

Universidad  
de La Laguna

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA  
Y TECNOLOGÍA

# TRABAJO DE FIN DE GRADO

“Obtención de biodiésel por catálisis heterogénea con catalizadores alcalinos. Aceite procedente de cultivos energéticos”

Autor:  
Allan E. De Caires Santana

Junio 2017

Tutoras:  
Laura Díaz Rodríguez  
Andrea Brito Alayón  
Ana Baroni Luengo





*Este trabajo ha sido posible gracias a la  
colaboración de la Empresa CANBE LAB S.L.*



# ÍNDICE



0. Resumen .....	9
Abstract.....	12
1. Introducción.....	13
1.1 Pongamia Pinnatta .....	15
1.2 Extracción del aceite .....	16
1.2.1 Extracción mecánica .....	16
1.2.2 Extracción química.....	17
1.3 Biodiésel .....	18
1.3.1 Ventajas del biodiésel.....	19
1.4 Producción de biodiésel .....	20
1.4.1. Transesterificación .....	21
1.4.2 Transesterificación catalítica homogénea básica .....	24
1.4.3 Transesterificación catalítica homogénea ácida.....	25
1.4.4 Transesterificación catalítica heterogénea .....	26
1.4.5 Transesterificación catalizada por enzimas.....	28
1.4.6. Transesterificación no catalítica con alcohol supercrítico .....	28
1.5 Subproducto de reacción: Glicerina.....	29
1.6 Caracterización del biodiésel .....	29
1.7 Objetivos.....	32
2. Técnica experimental.....	33
2.1. Extracción del aceite .....	35
2.1.1 Preparación de las semillas .....	36
2.1.2. Extracción con hexano .....	38
2.1.3 Recuperación y purificación.....	39
2.2 Síntesis y caracterización de los catalizadores.....	41
2.2.1. Obtención del CaO a partir de cáscara de huevo .....	42
2.2.2 Síntesis de X/ CaO (X=Li, Na, K) por impregnación .....	43
2.2.3 Técnicas de caracterización de los catalizadores .....	44
2.3. Obtención de biocombustible .....	47
2.3.1. Sistema de reacción.....	47
2.3.2 Procedimiento experimental. Reacción de esterificación y transesterificación .....	48
2.3.3 Experimentos realizados .....	52
2.4 Análisis de reactivos/ productos de reacción.....	52

2.4.1. Viscosidad cinemática .....	53
2.4.2. Densidad .....	54
2.4.3. Índice de acidez .....	55
2.4.4 Contenido en metilésteres .....	56
3. Resultados y discusión .....	59
3.1. Caracterización de los catalizadores.....	61
3.2. Extracción y caracterización de aceites .....	66
3.2.1 Rendimiento en aceite.....	67
3.2.2 Características del aceite.....	69
3.3. Actividad catalítica de los catalizadores .....	71
3.3.1 Aceite de girasol .....	71
3.3.2 Aceite de <i>Pongamia Pinnata</i> .....	75
4. Conclusiones .....	77
Recomendaciones.....	80
4.1 Conclusions .....	80
Recommendations .....	81
5. Bibliografía .....	83

## 0. Resumen



Los biocombustibles son una forma de energía alternativa que puede reemplazar al petróleo y sus derivados, disminuyendo el impacto medioambiental que supone su procesamiento y consumo.

Concretamente el biodiésel procedente de aceites vegetales, puede sustituir el diésel para emplearlo en motores diésel convencionales.

Se han identificado diferentes tipos de plantas como fuentes de producción de biodiésel, como la soja, girasol, colza o palma; sin embargo, estas compiten con la alimentación humana, por lo que es necesaria la búsqueda de cultivos energéticos de oleaginosas no comestibles.

La *Pongamia Pinnata* es un cultivo energético que podría emplearse como materia prima para la obtención del biocombustible, ya que este cultivo también puede utilizarse como lucha contra el deterioro medioambiental producido por la desertificación ocasionada por los cambios climáticos y, además, contribuye al desarrollo económico y social de una región, potenciando la generación de una agricultura industrial sostenible, que se puede exportar a países más desfavorecidos del entorno.

