

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Título:

**OBTENCION DE CaO A PARTIR DE CASCARÓN DE HUEVO,
DOPADO CON NANOPARTÍCULAS (Fe-Co) PARA UTILIZARLO COMO
CATALIZADOR EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL PROVENIENTE DE
PALMA AFRICANA Y ACEITE DE REÚSO.**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRA EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta:

I.P.B. MARÍA ANGÉLICA MORENO VARONA

Dirigido por:

Dr. RAÚL ALBERTO MORALES LUCKIE

Dra. RUBÍ ROMERO ROMERO

Dr. VICTOR SÁNCHEZ MENDIETA

Toluca de Lerdo, Estado de México, Junio 2018



DEDICATORIA

A Dios por ser siempre mi apoyo incondicional
A mi familia Patiño, Trujillo, López y la empresa Comercializadora Gómez que a partir de
su perseverancia y lucha me enseñaron a soñar y cumplir metas.

A mi Mamá María Eugenia, mi hermana Diana y mi bella sobrina Dzhia Sofía

A ellas gracias por apoyarme,

A ellas gracias por confiar en mí,

A ellas les dedico mi perseverancia.

A la Señora Josefina, y Beatriz Helena que han sido mi familia de apoyo, consejo y
fortaleza, a ellas gracias.

A Fernando López "Flú" por su gran apoyo incondicional

A mis familias de México "Ükos" que han hecho parte de mi desarrollo personal y
espiritual

A México que me abrieron las puertas para afianzar mi progreso profesional y
académico

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad UAFEM del Estado de México que fue mi segunda casa

A CONACYT que me dio la oportunidad que por medio de la Beca Nacional me desarrollara académicamente así mismo afianzara mis conocimientos en el extranjero con Beca Mixta

A los doctores del CCIQS-UAFEM del Rosedal y de los laboratorios así como de la Facultad de Química que ofrecieron sus conocimientos y equipos para el avance de mi tesis

A los Doctores Raúl Alberto Morales Luckie y Marco Antonio Camacho López que crecieron en mis conocimientos y me dieron la oportunidad de estudiar en la maestría. A la doctora Reyna Natividad que desde inició mi proceso de formación ha hecho parte de mi progreso profesional

A mis tutores adjuntos que me brindaron su apoyo incondicional para realizar mi tesis.

Al doctor Uvaldo Hernández B, por los difractogramas obtenidos por DRX.

Al doctor Oscar Fernando Olza Mejía por las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión y al doctor Alfredo Rafael Vilchis Néstor por las micrografías de MEB.

A la doctora Susana Hernández del Rosedal por los TG obtenidos

ÍNDICE

ÍNDICE	4
RELACIÓN DE FIGURAS	10
RELACIÓN DE TABLAS	9
LISTA DE NOMENCLATURA	14
ABSTRACT	15
RESUMEN	16
INTRODUCCIÓN	17
CAPÍTULO 1. PROBLEMA	21
1.1 Título	21
1.2 Justificación	21
1.3 Hipótesis	22
1.4 Objetivos	22
1.4.1 Objetivo general	22
1.4.2 Objetivos específicos	22
CAPITULO 2. MARCO REFERENCIAL	23
2.1 Antecedentes	23
2.1.1 Biodiesel	23
2.1.2 Materia prima para la producción de biodiesel	24
2.1.3 Transesterificación de la producción de biodiesel	25
2.1.4 Catalizador heterogéneo a partir de CaO de cascarón de huevo	26
2.1.5 Catalizador heterogéneo básico de CaO dopado con partículas metálicas	27

2.1.6 Preparación de (Fe-Co) por el método de co- precipitación de solución acuosa	28
2.1.7 Catalizadores heterogéneos bifuncionales	29
2.2 Nanomateriales	29
2.3 Catálisis con Tamaños de partícula a Escala Nanométrica	31
2.4 Nanopartículas Magnéticas (MNP's)	31
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	32
3.1 Metodología	32
3.1.1 Preparación del CaO de cascarón de huevo	32
3.1.2 Procesos de dopado de CaO con nanopartículas de (Fe- Co)	32
3.1.3 Proceso de producción de biodiesel con catalizador heterogéneo CaO/ (Fe-Co) y CaO sin dopar	33
3.2 Técnicas de Caracterización	34
3.2.1 Caracterización del catalizador para la producción de biodiesel	34
3.2.1.1 BET (Área superficial)	34
3.2.1.2 Calcinación de cascarón de huevo de (CaCO ₃) a CaO	37
3.2.2 Equipo de difracción de rayos x (DRX)	38
3.2.2.1 Equipo Microscópio de barrido electrónico (MEB)	40
3.2.2.2 Microscópio electrónico de transmisión (MET)	43
3.2.2.3 Análisis térmico del CaCO ₃ y Nanopartículas de (Fe-Co)	44
3.2.3 Análisis del biodiesel de aceite de palma africana y de reúso	45
3.2.3.1 Equipo Cromatografía de gases	45
3.2.3.1.1 Determinación del perfil de ácidos grasos	46
3.2.3.1.2 Análisis cromatográfico	47

3.2.3.2 Reactor para la obtención del biodiesel	47
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	49
4.1 Preparación del CaO de Cascarón de Huevo	49
4.1.1 Análisis de la muestra de cascarón de huevo	50
4.1.1.1 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB)	50
4.1.1.2 Caracterización por difracción de rayos X (DRX)	53
4.1.1.3 Caracterización por termogravimetría TG	54
4.2 Proceso de Dopado de CaO con Nanopartículas de (Fe- Co)	56
4.2.1 Co-precipitación de solución acuosa de (Fe-Co)	56
4.2.1.1 Caracterización de (Fe-Co) por microscopía electrónica de barrido MEB	57
4.2.1.2 Caracterización de (Fe-Co) por difracción de rayos X (DRX)	58
4.2.1.3 Caracterización de (Fe-Co) por microscopía electrónica de transmisión MET	60
4.2.1.4 Caracterización por termogravimetría TG de (Fe-Co)	61
4.2.2 Mezcla física de polvos de CaO y (Fe-Co)	62
4.2.2.1 Caracterización de CaO/ (Fe-Co) por difracción de rayos X (DRX)	63
4.2.2.2 Caracterización de CaO/ (Fe-Co) por microscopía electrónica de barrido MEB	65
4.2.2.3 Caracterización de CaO/ (Fe-Co) por microscopía electrónica de transmisión MET	66
4.3 Caracterización de las Partículas de CaO Mediante la Técnica de BET	67

4.4 Proceso de Producción de Biodiesel con Catalizador Heterogéneo CaO/ (Fe-Co) y CaO sin Dopar y Cálculo de Ésteres Metílicos por Cromatografía de Gases	68
4.4.1 Producción de biodiesel con catalizador heterogéneo CaO sin dopar y CaO/ (Fe-Co) en aceite de canola	68
4.4.1.1 Producción de biodiesel con CaO sin dopar y aceite de canola	68
4.4.1.1.1 Cálculo de ésteres metílicos con catalizador heterogéneo CaO sin dopar y aceite de canola	70
4.4.1.2 Producción de biodiesel con CaO/ (Fe-Co) y aceite de canola	71
4.4.1.2.1 Cálculo de ésteres metílicos con catalizador heterogéneo CaO/ (Fe-Co)	72
4.4.2 Producción de biodiesel con catalizador heterogéneo CaO sin dopar y CaO/ (Fe-Co) en aceite de reuso	73
4.4.2.1 Producción de biodiesel con catalizador heterogéneo CaO sin dopar y aceite de reuso	73
4.4.2.1.1 Cálculo de ésteres metílicos con catalizador heterogéneo CaO sin dopar y aceite de reuso	74
4.4.2.2 Producción de biodiesel con catalizador heterogéneo CaO/ (Fe-Co)	75
4.4.2.2.1 Cálculo de ésteres metílicos con catalizador heterogéneo CaO/ (Fe-Co) y aceite de reuso	75
4.4.3 Producción de biodiesel con catalizador heterogéneo CaO sin dopar y CaO/(Fe-Co) en aceite de palma africana	77

4.4.3.1 Producción de biodiesel con catalizador heterogéneo CaO sin dopar y aceite de palma africana	77
4.4.3.1.1 Cálculo de ésteres metílicos con catalizador heterogéneo CaO sin dopar y aceite de palma africana	77
4.4.3.2 Producción de biodiesel con catalizador heterogéneo CaO/ (Fe-Co) y aceite de palma africana	78
4.4.3.2.1 Cálculo de ésteres metílicos con catalizador heterogéneo CaO/ (Fe-Co) y aceite de palma africana	78
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	82
REFERENCIAS	84



RELACIÓN DE TABLAS

Tabla 1. Cromatografía de gases para muestras de biodiesel	18
Tabla 2. Condiciones óptimas del catalizador heterogéneo CaO a partir de cascarón de huevo para la producción de biodiesel	27
Tabla 3. Condiciones de operación del cromatógrafo de gases con detector FID	46
Tabla 4. Técnicas para la caracterización del cascarón de huevo calcinado y sin calcinar	50
Tabla 5. Tipo de caracterización a las nanopartículas de (Fe-Co) sin dopar y dopadas con el CaO	57
Tabla 6. Tarjetas JPDC del proceso de CaO dopado con nanopartículas de CoFe_2O_4	64
Tabla 7. Superficie de área de CaO de cascarón de huevo calcinado a 900°C	68
Tabla 8. Superficie de área específica y fuerza básica del catalizador	68
Tabla 9. Rendimiento de ésteres metílicos de acuerdo al aceite y catalizador	81



RELACIÓN DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de producción de biodiesel convencionalmente	24
Figura 2. Reacción general de la transesterificación	26
Figura 3. Preparación del CaO a partir de cascarón de huevo	32
Figura 4. Proceso de dopado de CaO/ (Fe-Co)	33
Figura 5. Proceso de producción de biodiesel con el catalizador CaO/ (Fe-Co) y CaO sin dopar	34
Figura 6. Representación de la ecuación de BET en su forma lineal	36
Figura 7. Mufla Thermo scientific para la calcinación de cascarón de huevo	37
Figura 8. Representación de la ley de Bragg	39
Figura 9. Difractómetro de rayos X de polvos para la caracterización de matriz y refuerzo	40
Figura 10. Construcción de un MEB	42
Figura 11. Microscopio electrónico de barrido para la caracterización de matriz y refuerzo	42
Figura 12. a) Microscopio electrónico de transmisión para el análisis de la muestra b) partes del microscopio óptico y microscopio electrónico de transmisión	43
Figura 13. Equipo de análisis térmico TG-DSC	45
Figura 14. Cromatógrafo de gases con detector FID	46
Figura 15. Reactor para la producción de biodiesel	48
Figura 16. Procedimiento de obtención de CaO a partir de cascarón de huevo	50
Figura 17. Imagen de MEB de CaCO ₃ a) Partículas de CaCO ₃ b) Porosidad de la superficie de CaCO ₃	51
Figura 18. Imagen por MEB de la superficie de cascarón de huevo con sus respectivos elementos	51



Figura 19. Imagen por MEB microscopía electrónica de barrido del CaO	52
Figura 20. Imagen por MEB microscopía electrónica de barrido de CaO en EDX	52
Figura 21. Histogramas de tamaño aproximado de las partículas a) Ancho de las partículas CaO y b) Longitud de las partículas CaO	53
Figura 22. Difractogramas de CaO y CaCO ₃ a partir de cascarón de huevo calcinado a 900°C 1) Picos negros CaCO ₃ a 100° C JPDC 85-1108 2) Picos rojos CaO a 900°C JPDC 48-1467	54
Figura 23. Perfil de análisis térmico TG de cascarón de huevo CaCO ₃	55
Figura 24. Perfil de TG de cascarón de huevo	56
Figura 25. Proceso de co-precipitación de solución acuosa de (Fe-Co)	57
Figura 26. Micrografía por MEB de las nanopartículas de (Fe-Co)	58
Figura 27. Micrografía de MEB por EDX de (Fe-Co)	58
Figura 28. Difractograma de CoFe ₂ O ₄ con estructura cristalina fase cúbica centrada en las caras (FCC) tarjeta JPDC 77-0426	59
Figura 29. Difractogramas de rayos x de CoFe ₂ O ₄ de la tarjeta JPDC 22-1086 a) y b)	60
Figura 30. Micrografía por MET de nanopartículas de CoFe ₂ O ₄	61
Figura 31. Patrón de difracción de electrones de las nanopartículas de (Fe-Co) con sus índices de Miller	61
Figura 32. Perfil de análisis térmico TG de (Fe-Co)	62
Figura 33. Descripción del proceso de CaO dopado con nanopartículas de (Fe-Co) con mezcla física por agitación magnética	63
Figura 34. Difractograma de rayos X de CaO dopado con CoFe ₂ O ₄	64



Figura 35. Micrografía de MEB del proceso de dopado de CaO y CoFe_2O_4 por mezcla física de agitación magnética por 72 horas a) 2000x y b) 500x	65
Figura 36. Imagen MEB de CaO c) Fe/CaO calcinado a 900°C	65
Figura 37. Análisis de EDX del CaO dopado con nanopartículas de CoFe_2O_4 por mezcla física de agitación magnética	66
Figura 38. Microscopía por MET del proceso de CaO dopado con CoFe_2O_4	67
Figura 39. Imagen MET de nanopartículas de CoFe_2O_4	67
Figura 40. Imagen de la producción de biodiesel con CaO de cascarón de huevo calcinado a 900°C a) Mezcla b) Calentamiento del aceite de canola c) Reacción d) Centrifugación	69
Figura 41. Rendimiento de ésteres metílicos con CaO y aceite de canola	70
Figura 42. Imagen de la producción de biodiesel con CaO dopado con (Fe-Co) por mezcla física	71
Figura 43. Gráfica de porcentaje de conversión de ésteres metílicos con CaO dopado con (Fe-Co) y aceite de canola, máxima conversión a 4 horas 86.7%	72
Figura 44. Porcentaje de ésteres metílicos con aceite de canola. N°1) CaO dopado con (Fe-Co) N°2) CaO calcinado a 900°C	73
Figura 45. Producción de biodiesel de aceite de reúso con CaO a) calentamiento b) adición del catalizador y metanol c) centrifugación d) separación del CaO	74
Figura 46. Conversión de ésteres metílicos de CaO calcinado a 900°C y aceite de reúso	75
Figura 47. Conversión de ésteres metílicos de CaO dopado con (Fe-Co) con aceite de reúso	76
Figura 48. Conversión de ésteres metílicos de CaO calcinado a 900°C y aceite de palma africana	78



Obtención de CaO a partir de cascarón de huevo, dopado con nanopartículas (Fe-Co) para utilizarlo como catalizador en la producción de biodiesel proveniente de palma *africana* y aceite de reuso.

Figura 49. Conversión de ésteres metílicos de CaO dopado con (Fe-Co) en aceite de palma *africana*

79



LISTA DE NOMENCLATURA

CaO: Óxido de Calcio

CaCO₃: Carbonato de calcio

FeCl₃·6H₂O: Cloruro de Hierro hexahidratado

CoCl₂·6H₂O: Cloruro de cobalto hexahidratado

NaClO: Hipoclorito de sodio

CO₂: Dióxido de carbono

He: Helio

N₂: Nitrógeno

BET: Brunauer –Emmet-Teller

DRX: Difracción de rayos x

MEB: Microscopía electrónica de barrido

EDX: Espectroscopía por dispersión de energía de rayos x

CoFe₂O₄: Ferrita de cobalto

Fe-Co: Hierro-Cobalto

µm: Micrómetros

°C: Centígrados

min: Minutos

g: gramos

KV: Kilovolts

m²/g: Metro cuadrado por gramo



ABSTRACT

The CaO was doped with nanoparticles (Fe-Co) for the transesterification of fatty acids of used cooking oil, palm oil and canola oil. The heterogeneous catalyst is characterized by XRD, SEM, MET, BET and TG, to reveal the crystal structure, morphology and texture properties, weight loss, and thermal analysis. The conversion of methyl esters was performed by the technique of chromatography. The composite of CaO/ (Fe-Co) showed greater catalytic activity for the transesterification after 4 hours. The CaO was obtained from the egg shells calcined at 900°C during 4 hours. The reaction of (Fe-Co) were obtained by the method of co-precipitation of aqueous solution of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and NaOH through ongoing reflux during 4 hours. The doping process was achieved through physical mixing of the CaO and nanoparticles (Fe-Co) by magnetic agitation. We evaluated the catalytic converter with reaction time of 6 h, with magnetic agitation and reaction temperature of 55°C. The high performance of methyl esters of used cooking oil with the catalytic converter doping is achieved at 4 h (94.2%) and the CaO net gets a (92.2%), its high conversion efficiency of methyl esters of CaO was after 6 h of reaction (96.8%). The production of biodiesel from canola oil with the CaO net shows a (98.76%) for the production of methyl esters to the 4 h, and the catalyst for CaO doped with nanoparticles (Fe-Co) showed a yield of methyl esters of (86.7%) after 4 hours. The percentage of methyl esters in African palm oil presented with CaO net (40.77%) to 6 hours and CaO/(44.68% Fe-Co) to the 4 hours. The use of used cooking oil and the transesterification process with heterogeneous catalyst brings to the catalysis a method more economical and friendlier to the environment to be removed easily by its magnetism.



RESUMEN

El CaO fue dopado con nanopartículas de (Fe-Co) para la transesterificación de los ácidos grasos de aceite usado de cocina, aceite de palma *africana* y aceite de canola. El catalizador heterogéneo es caracterizado mediante las técnicas DRX, MEB, MET, BET y TG, para revelar la estructura cristalina, morfología, propiedades de textura, pérdida de peso y análisis térmico. En la conversión de ésteres metílicos se realizó por la técnica de Cromatografía de gases. El composito de CaO/ (Fe-Co) mostró mayor actividad catalítica para la transesterificación a las 4 horas. El CaO fue obtenido de las cáscaras de huevo de gallina calcinado a 900°C por 4 horas. La reacción de (Fe-Co) se obtuvo por el método de co-precipitación de solución acuosa de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e NaOH mediante reflujo continuo por 4 horas. Se realizó el proceso de dopado mediante la mezcla física del CaO y las nanopartículas de (Fe-Co) por agitación magnética. Se evaluó el catalizador con tiempo de reacción de 6 h, con agitación magnética y con temperatura de reacción de 55°C. El alto rendimiento de ésteres metílicos a partir de aceite usado de cocina con el catalizador dopado se logra a las 4 h con (94.2%) y el CaO sin dopar se obtiene un (92.2%), su alto rendimiento de conversión de ésteres metílicos de CaO fue a las 6 h de reacción de (96.8%). La producción de biodiesel a partir de aceite de canola con el CaO sin dopar presenta a las 4 h un (98.76%) de producción de ésteres metílicos y el catalizador de CaO dopado con nanopartículas de (Fe-Co) mostró un rendimiento de ésteres metílicos de (86.7%) a las 4 horas. El porcentaje de ésteres metílicos en aceite de palma *africana* presentó con CaO sin dopar (40.77%) a 6 horas y CaO/(Fe-Co) 44.68% a las 4 horas. Al emplear aceite usado de cocina y el proceso de transesterificación con catalizador heterogéneo aporta a la catálisis un método más económico y más amigable con el medio ambiente al ser retirado fácilmente por su magnetismo.



INTRODUCCIÓN

En el interés para abastecer la demanda de energía y encontrar una opción de cuidado con el medio ambiente, disminuya el calentamiento global y no afecte el recurso hídrico, han estimulado en la búsqueda de biocombustibles de fácil degradación que pueda sustituir o complementar los combustibles fósiles. El biodiesel es una alternativa de producto biodegradable, renovable, y no tóxico, combustible producido a partir de la transesterificación de ácidos grasos de materia prima como los aceites vegetales, se considera una elección viable al combustible diesel fósil [1-4].

El bio-aceite (biodiesel) se obtiene de especies oleaginosas como colza, palma *africana*, soya, girasol, jatropha y aceites de cocina usados; la tecnología de transformación más empleada es la transesterificación. Los biocombustibles de primera generación se consideran los de materia prima de cultivos alimenticios y los de segunda generación aquellos de aceites de origen vegetal o animal usados de cocina; desarrollados hasta el momento para la seguridad energética, soporte agrícola e industrial, reducción de las importaciones de crudo y reducción de gases efecto invernadero (GEI); en cambio, estas condiciones no presenta lo mismo los biocombustibles de tercera y cuarta generación, debido a que se encuentran en fase de investigación, su producción es muy costosa, y no representan un escenario de inversión seguro, estos biocombustibles son los que proceden de cultivos energéticos no destinados a la alimentación humana o animal, como son las microalgas. Los biocombustibles son biodegradables en comparación con los derivados del petróleo, hacen combustión más limpia que la gasolina y disminuyen el material particulado lanzado al ambiente [5]. El biodiesel presenta muchas ventajas comparativas con respecto al diesel obtenido del petróleo, entre las



que se encuentran, alta degradabilidad, reducción de emisiones de gases GEI, fácil uso, bajo costo de producción [6].

En el uso de catalizadores homogéneos para el proceso de transesterificación de ácidos grasos libres, en biodiesel se han usado catalizadores como hidróxido de sodio (NaOH) o de potasio (KOH), obteniéndose glicerol como co-producto. La aplicación de este tipo de catalizadores es de carácter básico para promover la reacción de transesterificación requiere el uso de aceites refinados que no contengan más de 0.5% de ácidos grasos libres (FFA), dado que estas sustancias favorecen la formación de jabones con dichos catalizadores, disminuyendo el rendimiento a biodiesel [7]. En la producción de biodiesel con el empleo de catalizadores homogéneos convencionales y aceite de cocina; en la Tabla 1 se muestra el rendimiento de producción de ésteres metílicos por la técnica de cromatografía de gases [8].

Tabla 1. Cromatografía de gases para muestras de biodiesel [8].

