3406>  
segundo.garcia@utm.edu.ec  
Universidad Técnica de Manabí  
Portoviejo-Ecuador

Gonzalo Oswaldo García Vines.  
<https://orcid.org/0000-0001-9819-7451>  
gonzalo.garcia@utm.edu.ec  
Universidad Técnica de Manabí  
Portoviejo-Ecuador

Recibido (22/08/2023), Aceptado (23/10/2023)

**Resumen:** El presente trabajo tuvo como objetivo obtener hidróxido de calcio a partir de las cáscaras de huevo y utilizarlo como catalizador en la transesterificación de aceite de primera generación y evaluar este compuesto con otros catalizadores como hidróxido de sodio e hidróxido de calcio de grado reactivo. Se realizó un proceso de selección y tratamiento de las cáscaras de huevo. Los principales resultados muestran que el hidróxido de calcio de grado reactivo tiene mayor eficacia que el hidróxido obtenido a partir de las cáscaras de huevo, mientras que el hidróxido de sodio demostró ser muy superior en comparación a los demás catalizadores evaluados en el estudio.

**Palabras clave:** Catalizadores heterogéneos, metanol, hidróxido de calcio, carbonato de calcio.

Efficacy of calcium hydroxide as a catalyst in the transesterification of first generation oil.

**Abstract.-** The present work aimed to evaluate the effectiveness of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  obtained from eggshells as a catalyst in the transesterification of first-generation oil compared to catalysts such as  $\text{Na}(\text{OH})$  and  $\text{Ca}(\text{OH})_2.\text{GR}$ . The eggshells were subjected to thermal treatment in a muffle furnace with temperature intervals to reduce  $\text{CaCO}_3$  to  $\text{CaO}$ . Once the calcium oxide was obtained, it was mixed with distilled water, which evaporated over time due to the exothermic reaction of  $\text{CaO}$  conversion to produce  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . The results showed that  $\text{Ca}(\text{OH})_2.\text{GR}$  has greater efficacy than  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  obtained from eggshells, while  $\text{Na}(\text{OH})$  proved superior to the other catalysts used in the study

**Keywords:** Heterogeneous catalysts, methanol, calcium hydroxide, calcium carbonate.



## I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la crisis energética mundial y el agotamiento de las fuentes de combustibles fósiles en el planeta ha motivado al ser humano a explorar alternativas diferentes a los derivados del petróleo que permitan cumplir la demanda energética y lidiar con el progresivo aumento del precio del crudo; al mismo tiempo, el uso desmedido de estos recursos ha ocasionado una creciente contaminación ambiental debido a las acumulaciones de emisiones de gases de efecto invernadero que estas generan. En este sentido, las energías como renovables como la energía solar, eólica y de biocombustibles parecen ser las mejores alternativas para solucionar los problemas energéticos del futuro inmediato. Entre los biocombustibles, el más estudiado es el biodiesel, en virtud de su capacidad para sustituir directamente al diésel fósil o petrodiesel en motores convencionales tanto en soluciones puras como mezcladas; químicamente, el biodiesel es una mezcla de metil-ésteres de ácidos grasos de cadena larga derivado de aceites vegetales (frescos o usados) y grasas animales [1]. Resulta importante saber que la producción de biodiesel, implica una reacción de transesterificación, cuya reacción se lleva a cabo con catalizadores homogéneos (ácidos o bases) así como también con catalizadores heterogéneos (ácidos, bases o enzimas), en el que convierten los triacilglicéridos de ácidos grasos en alquil ésteres usando alcohol de cadena corta (metanol o etanol). Por lo general, los catalizadores que más se usan son los alcalinos homogéneos; entre ellos el hidróxido de potasio (KOH), el hidróxido de sodio (NaOH), y en menor medida el hidróxido de calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>), ya que proporcionan una mayor velocidad de reacción en comparación con los catalizadores ácidos [2].

Por otro lado, los catalizadores heterogéneos, que incluyen catalizadores ácidos, básicos y enzimas, ofrecen ventajas adicionales en términos de facilidad de separación del biodiesel y el catalizador. Aunque su velocidad de reacción puede ser menor en comparación con los catalizadores homogéneos, su capacidad de reciclaje y su menor impacto ambiental los convierten en opciones atractivas. La elección del catalizador adecuado depende de factores como la disponibilidad de materias primas, el costo, la sostenibilidad y la eficiencia en el proceso de producción de biodiesel.