El aceite de estas semillas puede contener un alto nivel de ácidos grasos libres que provocan impactos negativos en la reacción de transesterificación catalizada homogéneamente por un álcali, ya que éstos reaccionan con el catalizador para formar jabón, dando lugar a una separación de los productos extremadamente difíciles y, por tanto, una disminución del rendimiento de biodiésel. Por tanto, la utilización de catálisis heterogénea podría reducir estos problemas.

Por tanto, en este proyecto se estudia la obtención de biodiésel a partir de semillas de *Pongamia Pinnata* mediante catálisis heterogénea. Para ello se lleva a cabo la extracción con disolvente del aceite de semillas de *Pongamia Pinnata*, se calcula el rendimiento en aceite y se determina sus propiedades físico-químicas, analizando su calidad como futura materia prima para obtener biodiésel.

Además, se sintetizan nuevos materiales, basados en la impregnación de un metal alcalino sobre CaO obtenido a partir de cáscara de huevo, y se estudia su actividad catalítica en la reacción de transesterificación para la obtención de biodiésel con esta nueva materia prima.

# Abstract

Biofuels are a form of alternative energy that can replace oil and its derivatives, reducing the environmental impact of its processing and consumption.

Specifically biodiesel from vegetable oils can replace diesel for use in conventional diesel engines.

Different types of plants have been identified as sources of biodiesel production, such as soybean, sunflower, rape or palm; however, these compete with human food, so it is necessary to search for energetic crops of inedible oil seeds.

*Pongamia Pinnata* is an energy crop that could be used as raw material for the production of biofuel, since this crop can also be used as a fight against the environmental deterioration produced by the desertification caused by climate changes and also contributes to economic and social development of a region, promoting the generation of sustainable industrial agriculture, which can be exported to the most disadvantaged countries of the environment.

The oil of these seeds may contains a high level of free fatty acids which cause negative impacts on the transesterification reaction homogeneously catalyzed by an alkali, due to these react with the catalyst to form soap, resulting in a separation of extremely difficult products and thus a decline in biodiesel yield. Therefore, the use of heterogeneous catalysis could reduce these problems.

Therefore, this project studies the biodiesel production from *Pongamia Pinnata* seeds by heterogeneous catalysis. To do this, the solvent extraction of *Pongamia Pinnatta* seed oil is carried out, the yield in oil is calculated and its physico-chemical properties are determined, analyzing its quality as future raw material to obtain biodiesel.

In addition, new materials are synthesized, based on the impregnation of an alkali metal on CaO obtained from eggshell, and its catalytic activity is studied in the transesterification reaction for the production of biodiesel with this new raw material.

# **1. Introducción**



Debido a problemas como el cambio climático y la disminución de las reservas petrolíferas, en los últimos años se han incrementado los estudios de nuevas fuentes de energía renovables como los biocombustibles, entre ellos el biodiésel. Este biocombustible es producido en la actualidad a partir de aceites vegetales comestibles como soja, girasol, entre otros, lo que ocasiona un conflicto con la industria alimentaria, ya que los mismos son utilizados principalmente para el consumo. De aquí el creciente interés en utilizar aceite de semillas no comestibles, esto supone una gran ventaja debido a la exclusividad de la semilla para fines energéticos. Dentro de este grupo de semillas, destaca la semilla *Pongamia pinnatta* también conocida como *Millettia Pinnata* o *Karanja*.