Muestra	Tipo de catalizador	Porcentaje en peso de catalizador (%)	Relación molar metanol: aceite	Porcentaje de ésteres metílicos (%)	Porcentaje de glicéridos presentes		
					Mono-	Di-	Tri-
1	KOH	2	6:1	98,1	1	0,6	0,3
2	KOH	2	12:1	97,8	1,7	0,5	-
3	NaOH	1	6:1	85,6	1,5	2,9	9,9
4	NaOH	2	6:1	95,3	1,1	1,7	1,9
5	NaOH	1	12:1	99,1	0,9	-	-
6	NaOH	1	9:1	98,0	1	1	-
7	NaOH	2	12:1	96,1	1,7	2,3	-
8	KOH	1	6:1	77,6	3,2	6,2	12,9
9	KOH	1	9:1	98,6	1,4	-	-
10	KOH	1	12:1	98,4	1,4	0,2	-
11	KOH	2	9:1	98,2	1,8	.	.
12	KOH	2	12:1	98,6	1,4	-	-
13	NaOH	2	9:1	98,7	1,3	-	-
14	NaOH	1	6:1	98,1	1,3	0,5	-
15	KOH	1	12:1	98,1	1,4	0,5	-
16	KOH	1	9:1	95,4	1,3	0,9	2,4
17*	-	-	-	0,2	0,5	6,5	92,8



Luego de la transformación de la materia prima empleada en biodiesel, es necesaria la neutralización de los catalizadores homogéneos básicos con ácidos minerales, lo cual al obtenerse el biodiesel se produce una glicerina de baja calidad que requiere de procesos de purificación bastante costosos aumentando los costos de producción de biodiesel. Una alternativa para superar estas limitaciones es el uso de catalizadores en fase heterogénea que no presenten los inconvenientes de los catalizadores homogéneos. Los catalizadores heterogéneos podrían disminuir el costo de producción de biodiesel debido a que pueden recuperarse fácilmente de los productos de reacción mediante filtración, lo que conlleva a que no se requieran procesos de purificación y o neutralización, y además los catalizadores se podrían reutilizar [7]. Los procesos con catalizadores heterogéneos mejoran el proceso debido a que en la transesterificación, las etapas de lavado del biodiesel obtenido se reducen, el proceso se hace ambientalmente amigable y se obtienen rendimientos más altos de ésteres metílicos, si los comparamos con los rendimientos obtenidos cuando se parte del aceite sin pre-esterificar [9]. Sin embargo, en los catalizadores heterogéneos presentan problemas asociados con su capacidad de tolerar a los altos ácidos grasos libres (FFA) que ocurre en una reacción. Actualmente la tendencia es la búsqueda de catalizadores heterogéneos bifuncionales con características de comportamiento ácido y base al mismo tiempo, que lleven a cabo la esterificación de ácidos grasos libres y transesterificación de triglicéridos para una reacción simultánea [10]. Se entiende como catalizador, un compuesto que acelera una reacción química. Lo hace mediante la formación de enlaces con las moléculas reaccionantes al permitir que estos se conviertan a un producto, que se separa del catalizador, y lo deja inalterado de tal forma que está disponible para la siguiente reacción. De hecho, se puede



Obtención de CaO a partir de cascarón de huevo, dopado con nanopartículas (Fe-Co) para utilizarlo como catalizador en la producción de biodiesel proveniente de palma *africana* y aceite de reúso.

describir la reacción catalítica como un evento cíclico en el que el catalizador participa y se recupera en su forma original al final del ciclo (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2007) [11].

En el uso de materias primas para la producción de biodiesel, aquellos a partir de aceites vegetales como la soya, girasol, palma africana, entre otros; prevalecen ciertas ventajas para la producción de biodiesel. Las ventajas que ofrecen los aceites vegetales como materia prima para la producción de biodiesel son su portabilidad, disponibilidad inmediata, regeneración, bajo contenido de sulfuros, alto contenido calórico (aproximadamente 88% del combustible D2) y biodegradabilidad (Balat et al., 2010). Una alternativa al uso de aceites vegetales como fuente para la generación de biodiesel es el aceite gastado de cocina (AGC). La conversión de AGC en ésteres metílicos mediante el proceso de transesterificación reduce la viscosidad a una séptima parte, reduce el peso molecular a una tercera parte, incrementa ligeramente la volatilidad, y reduce el punto de fluencia considerablemente (Demirbas, 2009) [12].

Las nanopartículas magnéticas usadas como refuerzo en materiales como son los composites, estimulan el desarrollo tecnológico para la producción de biodiesel; estos catalizadores heterogéneos aportan una gran ventaja por sus propiedades magnéticas que facilitan su separación con un campo magnético en la transesterificación de ácidos grasos por esto mismo en el presente trabajo estos materiales fueron estudiados.

En este estudio se evaluaron dos tipos de catalizadores: El primero fue un catalizador heterogéneo de CaO a partir de cascarón de huevo de gallina calcinado, dopado con nanopartículas magnéticas de (Fe-Co) y el segundo CaO sin dopar calcinado a 900°C. Se empleó aceite de palma *africana*, aceite de canola y aceite usado de cocina para su respectiva comparación de porcentaje de ésteres metílicos en el proceso de transesterificación.



CAPÍTULO 1. PROBLEMA

1.1 Título

Obtención de CaO a partir de cascarón de huevo, dopado con nanopartículas (Fe-Co) para utilizarlo como catalizador en la producción de biodiesel proveniente de palma *africana* y aceite de reúso.

1.2 Justificación

Los hidrocarburos se han considerado contaminantes primarios como factor tóxico. El transporte se ha calificado como la mayor fuente de emisión de hidrocarburos a la atmósfera debido a la combustión incompleta en los motores de los vehículos. Asimismo, las emisiones en las estaciones de gasolina o en los grandes contenedores de almacenamiento contribuyen también a la emisión de hidrocarburos a la atmósfera. Esto ha causado un gran problema ambiental disminuyendo la tasa de aire libre de contaminantes atmosféricos, con partículas que reducen el oxígeno disponible.

Además, frente a la problemática de contaminación, en Colombia se ha calificado con un alto índice de contaminación ambiental, por quema de combustibles fósiles y en la extracción del petróleo, causando un gran impacto en las fuentes acuíferas por el vertimiento, generando ríos contaminados.

Para dar solución a esta problemática de contaminación, se propone un agente catalizante a partir de material compuesto CaO y nanopartículas de (Fe-Co) para la producción de biodiesel a partir de aceite de palma *africana* y aceite de reúso de cocina (aceite de fritura de cocina). Este catalizador se presenta como una alternativa en la reusabilidad y factibilidad de extracción en el biocombustible. Esta alternativa disminuye impurezas que presentan algunos biocombustibles cuando se usa catalizadores homogéneos que son de difícil extracción,



Obtención de CaO a partir de cascarón de huevo, dopado con nanopartículas (Fe-Co) para utilizarlo como catalizador en la producción de biodiesel proveniente de palma *africana* y aceite de reuso.

siendo un producto de menor impacto sobre el medio ambiente por la menor cantidad de agua requerida para su eliminación, reduciendo las tasas de contaminación ambiental.

Consecuentemente, se estudiará la producción de biodiesel a partir de ácidos grasos de aceite vegetal y aceite de segunda generación respecto a la actividad catalítica del material compuesto, con tamaños diferentes de partícula para la producción del biocombustible, representando un gran avance en la investigación de la disminución de impacto ambiental.

1.3 Hipótesis

Se puede lograr la producción de biodiesel a partir de aceite de palma africana y aceite de reuso, usando como agente catalizador CaO proveniente de cascarón de huevo a diferentes tamaños de partícula dopado con nanopartículas de (Fe-Co), hasta obtener un máximo rendimiento de producción.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general. Obtener CaO a partir de cascarón de huevo, dopado con nanopartículas de (Fe-Co) para utilizarlo como catalizador en la producción de biodiesel proveniente de palma *africana* y aceite de reuso.

1.4.2 Objetivos específicos. Obtener CaO a partir de cascarón de huevo a diferentes tamaños de partícula.

Realizar proceso de dopado con nanopartículas de (Fe-Co).

Caracterizar las partículas de CaO y CaO-Np's de (Fe-Co) mediante la técnica de BET.

Calcular el porcentaje de ésteres metílicos por cromatografía de gases del CaO sin dopar y CaO dopado con nanopartículas de (Fe-Co) en aceite de palma y de reuso.



CAPITULO 2. MARCO REFERENCIAL

2.1 Antecedentes

2.1.1 Biodiesel. El biodiesel es un combustible que se obtiene a través de la reacción de la transesterificación de un triglicérido con un alcohol de tipo metílico o etílico [8] y con el uso de catalizadores como hidróxido de sodio. Una de las razones para el empleo del biodiesel en lugar de diesel procedente del petróleo, son las ventajas medioambientales que presenta, además de su adecuada biodegradabilidad.

La reacción de transesterificación tienen lugar mediante a una reacción reversible de tres secuencias, el primero comienza con la conversión de los triglicéridos en diglicéridos, seguidamente estos diglicéridos son convertidos en monoglicéridos y finalmente los glicéridos se convierten en ésteres (biodiesel) y glicerol [13]. En la Figura 1, se ilustra un diagrama de flujo de la producción de biodiesel de manera convencional. Se define finalmente a la transesterificación o alcoholólisis como el desplazamiento de un alcohol de un éster por otro en un proceso similar a la hidrólisis, formando el biodiesel y glicerol [14]. El biodiesel obtenido se lavará para su purificación.

La producción de biodiesel depende del tipo de ácidos grasos de la materia prima a procesar. En la reacción de transesterificación, el porcentaje en ácidos grasos libres debe ser menor a un 5%, sin embargo, si este porcentaje es mayor, se debe realizar procesos de esterificación, empleando un catalizador ácido, [11] para disminuir la cantidad de ácidos grasos libres. Consecuentemente, el nivel de ácidos grasos libres es superior en aceites de cocina usado y en aceites de origen animal, a diferencia de aceites de origen vegetal en donde su porcentaje es menor.

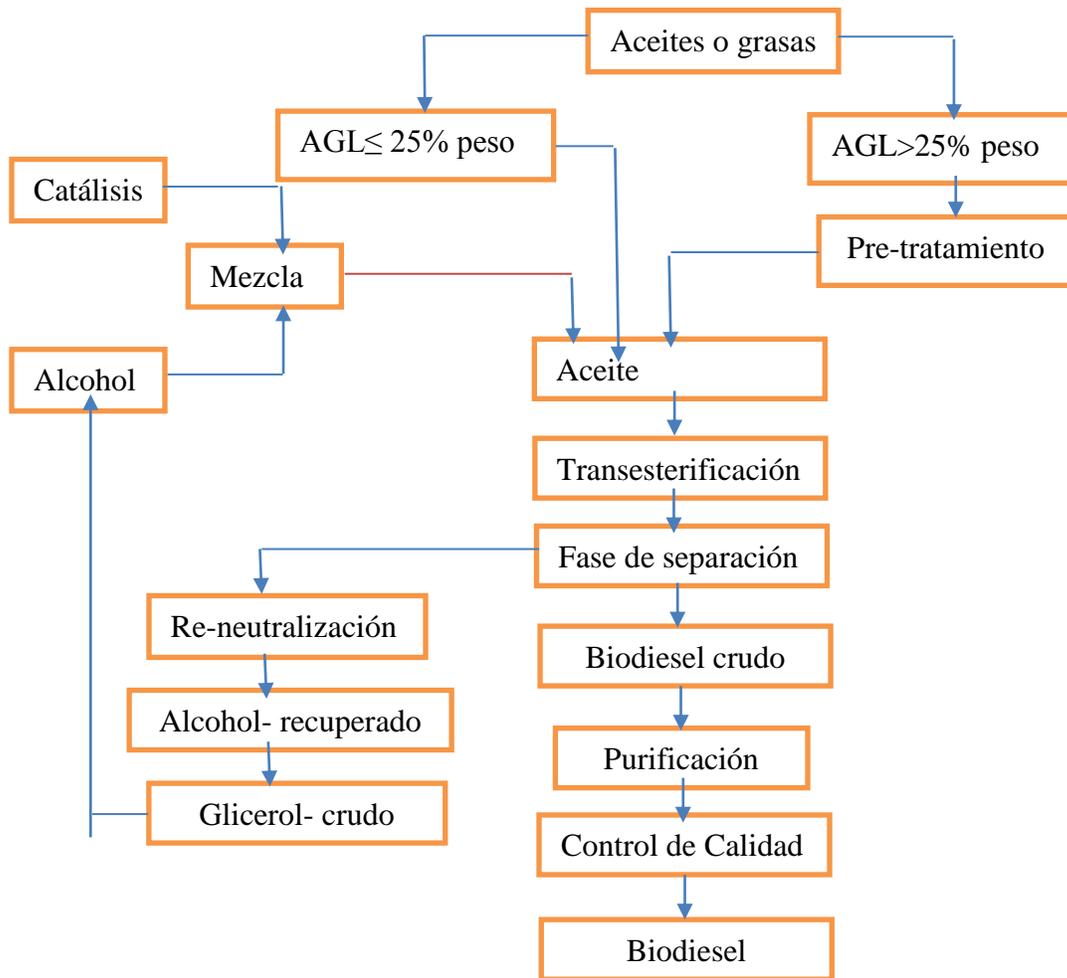


Figura 1. Diagrama de producción de biodiesel convencionalmente [13].

2.1.2 Materia prima para la producción de biodiesel. El biodiesel es un combustible renovable, derivado de lípidos naturales a partir de aceites vegetales o grasas animales y se obtiene de una reacción de transesterificación del aceite vegetal o grasa animal con un alcohol [15]. En la producción de biodiesel es importante considerar la materia prima que se emplea. Los ácidos grasos que conforman los triglicéridos varían según el tipo de aceite. En los últimos años, se ha realizado una amplia investigación con aceites de soya, girasol, jatropha, palma, entre



otros. Además, se ha considerado la palma *africana* como una materia prima de excelente calidad por sus niveles de ácidos grasos que se le atribuye para la producción del

Fue hasta el año de 1970, cuando el tema de los biocombustibles se desarrolló de forma significativa, a raíz de la crisis energética del momento y del elevado costo del petróleo [16]. Nuevas investigaciones a nivel mundial están comenzando a explorar otras opciones, llamados biocombustibles de segunda y tercera. Los de primera generación (1G) se consideran los de materia prima de cultivos alimenticios como son soya, maíz, girasol, canola, jatropha; los de segunda generación (2G) provienen de aceites de origen vegetal usados, como el de cocina y los de tercera generación (3G) proceden de cultivos energéticos no destinados a la alimentación humana o animal, como son las microalgas [12].

2.1.3 Transesterificación de la producción de biodiesel. La transesterificación es el método más comúnmente empleado para la producción de biodiesel utilizando catalizadores alcalinos o ácidos [17]. Para llevar a cabo la reacción es importante la presencia de catalizadores ya sean homogéneos básicos como son el hidróxido de sodio entre otros, o el ácido sulfúrico en el caso de una catálisis ácida y los catalizadores heterogéneos. Los catalizadores homogéneos presentan algunas desventajas en su uso, como lo es el empleo de una gran cantidad de agua para eliminar el catalizador homogéneo y por tanto, más consumo de energía a diferencia de los catalizadores heterogéneos que presentan ventajas tales como una sencilla recuperación y reutilización del catalizador, purificación simple del producto, menor consumo de energía y agua, menos costo añadido por la purificación, y fácil recuperación de glicerina [18]. Por tanto, los principales factores que afectan el rendimiento del biodiesel, es la cantidad de alcohol, el tiempo de reacción, la temperatura de reacción, la pureza de los reactivos [19] y concentración de catalizador [20].



La eficiencia de los catalizadores heterogéneos [21], depende de varios factores como son el área superficial específica, el tamaño de poro, volumen de poro y la concentración del sitio activo [22]. En la Figura 2 se muestra el proceso de transesterificación en la producción de biodiesel.

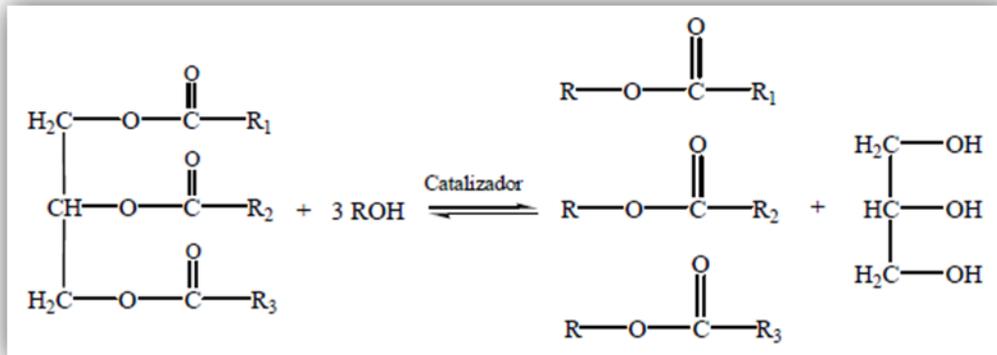


Figura 2. Reacción general de la transesterificación [19].

2.1.4 Catalizador heterogéneo a partir de CaO de cascarón de huevo. En los procesos de transesterificación de ácidos grasos el uso de catalizadores es altamente investigado, de aquellos que puedan llevar a cabo la reutilización de los mismos y de fácil purificación o limpieza del biodiesel, además que no generen consecuencias al medio ambiente. Por ello se ha evaluado catalizadores a partir de residuos que se generan de productos orgánicos de cocina y que puede aportar de forma positiva al medio ambiente por su fácil recuperación. Por esta razón, se está evaluando residuos orgánicos como el cascarón de huevo de gallina, una alternativa de catalizadores heterogéneos para la producción de biodiesel. En el cascarón de huevo su principal componente es el carbonato de calcio y cuando se lleva a altas temperaturas de calcinación superiores a 600°C es convertido a óxido de calcio y dióxido de carbono. En la síntesis de CaO



Obtención de CaO a partir de cascarón de huevo, dopado con nanopartículas (Fe-Co) para utilizarlo como catalizador en la producción de biodiesel proveniente de palma *africana* y aceite de reuso.

derivado de huevos de aves es un potencial catalizador para la transesterificación [23]. En la Tabla 2 se ilustra condiciones óptimas de varios tipos de catalizadores heterogéneos básicos, a partir de CaO de cascarón de huevo para los procesos de transesterificación [17, 23-32].

Tabla 2. Condiciones óptimas del catalizador heterogéneo CaO a partir de cascarón de huevo para la producción de biodiesel

Huevo	Catalizador	Temp (°C) Calcinación	t(h) Calcinación	Temp(°C) Reacción	molar / molar MeOH/aceite	(%peso) Catalizador	t(h) reacción	Conv (%)	Ref.
Gallina Avestruz	CaO	1000	4	65	12:1	1.5	2	94 96	[23]
Gallina	CaO	800	2-4	60	12:1	10	2	95	[25]
Gallina	CaO	1000	2	65	9:1	3	3	95	[24]
Gallina	CaO	900	2	60	9:1	3	3	96	[26]
Codorniz	CaO	800		65	12:1	0.03	2	98	[27]
Gallina	CaO	900	2	60	8:1	2.5	2.5	95	[28]
avestruz	CaO	800	4	60	9:1	8	1	92.7	[29]
Gallina	CaO	900-600	2.5-3	65	12:1	5	1	94.52	[17]
Gallina	CaO	900	3	25	6:1	5,8	11	97	[30]
Gallina Pato	CaO	900	4	65	9:1	20	4	92 94	[31]
Gallina	CaO	900	4	65	12:1	5	1 1.5	69 65.5	[32]

2.1.5 Catalizador heterogéneo básico de CaO dopado con partículas metálicas. Se han desarrollado estudios para aumentar la actividad catalítica del catalizador CaO de cascarón de huevo aumentando su basicidad; una posibilidad es lograr el dopaje del CaO. El CaO que sirve como un catalizador y un estimulante para aumentar la velocidad de reacción. Se encuentra el CaO dopado con LiNO₃/CaO, NaNO₃/CaO y KNO₃/CaO; los materiales dopados con el CaO, estos se prepararon con un 5% en peso de metales por el método húmedo, seguido por secado y calcinación de la pasta resultante [33]. También se encuentran catalizadores preparados con 1.25 % de metal y la mayor actividad catalítica fue alcanzada en Li/CaO 94.9% a 90.3 % de rendimiento de ésteres metílicos en 8 h [34]. Además se encuentran catalizadores de CaO de cascarón de huevo de gallina para la transesterificación



Obtención de CaO a partir de cascarón de huevo, dopado con nanopartículas (Fe-Co) para utilizarlo como catalizador en la producción de biodiesel proveniente de palma *africana* y aceite de reuso.

del aceite de *Jatropha*, y *Karanja*; en donde se emplearon metales como ZnO, MnO₂, Fe₂O₃ y Al₂O₃, y CaO como soporte. El ZnO/ CaO se preparó por impregnación húmeda de 3% de metal, luego secado y finalmente calcinado a 500, 700 y 900°C por 4 horas, con una rampa de temperatura de 2°/min. La calcinación a 900°C arrojó mayor superficie de área, fue el más eficiente, alcanzado un 98.2% de ésteres metílicos con tiempo de reacción de 1 hora, utilizando *Jatropha* y 95.8% en 1.5 hora para *Karanja*, con una relación molar metanol/ aceite 12:1 con temperatura de reacción de 65°C y un 5% en peso del catalizador [32].

2.1.6 Preparación de (Fe-Co) por el método de co-precipitación de solución acuosa. En el proceso de co-precipitación de solución acuosa son requeridos para la formación de materiales de tamaños regulados de hierro y cobalto con propiedades magnéticas y se menciona que, los reactivos de cloruro de hierro y cobalto hexahidratado son investigados con metodologías que conllevara a la reacción catalítica. En la metodología de que se usa para los cloruros, se evalúa diferentes proporciones de los cloruros, en una relación molar 1:1 sin hervir el hidróxido de sodio, así mismo con diferentes velocidades de centrifugación y sin la necesidad de ácido nítrico. En este artículo referenciado para soporte de la investigación, mencionan que en la reacción de hierro y cobalto se encuentra el tamaño regulado de las nanopartículas de CoFe₂O₄ usando centrifugación y resonancia magnética, es uno de los métodos usados para la síntesis de las nanopartículas magnéticas (MNP's), con el método de co-precipitación de solución acuosa. En el tamaño regulado de la ferrita de cobalto CoFe₂O₄ preparado a partir de la reacción de 0.5 M FeCl₃.6H₂O y 0.25 M CoCl₂.6H₂O con una relación molar 2:1 de Fe/Co fueron mezclados por 6 horas en una solución acuosa en agua hirviendo con 1M de NaOH. Se usó centrifugación a diferentes velocidades 1.771x g, el precipitado fue disuelto en 2M de HNO₃ con agitación de 20



Obtención de CaO a partir de cascarón de huevo, dopado con nanopartículas (Fe-Co) para utilizarlo como catalizador en la producción de biodiesel proveniente de palma *africana* y aceite de reúso.

minutos nuevamente centrifugado. El precipitado resultante fue disuelto en 0.5 M Fe (NO₃)₃ con agitación por 30 minutos a 100°C [35].