En este trabajo se ha aprovechado el hidróxido de calcio presente en las cáscaras de huevo para la generación de un catalizador, de manera que pueda ser empleado en la transesterificación de aceite de primera generación, para luego compararlo con los catalizadores de hidróxido de sodio y de hidróxido de calcio en grado reactivo. La intención principal es verificar la eficacia de los compuestos para intentar proponer una alternativa ambiental. Las cáscaras de huevo poseen un alto contenido de calcio, sin embargo, no suelen ser aprovechadas. Estas se encuentran en el grupo de la biocerámica, constando de una fase orgánica y otra inorgánica. Compuesta por 1,6% de agua, 95,1 % de minerales, de los cuales 93,6% corresponden a carbonato de calcio en forma de calcita, 0,8% de carbonato de magnesio y 0,73% de fosfato tricálcico, y finalmente 3,3% de materia orgánica [2], [3].

## II. DESARROLLO

Los catalizadores son sustancias que participan en una reacción química sin ser consumidos en el proceso y sin modificar permanentemente su estructura química. Su función principal es acelerar la velocidad de una reacción química, permitiendo que ocurra a una velocidad mayor de la que lo haría en ausencia de este. Además, facilitan la formación de productos al disminuir la energía de activación requerida para que la reacción tenga lugar. Esto hace que las reacciones químicas sean más eficientes y, a menudo, más selectivas. Existen dos tipos principales de catalizadores: catalizadores homogéneos y catalizadores heterogéneos.

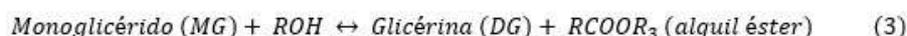
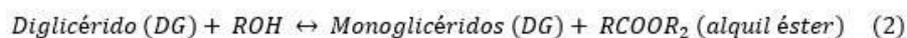
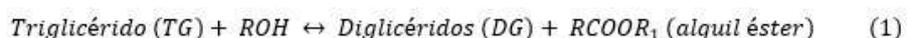
Los catalizadores homogéneos se encuentran en la misma fase que los reactivos y productos de la reacción. Por lo general, son compuestos químicos que se disuelven en los reactivos y participan directamente en la reacción. Ejemplos comunes de catalizadores homogéneos incluyen ácidos, bases y complejos metálicos. Estos catalizadores a menudo proporcionan una alta velocidad de reacción, pero a veces pueden ser más difíciles de separar de los productos y pueden requerir procesos adicionales de purificación.

En el caso de los catalizadores heterogéneos, se encuentran en una fase diferente a la de los reactivos y productos. Por lo general, son sólidos que se utilizan en forma de partículas, superficies o estructuras porosas. Los catalizadores heterogéneos son comunes en procesos industriales, como la catálisis de hidrotratamiento en la refinación de petróleo, donde los sólidos catalíticos facilitan la eliminación de impurezas y la conversión de compuestos no deseados en productos útiles. Estos catalizadores son más fáciles de separar de los productos y suelen ser más sostenibles.

Los catalizadores son fundamentales en la industria química y en numerosas aplicaciones científicas y tecnológicas. Contribuyen a la eficiencia de procesos químicos, reducen costos y mejoran la selectividad de las reacciones, lo que los convierte en componentes esenciales en campos que van desde la producción de químicos y biocombustibles hasta la síntesis de medicamentos y la purificación de agua. Además, los catalizadores juegan un papel importante en la búsqueda de soluciones sostenibles y respetuosas con el medio ambiente al permitir reacciones más limpias y eficientes.

#### A. Transesterificación

La transesterificación, consiste en la reacción de un triglicérido con un alcohol para formar ésteres y glicerol. Las ecuaciones (1) a la (3) muestran una forma más simplificada de la reacción de transesterificación de un triacilglicérido en donde estos se convierten en diglicéridos, monoglicéridos y por último a glicerol, produciendo en cada etapa una mol de alquil éster [3], la reacción estequiométrica entre el alcohol y el aceite es 3:1; sin embargo, dado el carácter reversible de las reacciones, algunos autores [4] mencionan que una relación 6:1 conlleva a que, desde el inicio, la reacción se desplace hacia la derecha (productos) y el sistema se constituya por un medio bifásico, puesto que el alcohol no se solubilice en los triglicéridos en proporciones molares mayores de 6:1 [5].

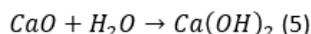


#### B. Catalizadores

Se utilizaron 3 catalizadores diferentes, GR, obtenido de la cascara de huevo. Para la obtención de se lavaron 1000g de cáscaras de huevos con abundante agua para la remoción de residuos como la yema, clara entre otros [6]; acto seguido fueron secados en un horno por 2 horas a una temperatura de 100°C, posteriormente se trituro y finalmente se dejó secar en una mufla con escalas de temperaturas de 400°C - 850°C y un intervalo de tiempo de 2h - 6h para determinar la cantidad de óxido de calcio. Mediante titulación con ácido clorhídrico al 0,1 N y fenolftaleína se determinó el porcentaje de pureza empleando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Pureza} = \frac{V \cdot N \cdot mEqCaO}{m CaO} \times 100 \quad (4)$$