### 1.1 Pongamia Pinnatta

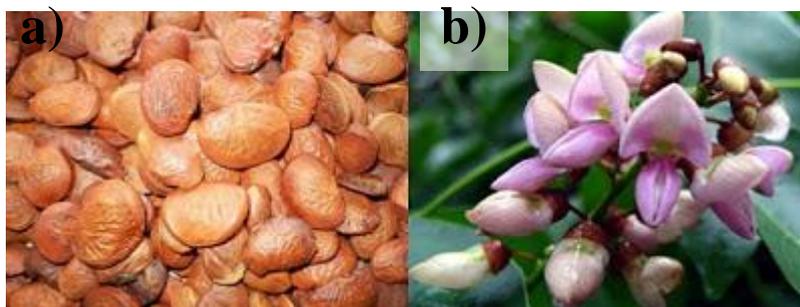
La *Pongamia Pinnatta* es un árbol de amplia copa, caducifolio, de la familia de las leguminosas y se encuentra mayoritariamente en Asia (Figura 1.1). Sus características son las flores rosadas, poseen unas semillas de color marrón (Figura 1.2), ricas en aceite que ha demostrado ser apto para la producción de biocombustibles (Takase y cols., 2015; Bobade y Khyade., 2012)



**Figura 1.1.** Árbol *Pongamia Pinnatta*

La *Pongamia* es un tipo de árbol susceptible de crecer en “tierras de desecho” no aptas para cultivo de productos agrícolas ya que puede crecer en zonas arenosas y rocosas, incluida piedra caliza y suelos salinos entre 0 y 1200 metros sobre nivel del mar, soporta temperaturas de 0° a 50° centígrados y lluvias de 200 a más de 2.000 mm anuales, es altamente resistente a

las sequías. El árbol tiene una vida productiva de 80-100 años y crece entre 15 y 25 metros de altura (Scotty y cols., 2008).



**Figura 1.2.** a) Semillas y b) flor de la *Pongamia Pinnata*.

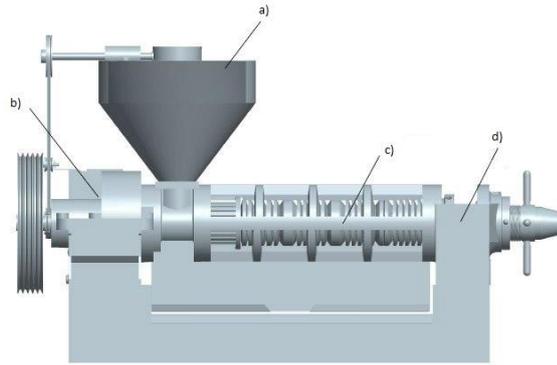
## 1.2 Extracción del aceite

Se puede obtener aceite para producir biodiésel a partir de diversas técnicas de extracción. Se han obtenido muchos avances en la variedad de estas técnicas con el fin de abaratar los costes a la hora de obtener biodiésel de aceites vegetales. Como consecuencia directa de dichos avances se han conseguido técnicas de extracción más respetuosas con el medio ambiente.

Las extracciones, principalmente, se pueden clasificar en dos tipos: mecánica y química. La extracción mecánica se basa en la obtención del aceite a partir del prensado de las semillas, mientras que la extracción química consta de una extracción sólido-líquido con un solvente. A parte de estas existen otras técnicas que usan ultrasonidos, enzimas o se realizan en condiciones supercríticas.

### 1.2.1 Extracción mecánica

La extracción mecánica se basa en el paso de las semillas a través de una prensa mecánica. Durante el proceso se produce el rodaje, ruptura, desplazamiento y prensado de las semillas para obtener aceite. Un extractor mecánico para la extracción de aceite de las semillas consta de: a) contenedor de alimentación o tolva, b) caja de engranaje, c) tornillo prensador y d) eje. Las diferentes partes del extractor mecánico se muestran en la Figura 1.3.



**Figura 1.3.** Elementos de una prensa mecánica de un tornillo para la extracción de aceite de semillas oleaginosas.

La principal desventaja de la extracción mecánica es el bajo porcentaje de aceite extraído en comparación con la extracción química.

### 1.2.2 Extracción química

La extracción química es una técnica común y eficiente en la producción de aceite destinado a la producción de biodiésel. La extracción usando solventes da un mayor rendimiento y una menor turbidez en el aceite (Amin y cols., 2010).