Nuevamente centrifugado a velocidades de 1,771x g y finalmente redispersos en agua destilada por tres veces. Las nanopartículas con diferentes distribuciones de tamaño con un diámetro promedio de 8- 50 nm, fueron estabilizadas con polivinil pirrolidona (PVP) y estudiados por TEM y DLS, con el uso del análisis de difracción de rayos x, fue vista la estructura de las nanopartículas magnéticas [35].

En otras metodologías con el uso de co-precipitación de solución acuosa [36], muestra las propiedades físicas como es la composición de Co_{1-x}Ni_xFe_{1.9}Mn_{0.1}O₄, fueron sintetizados las soluciones acuosas de Co (NO₃)₂·6H₂O, Ni (NO₃)₂·6H₂O Fe (NO₃)₃·9H₂O, Mn (NO₃)₂·6H₂O, luego fueron precipitados con solución de NH₃; este fue lavado y secado a 100°C por 8 horas. El polvo obtenido posteriormente fue calcinado a 500°C por 12 horas [37].

2.1.7 Catalizadores heterogéneos bifuncionales. En la transesterificación de aceites con algo contenido de ácidos grasos libres, se están estudiando catalizadores heterogéneos bifuncionales para la producción de biodiesel. Entre los diferentes catalizadores que se han estudiado está Mo-Mn/γ-Al₂O₃ 15% en peso de MgO, este catalizador proporcionó un rendimiento de biodiesel de 91.4% con tiempo de reacción de 4 horas, a una temperatura de reacción de 100°C, con una proporción molar de metanol/aceite de 27:1 y una velocidad de agitación de 500 rpm. Fue reutilizado por 8 veces sin pérdida de su actividad catalítica [10].

2.2 Nanomateriales

La nanociencia y la nanotecnología se presentan como un área nueva de investigación en el estudio de los materiales. El descubrimiento de la nanotecnología usando materiales orgánicos ha sido de gran importancia porque radica en que el mundo nanométrico de estos materiales



puede adquirir o realzar propiedades diferentes a las que tienen a escala macroscópica. (Mendoza et al., 2007).

Los nanomateriales son materiales funcionales que se componen de objetos que pueden ser estructuras o compuestos con al menos una dimensión inferior a 100 nm. Estos objetos pueden ser tanto las nanopartículas (ensambles pequeños de moléculas) o incluso moléculas individuales (Grimsdale et al., 2005).

Cuando el tamaño de un material es reducido hasta micrómetro o bien nanómetros, se espera que sus propiedades físicas y químicas cambien, el tamaño crítico frecuentemente determina la calidad de las propiedades que son sensibles a la estructura. Los componentes orgánicos en contraste con los metales o compuestos inorgánicos tienen ventajas como bajo costo de procesamiento y flexibilidad de manejo. Un ejemplo son las propiedades mecánicas como la resistencia y dureza, típicas en microestructuras que son más efectivas en precipitados o suspensiones de dimensiones de nanoescala [38].



2.3 Catálisis con Tamaños de partícula a Escala Nanométrica

En el desempeño catalítico depende de las propiedades texturales como volumen del poro, área superficial y distribución del tamaño del poro del catalizador [22], debido a que las reacciones catalíticas toman lugar en la superficie.

La nanotecnología puede ayudar a diseñar un catalizador ideal obteniéndose como resultado una alta actividad y selectividad.

Los nanocatalizadores en sus propiedades catalíticas dependen de sus tamaños e imperfecciones, donde alteran sus propiedades [39].

2.4 Nanopartículas Magnéticas (MNP's)

En el estudio de nanopartículas magnéticas como catalizadores heterogéneos en la producción de biodiesel ha sido de gran ventaja debido a su importancia tecnológica. Estos materiales tienen unas propiedades interesantes como son las propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas y químicas. Las propiedades magnéticas son muy sensibles a sus tamaños y formas, además los óxidos de hierro han sido altamente estudiados por sus propiedades. Los metales de transición conservan sus propiedades magnéticas en la ausencia de un campo magnético, mientras que las nanoestructuras de óxidos de hierro no las conservan [40], sin embargo al mezclarse las nanopartículas magnéticas con soportes de CaO facilitan la precipitación del material para su separación y con la ayuda de un campo magnético su posterior separación del recipiente en que se encuentran y su ventaja de reusabilidad del material para otros procesos de reacción catalítica.



CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1 Metodología

3.1.1 Preparación del CaO de cascarón de huevo. Se pesaron 200 gramos de cascarón de huevo para la limpieza y acondicionamiento, se llevó a calentamiento para el secado de las cáscaras de huevo a una temperatura de 100-120°C por 24 horas. Después del secado se procedió a molienda del cascarón de huevo con mortero, se tamizó el polvo obtenido en un tamiz tamaño 540 μm . Finalmente se calcinó en una mufla a 900 °C por 4 horas con una rampa de calentamiento 1.4°C/min. Se obtuvieron partículas de CaO a diferentes tamaños de partícula. En la Figura 3 se describe la obtención de CaO.

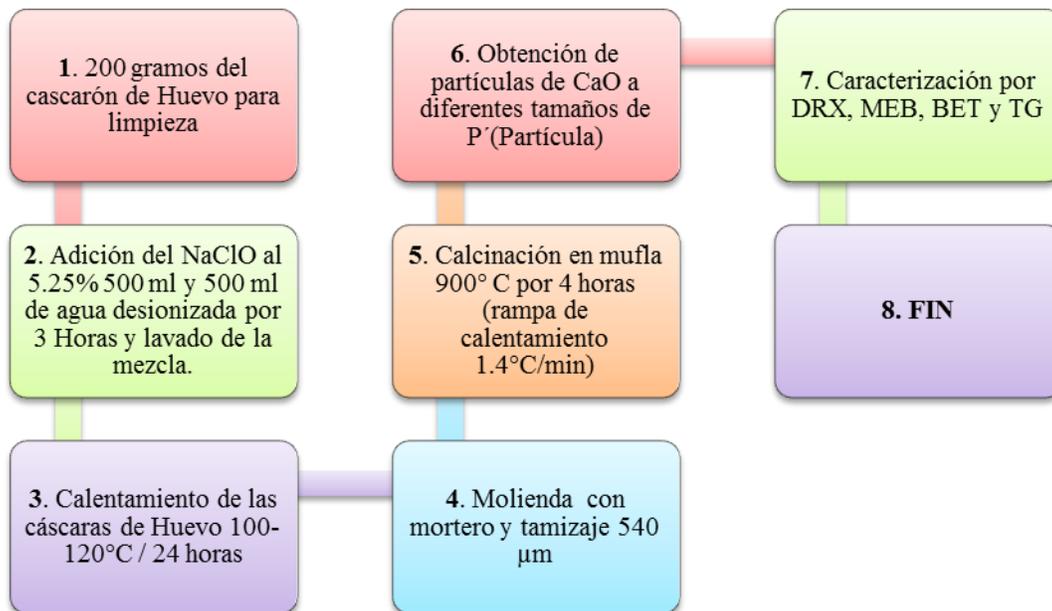


Figura 3. Preparación del CaO a partir de cascarón de huevo

3.1.2 Proceso de dopado de CaO con nanopartículas de (Fe- Co). Se llevó a cabo una síntesis *in situ* con 10 ml 0.5M de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10 ml 0.25M de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 30 ml 1M de NaOH. Posteriormente se hizo reflujo continuo a la síntesis obtenida por 4 horas con agitación magnética vigorosa, se dejó enfriar a temperatura ambiente durante 8 horas y se centrifugó a



Obtención de CaO a partir de cascarón de huevo, dopado con nanopartículas (Fe-Co) para utilizarlo como catalizador en la producción de biodiesel proveniente de palma *africana* y aceite de reuso.

8500 rpm durante 15 min , el botón se lavó con agua, se redispersó y se centrifugó de nuevo por triplicado. Consecutivamente se filtró por vacío, se secó a temperatura ambiente las nanopartículas de (Fe-Co). Se caracterizó la muestra por DRX, MEB, MET y TG y por último se realizó el dopado de la muestra de (CaO) y los metales de (Fe-Co) mediante la mezcla física de polvos. En la mezcla física se sometió la muestra a una agitación magnética de 300 rpm de 2,38 gramos de CaO y 5% de metales (Fe-Co) por 72 horas. Se caracterizó la muestra dopada por DRX, MEB y MET. En la Figura 4 se muestra el proceso de dopado empleado.

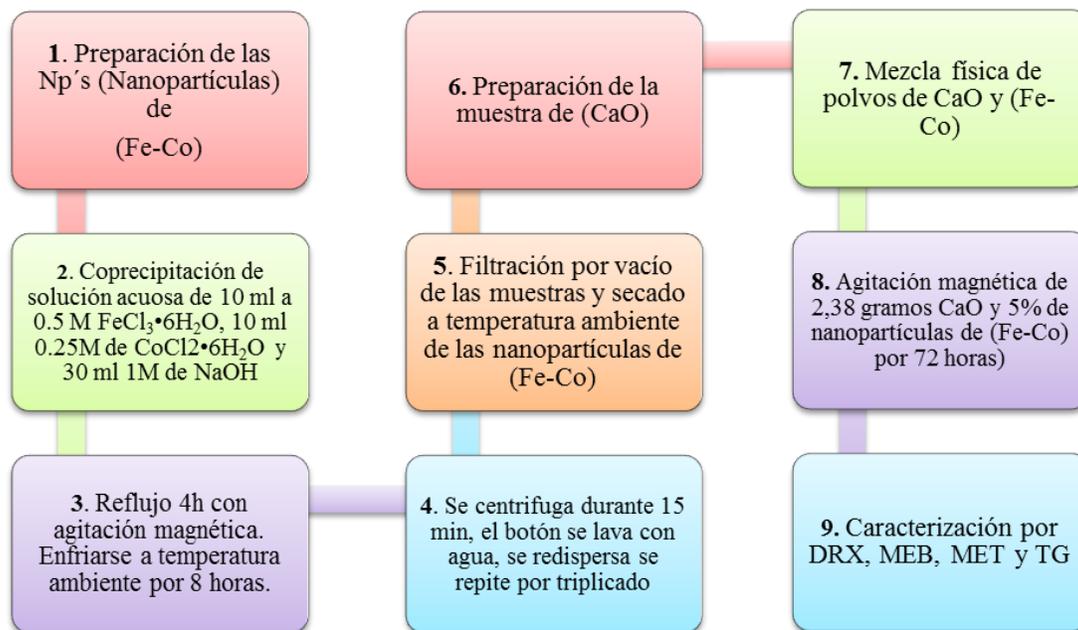


Figura 4. Proceso de dopado de CaO/ (Fe-Co)

3.1.3 Proceso de producción de biodiesel con catalizador heterogéneo CaO/ (Fe-Co) y CaO sin dopar. En la preparación de los aceites de palma *africana* y aceite de canola se precalentó el aceite a 55°C por 20 min. El aceite de reuso principalmente se filtró y se centrifugó a 8500 rpm por 15 min, este procedimiento se realizó por triplicado y posteriormente se precalentó a una temperatura de 100°C por 30 min. En la transesterificación



Obtención de CaO a partir de cascarón de huevo, dopado con nanopartículas (Fe-Co) para utilizarlo como catalizador en la producción de biodiesel proveniente de palma *africana* y aceite de reúso.

de los aceites se calentó el aceite en un reactor discontinuo de 250 ml a 55 °C, luego se le adicionó la mezcla de metanol al 99% de pureza y el catalizador al 5% en una relación 12:1 sobre peso metanol/ aceite con un tiempo de reacción 6 horas a una temperatura de reacción de 55°C. Se decantó y se separó el biodiesel y la glicerina, y por último se separó el catalizador. En la Figura 5 se describe el proceso de producción de biodiesel.

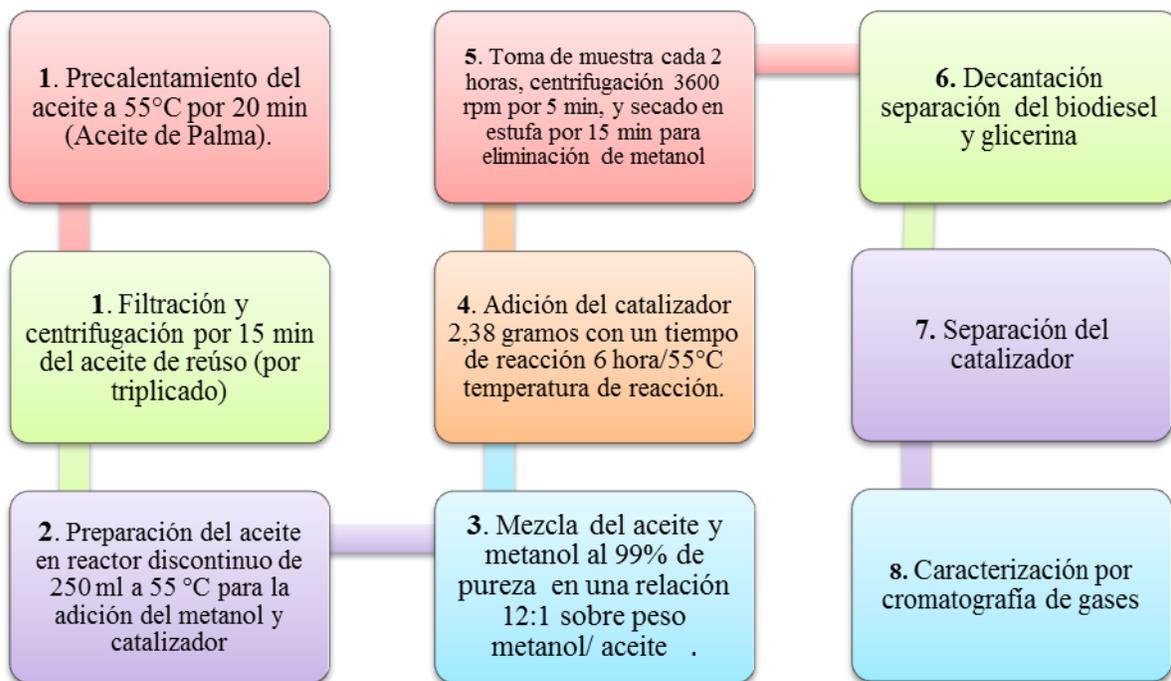


Figura 5. Proceso de producción de biodiesel con el catalizador CaO/ (Fe-Co) y CaO sin dopar

3.2 Técnicas de Caracterización

3.2.1 Caracterización del catalizador para la producción de biodiesel

3.2.1.1 BET (Área superficial). Es una técnica para la caracterización de los sólidos como catalizadores para el área de superficie específica; este parámetro expresa la relación entre el área total del catalizador y el peso de la misma y se expresa en metros cuadrado sobre gramo de catalizador. La técnica BET utiliza el principio de la adsorción física de gas inerte nitrógeno para variar la relación entre la presión parcial de nitrógeno y su presión de vapor a la temperatura de



nitrógeno líquido. Se puede usar estática o dinámicamente. Puede permitir determinar la distribución BJH (Barrett-Joyner-Halenda) [41]. La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) clasifica a los poros de acuerdo a su tamaño como ultramicroporos (tamaño <0.7 nm), microporos (tamaño <2 nm), mesoporos (2-50 nm) y macroporos (tamaño >50 nm). También la IUPAC los clasifica como poros cerrados, poros abiertos, poros discontinuos, poros continuos, poros cilíndricos, poros de entrada angosta, poros en forma de embudo y poros en forma de rendija [42, 43].

Para medir el área específica de un sólido por el método de BET primero se determina la cantidad adsorbida de nitrógeno que corresponde al volumen de la monocapa (V_m) [42, 44].

El V_m se obtiene usando la ecuación de BET en su forma lineal (ecuación 1).

$$\frac{P}{V_{ad}(P^0-P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \times \frac{P}{P^0} \quad (E.1)$$

Donde:

P = Presión del gas que se encuentra en equilibrio con las capas adsorbidas

P^0 = Presión de saturación del gas en equilibrio con el líquido

V_{ad} = Volumen del gas adsorbido (STP)

V_m = Volumen de la monocapa

C = Constante K/K_1 en la que:

K = Es la constante de equilibrio del sistema N_2 (gas) \rightarrow N_2 (líquido)

K_1 = Es la constante de la formación de la primera capa adsorbida

De la pendiente y la ordenada al origen de la gráfica $P/V_{ad} (P^0-P)$ vs P/P^0 , se obtiene los valores de V_m y C (Figura 6). Resolviendo en (Ecuación 2 y 3)

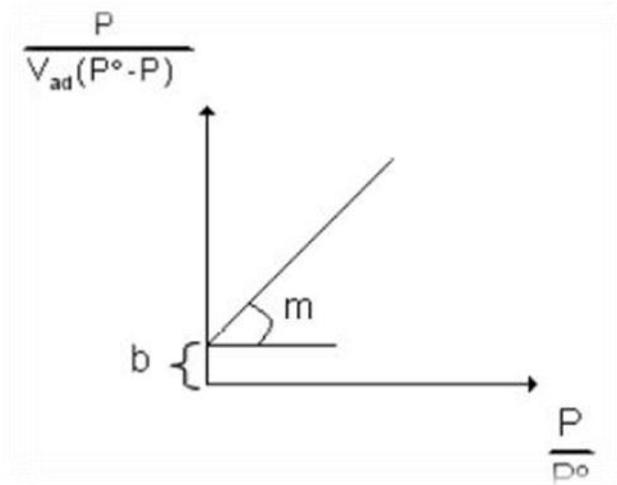


Figura 6. Representación de la ecuación de BET en su forma lineal

Siendo:

$$m = \frac{c-1}{V_m \times c} \quad (E2)$$

$$y \quad b = \frac{1}{V_m \times c} \quad (E3)$$

Resolviendo ambas ecuaciones para el volumen del gas correspondiente a la monocapa se obtiene la siguiente (Ecuación 4)

$$V_m = \frac{1}{b+m} \quad (E4)$$

Conociendo el V_m se determina el área específica SBET mediante la (ecuación 5):

$$SBET = \frac{V_m \times N_A \times \alpha}{V} \quad (E5)$$

Donde:

SBET= Área superficial (m^2/g).

α = Área transversal de la molécula de nitrógeno ($16.2 \times 10^{-20} m^2/molécula$).

N_A = Número de Avogadro (6.022×10^{23} moléculas/ mol).

V_m = Volumen de una monocapa completa de N₂ a STP (ml/g)



Obtención de CaO a partir de cascarón de huevo, dopado con nanopartículas (Fe-Co) para utilizarlo como catalizador en la producción de biodiesel proveniente de palma *africana* y aceite de reuso.

$V =$ Volumen molar de gas adsorbido a STP (22414 ml/mol) [41].

3.2.1.2 Calcínación de cascarón de huevo de (CaCO₃) a CaO. En la obtención de CaO principalmente se lava el cascarón y se lleva a secado a 100 °C por 24 horas, se hizo la respectiva maceración con mortero y el polvo obtenido es tamizado en un tamiz tamaño 540 µm; luego a través de la técnica de calcínación para el cascarón de huevo y obtención de CaO, la mufla que se usó se basa de una cámara cerrada construida con materiales refractarios. Se compone de una puerta por la que se accede al interior de la cámara de cocción, en la que existe un pequeño orificio de observación. En el techo del horno se ubica un agujero por donde salen los gases de la cámara. Las paredes de la mufla están hechas de placas térmicas y aislantes. Esta mufla es utilizada cuando se requiere alcanzar temperaturas mayores a 200 °C. Es necesario que dentro de la mufla solamente pueda utilizarse materiales de laboratorio refractarios como crisol de porcelana, debido a las altas temperaturas que la mufla alcanza (1200 °C). Para la calcínación del cascarón de huevo se alcanzó a temperaturas de 900°C por 4 horas para obtener de la fase de carbonato de calcio a la fase de CaO. En la Figura 7 se muestra la mufla para la calcínación de marca Thermo scientific.



Figura 7. Mufla Thermo scientific para la calcínación de cascarón de huevo



3.2.2 Equipo de difracción de rayos x (DRX). La principal aplicación de la técnica de difracción de rayos X es obtener información referente a la estructura cristalina de una muestra determinada esta es ideal para la mayoría de análisis de polvos y películas delgadas.

El equipo utilizado en este trabajo de investigación cuenta con un detector unidimensional (LinxEye fast speed) con área activa de 14 mm x 16 mm y eficiencia >98%. Ideal para todas las aplicaciones en difracción de rayos X de polvos, incluyendo identificación de fases, análisis cuantitativo, análisis de fatiga, estrés y textura, así como determinación y refinamiento de estructuras. En la Figura 9 se observa el equipo de DRX de polvos.

Se menciona que los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de alta energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende de 10^{-5} Å hasta 100 Å; sin embargo, la espectroscopia de rayos X convencional se limita en su mayor parte, a la región de 0.1 Å a 25 Å.

La difracción de los rayos X ocurre cuando el espacio entre las capas de átomos (de la muestra a analizar) es aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y los centros de dispersión están distribuidos en el espacio de una manera regular. La forma en que los rayos X son reflejados da información estructural sobre la muestra o identificar las fases cristalinas presentes (DRX de polvos). W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales como se muestra en la Figura 8, donde se observa como una porción del haz es dispersa por la capa de átomos de la superficie y la que atraviesa es dispersada en las capas inferiores del material.