Establecida la cantidad de óxido de calcio, se procedió a mezclar con agua destilada suficiente para obtener el hidróxido de calcio tal y como se muestra en la ecuación:



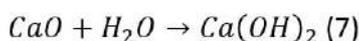
### III. METODOLOGÍA

La muestra utilizada se obtuvo de diferentes locales dedicados a actividades comerciales de la ciudad de Portoviejo. Los catalizadores utilizados en el ensayo fueron: NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub> y el hidróxido de calcio reactivo. Todos los catalizadores estuvieron en una concentración del 1%. Para su preparación, se usó 1g de cada catalizador diluido en 21.75 ml de metanol para la posterior transesterificación. Se realizó un pretratamiento a las cáscaras de huevo con abundante agua hervida para remover impurezas, luego se procedió a secarlas con ayuda de un horno por un tiempo de e horas a 100°C, posteriormente la muestra obtenida fue triturada, este micro polvo se calcino en una mufla a temperaturas de 450°C y 850°C por un tiempo de 4 horas. La muestra obtenida se sometió a titulación con ácido clorhídrico al 0,1N y 4 a 5 gotas del indicador (fenolftaleína) para determinar el porcentaje de pureza empleando la ecuación (6)

$$\% \text{ Pureza} = \frac{V \cdot N \cdot mEqCaO}{m CaO} \times 100 \quad (6)$$

Donde: V = Volumen del ácido clorhídrico consumido, N = Normalidad del ácido clorhídrico, mEq CaO = miliEquivalente químico del óxido de calcio, m CaO = masa del CaO obtenido.

Establecida la cantidad de óxido de calcio, se procedió a mezclar con agua suficiente para obtener el hidróxido de calcio tal y como se muestra en la ecuación:



#### C. Aceite de Primera generación

Se realizó una caracterización al aceite vegetal obteniendo biodiesel y se analizó la eficacia de los catalizadores; los análisis realizados fueron físico-químicos según lo establece la norma ASTM D 445 y INEN 35, INEN 38, INEN 39 para la caracterización de aceite y Norma ASTM D6751-08 para el biodiesel obtenido. Se procedió a colocar 4 gotas del indicador (fenolftaleína) en 5 g de aceite vegetal contenidos en un matraz de 250 ml cuya muestra se tituló con una solución estandarizada de K(OH) al 0.1N empleando una bureta de 25 ml con llave de paso de teflón hasta lograr que la muestra cambie de color; esto debido a la neutralización de la disolución (8).

$$\% \text{ Ácidos grasos libres} = \frac{B \cdot N \cdot Meq \cdot 100}{P} \quad (8)$$

En donde: B = K(OH) consumido en la titulación, N = Normalidad del hidróxido de potasio al 0.1N, Meq = Mili equivalente químico del ácido graso predominante en la muestra (ácido linoleico), P = Peso de la muestra (aceite).

Una vez obtenido el porcentaje de ácidos grasos, se empleó la expresión (9) para calcular el índice de acidez.

$$\text{Índice de acidez} = \% \text{ Ácidos grasos libres} \cdot 1,99 \quad (9)$$

## D. Densidad

En cuanto al cálculo de la densidad, se utilizó la técnica de la picnometría; primeramente, se pesaron los picnómetros y se calibró el instrumento de medición; luego se llenaron los picnómetros hasta el límite permitido con la muestra de interés y después se pesaron empleando una balanza analítica. El valor obtenido se dividió para 25 que es el volumen del picnómetro obteniendo la densidad en unidades de g/ml, el cual es preciso convertirlo en  $\text{kg/m}^3$ .

## E. Índice de peróxido

Se necesitaron soluciones de ácido acético-cloroformo (3:2 volumen-volumen), yoduro de potasio (IK), tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) y un indicador de almidón para conocer el índice de peróxido tanto para el aceite como para el biodiesel. Para ello, se procedió a pesar 5 g de etanol y 0,5 g del aceite vegetal en un matraz de Erlenmeyer de 250 ml con tapón de vidrio. Seguidamente, se añadieron 30 ml de la solución preparada de ácido acético-cloroformo con agitación leve hasta disolver la muestra; posteriormente, se añadieron 0,5 ml de la solución de yoduro de potasio (IK), con la ayuda de una pipeta volumétrica con agitación constante dejando reposar en un lugar con poca luz durante 1 minuto. Transcurrido este tiempo, se añadieron 30 ml de agua destilada y se tituló con tiosulfato de sodio hasta que la coloración amarilla de yodo desaparezca; para finalizar, se añadió 2 gotas de la solución de almidón y se tituló nuevamente con el propósito que la coloración azul desaparezca. El cálculo para determinar el índice de peróxido se realizó mediante la siguiente ecuación (10).

$$\text{Índice de peróxido} = \frac{((S-B) \cdot N \cdot 1000)}{\text{peso de la muestra}} \quad (10)$$