Una extracción sólido-líquido involucra la transferencia de una fracción soluble desde un material sólido hasta un solvente líquido por difusión (Sayyar y cols., 2009). El aceite del interior de las semillas es difícil de extraer, lo cual exige un proceso de difusión muy lento. La trituración de las semillas previamente a la extracción se suele usar para mejorar la eficiencia del proceso, ya que un menor tamaño de partícula permite un alto grado de permeabilidad del solvente en las semillas portadoras del aceite. Un meticuloso pretratamiento de la materia prima es de suma importancia para el proceso de difusión, el cual está también influenciado por el tipo de disolvente. Los disolventes más comunes son el n-hexano, aguarrás, tricloro etileno, sulfuro de carbono y biodisolventes (Santori y cols., 2012).

El hexano es usado de forma extensa en la extracción de aceite de sus semillas, ya que se trata de un solvente no polar, lo cual le permite entrar fácilmente en la matriz de una semilla durante el proceso de extracción sin interferir en éste. Adicionalmente, la extracción empleando hexano como solvente presenta excelentes características fisicoquímicas, al obtener un aceite claro y de baja viscosidad (aproximadamente 23 cp) (Giraldo y cols., 2010).

El equipo más utilizado para llevar a cabo la extracción es un equipo Soxhlet y se muestra en la Figura 1.4.

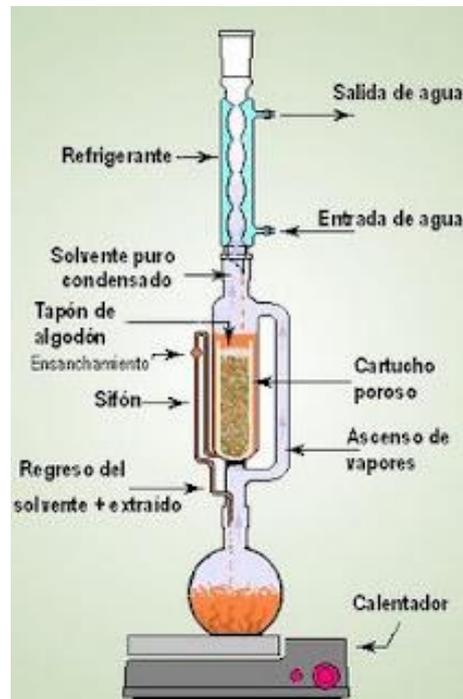


Figura 1.4. Extractor Soxhlet.

### 1.3 Biodiésel

El biodiésel es un combustible renovable producido principalmente a partir de aceites vegetales y de grasas animales (Leung y cols., 2010). El prefijo “bio” hace referencia a su naturaleza renovable y biológica en contraste con el combustible diésel tradicional derivado del petróleo; mientras que “diésel” se refiere a su uso en motores de este tipo.

Químicamente, el biodiésel es un mono alquil éster con largas cadenas de ácidos grasos (ésteres metílicos de ácidos grasos) identificado como FAME por sus siglas en inglés (*Fatty Acid Methyl Ester*).

El biodiésel puede ser producido a partir de una gran variedad de materias primas. Cualquier materia prima que contenga triglicéridos puede utilizarse para la producción de biodiésel.

La selección de la materia prima es función de variables tales como la disponibilidad local, los costes, el apoyo por parte del gobierno y el comportamiento del combustible que procede de las mismas (Tewfik y cols., 2012).

La materia prima más común para la producción de biodiésel es el aceite vegetal comestible, a pesar de ello existen numerosas organizaciones que se posicionan en contra de esta práctica, justificándose en que el biodiésel compite por recursos con la industria alimentaria (Koh y Ghazi, 2011).

Por esto en la actualidad se ha aumentado el interés por investigar aceites residuales de fritura o aceites vegetales provenientes de cultivos no comestibles para producir biodiésel. Además, estos cultivos pueden desarrollarse en tierras no adecuadas para cultivos alimenticios, incluyendo un coste mucho más bajo ya que se puede mantener un rendimiento razonable alto sin un cuidado intensivo (Leung, y cols., 2010).