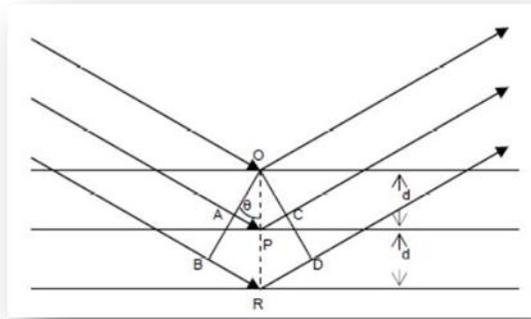


Figura 8. Representación de la ley de Bragg

Cabe señalar que los rayos X solo son reflejados por el cristal solo si se satisface la condición de que el ángulo de incidencia cumpla con la ecuación de Bragg (Ecuación 6):

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin\theta} \quad (E6)$$

Donde:

θ = El ángulo entre el plano y el haz incidente.

n = Es un número entero (1, 2, 3,...)

d_{hkl} = Distancia interplanar (espacio entre dos planos de átomos definidos con los índices de Miller (hkl))

λ = Longitud de onda del haz (Å).

Las medidas de difracción de Rayos X de la matriz CaO y refuerzo nanopartículas de (Fe-Co) y del compuesto CaO/ (Fe-Co), se utilizó la radiación de CuK α (1.5406 Å) con filtro de níquel. En Los difractogramas se determinan los valores comprendidos en 2θ comprendidos con el paso de barrido, y la potencia de tubo aplicada para cada uno de los análisis. Para los difractogramas se utiliza el software EVA junto con la base de datos de las tarjetas correspondiente, se determina el tamaño de cristal mediante un refinamiento Rietveld con



Obtención de CaO a partir de cascarón de huevo, dopado con nanopartículas (Fe-Co) para utilizarlo como catalizador en la producción de biodiesel proveniente de palma *africana* y aceite de reúso.

ayuda del software fullproof [41]. Este tipo de análisis permite la caracterización de las propiedades estructurales de la matriz y refuerzo del catalizador, la técnica de DRX de polvos se empleó para la identificación de las diferentes fases cristalinas presentes en la muestra, cálculo de porcentaje de cristalinidad que presenta el catalizador, en la Figura 9 se muestra el equipo de DRX.



Figura 9. Difractómetro de rayos X de polvos para la caracterización de matriz y refuerzo

En el análisis de la matriz y refuerzo del compuesto se usó un equipo de difracción de rayos X del modelo D8Advance lynxeye marca Bruker, para realizar el análisis de las muestras de CaCO_3 , CaO, (Fe-Co) y CaO/ (Fe-Co), se pesó cada muestra 0.5 mg, y posteriormente se introduce una porción de 0.2 mg de muestra que cubra toda la celda del equipo de DRX de polvos.

3.2.2.1 Equipo Microscopio de barrido electrónico (MEB). La microscopía de barrido electrónico es una técnica que sirve para analizar morfología de materiales de todo tipo (metales, cerámicos, polímeros, biológicos, etc.). La resolución nominal del equipo es de 3 nm lo cual permite estudiar características de los materiales a una escala muy pequeña. Este microscopio cuenta con la técnica de Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) que sirve para hacer



Obtención de CaO a partir de cascarón de huevo, dopado con nanopartículas (Fe-Co) para utilizarlo como catalizador en la producción de biodiesel proveniente de palma *africana* y aceite de reuso.

análisis elemental. Con esta técnica se pueden detectar todos los elementos químicos con número atómico mayor a 4 de manera cualitativa y semicuantitativa. Una de las grandes ventajas respecto a otro tipo de microscopía es la facilidad de preparación de muestras. La fuente de electrones es termiónica de un filamento de tungsteno, además cuenta con detectores de electrones secundarios, electrones retrodispersados y de rayos X para análisis elemental.

En la Figura 10 se muestra la representación de un microscopio electrónico de barrido donde, se hace incidir un haz delgado de electrones acelerados, con energías desde cientos de eV hasta decenas de KeV, que pasa a través de lentes condensadoras de objetivo y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, cuando el haz primario entra en contacto con la superficie de la muestra, parte de los electrones es reflejada y otra parte penetra unas pocas capas atómicas, siguiendo una trayectoria complicada antes de volver a emerger a la superficie. La intensidad de estas dos emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir, depende de la topografía de la muestra. Las señales emitidas se recogen mediante un detector y se amplifican. Una de las grandes ventajas del SEM es que muchas especies pueden ser examinadas sin apenas preparación. La muestra se soporta sobre un portamuestras metálico normalmente con pegamento o pintura conductora y se seca. Si el material a medir fuera un aislante, se procede a recubrirlo con un agente conductor, en este caso el recubrimiento se suele llevar a cabo con carbón o metales, dentro de ellos el más empleado es el oro [41].



Obtención de CaO a partir de cascarón de huevo, dopado con nanopartículas (Fe-Co) para utilizarlo como catalizador en la producción de biodiesel proveniente de palma *africana* y aceite de reúso.

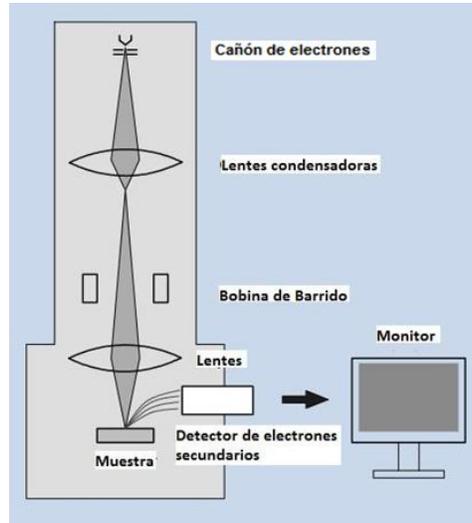


Figura 10. Construcción de un MEB

En el uso del equipo para la adquisición de micrografías de MEB para el análisis superficial del catalizador heterogéneo no se requirió ningún de recubrimiento previo. En la Figura 11 se ilustra el equipo MEB (Microscopio electrónico de barrido) marca Jeol modelo JSM-6510Lv del laboratorio CCIQS - UAEM



Figura 11. Microscopio electrónico de barrido para la caracterización de matriz y refuerzo

La técnica con el equipo de microscopio electrónico de barrido permitió la observación y caracterización superficial del material, entregando información de la morfología del CaO y del (Fe-Co). A partir del análisis se puede examinar la topografía del CaO, la dispersión de las



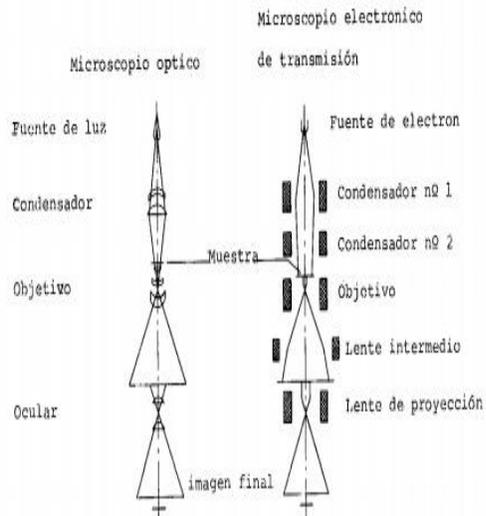
Obtención de CaO a partir de cascarón de huevo, dopado con nanopartículas (Fe-Co) para utilizarlo como catalizador en la producción de biodiesel proveniente de palma *africana* y aceite de reúso.

nanopartículas de (Fe-Co) en los mesoporos sobre la superficie del CaO, y por medio de la diferencia de contraste de la imagen se identificó sus componentes.

3.2.2.2 Microscópio electrónico de transmisión (MET). La microscopía electrónica de transmisión sirve para analizar la morfología de todo tipo de materiales. También se puede obtener información cristalográfica de las muestras que sean cristalinas. Con la energía de dispersión de energía (EDS) se puede realizar el análisis elemental semicuantitativamente para determinar los elementos químicos presentes en la muestra (excluyendo H, Li, y Be). En alta resolución se pueden alcanzar resoluciones que permiten observar átomos (resolución atómica). El equipo de microscopía electrónica de transmisión es un equipo de marca Jeol modelo 2100 se caracteriza por una fuente de electrones termiónica, con filamento de hexaboruro de lantano (LaB6) y una cámara digital marca Gatán. En la Figura 12 se ilustra el equipo y sus partes [45], equipo que se empleó para el análisis del catalizador heterogéneo, se usó una aceleración de voltaje de 200 kV.



a)



b)

Figura 12. a) Microscopio electrónico de transmisión para el análisis de la muestra b) partes del microscopio óptico y microscopio electrónico de transmisión



En el equipo permite la interacción de un haz de electrones de alta energía con una muestra sólida genera una variedad de “señales”, las cuales dan información acerca de la naturaleza del sólido. En el caso de la microscopía electrónica de transmisión, se utiliza la información dada por los electrones transmitidos, ya sean no dispersados o dispersados elástica o inelásticamente, para formar una imagen de alta resolución. El microscopio electrónico está conformado por una fuente de electrones (un filamento de tungsteno calentado al vacío), una serie de lentes magnéticos y una pantalla fluorescente que emite luz cuando es perturbada por los electrones. Toda la trayectoria de los electrones, de la fuente a la pantalla, se lleva a cabo en vacío y la muestra debe ser muy delgada para poder penetrarla. Cuando la muestra analizada contiene especies cristalinas, mediante esta técnica se puede observar la estructura de la red y así poder observar la morfología de diversos materiales.

La microscopía electrónica de transmisión (MET) es una técnica que permite visualizar soportes y catalizadores mediante imágenes amplificadas. Con estas imágenes es posible realizar un análisis, de la morfología de la fase activa en la superficie de los catalizadores; es decir, el tamaño y el apilamiento de los cristales[41]. En el análisis permitió realizar estudios sobre la estructura de la dispersión de las nanopartículas de (Fe-Co), el tamaño aproximado de las nanopartículas (Fe-Co), se corroboró la composición de la muestra observada.

3.2.2.3 Análisis térmico del CaCO_3 y Nanopartículas de (Fe-Co). Este análisis térmico TG termogravimetría, es una técnica analítica utilizada para determinar la estabilidad térmica de un material, se empleó para monitorear el cambio de peso del material de CaCO_3 y nanopartículas de (Fe-Co) que mediante el incremento de temperatura en función del tiempo y el uso de atmósfera de nitrógeno, proporciona el perfil de estabilidad y descomposición de estos materiales del catalizador, de acuerdo con la velocidad de calentamiento y la atmósfera de nitrógeno. En la



Obtención de CaO a partir de cascarón de huevo, dopado con nanopartículas (Fe-Co) para utilizarlo como catalizador en la producción de biodiesel proveniente de palma *africana* y aceite de reúso.

técnica proporcionó el cambio de entalpía por el proceso térmico que se llevó en las muestras.

En la Figura 13. Se muestra el Equipo de análisis térmico.

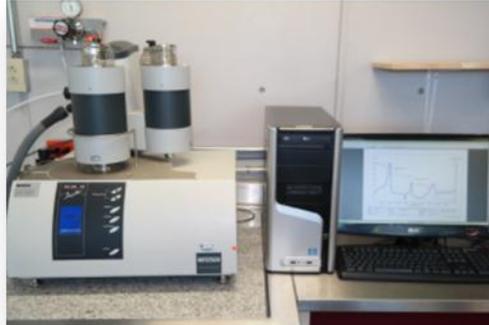


Figura 13. Equipo de análisis térmico TG-DSC

Una curva de termogravimetría simple muestra un gráfico de temperatura contra pérdida de peso designada como TG y otra de la derivada de la pérdida de peso respecto a la temperatura llama DATG para las muestras que han sido analizadas con el acople de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de sus siglas en inglés.

En el análisis térmico de las muestras, se empleó un equipo analizador térmico marca TA (thermogravimetric analyzer) instruments modelo SDT Q600. Este equipo se desempeña con un intervalo de temperatura -80 a 800°C, con atmósfera de trabajo de Nitrógeno, crisoles aluminio y alúmina.

3.2.3 Análisis del biodiesel de aceite de palma africana y de reúso

3.2.3.1 Equipo Cromatografía de gases. En el contenido de ésteres metílicos se corroboró la presencia de ellos mediante análisis de cromatografía de gases en un equipo con un detector FID siguiendo la metodología de la norma EN-14103. Para el análisis se contó con un cromatógrafo de gases marca Varian modelo CP3800, provisto de una columna HP- innowax marca agilent de 30 metros de longitud de diámetro interno 0.320 mm y de grosor de



Obtención de CaO a partir de cascarón de huevo, dopado con nanopartículas (Fe-Co) para utilizarlo como catalizador en la producción de biodiesel proveniente de palma *africana* y aceite de reúso.

recubrimiento 0.25 μm , SN: USF197435H y las condiciones de operación del equipo son las siguientes que se describe en la Tabla 3.

Tabla 3. Condiciones de operación del cromatógrafo de gases con detector FID [46].

T(°C) Horno 30°C/min	T (°C) Inyector	T (°C) Detector	Cantidad V/tiempo (ml/min) Gas de transporte	Tipo de Gas
220	255 split 25	255	1.2	He

Las áreas de aplicación de un cromatógrafo de gases son variadas y entre ellas se encuentran: Control de calidad de materia prima y producto terminado, monitoreo y optimización de procesos químicos, análisis forense, control ambiental, medicina, fitoquímica, por mencionar algunas. En la Figura 14 se ilustra el equipo de cromatografía de gases.



Figura 14. Cromatógrafo de gases con detector FID

3.2.3.1.1 Determinación del perfil de ácidos grasos. En la determinación del contenido de ácidos grasos de la muestra a caracterizar, fueron sometidos al proceso de derivatización selectiva total. Una cantidad de 200 μl fue tomada de la muestra de aceite se colocaron en un tubo de ensayo y se mezclaron con 1 ml de la disolución derivatizadora (HCl-MeOH 0.5 N) y se calentaron a 60°C, durante 4 h. Después de ese tiempo se adicionó a la mezcla 200 μl de agua



Obtención de CaO a partir de cascarón de huevo, dopado con nanopartículas (Fe-Co) para utilizarlo como catalizador en la producción de biodiesel proveniente de palma *africana* y aceite de reúso.

destilada y 2 ml de hexano, la mezcla se agitó y se recuperó la fase orgánica que es donde se encuentran los ésteres metílicos.

3.2.3.1.2 Análisis cromatográfico. En la muestra preparada en la determinación del perfil de ácidos grasos se tomó un μl de la mezcla y se inyectó en el cromatógrafo de gases de la marca Varian 3800 (Palo Alto, CA) acoplado con una columna capilar Agilent HP-Innowax (30 m X 0.32 mm X 0.25 μm). Las temperaturas del inyector (CP-8410) y detector (FID) fueron 250 y 300°C, respectivamente. La temperatura del horno se mantuvo a 50°C durante 2 min para posteriormente alcanzar 220°C a razón de 30°C/min. Esta última temperatura permaneció constante durante 25 min y posteriormente se elevó la temperatura a 255°C y se conservó así por 7 min más. Los distintos ácidos grasos serán identificados de acuerdo al tiempo de retención del estándar Supelco 37 FAME Mix [46].

3.2.3.2 Reactor para la obtención del biodiesel. En la transesterificación de ácidos grasos del aceite de palma africana, aceite de canola y aceite de reúso se usó un reactor de vidrio de 250 ml con deflectores (55°C), acoplado a un condensador de reflujo de metanol refrigerante con una temperatura aproximada del refrigerante (3-4°C), con una placa de calentamiento con control automático de temperatura para la temperatura deseada de 55°C \pm 2°C, junto a una agitación magnética de 900 rpm para no tener pérdidas de catalizador por adherencia a las paredes del reactor de vidrio por altas velocidades de agitación. La velocidad de agitación fue establecida buscando disminuir el paso de difusión de esta reacción heterogénea, disminuyendo la capa límite y la resistencia a la transferencia de masa [47]. La transesterificación se llevó a 6 horas de reacción con monitoreo de muestra cada 2 horas, en una relación molar metanol/ aceite 12:1 de 31 gramos de metanol y 70 gramos de aceite y 2.38 gramos de catalizador. El reactor consta de tres sistemas por orden descendente, el



Obtención de CaO a partir de cascarón de huevo, dopado con nanopartículas (Fe-Co) para utilizarlo como catalizador en la producción de biodiesel proveniente de palma *africana* y aceite de reuso.

primero es el sistema de refrigeración, luego el sistema de reacción y por último el sistema de calentamiento y agitación magnética. En la Figura 15 muestra el reactor con sus respectivas partes [47].

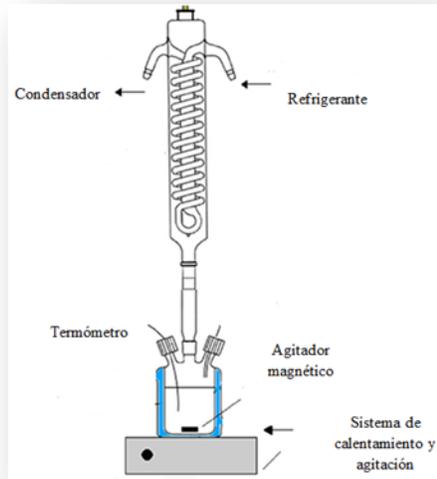


Figura 15. Reactor para la producción de biodiesel



CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Preparación del CaO de Cascarón de Huevo

En la obtención de CaO fue a partir de cascarón de huevo de gallina, se pesó 200 gramos de cascarón de huevo cada vez que se requería CaO. El cascarón de huevo se limpió y se lavó con una mezcla de 50% agua desionizada y 50% de hipoclorito de sodio al 5.25%, esta mezcla se sometió a agitación constante a 300 rpm con un tiempo de mezcla de tres horas. Luego se efectuó el lavado de la mezcla con agua desionizada para seguir con el proceso de secado a 100°C durante 24 horas. Cumpliendo con las horas de secado del cascarón de huevo, este fue molido con mortero de porcelana, después de la molienda se tamizó el polvo obtenido en un tamiz de tamaño de 540 μm . Seguidamente, el polvo de cascarón de huevo alcanzado de la molienda, se pesan 20 gramos y se lleva a calcinación a 900°C durante 4 horas con una rampa de calentamiento de 1.4°C/ min. Al terminar la calcinación se observó el cambio de color característico del CaO comercial color blanco con características de polvo fino, finalmente se llevó a la estufa a 100°C para evitar la hidratación del material con el ambiente y así proceder al proceso de transesterificación. El cascarón de huevo CaCO_3 sin calcinar tamizado se observó un polvo grueso particulado. En la Figura 16 se muestra el procedimiento de obtención de CaO de cascarón de huevo.

En el análisis de la muestra del cascarón de huevo sin calcinar y calcinado se utilizaron las técnicas que se muestra en la Tabla 4.



Tabla 4. Técnicas para la caracterización del cascarón de huevo calcinado y sin calcinar

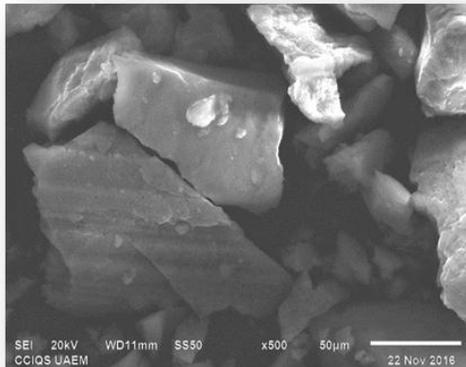
Tipo de cascarón de huevo	DRX	MEB	TG
Calcinado	Sí	Sí	No
Sin calcinar	Sí	Sí	Sí



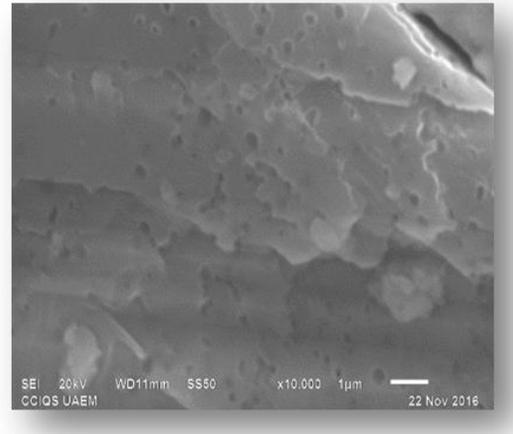
Figura 16. Procedimiento de obtención de CaO a partir de cascarón de huevo

4.1.1 Análisis de la muestra de cascarón de huevo

4.1.1.1 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB). La morfología de la superficie del CaCO_3 fue estudiada por microscopía electrónica de barrido (MEB) y las imágenes obtenidas se muestran en las Figuras 17. La superficie del cascarón de huevo sin calcinar está conformado por partículas grandes unidas entre ellas observado a una magnificación de 500x y luego a una magnificación de 10000x se pudo detallar una superficie porosa de forma regular por toda la muestra con tamaño aproximado de $0.1 \mu\text{m}$.



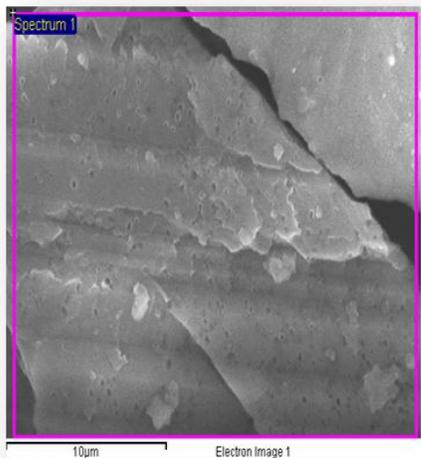
a)



b)

Figura 17. Imagen de MEB de CaCO₃ a) Partículas de CaCO₃ b) Porosidad de la superficie de CaCO₃

En la Figura 18 se corrobora la presencia de CaCO₃ mediante microscopía electrónica de barrido se determina la composición de calcio, oxígeno y carbono con su porcentaje químico.