Para determinar el índice de yodo, se prepararon soluciones de yoduro de potasio (IK), tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ), solución de Wijs y la solución indicadora de almidón. Para empezar, se pesaron 0,13-0,15 g de la muestra en un matraz Erlenmeyer de 250 ml; seguidamente, se añadieron 20 ml de cloroformo para diluir todo el aceite vegetal; de la misma forma, se añadieron 15 ml del reactivo de Wijs agitando de manera uniforme el matraz y evitando contacto con la luz mediante papel aluminio. Además, se preparó un blanco con el disolvente y reactivo, pero sin la muestra problema. Por otro lado, se mantuvieron los matraces con poca luz durante 1 hora; transcurrido este tiempo, se añadieron 20 ml de solución de IK y 50 ml de agua destilada a cada matraz. Para terminar, se utilizó tiosulfato de sodio para titular hasta que el color amarillo producido por el yodo haya cambiado a amarillo tenue; luego, se añadió una pizca de almidón y se continuó con la titulación hasta que desaparezca el color azul (11).

$$\text{Índice de yodo} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 12,69}{\text{peso de la muestra}} \quad (11)$$

Donde:  $V_1$  = Volumen de titulación del blanco en ml,  $V_2$  = Volumen de titulación de la muestra en ml,  $N$  = Normalidad del tiosulfato de sodio.

## G. Viscosidad

Respecto a la cuantificación de la viscosidad de la muestra, se utilizó el viscosímetro de Ostwald, calentador eléctrico (Bosch Tronic 6000 T ES 100-5,) cronómetro, termómetro digital y agua destilada. La viscosidad absoluta o dinámica ( $\mu$ ), se representa en unidades del Sistema Internacional: pascal por segundo (Pa·s) en el Sistema Cegesimal; para un fluido Newtoniano se refiere al cociente de esfuerzo cortante y gradiente de velocidad al cual es sometido. Para conocer la viscosidad de la muestra, primero se obtuvo la viscosidad dinámica mediante la ecuación (12).

$$\frac{\mu_{H_2O}}{\mu_{fluido}} = \frac{\rho_{H_2O} * t_{H_2O}}{\rho_{fluido} * t_{fluido}} \quad (12)$$

Donde:  $\mu$  = Viscosidad dinámica,  $\rho$  = Densidad,  $t$  = Tiempo

Después de que se calculó la viscosidad dinámica, se empleó la ecuación para determinar la viscosidad cinemática:  $\varphi = \mu/\rho$ . Donde:  $\varphi$  = Viscosidad cinemática,  $\mu$  = Viscosidad dinámica,  $\rho$  = Densidad.

#### H. Humedad

Para el cálculo de la humedad, se taró y pesó la cápsula de porcelana; inmediatamente, se colocó la muestra en la cápsula pesada y luego se la llevó a la estufa de secado (ED- BINDER 115) durante 1 hora a temperatura de 100 °C; una vez transcurrido ese tiempo, se retiró la muestra y se pesó nuevamente la muestra. Se empleó la ecuación (13).

$$\% \text{ humedad} = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100 \quad (13)$$

Donde: M1 = Masa de la muestra inicial, M2 = Masa de la muestra final.

#### I. Transesterificación alcalina

Para la reacción de transesterificación, se aplicó una relación molar de aceite: metanol, igual a 1:6, donde primero se agregaron 100 g de aceite de primera generación en un matraz de 500 ml; posteriormente, se procedió a calentar la muestra en una plancha de calentamiento con ayuda de una pastilla de agitación hasta lograr una temperatura de 60 °C. Alcanzada dicha temperatura, se colocaron los diferentes catalizadores con su respectivo tiempo de operación (45 minutos).

#### J. Variables de operación

Para el caso del metanol es importante indicar que su temperatura de ebullición fue de 64,7 °C; en base a lo mencionado, se usó solamente la temperatura de 60 °C, ya que, si se usa una temperatura mayor a la establecida podría afectar el proceso como tal originando reacciones secundarias o de saponificación. La agitación se controló en la placa de calentamiento (THERMO SCIENTIFIC – 88880002) con la una velocidad a 600 rpm. Se analizó la variable del tipo de alcohol que fue metanol, ya que dentro de sus propiedades se encontró que fue el alcohol de cadena más corta y que este es polar, además de ser bastante económico.

El tiempo de reacción se fijó en 2 horas. Para la separación del biodiesel obtenido y la glicerina, se empleó el método de decantación, el cual consistió en la separación de los metil ésteres y la glicerina a través de las diferencias de densidades en un embudo de decantación; cabe señalar, que para una mejor separación es primordial dejar reposar por 1 hora. Finalmente, se realizó un lavado y secado, con la finalidad de obtener un biodiesel sin impurezas. Se lavó el mismo con agua destilada a 40 °C utilizando un embudo de decantación y llenando 1/3 de dicha agua en el biodiesel agitándolo suavemente y dejando reposar aproximadamente por 2 horas. Esta técnica se llevó a cabo 5 veces en cada muestra. De inmediato, se procedió a colocar el biodiesel en la estufa de secado a 100 °C durante 1 hora para reducir las cantidades de agua presentes.