Element	Peso%	Atómico%
C K	8.75	15.82
O K	42.63	57.85
Ca K	48.61	26.33
Total	100.00	

Figura 18. Imagen por MEB de la superficie de cascarón de huevo con sus respectivos elementos

En la morfología del cascarón de huevo calcinado a 900°C se pudo observar una red particulado o un panal de superficie porosa de CaO [48]. La temperatura de calcinación fue la suficiente para transformar el cascarón de huevo de CaCO₃ a CaO [49]. En la Figura 19 se detalla la morfología de CaO a una magnificación de 10.000x.

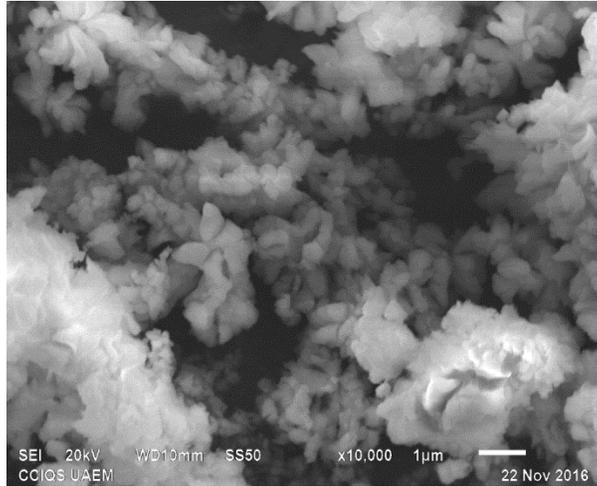
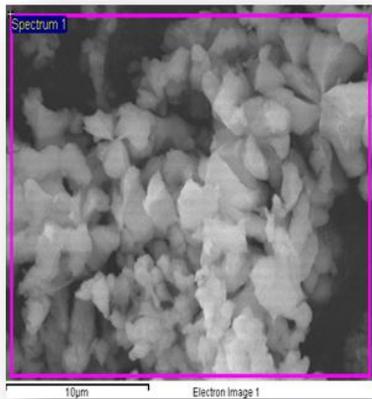


Figura 19. Imagen por MEB microscopía electrónica de barrido del CaO

En la Figura 20 se corrobora la transformación de CaCO_3 presente en el cascarón de huevo a CaO calcinado a 900°C .



Elemento	Peso%	Atómico%
C K	22.69	34.15
O K	45.66	51.58
Ca K	31.65	14.27
Totals	100.00	

Figura 20. Imagen por MEB microscopía electrónica de barrido de CaO en EDX

El tamaño aproximado se determinó con el conteo del tamaño de partículas de CaO con las micrografías de MEB y se estableció que el tamaño oscila en ancho $0,55 \mu\text{m}$ y longitud $0,35 \mu\text{m}$. En la Figura 21 se muestra la diversificación de las partículas presentes de CaO con respectivos tamaños aproximados.

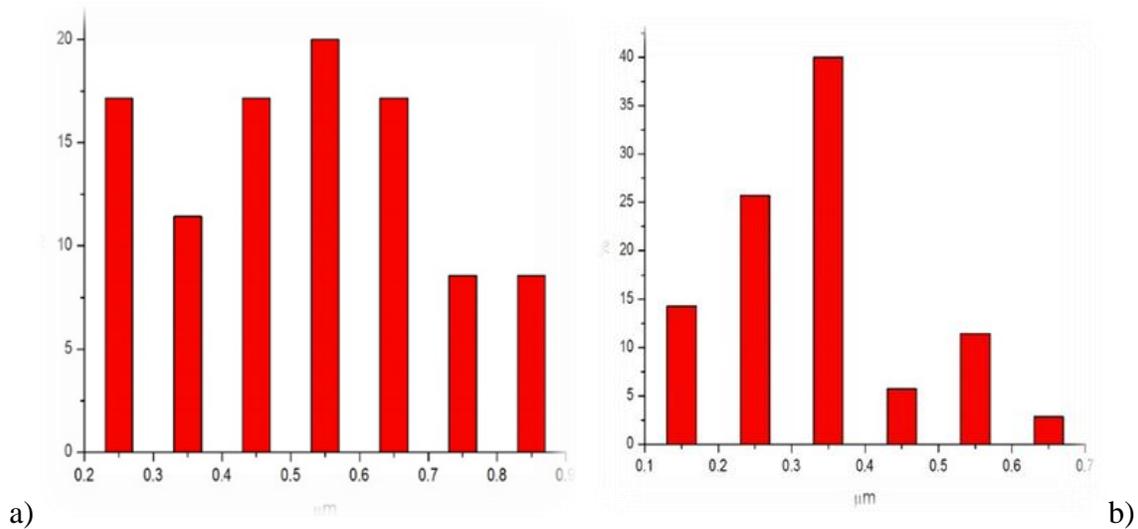


Figura 21. Histogramas de tamaño aproximado de las partículas a) Ancho de las partículas CaO y b) Longitud de las partículas CaO

4.1.1.2 Caracterización por difracción de rayos X (DRX). En la Figura 22 se muestra los difractogramas del cascarón de huevo sin calcinar y calcinado a una temperatura de 900°C de calcinación. El carbonato de calcio es el componente principal del cascarón de huevo y la calcinación aplicada a 900°C a un tiempo de 4 horas y una rampa de calentamiento de 1.4°C/min; Dicho proceso con el tiempo, temperatura y rampa establecida anteriormente, indicó picos de CaO de la transformación del CaCO_3 componente principal del cascarón de huevo a CaO. En la Figura 22 se contrasta las dos difracciones de CaO y CaCO_3 con el fin de poder diferenciar sus respectivos picos que nos proporciona las tarjetas JPDC. Las condiciones de operación del equipo fue una ventana de 5A80, una potencia de tubo de 30kV 30 mA, tamaño de paso 0.02 y velocidad o tiempo de paso 0.6.

- El CaO presenta fase cúbica centrada en las caras (FCC). JPDC 48-1467.
- El CaCO_3 presenta fase Romboédrica (trigonal). JPDC 85-1108.

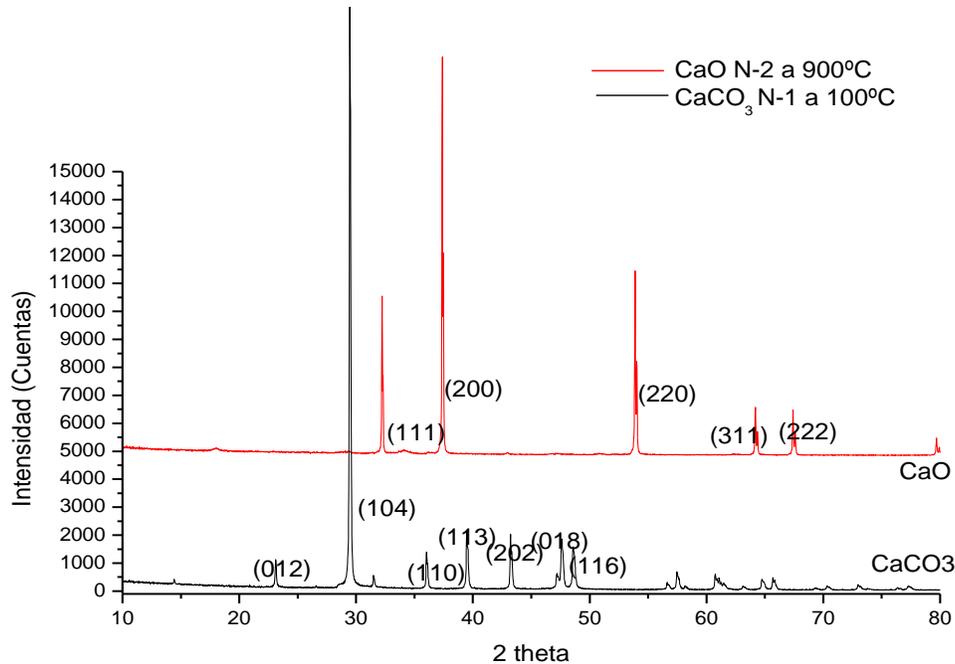


Figura 22. Difractogramas de CaO y CaCO₃ a partir de cascarón de huevo calcinado a 900°C 1) Picos negros CaCO₃ a 100° C JPDC 85-1108 2) Picos rojos CaO a 900°C JPDC 48-1467

4.1.1.3 Caracterización por termogravimetría TG. En la temperatura de descomposición de la Figura 23 obtenida del análisis térmico se estudió que la primera etapa inició entre 100°C a 450 °C del cascarón de huevo, en esta etapa de temperatura se eliminó agua y otras moléculas orgánicas de proteína que contiene el huevo en su estructura [49], se obtuvo una pérdida de peso de 11.76%. Una segunda etapa se determinó de los 450°C hasta 700°C de pérdida de peso de un 18.79% de la transformación de CaCO₃ a CaO con liberación de CO₂. La descomposición térmica de CaCO₃ mayor a 700°C a 900°C no se detalla un cambio significativo de pérdida de peso, por lo tanto se corrobora que la temperatura de calcinación es la adecuada para transformar el cascarón de huevo de CaCO₃ total a CaO como indica la Figura 23.

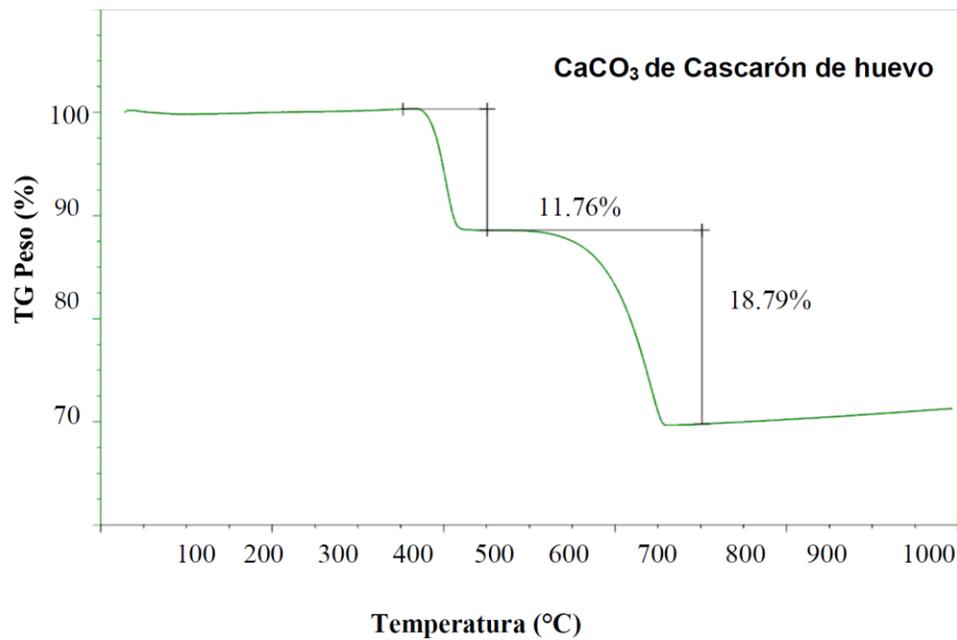


Figura 23. Perfil de análisis térmico TG de cascarón de huevo CaCO₃

El análisis obtenido por termogravimetría por el equipo TG, se comparó con los análisis determinados del artículo [49] donde la primera descomposición térmica se observa desde 380 a 500°C, esta etapa de temperatura se eliminó agua y moléculas orgánicas de proteína, la segunda pérdida significativa fue a 30.55% en peso en un rango de temperatura desde 600 a 760°C de la transformación de CaCO₃ a CaO con liberación de CO₂. Finalmente cuando la temperatura es mayor de 800°C no hay cambio significativo de pérdida peso, por tanto la transformación total tiene lugar desde 825°C a 896.6°C. En la Figura 24 se ilustra el TG [49] del artículo comparado.

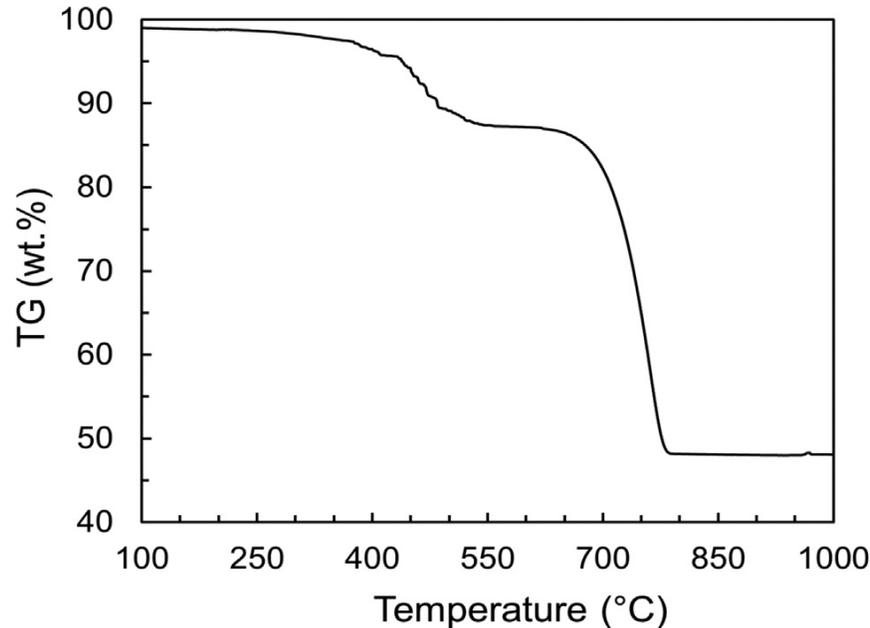


Figura 24. Perfil de TG de cascarón de huevo [49].

4.2 Proceso de Dopado de CaO con Nanopartículas de (Fe- Co)

4.2.1 Co-precipitación de solución acuosa de (Fe-Co). En la reacción de co-precipitación de solución acuosa, se realizó una síntesis in situ con 10 ml 0.5M de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con 10 ml 0.25M de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 30 ml 1M de NaOH. Principalmente se mezcló el $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [35] por un tiempo de 10 horas y finalmente con el NaOH. Se llevó a reflujo continuo por un tiempo de 4 horas con agitación magnética constante. Después de terminado el reflujo continuo se dejó precipitar a temperatura ambiente durante 8 horas. Se centrifugó por 15 minutos, el precipitado se lavó con agua desionizada, se redispersa y se repite por triplicado. La muestra recuperada por centrifugación de sus respectivos lavados, luego es sometida a filtración a vacío, se secó a temperatura ambiente de las nanopartículas obtenidas de (Fe-Co). El pH obtenido después del reflujo continuo fue de un 8.5. En la Tabla 5 se describe las caracterizaciones realizadas a las nanopartículas de (Fe-Co) y al proceso de dopado. En la Figura 25 se ilustra el proceso de co-precipitación de solución acuosa.



Tabla 5. Tipo de caracterización a las nanopartículas de (Fe-Co) sin dopar y dopadas con el CaO

Tipo de (Fe-Co)	MEB	DRX	TG	MET
Sin dopar	Sí	Sí	Sí	Sí
Dopado	Sí	Sí	No	No



Figura 25. Proceso de co-precipitación de solución acuosa de (Fe-Co)

4.2.1.1 Caracterización de (Fe-Co) por microscopía electrónica de barrido MEB. En la Figura 26 se pudo observar una superficie rugosa comprobando la presencia de elementos de Fe y Co [36] los cuales fueron confirmados por los resultados de EDX por dispersión de energía de rayos X . En la micrografía se detalla las nanopartículas de (Fe-Co) a una magnificación de 100x. Se observa superficie rugosa particulada de tamaños variados mayores a 100 μm y menores de 100 μm .

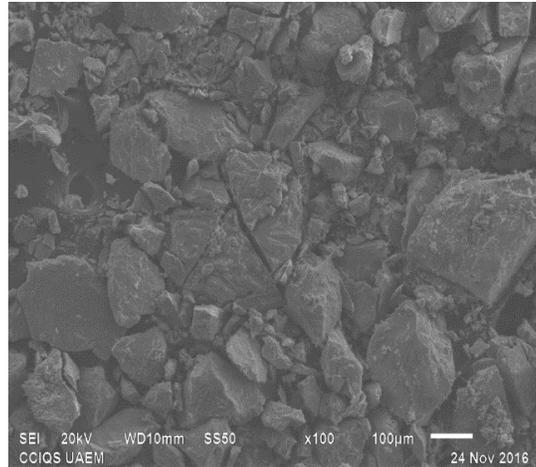
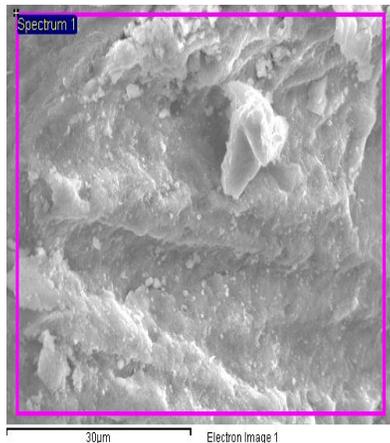


Figura 26. Micrografía por MEB de las nanopartículas de (Fe-Co)

En la Figura 27 se especifica los elementos presentes en la muestra llevadas por EDX en microscopía electrónica de barrido MEB.



Elemento	Peso%	Atómico%
O K	22.32	50.43
Cl K	1.11	1.13
Fe K	43.09	27.89
Co K	33.48	20.54
Totals	100.00	

Figura 27. Micrografía de MEB por EDX de (Fe-Co)

4.2.1.2 Caracterización de (Fe-Co) por difracción de rayos X (DRX). En el patrón de difracción de rayos X de las nanopartículas de (Fe-Co) se comprueba la presencia de CoFe_2O_4 [50] de una estructura FCC fase cúbica centrada en las caras de la tarjeta JPDC 77-0426. En la Figura 28 se ilustra el difractograma de rayos X de CoFe_2O_4 . En las condiciones de operación para la difracción de rayos X para el (Fe-Co) se llevó a una Ventana 5A80, tamaño de paso 0.02, velocidad o tiempo de paso 2, potencia del tubo 35 kV 30 mA

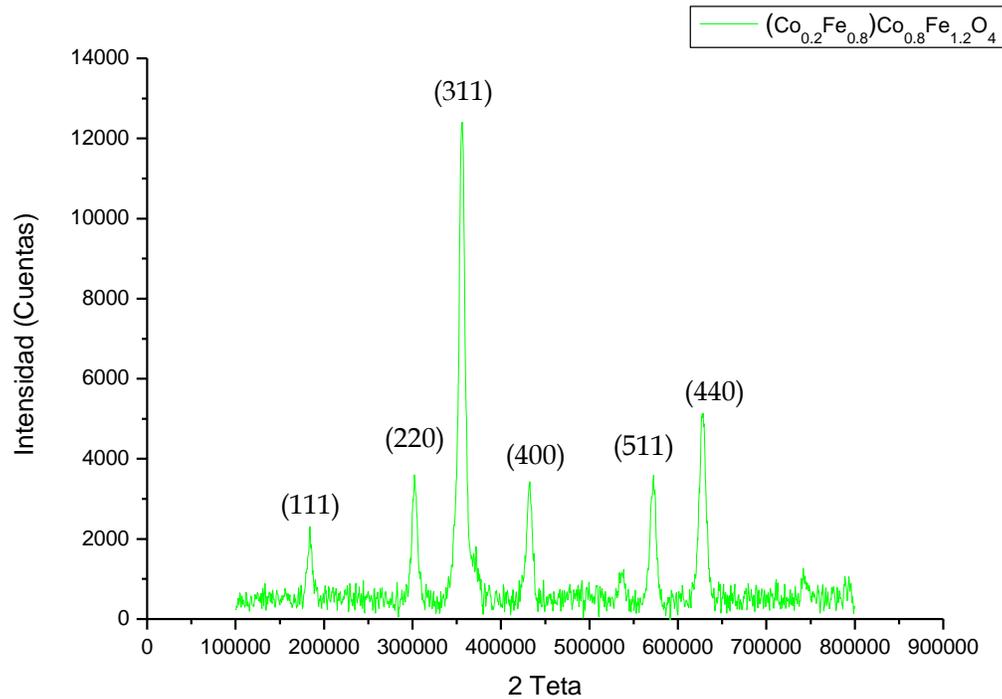


Figura 28. Difractograma de CoFe_2O_4 con estructura cristalina fase cúbica centrada en las caras (FCC) tarjeta JPDC 77-0426

Mediante el análisis de artículos publicados se corrobora de una ferrita de cobalto CoFe_2O_4 de los picos más sobresalientes identificándose los mismos índices de Miller en cada pico. En la Figura 29 se muestra los difractogramas de los artículos investigados; la tarjeta que utilizaron fue la JPDC 22- 1086 [50, 51].

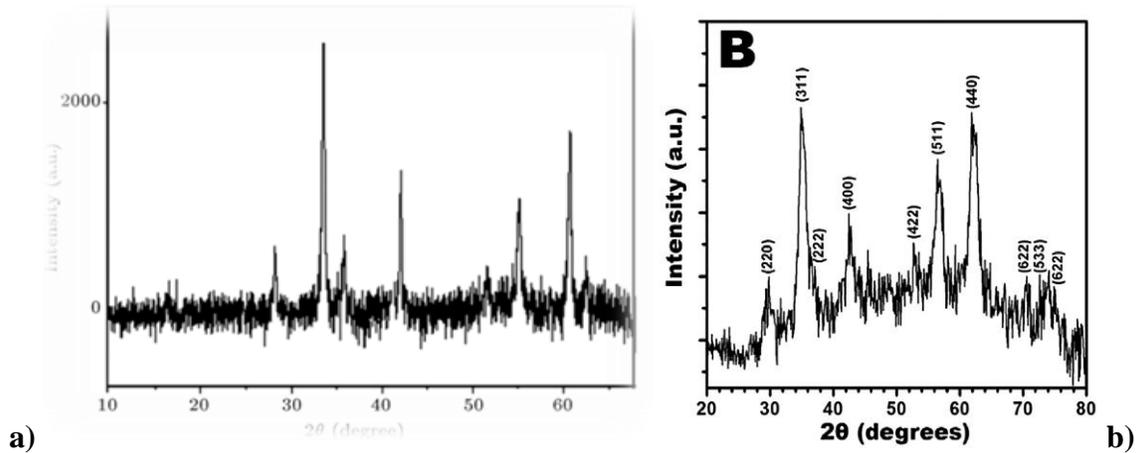


Figura 29. Difractogramas de rayos x de CoFe_2O_4 de la tarjeta JPDC 22-1086 a) y b) [50, 51]

4.2.1.3 Caracterización de (Fe-Co) por microscopía electrónica de transmisión MET. En la técnica de microscopía electrónica de transmisión se observó las nanopartículas de CoFe_2O_4 con un tamaño medio menor de 50 nm de forma casi esféricas [50], se detalló que algunas se encuentran aglomeradas y otras dispersas. En la Figura 30 se anexa una micrografía de las nanopartículas de CoFe_2O_4 . En la Figura 31 se observa el patrón de difracción de electrones de la coprecipitación de los cloruros de (Fe-Co) hexahidratados, en la obtención de ferrita de cobalto, que mediante por difracción de rayos X con la tarjeta JPDC 77-0426 se confirma la ferrita de cobalto y que a partir de la distancia interplanar de los índices de miller (511) corresponde a la ferrita de cobalto y los índices de miller (642) y (620) podría hacerse referencia a ese compuesto.

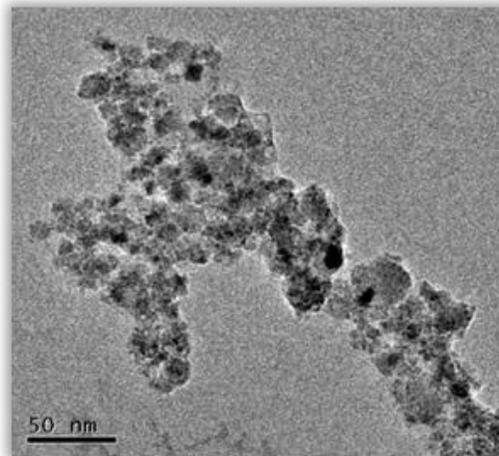
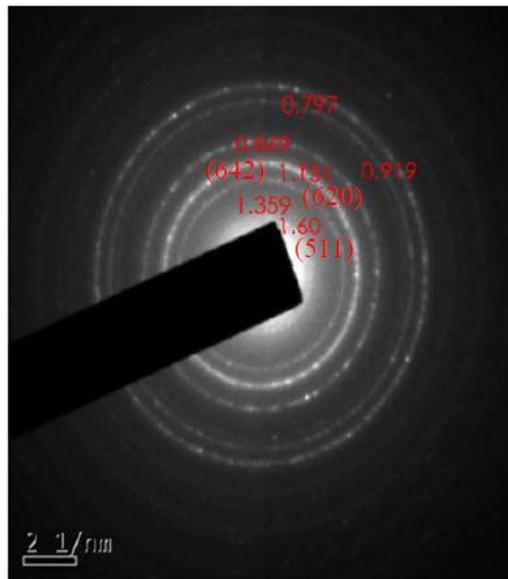


Figura 30. Micrografía por MET de nanopartículas de CoFe_2O_4



1.359	d_{hkl} (620)
1.131	d_{hkl} (642)
1.60	d_{hkl} (511)

Figura 31. Patrón de difracción de electrones de las nanopartículas de (Fe-Co) con sus índices de Miller

4.2.1.4 Caracterización por termogravimetría TG de (Fe-Co). En la temperatura de descomposición de la Figura 32 obtenida del análisis térmico se estudió que la primera etapa inició entre 0°C a 150°C , en la pérdida de peso inicial se evaporó agua absorbida. Una segunda etapa se presenta entre 150°C a 230°C , la pérdida de peso observada fue debido a la deshidratación de los grupos hidroxilos en la estructura y la formación de la ferrita de cobalto



Obtención de CaO a partir de cascarón de huevo, dopado con nanopartículas (Fe-Co) para utilizarlo como catalizador en la producción de biodiesel proveniente de palma *africana* y aceite de reúso.

semi-orgánica de materiales de carbono y óxidos metálicos entre los rangos de temperatura de 230 °C a 400 °C. En la determinación y corroboración de los materiales presentes del análisis termogravimétrico fue a partir del artículo de la síntesis de ferrita de cobalto por sol gel [52] que confirman que después de los 842 °C se obtiene ferrita de cobalto puro. En la Figura 32 se muestra el TG obtenido.

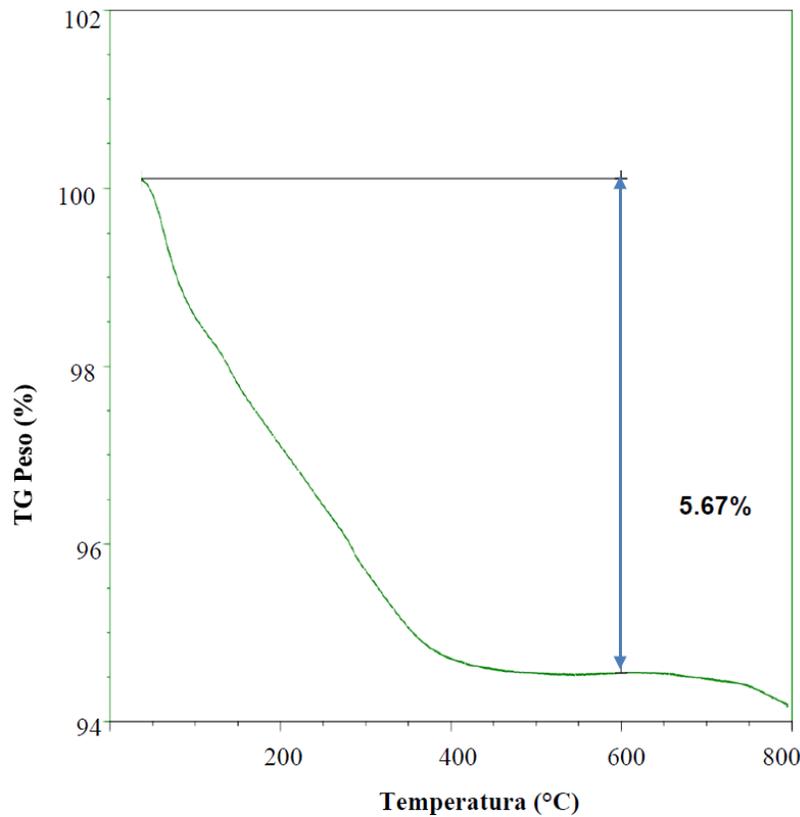


Figura 32. Perfil de análisis térmico TG de (Fe-Co)

4.2.2 Mezcla física de polvos de CaO y (Fe-Co). La mezcla física de polvos de CaO y de las nanopartículas de ferrita cobalto identificada de la co-precipitación de solución acuosa de los cloruros de (Fe-Co), esta mezcla se llevó a cabo mediante agitación magnética. Inicialmente se pesó 2,38 gramos de CaO y 5% de las nanopartículas de (Fe-Co) por 72 horas. Posteriormente se sometió a las caracterizaciones por DRX y MEB. En la Figura 33 se muestra el proceso de



Obtención de CaO a partir de cascarón de huevo, dopado con nanopartículas (Fe-Co) para utilizarlo como catalizador en la producción de biodiesel proveniente de palma *africana* y aceite de reúso.

dopado empleado. En la tercera imagen se puede detallar que a través de la ayuda de un campo magnético se puede separar una parte del composito a la demás que se encuentra en el frasco.



Preparación de 2,261 gramos de CaO y 5% de (Fe-Co)



Mezcla de 0.119 gramos de CoFe_2O_4 y CaO por agitación magnética por 72 horas.



Verificación de la magnetización del composito.

Figura 33. Descripción del proceso de CaO dopado con nanopartículas de (Fe-Co) con mezcla física por agitación magnética

4.2.2.1 Caracterización de CaO/ (Fe-Co) por difracción de rayos X (DRX). En la difracción de rayos X del dopado de CaO/(Fe-Co) se comprueba la presencia de CoFe_2O_4 [50, 53] y óxido de calcio con la tarjeta JPDC 51-1883, detectaron los índices de Miller (111) y (200) de CaO. En la Figura 34 se ilustra el difractograma de rayos X del dopado de CaO y CoFe_2O_4 y la Tabla 6 se muestra las tarjetas JPDC empleadas. En las condiciones de



Obtención de CaO a partir de cascarrón de huevo, dopado con nanopartículas (Fe-Co) para utilizarlo como catalizador en la producción de biodiesel proveniente de palma *africana* y aceite de reuso.

operación para la difracción de rayos X se llevó las mismas condiciones para las nanopartículas de (Fe-Co) sin dopar, a una Ventana 5A80, tamaño de paso 0.02, velocidad o tiempo de paso 2, potencia del tubo 35 kV 30 mA tiempo total 432 minutos portamuestras de vidrio.

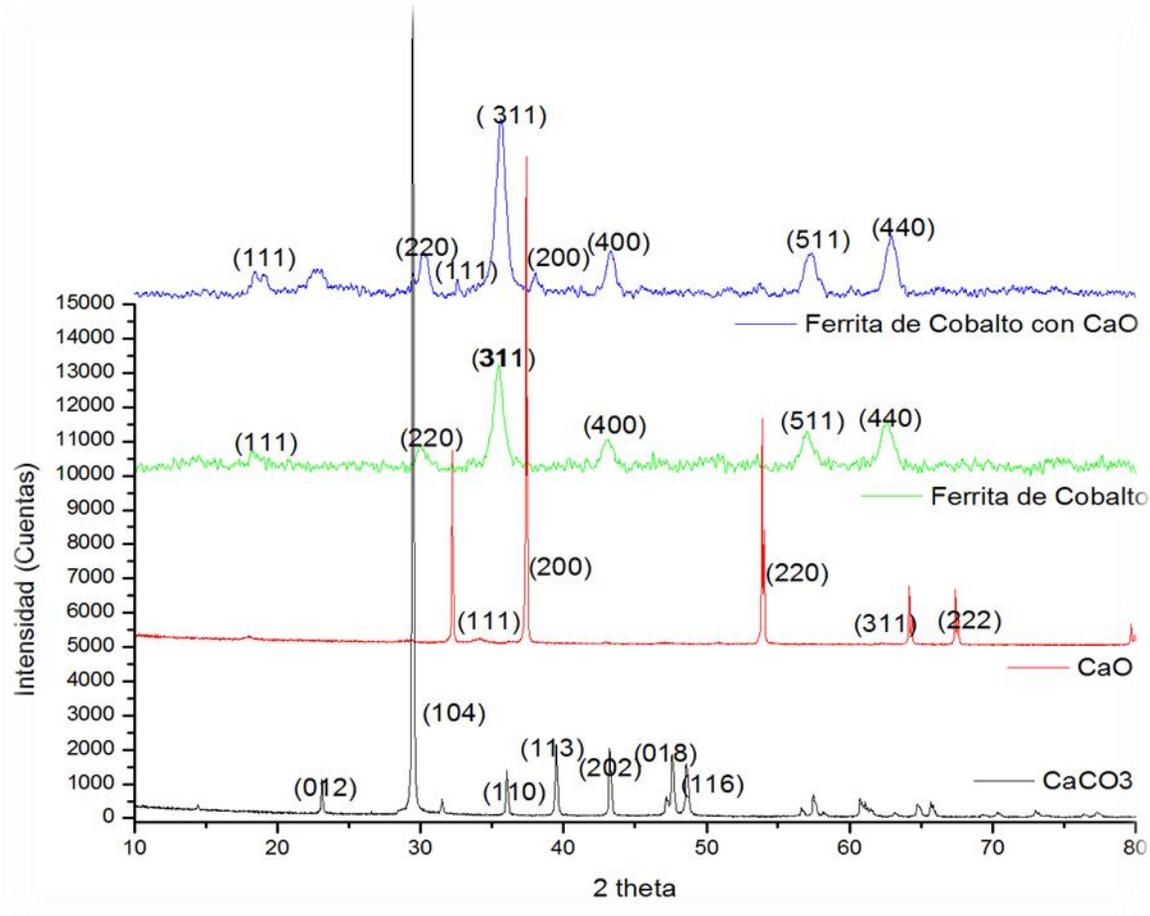


Figura 34. Difractograma de rayos X de CaO dopado con CoFe_2O_4

Tabla 6. Tarjetas JPDC del proceso de CaO dopado con nanopartículas de CoFe_2O_4

Tarjeta JPDC	Nombre	Fórmula	Estructura
48-1467	Óxido de calcio	CaO	FCC
44-1481	Portlandita	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hexagonal
49-1555	Óxido de hierro y calcio	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5.12}$	--
70-2855	Óxido de cobalto	CoO	FCC
51-1883	Óxido de hierro cobalto y calcio	$\text{Ca}_2\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_5$	Ortorrónica



4.2.2.2 Caracterización de CaO/ (Fe-Co) por microscopía electrónica de barrido MEB.

En la Figura 35 se anexó la micrografía de MEB donde se detalla pequeños agregados con morfología variable, sus irregularidades en la morfología del CaO impregnado con CoFe_2O_4 puede ser debido a la formación de clusters. Las partículas de CaO y CoFe_2O_4 pueden ser observadas de contraste blanco y contraste oscuro. Se compara esta micrografía con el artículo que mezcla el CaO y Fe_2O_3 [32] en la Figura 36.

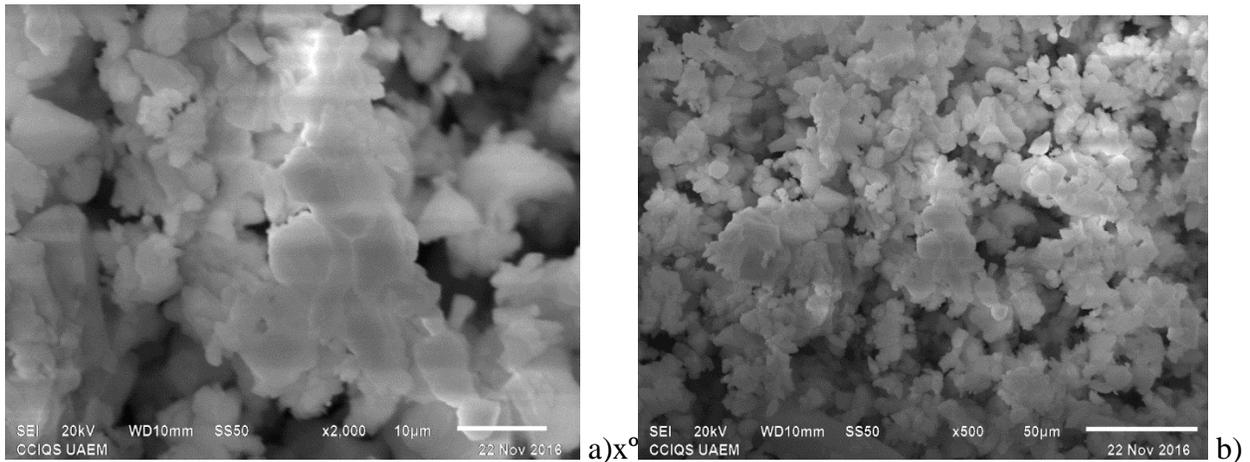


Figura 35. Micrografía de MEB del proceso de dopado de CaO y CoFe_2O_4 por mezcla física de agitación magnética por 72 horas a) 2000x y b) 500x

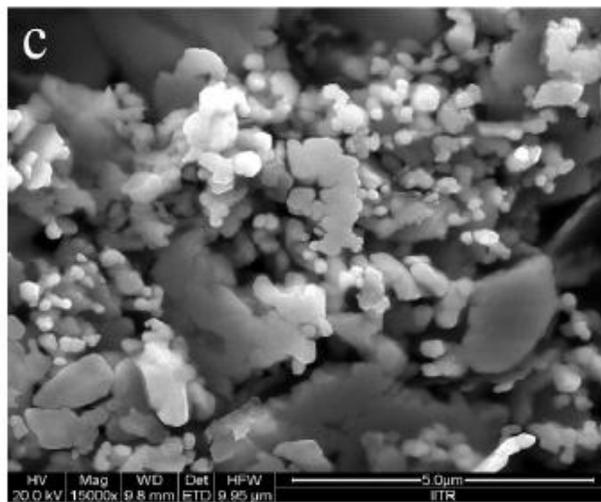
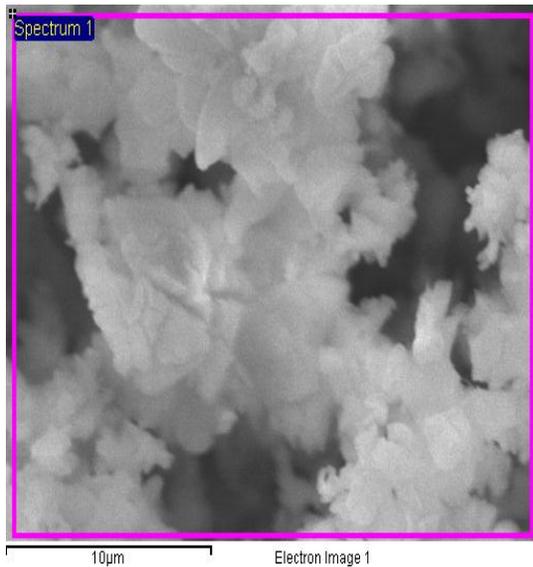


Figura 36. Imagen MEB de CaO c) Fe/CaO calcinado a 900°C [32].



Mediante el análisis de EDX se comprobó los elementos presentes en la muestra de dopado de CaO y CoFe_2O_4 , tomó varias pequeñas áreas de la muestra y se determinó su porcentaje atómico por los elementos de la Figura 37.



Elemento	Peso%	Atómico%
C K	1.97	3.81
O K	45.32	65.88
Ca K	51.06	29.63
Fe K	0.85	0.35
Co K	0.80	0.31
Totals	100.00	

Figura 37. Análisis de EDX del CaO dopado con nanopartículas de CoFe_2O_4 por mezcla física de agitación magnética

4.2.2.3 Caracterización de CaO/ (Fe-Co) por microscopía electrónica de transmisión MET.

En el análisis por microscopía electrónica de transmisión se observa partículas esféricas. En la Figura 38 se ilustra las partículas de CaO dopada con CoFe_2O_4 [54], en la Figura 39 se hace una comparación con la CoFe_2O_4 obtenida en el artículo, muestra partículas esféricas similares [50].

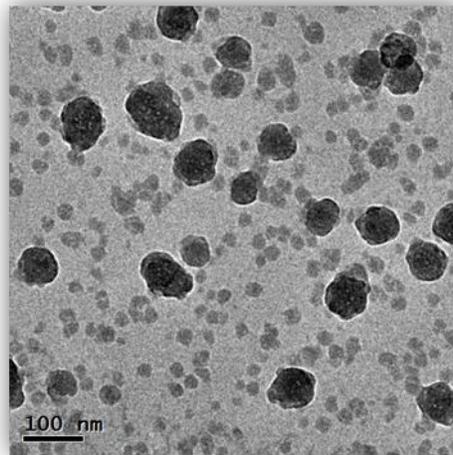


Figura 38. Microscopía por MET del proceso de CaO dopado con CoFe_2O_4

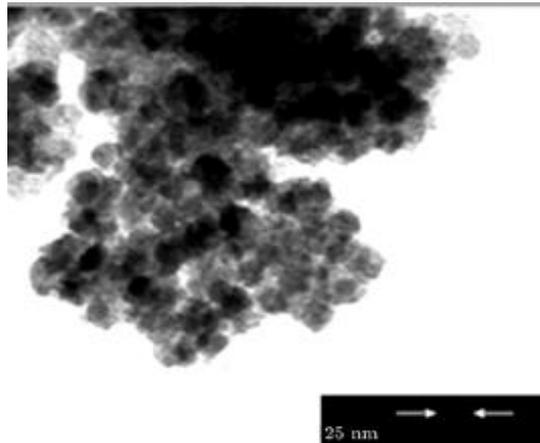


Figura 39. Imagen MET de nanopartículas de CoFe_2O_4 [50].

4.3 Caracterización de las Partículas de CaO Mediante la Técnica de BET

En el análisis por BET se determinó que el óxido de calcio es mesoporoso con una superficie de área $2.2277 \text{ m}^2/\text{g}$ se compara con una superficie de área específica de $3.0022 \text{ m}^2/\text{g}$ del artículo [17]. En la Tabla 7 se anexa la superficie de área del CaO preparado para el proceso de dopado. En la Tabla 8 se ilustra la superficie de área del artículo [17].

**Tabla 7. Superficie de área de CaO de cascarón de huevo calcinado a 900°C**

Muestra	Superficie de área (m ² /g)	Volumen del poro cm ³ /g	Diámetro promedio del poro
CaO	2.2277 E+00	1.4028 E-02	25.188 nm

Tabla 8. Superficie de área específica y fuerza básica del catalizador [17].

Nombre del catalizador	Superficie de área m ² /g	Fuerza básica (H ₊)
CaO comercial	3.0022	9.8<H ₊ <12.2
Cascarón de huevo CaO-900	3.7262	9.8<H ₊ <12.2
Cascarón de huevo CaO-900-600	8.6401	12.2<H ₊ <15.0

4.4 Proceso de Producción de Biodiesel con Catalizador Heterogéneo CaO/ (Fe-Co) y CaO sin Dopar y Cálculo de Ésteres Metílicos por Cromatografía de Gases

Se evaluó con tres tipos de aceite: aceite de canola, aceite de palma *africana* y aceite de reuso. Los catalizadores empleados fue con CaO sin dopar y el catalizador heterogéneo de CaO dopado con nanopartículas de (Fe-Co).

4.4.1 Producción de biodiesel con catalizador heterogéneo CaO sin dopar y CaO/ (Fe-Co) en aceite de canola. Se estableció el procedimiento para los dos tipos de catalizadores en la mezcla del catalizador y el metanol.