## IV. RESULTADOS

En la tabla 1 se observa el número de muestras y el tiempo de secado al que fueron expuestas las cáscaras de huevo secas, obteniendo con ello un porcentaje de pureza respecto al óxido de calcio (CaO) y posterior hidróxido de calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>).

**Tabla 1.** Efecto de la temperatura y tiempo de secado en la obtención de hidróxido de calcio por cáscara de huevo.

| N de experimento | Temperatura (°C) | Tiempo de secado (h) | % Pureza CaO | Ca(OH) <sub>2</sub> % |
|------------------|------------------|----------------------|--------------|-----------------------|
| 1                | 450              | 4                    | 40           | 51,00                 |
| 2                | 850              | 4                    | 50           | 60,05                 |

El porcentaje mayor en el experimento 2 podría ser debido a que la temperatura de calcinación que se utilizó fue de 850 °C, que permite que el carbonato de calcio se descomponga en óxido de calcio y en dióxido de carbono. Es importante señalar que entre mayor sea el tiempo de calcinación mayor actividad catalítica y degradación térmica presentará el carbonato de calcio CaCO<sub>3</sub>. Por otra parte, la muestra que consiguió mayor peso en gramos de hidróxido de calcio fue la misma muestra 2, puesto que, al utilizar la ecuación estequiométrica (2) se obtuvo la cantidad de NaOH que se produjo al mezclar ambos reactivos.

### A. Caracterización de la muestra

En la tabla 2, se muestran los parámetros de análisis fisicoquímicos realizados al aceite de primera generación previo a su transesterificación.

**Tabla 2.** Parámetros de caracterización de la muestra inicial de aceite vegetal.

| Parámetros               | Resultados | Unidad                      | Método     |
|--------------------------|------------|-----------------------------|------------|
| Índice de acidez         | 0,27       | mg KOH/aceite               | INEN 38    |
| Índice de yodo           | 130        | gramos de yodo/100 g aceite | INEN 37    |
| Índice de saponificación | 191        | mgKOH/aceite                | INEN 40    |
| Densidad                 | 912        | Kg/m <sup>3</sup>           | INEN 35    |
| Viscosidad               | 32,8       | mm <sup>2</sup> /s          | ASTM D 445 |
| Humedad                  | 0,15       | %                           | INEN 39    |

### B. Resultados de los análisis al biodiesel obtenido (60 °C)

En la tabla 3 se presentan los resultados de los análisis fisicoquímicos posterior a la obtención del biodiesel aplicando los tres tipos de catalizadores.

**Tabla 3.** Parámetros de caracterización de la muestra inicial de aceite vegetal.

| Parámetros                      | 45 minutos de reacción |       |      |                     |       |       |                         |       |       |
|---------------------------------|------------------------|-------|------|---------------------|-------|-------|-------------------------|-------|-------|
|                                 | Hidróxido de sodio     |       |      | Hidróxido de calcio |       |       | Hidróxido de calcio GR. |       |       |
|                                 | Réplicas               |       |      | Réplicas            |       |       | Réplicas                |       |       |
|                                 | 1                      | 2     | 3    | 1                   | 2     | 3     | 1                       | 2     | 3     |
| Índice de acidez (mgKOH/g)      | 0,3                    | 0,34  | 0,31 | 0,38                | 0,36  | 0,38  | 0,4                     | 0,38  | 0,4   |
|                                 | $\bar{x} = 0,32$       |       |      | $\bar{x} = 0,39$    |       |       | $\bar{x} = 0,37$        |       |       |
| Densidad (kg/m <sup>3</sup> )   | 890                    | 885   | 888  | 861,1               | 869,3 | 865   | 870                     | 872,5 | 873   |
|                                 | $\bar{x} = 887,67$     |       |      | $\bar{x} = 865,1$   |       |       | $\bar{x} = 871,3$       |       |       |
| Viscosidad (mm <sup>2</sup> /s) | 4,34                   | 4,47  | 4,29 | 3,46                | 3,52  | 3,42  | 3,87                    | 3,96  | 3,92  |
|                                 | $\bar{x} = 3,37$       |       |      | $\bar{x} = 4,46$    |       |       | $\bar{x} = 3,916$       |       |       |
| Humedad (%)                     | 0,03                   | 0,035 | 0,32 | 0,028               | 0,030 | 0,031 | 0,03                    | 0,032 | 0,030 |
|                                 | $\bar{x} = 0,022$      |       |      | $\bar{x} = 0,039$   |       |       | $\bar{x} = 0,0306$      |       |       |

En la tabla 4 se exponen las normas ASTM D6751-08 para determinar la calidad del biodiesel, se expone una comparación con el biodiesel con el Ca (OH)<sub>2</sub> utilizado como catalizador.

**Tabla 4.** Norma ASTM D-6751 utilizada para la determinación de las propiedades y calidad del biodiesel (Precisión de  $\pm 0,1$ ).

| Propiedad          | Unidades           | Norma ASTM D6751-08 | Método   | Técnica               | Biodiesel obtenido mediante Ca(OH) <sub>2</sub> | Validación         |
|--------------------|--------------------|---------------------|----------|-----------------------|---|--------------------|
| Índice de acidez   | mg KOH/g           | Máx. 0,50           | D664     | Valoración ácido-base | 0,39  | Dentro de norma    |
| Densidad           | kg/m <sup>3</sup>  | 860-900             | ISO 3675 | Picnometría           | 865,1   | Dentro de la norma |
| Viscosidad a 40 °C | mm <sup>2</sup> /s | 1,9-6               | D445     | Viscosimetría         | 4,46  | Dentro de norma    |
| Humedad            | %                  | Máx. 0,050          | D2709    | Equipo Normalizado    | 0,029   | Dentro de la norma |

Tomando como referencia la norma NTE INEN 38, el índice de acidez de la muestra inicial fue de 0,27, un valor relativamente bajo para permitir la catálisis básica en la reacción de transesterificación, valores similares se reportan en la referencia [9], que establece un límite de 0,6 mg KOH/g de aceite de soya. Otros autores señalan que el índice de acidez determina los ácidos grasos libres que tiene cada aceite, por consiguiente, entre menor número de ácidos grasos tenga el aceite, es mejor, ya que estos pueden reaccionar con el catalizador (metanol) para formar jabón [7].

En cuanto a la densidad de la muestra caracterizada, se consideró la metodología descrita en la norma INEN 35 teniendo como resultado un valor de 912 kg/m<sup>3</sup>, siendo los resultados similares y por tanto se puede evidenciar en la investigación de la referencia [21], en la cual se utilizó aceite de soja proveniente de actividades domésticas (frituras). Esto se debe principalmente a que el aceite estuvo en condiciones de almacenamiento óptimas, evitando así que se vea afectado por condiciones externas. Por otra parte, siguiendo la metodología establecida en la norma ASTM D 445, la viscosidad cinemática obtenida del aceite vegetal fue de 32,8 mm<sup>2</sup>/s, valores similares podemos encontrar en otras investigaciones que señalan una viscosidad de 32,4 mm<sup>2</sup>/s y en el estudio de la referencia con aceite de soja con un valor de 30,85 mm<sup>2</sup>/s. Por tal motivo, dicho valor no presentó un problema en la transesterificación.

Finalmente, la humedad obtenida en el aceite vegetal mediante el método que indica la norma INEN 39 fue relativamente muy bajo (<1%), en consecuencia, otros autores afirman que las bajas concentraciones tanto de alcoholes y agua, favorece la viabilidad de la alcoholisis del aceite vegetal, por esta razón, es importante que el aceite que se va a transesterificar no presente este problema porque favorece el proceso de saponificación.

Los resultados que se muestran en la figura 2, indican que el índice de acidez del biodiesel alcanzó una media de 0,32, 0,39 y 0,37, para cada catalizador usado permitiendo estar dentro del rango establecido por la norma ASTM D-6751 (valor permisible máximo de 0,50 mgKOH/g de aceite). Cabe señalar que, en este parámetro, tanto el biodiesel en el que se utilizó Ca(OH)<sub>2</sub> obtenido de cáscaras de huevo, y el de grado reactivo presentaron valores de índice de acidez mayores que el obtenido con NaOH, esto se da por la basicidad del calcio que es inferior a los metales de la primera familia. Se puede señalar que esta propiedad se eleva con la degradación del combustible o se asocia a depósitos en el sistema de combustible, también reduce la vida de la bomba de suministro y filtros, por consiguiente, se recomienda almacenar el biodiesel en condiciones óptimas (humedad y temperatura).

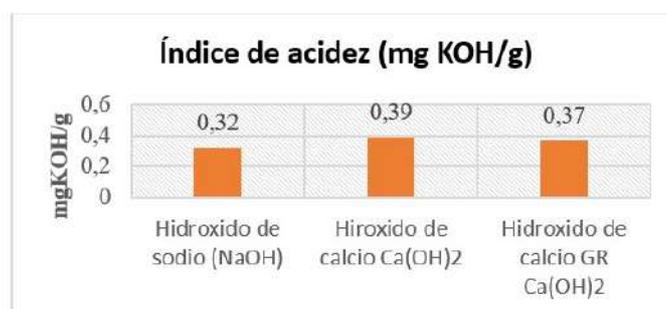


Fig. 1. Norma ASTM D-6751 utilizada para la determinación de las propiedades y calidad del biodiesel (Precisión de  $\pm 0,1$ ).