4.4.1.1 Producción de biodiesel con CaO sin dopar y aceite de canola. En la producción de biodiesel, se hizo la reacción catalítica a partir de aceite de canola y el catalizador CaO sin dopar obtenido de cascarón de huevo calcinado a 900°C. La reacción catalítica se comparó con una referencia bibliográfica de un artículo trabajado en laboratorio usando CaO comercial al 99.9% adquirido de Aldrich química [55] y aceite de canola. Las condiciones de trabajo empleadas fueron a una temperatura de reacción de 55 °C, una relación molar de metanol/aceite 12:1, y un reactor discontinuo que es el mismo empleado para la reacción. En el presente trabajo se preparó



Obtención de CaO a partir de cascarón de huevo, dopado con nanopartículas (Fe-Co) para utilizarlo como catalizador en la producción de biodiesel proveniente de palma *africana* y aceite de reuso.

el aceite de canola en el reactor discontinuo de 250 ml a 55 °C para la adición del metanol y catalizador. El catalizador inicialmente se mezcló por agitación magnética con el metanol anhidro al 99,96% suministrado por J.T. Baker. La cantidad de CaO agregada fue 2.38 gramos y 31 gramos de metanol, posteriormente la mezcla de CaO y metanol fue adicionada a 70 gramos de aceite de canola de. Se tomaron muestras cada dos horas para calcular el porcentaje de ésteres metílicos. En cada muestra fue preparada 1.5 ml, se llevó a centrifugación a 8500 rpm por 3 minutos y la muestra centrifugada se tomó la parte del biodiesel y se llevó a la eliminación de trazas de metanol al horno por 15 min a 100°C. Finalmente la reacción al cumplir las 6 horas se le realizó decantación para la separación del biodiesel, la glicerina y el catalizador. En la Figura 40 se ilustra el procedimiento elaborado para la producción de biodiesel.

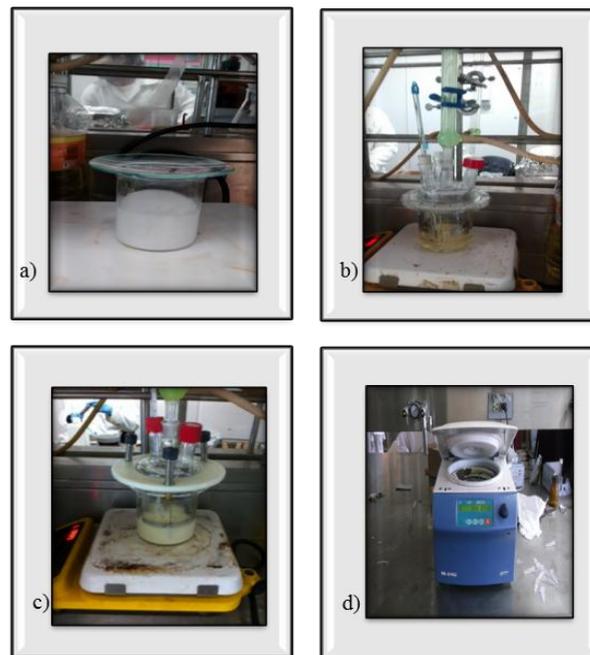


Figura 40. Imagen de la producción de biodiesel con CaO de cascarón de huevo calcinado a 900°C

a) Mezcla b) Calentamiento del aceite de canola c) Reacción d) Centrifugación



4.4.1.1.1 Cálculo de ésteres metílicos con catalizador heterogéneo CaO sin dopar y aceite de canola. En el cálculo de ésteres metílicos por cromatografía de gases con una columna capilar Agilent HP-Innowax (30 m X 0.32 mm X 0.25 μ m), en la Figura 41 se presenta los resultados de cuantificación de los ésteres metílicos para la reacción de transesterificación del aceite de canola.

El efecto del tiempo de reacción en la conversión se presenta en la Figura 41. Se observó que la máxima de conversión con 5% de CaO se logró a tan sólo 4 horas a un 98.76%, la conversión se redujo después de 6 h a 91.45%. Se le atribuye al tiempo de reacción suficiente y temperatura a 55°C.

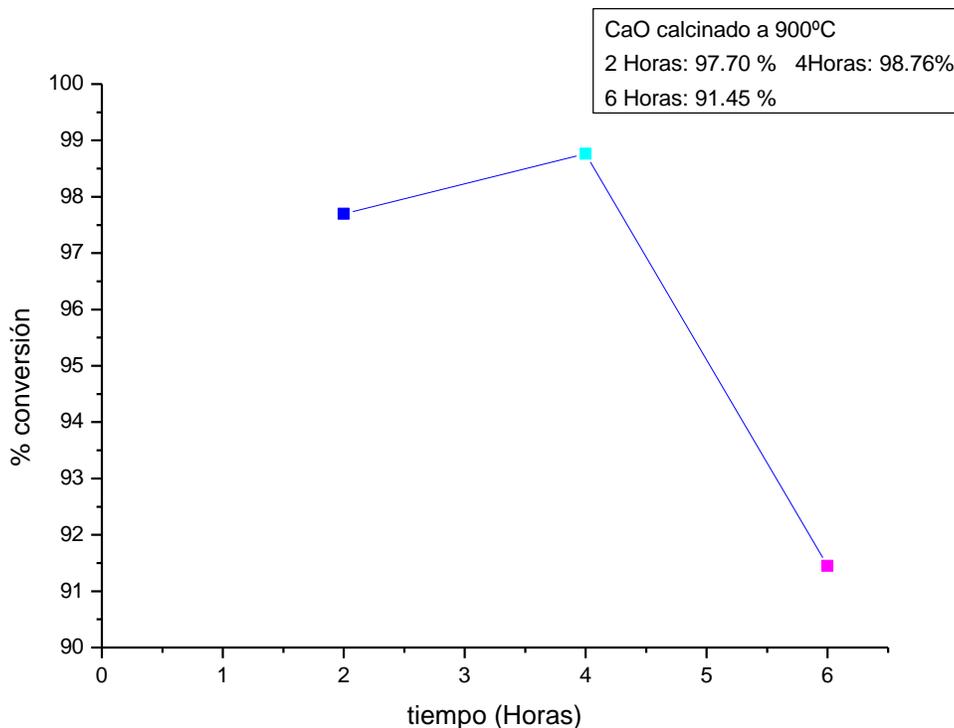


Figura 41. Rendimiento de ésteres metílicos con CaO y aceite de canola



Obtención de CaO a partir de cascarón de huevo, dopado con nanopartículas (Fe-Co) para utilizarlo como catalizador en la producción de biodiesel proveniente de palma *africana* y aceite de reúso.

4.4.1.2 Producción de biodiesel con CaO/ (Fe-Co) y aceite de canola. En la producción de biodiesel con aceite de canola y catalizador CaO dopado con (Fe-Co), se utilizó un 5% se sonicar por 5 minutos con metanol, se preparó el aceite a 55°C y se mezcló con el catalizador y metanol sonicado, el tiempo de reacción fue de 6 horas y se tomó muestra cada 2 horas. Previamente la muestra tomada se procedió a centrifugar por 5 minutos a 8500 rpm y se eliminó las trazas de metanol presente. Se realizó decantación del biodiesel, la glicerina y catalizador. En la Figura 42 se muestra el procedimiento con el catalizador dopado.



Figura 42. Imagen de la producción de biodiesel con CaO dopado con (Fe-Co) por mezcla física



4.4.1.2.1 Cálculo de ésteres metílicos con catalizador heterogéneo CaO/ (Fe-Co). El efecto del tiempo de reacción en la conversión se presenta en la Figura 43. Se observó que la inicial fue de 85.7%, la conversión máxima se logró a las 4 horas de 86.7%, la conversión disminuyó después de 6 h a 84.3%. Se le atribuye al tiempo de reacción suficiente y temperatura a 55°C.

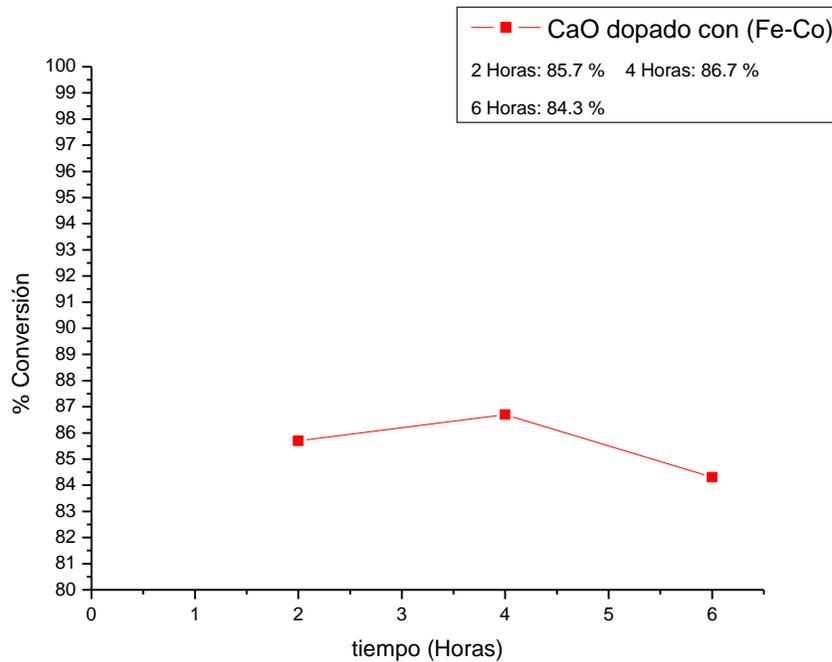


Figura 43. Gráfica de porcentaje de conversión de ésteres metílicos con CaO dopado con (Fe-Co) y aceite de canola, máxima conversión a 4 horas 86.7%

En la figura 44 se integró las dos gráficas de la Figura 41 y 43 los porcentajes de ésteres metílicos con los diferentes catalizadores obtenidos en laboratorio. Se pudo observar en la Figura 44 que el catalizador dopado presenta una mayor estabilidad en la conversión de ésteres metílicos. En el CaO sin dopar se determinó una disminución en la conversión de ésteres metílicos a las 6 horas, sin embargo presenta mayor porcentaje de conversión a las 4 horas de un 98.76% y en CaO dopado presenta un 86, 7% a las 4 horas. Se determinó también que la máxima conversión de ésteres metílicos tanto en el catalizador de CaO dopado y sin dopar se resuelve a



Obtención de CaO a partir de cascarón de huevo, dopado con nanopartículas (Fe-Co) para utilizarlo como catalizador en la producción de biodiesel proveniente de palma *africana* y aceite de reúso.

las 4 horas, además esta reacción se realizó por triplicado presentando las mismas condiciones. Por tanto a partir de estas reacciones catalíticas se obtiene biodiesel con aceite de palma *africana* y aceite de reúso.

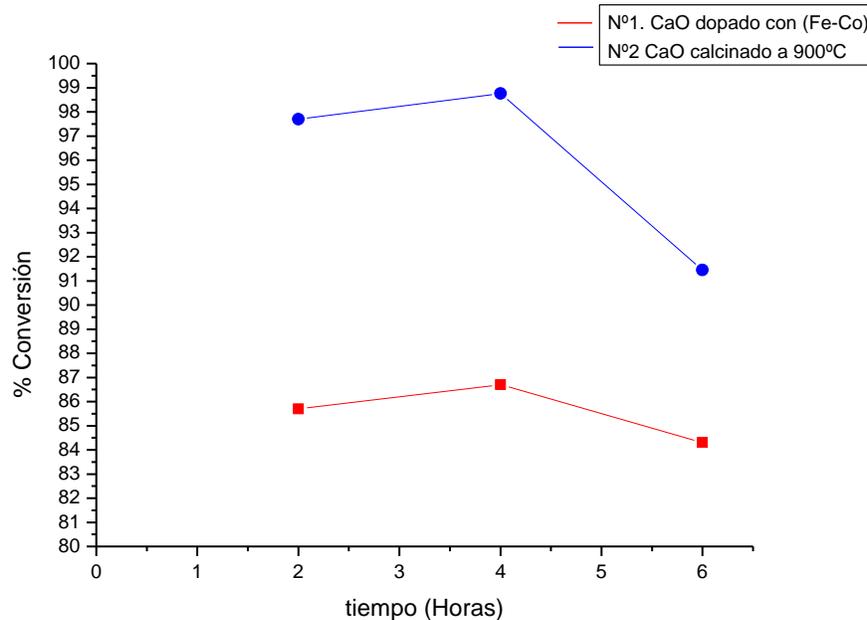


Figura 44. Porcentaje de ésteres metílicos con aceite de canola. N°1) CaO dopado con (Fe-Co) N°2) CaO calcinado a 900°C

4.4.2 Producción de biodiesel con catalizador heterogéneo CaO sin dopar y CaO/ (Fe-Co) en aceite de reúso. A partir del procedimiento para los dos tipos de catalizadores en la mezcla del catalizador y el metanol, se realizó para el análisis con aceite de reúso.

4.4.2.1 Producción de biodiesel con catalizador heterogéneo CaO sin dopar y aceite de reúso. El biodiesel se filtró y centrifugó por 15 min el aceite de reúso, por triplicado, posteriormente se precalentó el aceite de reúso a 100°C por 30 min. En la Figura 5 se ilustra el proceso para la producción de biodiesel. En cada muestra fue preparada 1.5 ml cada 2 horas, se llevó a centrifugación a 8500 rpm por 3 minutos y se llevó a la eliminación de



Obtención de CaO a partir de cascarón de huevo, dopado con nanopartículas (Fe-Co) para utilizarlo como catalizador en la producción de biodiesel proveniente de palma *africana* y aceite de reúso.

trazas de metanol al horno por 15 min a 100°C. A la 6 horas, finalizada la reacción se decantó para la separación del biodiesel, la glicerina y el catalizador.

En la Figura 45 se visualiza imágenes del proceso de reacción catalítica.



Figura 45. Producción de biodiesel de aceite de reúso con CaO a) calentamiento b) adición del catalizador y metanol c) centrifugación d) separación del CaO

4.4.2.1.1 Cálculo de ésteres metílicos con catalizador heterogéneo CaO sin dopar y aceite de reúso. En la Figura 46 la conversión de ésteres metílicos con CaO en aceite de reúso presentó una conversión mayor a las 6 horas de 96.8%, inicialmente de un 0,14%, a las dos horas 18,42% y a las 4 horas 92,2%. Esto registra que el CaO sin dopar en aceite de reúso logró la máxima conversión de ésteres metílicos al mayor tiempo de reacción, en cambio en aceite de canola su máxima conversión fue a las 4 horas como se muestra en la Figura 41. Además en esta reacción en aceite de reúso, el catalizador en la conversión de ésteres metílicos se comportó de forma creciente, es decir a mayor tiempo mayor conversión. Esta reacción se realizó por triplicado y presentó las mismas características a mayor tiempo mayor conversión.

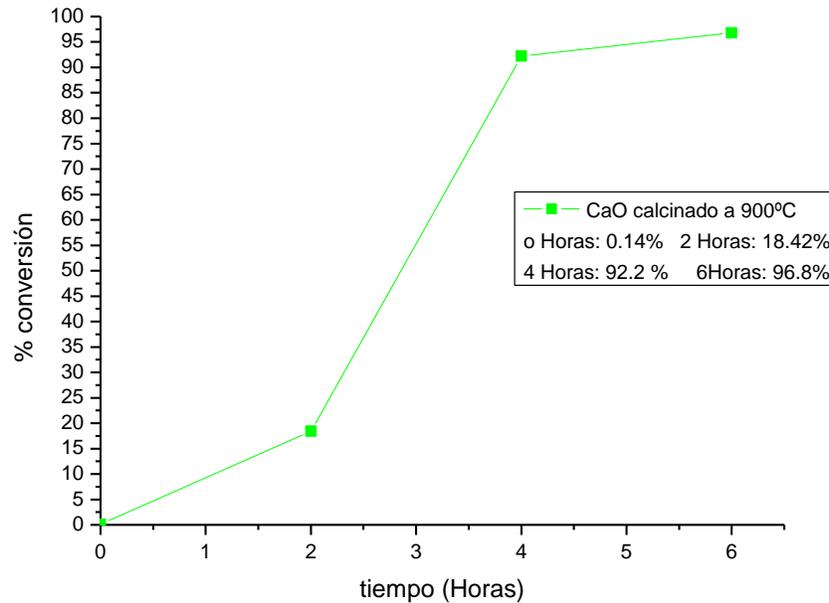


Figura 46. Conversión de ésteres metílicos de CaO calcinado a 900°C y aceite de reúso

4.4.2.2 Producción de biodiesel con catalizador heterogéneo CaO/ (Fe-Co). En la producción de biodiesel con aceite de reúso y catalizador CaO dopado con (Fe-Co), se utilizó un 5% de catalizador, se sonicó por 5 minutos con metanol anhidro al 99,96% en un tubo eppendorf, se preparó el aceite como se muestra en la Figura 5, el tiempo de reacción fue de 6 horas y se tomó muestra cada 2 horas. Previamente la muestra tomada se procedió a centrifugar por 5 minutos a 8500 rpm y se eliminó las trazas de metanol presentes. Se realizó decantación del biodiesel, la glicerina y catalizador.

4.4.2.2.1 Cálculo de ésteres metílicos con catalizador heterogéneo CaO/ (Fe-Co) y aceite de reúso. En la Figura 47 se muestra que el catalizador de CaO dopado con (Fe-Co) presentó el mismo comportamiento con el aceite de canola, que a las 4 horas hace su máximo conversión de ésteres metílicos en un 94.2 % a diferencia del CaO sin dopar un 92.2%.



Obtención de CaO a partir de cascarón de huevo, dopado con nanopartículas (Fe-Co) para utilizarlo como catalizador en la producción de biodiesel proveniente de palma *africana* y aceite de reuso.

Este tipo de catalizador presentó características de comportamiento ácido y base al mismo tiempo, que llevó a cabo la esterificación de ácidos grasos libres y transesterificación de triglicéridos para una reacción simultánea [10]. No fue necesario realizar proceso de esterificación con el aceite usado de cocina ya que el catalizador presentó características de conversión de ésteres metílicos y con una máxima de 94,2%, se podría considerar como catalizador bifuncional [10] al presentar estas cualidades. Además se pudo identificar que la separación del catalizador dentro del biodiesel fue de forma más eficiente, debido a sus características magnéticas apoyada con un campo magnético pude a traer las partículas magnéticas presentes en el biodiesel y obtener el producto limpio. El CaO dopado con las nanopartículas de ferrita de cobalto, proporcionó que el CaO con su superficie porosa pudiera las nanopartículas impregnarse en su porosidad, facilitara precipitarse y a su vez conservara su capacidad magnética para ser extraído con el campo magnético (imán). Esta reacción se realizó por triplicado y presentó las mismas características de su máxima conversión a las 4 horas.

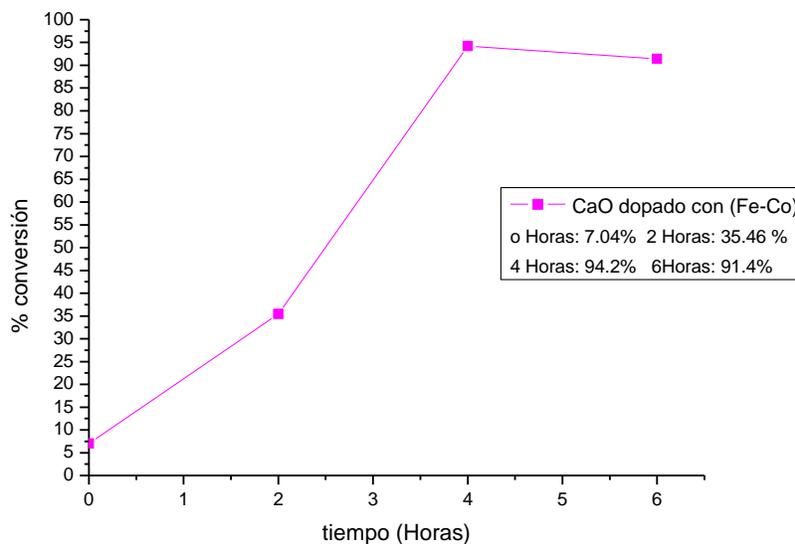


Figura 47. Conversión de ésteres metílicos de CaO dopado con (Fe-Co) con aceite de reuso



4.4.3 Producción de biodiesel con catalizador heterogéneo CaO sin dopar y CaO/ (Fe-Co) en aceite de palma africana. A partir del procedimiento para los dos tipos de catalizadores en la mezcla del catalizador y el metanol, se realizó para el análisis con aceite de palma *africana*.

4.4.3.1 Producción de biodiesel con catalizador heterogéneo CaO sin dopar y aceite de palma africana. Pre calentamiento del aceite a 55°C por 20 min (Aceite de Palma), en la Figura 5 se ilustran los parámetros para la producción de biodiesel. En cada muestra fue preparada 1.5 ml cada 2 horas, se llevó a centrifugación a 8500 rpm por 3 minutos y se llevó a eliminación de trazas de metanol por 15 min a 100°C. Finalmente la reacción al cumplir las 6 horas se le realizó decantación para la separación del biodiesel, la glicerina y catalizador.

4.4.3.1.1 Cálculo de ésteres metílicos con catalizador heterogéneo CaO sin dopar y aceite de palma africana. En la conversión de ésteres metílicos con CaO en aceite de palma *africana* presentó una conversión mayor a las 6 horas de 40.77 %, inicialmente de un 5.1 %, a las dos horas 18,59% y a las 4 horas 20.37 %. Esto registra que el CaO sin dopar en aceite de reúso y aceite de palma *africana* logró la máxima conversión de ésteres metílicos en el tiempo de reacción de 6 horas a diferencia del aceite de canola que su máxima conversión fue a las 4 horas. El aceite de palma *africana* no presentó características de aceite refinado, sin embargo el catalizador realizó conversión de ésteres metílicos con los ácidos grasos libres presentes en el aceite. Este procedimiento se efectuó por triplicado y presentó las mismas características la mayor conversión fue a las 6 horas. En la Figura 48 se registra la conversión de ésteres metílicos.