En cuanto a los resultados de la densidad de los biodiesel obtenidos con diferentes catalizadores, estos estuvieron dentro de la norma ASTM D-6751, mostrados en la figura 3 la cual establece un rango entre 860-900 kg/m<sup>3</sup>, sin embargo, de los tres catalizadores usados, el hidróxido de calcio es el que menor valor presenta, esto se debe a su baja actividad catalítica en comparación del NaOH que son mucho más solubles y producen una mayor efectividad de transesterificación. La densidad de un biodiesel depende mucho del contenido en ésteres y de la cantidad de alcohol a utilizarse, debido a que, si no se usa una correcta proporción de alcohol, además de generarse biodiesel también se produce una reacción reversible, ocasionando inconvenientes en los sistemas de inyección, bombas e inyectores y combustiones incompletas.



Fig. 2. Densidad del biodiesel obtenido con diferentes catalizadores.

Se evidencia que el aceite transesterificado con NaOH muestra el valor más bajo, de hecho, se da por el ion metálico (catión) que tiene menor afinidad en comparación con los metales alcalinos lo que produce una baja solubilidad en el proceso. La viscosidad, es una de las propiedades más importantes, puesto que, afecta en gran parte a la atomización del combustible en la inyección de este en la cámara de combustión y, con ello, a la formación de depósitos en el motor. Al respecto, otras investigaciones afirman que la viscosidad cinemática como el índice de cetano del biodiesel no depende del proceso de producción sino del aceite de origen lo que concuerda con lo descrito en la referencia, el cual afirma que la viscosidad y el índice de cetano del biodiesel aumentan con el tamaño de la cadena carbónica, así como del nivel de insaturación del aceite de origen y el que proviene de un aceite insaturado tiene un valor medio.

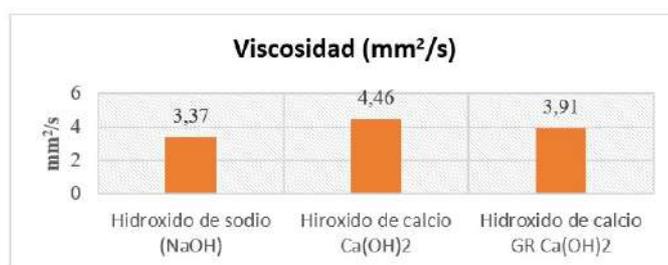


Fig. 3. Viscosidad cinemática del biodiesel obtenido con diferentes catalizadores.

La figura 4 refleja la humedad obtenida de las muestras de biodiesel con los diversos catalizadores a 60 °C y un tiempo de reacción de 45 minutos, las cuales fueron 0,022%, 0,039% y 0,030%, respectivamente, que estuvieron dentro de la norma ASTM D-6751 que especifica un límite máximo de 0,05% para agua y sedimentos. Es importante señalar que, si se sobrepasa esta cantidad, puede tener lugar la acumulación de esta en el fondo de los tanques de almacenamiento, lo que promueve el crecimiento de microorganismos que degradan el biodiesel reduciendo su capacidad de almacenamiento y afectan el funcionamiento del motor, puesto que los lodos generados pueden provocar obstrucción de los filtros y las líneas por las que pasa el combustible. En el trabajo de la referencia se afirma que todo esto se da a causa de que los éteres metílicos son más higroscópicos que los combustibles a base de petróleo y durante el almacenamiento son expuestos a un mayor contenido de humedad hasta alcanzar concentraciones más altas. La presencia de humedad en el aceite provoca la formación de jabón de manera excesiva, consume catalizador y reduce la eficacia de estos. La bibliografía ha reportado que el exceso de humedad puede ser eliminado mediante un tratamiento térmico en un reactor o también en un horno.



Fig. 4. Humedad del biodiesel obtenido con diferentes catalizadores.

En la bibliografía se ha expuesto que el CaO obtenido por calcinación de  $\text{CaCO}_3$  a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  ha mostrado una actividad mucho mayor en comparación con otros utilizados tales como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , que ha sido utilizado como catalizador en las tres muestras de aceite vegetal a transesterificar. Los resultados de los análisis fisicoquímicos exponen una leve variación entre los parámetros analizados con la aplicación de cada catalizador. Sin embargo, la muestra de biodiesel en la que los resultados fueron más significativos fue en la que se utilizó Hidróxido de Sodio (NaOH).