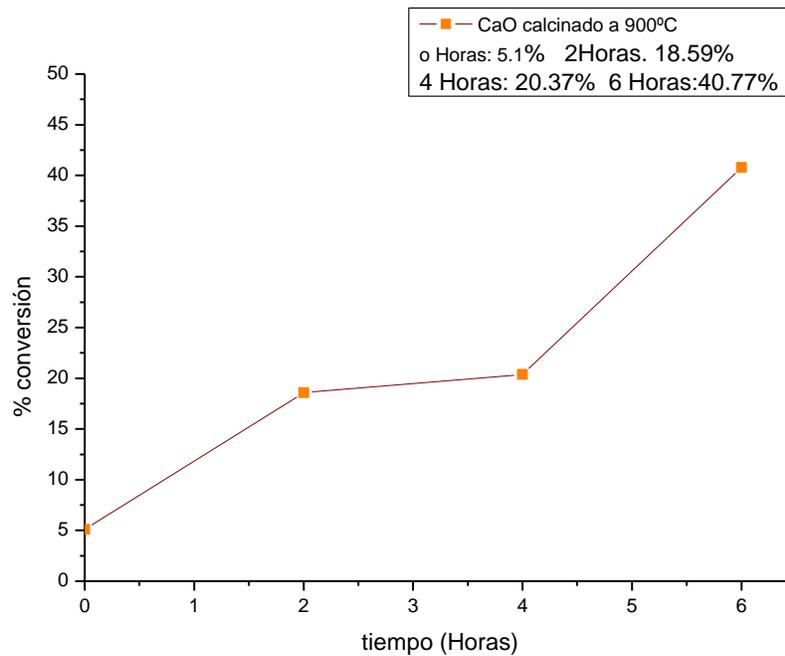


Figura 48. Conversión de ésteres metílicos de CaO calcinado a 900°C y aceite de palma africana

4.4.3.2 Producción de biodiesel con catalizador heterogéneo CaO/ (Fe-Co) y aceite de palma africana. Pre calentamiento del aceite a 55°C por 20 min (Aceite de palma *africana*), en la Figura 5 se ilustran el parámetros para la producción de biodiesel. En cada muestra fue preparada 1.5 ml cada 2 horas, se llevó a centrifugación a 8500 rpm por 5 minutos y se llevó a eliminación de trazas de metanol por 15 min a 100°C. Finalmente la reacción al cumplir las 6 horas se le realizó decantación para la separación del biodiesel, la glicerina y catalizador.

4.4.3.2.1 Cálculo de ésteres metílicos con catalizador heterogéneo CaO/ (Fe-Co) y aceite de palma africana. En la Figura 49 se muestra que el catalizador de CaO dopado con (Fe-Co) presentó el mismo comportamiento con el aceite de canola, aceite de reuso y con el aceite de palma *africana* que a las 4 horas hace su máximo conversión de ésteres metílicos. En la conversión de ésteres metílicos en aceite de palma *africana*, con el catalizador dopado CaO/ (Fe-Co) presentó un porcentaje de ésteres metílicos a las 4 horas 44.68 % a diferencia del CaO, que a



Obtención de CaO a partir de cascarón de huevo, dopado con nanopartículas (Fe-Co) para utilizarlo como catalizador en la producción de biodiesel proveniente de palma *africana* y aceite de reuso.

las mismas condiciones de 4 horas el CaO sin dopar presentó un 20.37%, sin embargo aunque sea menor su conversión total de ésteres metílicos, el CaO dopado mejora su conversión de ésteres metílicos a las 4 horas, lo que quiere decir que el catalizador presenta su máxima conversión a las 4 horas y a las 6 horas disminuye. En la reacción de 6 horas mostró un 44.41% de conversión de ésteres metílicos. Este proceso fue realizado por triplicado presentando las mismas características.

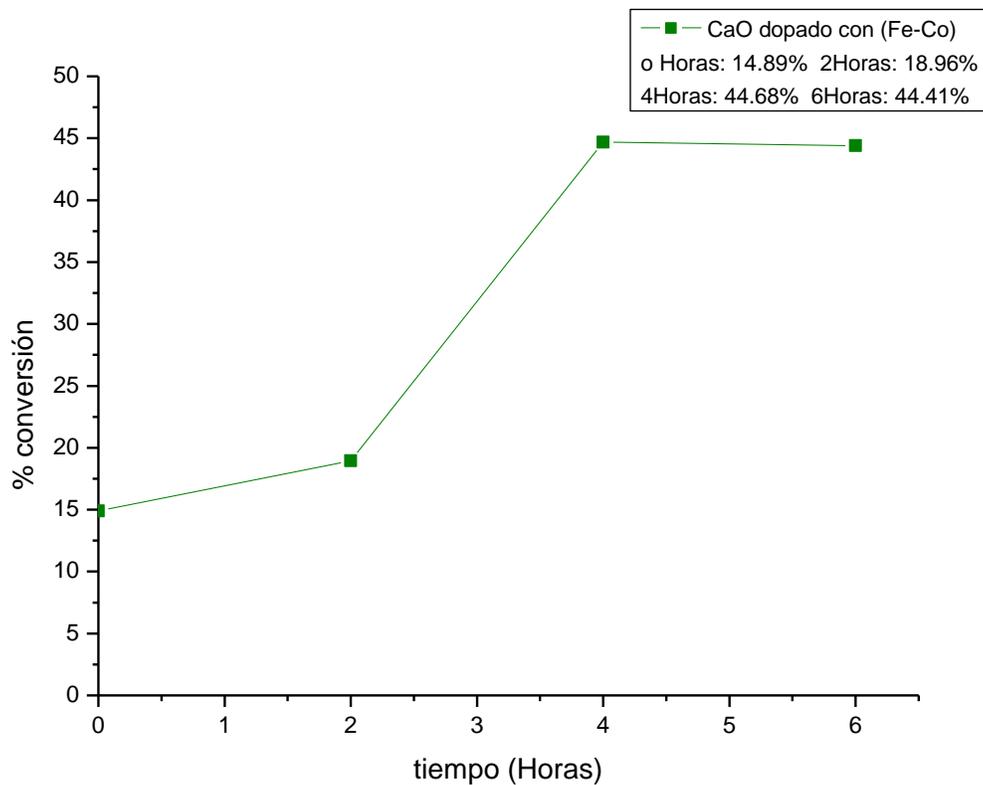


Figura 49. Conversión de ésteres metílicos de CaO dopado con (Fe-Co) en aceite de palma africana



Estos resultados del catalizador dopado, el CaO dopado con nanopartículas (Fe-Co), que en el análisis de DRX se pudo confirmar que la co-precipitación de solución acuosa de los cloruros de hierro y cobalto presentó una ferrita de cobalto. En la conversión de ésteres metílicos, el catalizador dopado presenta una constante de tiempo de reacción, es decir su alta producción de ésteres metílicos fue a las 4 horas y disminuyó a las 6 horas, además la porosidad del CaO facilitó la impregnación de las nanopartículas de ferrita de cobalto como se muestra en las micrografías de microscopía de barrido electrónico. Esta impregnación de las nanopartículas en la porosidad del CaO ayudó a su precipitación para la filtración y separación del biodiesel, debido a sus propiedades magnéticas y a través de un campo magnético se separó el catalizador del biodiesel. Se pudo identificar que el catalizador dopado en aceite de reúso de cocina, realizó transesterificación sin necesidad de hacer previamente una esterificación para luego proceder a la transesterificación; ese comportamiento del catalizador facilitó disminuir los procesos para la transesterificación de los ácidos grasos libres.

En el CaO sin dopar presentó en su máxima conversión de ésteres metílicos a las 6 horas y fue de manera creciente, es decir a medida que aumentaba el tiempo de reacción aumentaba su producción de ésteres metílicos. El CaO sin dopar presentó una alta producción de ésteres metílicos en aceite de canola, se comprueba que este tipo de catalizador aparte de ser ecológico es un muy buen catalizador.

En la Tabla 9 se observa el rendimiento de ésteres metílicos de acuerdo al aceite empleado y el catalizador heterogéneo de CaO y el CaO dopado. Se puede confirmar que en el catalizador CaO dopado su rendimiento disminuye a partir de las 6 horas, esto es debido posiblemente por la cantidad de ácidos grasos presentes que no permiten que el catalizador realice una mayor conversión más de las 6 horas.



Tabla 9. Rendimiento de ésteres metílicos de acuerdo al aceite y catalizador

Aceite	Catalizador	Porcentaje %	Tiempo (H)
Canola	CaO	91.45 mínimo	6
Canola	CaO	97.70 intermedio	2
Canola	CaO	98.76 máximo	4
Canola	CaO dopado	84.3mínimo	6
Canola	CaO dopado	85.7 intermedio	2
Canola	CaO dopado	86.7 máximo	4
Reúso	CaO	18.42 mínimo	2
Reúso	CaO	92.2 intermedio	4
Reúso	CaO	96.8 máximo	6
Reúso	CaO dopado	35.46 mínimo	2
Reúso	CaO dopado	91.4 intermedio	6
Reúso	CaO dopado	94.2 máximo	4
<i>Palma africana</i>	CaO	18.59 mínimo	2
<i>Palma africana</i>	CaO	20.73 intermedio	4
<i>Palma africana</i>	CaO	40.77 máximo	6
<i>Palma africana</i>	CaO dopado	18.96 mínimo	2
<i>Palma africana</i>	CaO dopado	44.41 intermedio	6
<i>Palma africana</i>	CaO dopado	44.68 máximo	4



CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En la determinación de tamaño de partícula fue a través de los procesos de molienda y tamizado con un tamaño aproximado de $0.5 \mu\text{m}$; así mismo en la determinación de su tamaño y su morfología por Microscopía electrónica de barrido, se confirmó la presencia de CaO empleando el método de calcinación del cascarón de huevo a una temperatura de 900°C con una rampa de $1.4^\circ/\text{min}$, para la conversión de CaCO_3 a CaO. En su identificación se utilizaron los equipos DRX y MEB. Posteriormente se comprobó la superficie de área a través de la técnica BET con un área $2.2277 \text{ m}^2/\text{g}$ de CaO. El catalizador heterogéneo de CaO se utilizó para el rendimiento de ésteres metílicos que presentó una conversión mínima de 91.45% a 6 horas y un máximo rendimiento a las 4 horas de un 98.76% en el aceite de canola.

A través del proceso de reflujo continuo se logró obtener partículas de ferrita de cobalto, se confirmó su presencia por difracción de rayos X de polvos, microscopía electrónica de barrido y por microscopía electrónica de transmisión. Se comprobó por cromatografía de gases que la ferrita de cobalto no presenta ningún tipo de rendimiento de ésteres metílicos por repeticiones de triplicado. La ferrita de cobalto fue dopada con el CaO por el método físico a través de agitación magnética por un período de 72 horas. La presencia de la ferrita de cobalto y CaO son identificadas a partir de las técnicas DRX y MEB, su morfología fue proporcionada por MEB. En el rendimiento de ésteres metílicos se comprobó que la efectividad del catalizador de CaO dopado fue mayor en el aceite usado de cocina su mínimo fue a las dos horas de un 35.4% y su máxima conversión fue a las 4 horas en un 94.2%. El catalizador heterogéneo de CaO sin dopar en el aceite usado de cocina se obtiene una mínima conversión a las 2 horas de 18.42% y un máximo de conversión de 96.8% a las 6 horas. Además se confirmó que en el catalizador de CaO dopado presenta una constante de tiempo de reacción de máxima de conversión a las 4 horas y la



Obtención de CaO a partir de cascarón de huevo, dopado con nanopartículas (Fe-Co) para utilizarlo como catalizador en la producción de biodiesel proveniente de palma *africana* y aceite de reúso.

mínima conversión a las 6 horas a diferencia del catalizador heterogéneo de CaO su máxima conversión fue a las 6 horas. Al catalizador de CaO dopado, se le puede atribuir según literatura posibles características de un catalizador bifuncional; pero es necesario hacer pruebas de TPD para asegurar dichas propiedades del catalizador lo que no fue posible este análisis y corroborar esta característica.

En el aceite de palma *africana* es importante que el aceite esté refinado o que no tenga un tiempo largo de antigüedad aproximadamente no mayor a 3 meses para que haya una conversión de ésteres metílicos o una gran conversión de ésteres metílicos con el catalizador; en el aceite de palma *africana* presentó los rendimientos de ésteres metílicos más bajos de 18.96% a las 2 horas y su máximo rendimiento a las 4 horas de 44.68% con el catalizador de CaO dopado.



REFERENCIAS

1. Canakci, M. and J. Van Gerpen, *BIODIESEL PRODUCTION FROM OILS AND FATS WITH HIGH FREE FATTY ACIDS*. Transactions of the ASAE, 2001. **44**(6): p. 1429.
2. Luque, R., et al., *Biodiesel as feasible petrol fuel replacement: a multidisciplinary overview*. Energy & Environmental Science, 2010. **3**(11): p. 1706-1721.
3. Upham, P., et al., *Substitutable biodiesel feedstocks for the UK: a review of sustainability issues with reference to the UK RTFO*. Journal of Cleaner Production, 2009. **17**(Supplement 1): p. S37-S45.
4. Correia, L.M., et al., *Characterization of calcium oxide catalysts from natural sources and their application in the transesterification of sunflower oil*. Bioresource Technology, 2014. **151**(Supplement C): p. 207-213.
5. Tapia Barrera, L.M., et al., *La sostenibilidad en el diseño de cadenas de suministro de biocombustibles*. Revista Ingenierías Universidad de Medellín, 2015. **14**(26): p. 57-72.
6. Amado G., E., A. Villamizar, and A. Gafaro, *Evaluación del proceso de producción de biodiesel a partir de grasas amarillas con altos contenidos de ácidos grasos libres*. Revista de la Facultad de Ciencias Básicas, 2005. **3**(1): p. 54-60.
7. Hincapié, g., a. moreno, and d. lópez, *Transesterificación de aceite de higuerilla crudo utilizando catalizadores heterogéneos - estudio preliminar*. Dyna, 2011. **78**(169): p. 176-181.
8. López, L., J. Bocanegra, and D. Malagón-Romero, *Obtención de biodiesel por transesterificación de aceite de cocina usado*. Ingeniería y Universidad, 2015. **19**(1): p. 7-24.
9. Cardeño, F., L. Ríos, and A. Franco, *Producción de biodiesel de aceite crudo de palma mediante catálisis heterogénea*. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, 2010(51): p. 81-86.



10. Farooq, M., A. Ramli, and D. Subbarao, *Biodiesel production from waste cooking oil using bifunctional heterogeneous solid catalysts*. Journal of Cleaner Production, 2013. **59**: p. 131-140.
11. Jesús Oliva-Montes, et al., *Producción de biodiesel a partir de grasa animal utilizando catálisis heterogénea*. Revista Iberoamericana de Ciencias, 2015. **2**(5): p. 94-102.
12. Fernández-Linares, L.C., et al., *Producción de biocombustibles a partir de microalgas*. Ra Ximhai, 2012. **8**(3b): p. 101-115.
13. Mardhiah, H.H., et al., *A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. **67**: p. 1225-1236.
14. Demirbas, A., *Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats*. Energy Conversion and Management, 2008. **49**(1): p. 125-130.
15. Vivas Castaño, A.M., *Estudio y obtención de biodiesel a partir de residuos grasos de origen bovino*, in *FACULTAD DE TECNOLOGÍA*. 2010, Universidad tecnológica de pereira: Pereira risaralda, Colombia. p. 136.
16. Arias, A.F.A., Fernando, Ortega, Juan David, *Estrategia de desarrollo de Biocombustibles: Implicaciones para el sector agropecuario*, in *República de Colombia*, M.d.a.y.d. rural, Editor. 2006, Ministerio de agricultura y desarrollo rural: Bogotá, Colombia. p. 16.
17. Niju, S., et al., *Modification of egg shell and its application in biodiesel production*. Journal of Saudi Chemical Society, 2014. **18**(5): p. 702-706.
18. Evangelista-Flores, A., et al., *Diseño de un proceso continuo de producción de biodiesel*. Revista mexicana de ingeniería química, 2014. **13**: p. 483-491.



19. Meher, L.C., D. Vidya Sagar, and S.N. Naik, *Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2006. **10**(3): p. 248-268.
20. Leung, D.Y.C., X. Wu, and M.K.H. Leung, *A review on biodiesel production using catalyzed transesterification*. Applied Energy, 2010. **87**(4): p. 1083-1095.
21. Muciño, G.G., et al., *Biodiesel production from used cooking oil and sea sand as heterogeneous catalyst*. Fuel, 2014. **138**: p. 143-148.
22. Zabeti, M., W.M.A. Wan Daud, and M.K. Aroua, *Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review*. Fuel Processing Technology, 2009. **90**(6): p. 770-777.
23. Tan, Y.H., et al., *Waste ostrich- and chicken-eggshells as heterogeneous base catalyst for biodiesel production from used cooking oil: Catalyst characterization and biodiesel yield performance*. Applied Energy, 2015. **160**: p. 58-70.
24. Wei, Z., C. Xu, and B. Li, *Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production*. Bioresource Technology, 2009. **100**(11): p. 2883-2885.
25. Viriya-empikul, N., et al., *Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts*. Bioresource Technology, 2010. **101**(10): p. 3765-3767.
26. Jazie, A., Pramanik, H, Sinha, ASK, *Egg shell as eco-friendly catalyst for transesterification of rapeseed oil: optimization for biodiesel production*. Special Issue of International Journal of Sustainable Development and Green Economics, 2013. **2**: p. 27-32.
27. Cho, Y.B. and G. Seo, *High activity of acid-treated quail eggshell catalysts in the transesterification of palm oil with methanol*. Bioresource Technology, 2010. **101**(22): p. 8515-8519.



28. Sharma, Y.C., B. Singh, and J. Korstad, *Application of an Efficient Nonconventional Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Synthesis from Pongamia pinnata Oil*. Energy & Fuels, 2010. **24**(5): p. 3223-3231.
29. Chen, G., et al., *Ultrasonic-assisted production of biodiesel from transesterification of palm oil over ostrich eggshell-derived CaO catalysts*. Bioresource Technology, 2014. **171**: p. 428-432.
30. Piker, A., et al., *A green and low-cost room temperature biodiesel production method from waste oil using egg shells as catalyst*. Fuel, 2016. **182**: p. 34-41.
31. Buasri, A., et al., *Application of Eggshell Wastes as a Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production*. Sustainable Energy, 2013. **1**(2): p. 7-13.
32. Joshi, G., et al., *Transesterification of Jatropha and Karanja oils by using waste egg shell derived calcium based mixed metal oxides*. Energy Conversion and Management, 2015. **96**: p. 258-267.
33. MacLeod, C.S., et al., *Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production*. Chemical Engineering Journal, 2008. **135**(1): p. 63-70.
34. Marinković, D.M., et al., *Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **56**: p. 1387-1408.
35. Kang, J., et al., *Size-regulated group separation of CoFe₂O₄ nanoparticles using centrifuge and their magnetic resonance contrast properties*. Nanoscale Research Letters, 2013. **8**(1): p. 376.



36. Kiran, V.S. and S. Sumathi, *Comparison of catalytic activity of bismuth substituted cobalt ferrite nanoparticles synthesized by combustion and co-precipitation method*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017. **421**: p. 113-119.
37. Shaikh, P.A., et al., *Structural, magnetic and electrical properties of Co-Ni-Mn ferrites synthesized by co-precipitation method*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **492**(1): p. 590-596.
38. González Pedroza, M.G., *Acoplamiento de nanopartículas de oro con el factor de crecimiento epidérmico (NPs DE Au-EGF) y determinación de sus interacciones*, in *Facultad de Química 2016*, Universidad autónoma del estado de México. p. 83.
39. Villareal, N.E., *Nanotecnología: la nanocatálisis y sus aplicaciones*. Ciencia UANL 2005. **VIII**(002): p. 165-167.
40. Sargentelli, V. and A.P. Ferreira, *Nanopartículas magnéticas: o cobalto*. Eclética Química, 2010. **35**: p. 153-163.
41. Morales-Ramírez, C., *Efecto del contenido de óxido de litio en formulaciones catalíticas CoMo/Al₂O₃-MgO-Li₂O(x) para la hidrodeshidrosulfurización de dibenzotiofeno*, in *Faculta de Química*. 2013, Universidad autónoma del estado de México Toluca, México p. 130.
42. Leofanti, G., et al., *Surface area and pore texture of catalysts*. Catalysis Today, 1998. **41**(1): p. 207-219.
43. Sing, K.S.W., *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)*, in *Pure and Applied Chemistry*. 1985. p. 603.
44. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**(2): p. 309-319.



45. Naik Kardile, A., *Fundamentos del microscopía electrónico y su aplicación en la investigación textil. Boletín del Instituto de Investigación Textil y de Cooperación Industrial.* Universidad politécnica de catalunya 1975-10(64): p. 39-50.
46. Baeza-Jiménez, R., et al., *Lipase-catalyzed glycerolysis of fish oil to obtain diacylglycerols.* Vol. 64. 2013. 237-242.
47. Galván Muciño, G.E., *Cinética de la transesterificación de un aceite vegetal para la obtención de biodiesel mediante catálisis heterogénea., in Facultad de Química.* 2013, Universidad autónoma del estado de México: Toluca, México. p. 34.
48. Hu, S., Y. Wang, and H. Han, *Utilization of waste freshwater mussel shell as an economic catalyst for biodiesel production.* Biomass and Bioenergy, 2011. **35**(8): p. 3627-3635.
49. Yang, J., et al., *Steam reforming of biomass tar over calcined egg shell supported catalysts for hydrogen production.* International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(16): p. 6699-6705.
50. Kooti, M. and M. Afshari, *Magnetic cobalt ferrite nanoparticles as an efficient catalyst for oxidation of alkenes.* Scientia Iranica, 2012. **19**(6): p. 1991-1995.
51. Şener, T., et al., *Monodisperse CoFe₂O₄ nanoparticles supported on Vulcan XC-72: High performance electrode materials for lithium-air and lithium-ion batteries.* Journal of Power Sources, 2015. **288**: p. 36-41.
52. Kanagesan, S., et al., *Sol-gel auto-combustion synthesis of cobalt ferrite and it's cytotoxicity properties.* Vol. 8. 2013.
53. Kharisov, B.I., H.V.R. Dias, and O.V. Kharissova, *Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis.* Arabian Journal of Chemistry, 2014.



54. Salas, G., S. Veintemillas-Verdaguer, and M.d.P. Morales, *Relationship between physico-chemical properties of magnetic fluids and their heating capacity*. International Journal of Hyperthermia, 2013. **29**(8): p. 768-776.
55. Camacho, J.N., et al., *Comparative Study of Quick Lime and CaO as Catalysts of Safflower Oil Transesterification*. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2016. **14**(4).