En investigaciones recientes se afirma que el NaOH es más efectivo que el metóxido de sodio debido a que una pequeña cantidad de agua se produce mezclando NaOH y MeOH. El NaOH también se prefiere para catalizar las transesterificaciones dado que es más económico. Sin embargo, en relación con el comportamiento de los catalizadores en general, este autor indica que la utilización de la potasa (KOH) como catalizador para biodiesel es más eficaz ya que es más soluble que la soda (NaOH) requiriendo menor tiempo de conversión, la segunda muestra con resultados significativos fue el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  GR. Varios autores emplearon aceite puro de soya, metanol y CaO,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{CaCO}_3$ , como catalizadores para la producción de biodiesel, y demostraron que después de 1 h de reacción se obtuvo el 93%, 12% y 0% de conversión para los tres catalizadores, respectivamente. Lo anterior demuestra que de acuerdo con los espectros de difracción de rayos X la calcita es inactiva en la producción de biodiesel y que en el intervalo de los  $100\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$  el catalizador activo es el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

El resultado menos significativo se obtuvo con el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pese a que los análisis arrojaron que el biodiesel estuvo dentro de los parámetros ASTM D6751-08, en algunas investigaciones se afirma que en la mayoría de ensayos utilizan CaO puro o CaO obtenido por descomposición térmica de sales de calcio disponibles comercialmente tales como carbonato de calcio, acetato de calcio, oxalato de calcio y nitrato de calcio. Todos los autores coinciden con la obtención de buenos rendimientos de FAME (Ésteres metílicos de ácidos grasos) trabajando con temperaturas relativamente bajas, entre los  $50\text{ }^\circ\text{C}$  y  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . No obstante, el principal inconveniente presentado por el óxido de calcio es que requiere una activación térmica con el fin de eliminar el  $\text{CO}_2$  y humedad adsorbida. Esto implica trabajar bajo condiciones de vacío o condiciones de flujo de nitrógeno con el fin de evitar su carbonatación. El uso del CaO ha sido estudiado ampliamente, se han reportado buenos rendimientos a temperaturas entre  $50$  y  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . En el año 2010 se analizó el efecto del agua y el  $\text{CO}_2$  en el deterioro del catalizador en contacto con la atmósfera. Se encontró que la superficie del CaO resultó envenenada por dicho contacto, pudiendo reactivarse luego de un tratamiento térmico.

## CONCLUSIONES

La muestra de biodiesel en la que se aplicó el NaOH como catalizador tuvo resultados sobresalientes por encima de los otros dos catalizadores en los parámetros fisicoquímicos, esto debido a que los catalizadores homogéneos proporcionan una alta conversión al biodiesel; no obstante, no son recuperables al medio ambiente y el tratamiento de lavado debe ser minucioso. En el caso de la cáscara de huevo, el buen rendimiento dentro de la muestra de biodiesel transesterificada se confiere a que durante la calcinación del CaO se disperse en el sistema binario base-ácido y por consiguiente el catalizador presenta mayor basicidad.

Se recomienda realizar un estudio cinético de transesterificación con otros tipos de catalizadores heterogéneos como el CaO y CaO<sub>3</sub> y un estudio profundo con técnicas de espectrofotometría y HPLC.

## REFERENCIAS

- [1] J. A. Alfonso Álvarez, «Obtención de biodiesel a partir de aceites usados en casa habitación de la comunidad del Refugio,» Universidad Tecnológica de Tijuana, México, 2013.
- [2] O. Awogbemi, F. Inambao y E. I. Onuh, «Modification and characterization of chicken eggshell for possible catalytic applications,» Heliyon, vol. 6, n° 10, 2020.
- [3] Y. B. Cho y G. Seo, «High activity of acid-treated quail eggshell catalysts in the transesterification of palm oil with methanol,» Bioresource Technology, vol. 101, n° 22, pp. 8515-8519, 2010.
- [4] Z. Helwani , M. R. Othman, N. Aziz, J. Kim y W. J. Fernando N., «Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review,» Applied Catalysis A: General, vol. 363, n° 1-2, pp. 1-10, 2009.
- [5] S. T. Keera, S. M. El Sabagh y A. R. Taman, «Tranesterification of vegetable oil to biosiedel fuel using alkaline catalyst,» Fuel, vol. 90, n° 1, pp. 42-47, 2011.
- [6] G. Charry Parra, Transesterificación de aceite de palma con metanol por catálisis heterogénea usando CaO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizadores, 2005.
- [7] A. B. Chhetri, K. C. Watts y M. R. Islam, «Waste cooking oil as an alternate feedstock for biodiesel production,» Energies, vol. 1, n° 1, pp. 3-18, 2008.
- [8] R. Peña , R. Romero, S. L. Martínez, M. J. Ramos, A. Martínez y R. Natividad, «Transesterification of castor oil: Effect of catalyst and co-solvent,» Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 48, n° 3, pp. 1186-1189, 2009.