### 1.3.1 Ventajas del biodiésel

Son muchas las ventajas del biodiésel frente al diésel derivado del petróleo. En cuanto a los aspectos medioambientales, el biodiésel es una alternativa interesante que permite reducir las emisiones causada por el uso de los combustibles fósiles. En comparación con el diésel derivado del petróleo, el biodiésel puede reducir en un amplio porcentaje las emisiones de dióxido de carbono, ya que las plantas para su desarrollo necesitan absorber este compuesto. Es decir, el biodiésel, como un producto obtenido a partir de fuentes renovables, permite establecer un ciclo cerrado de carbono en el que el dióxido de carbono es absorbido cuando la planta crece y se libera cuando se quema el biodiésel en el motor de combustión. En la Figura 1.5 se muestra un esquema del ciclo del biodiésel.



**Figura 1.5.** Ciclo del biodiésel.

Además, la utilización del biodiésel supone otras ventajas:

*-Reducción de emisiones contaminantes:* El biodiésel prácticamente no contiene azufre, por tanto, las emisiones de  $SO_2$ , principal causante de la lluvia ácida se ven disminuidas considerablemente. No sólo el contenido de azufre es menor, también lo son el de otros gases contaminantes como el CO, compuestos orgánicos volátiles, hidrocarburos aromáticos y partículas. Las reducciones son aproximadamente de un 9% para el CO, 30% para los hidrocarburos y 65% para las partículas (Tewfik, y cols., 2012).

*-Seguridad:* Tanto el transporte como el almacenamiento se llevan a cabo de una forma más segura, debido a que el punto de ignición es más alto que el del diésel.

*-Biodegradabilidad:* El biodiésel tiene un tiempo de biodegradación menor que el del diésel convencional, se degrada de 4 a 5 veces más rápido que el diésel fósil.

*-Poder lubricante:* El uso de biodiésel alarga la vida útil de los motores por ser más lubricante.

*-Mayor número de cetano:* Tiene un alto número de cetano, lo que mejora la combustión, permitiendo aumentar el rendimiento del motor.

*-Ahorro de combustibles agotables:* Las fuentes de energía derivadas del petróleo escasean en algunas zonas del mundo, y son una fuente de energía con fecha de caducidad, por lo que comercializar el biodiésel ayuda a reducir la dependencia de estos recursos.

*-Desarrollo agrícola:* Sirve para reactivar la actividad agrícola y así evitar el abandono de tierras de cultivos.

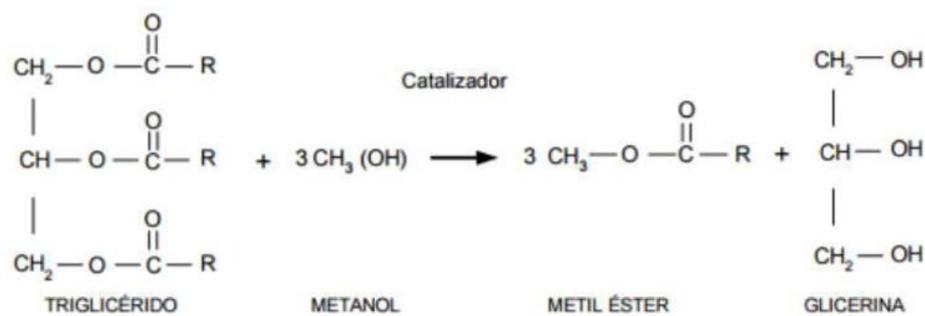
## 1.4 Producción de biodiésel

Existen varios métodos para producir un biocombustible a partir de aceites, es decir, para reducir la alta viscosidad de los mismos con el fin de hacerlos útiles para su uso en los motores diésel convencionales: mezcla con combustible diésel (dilución o blending), micro-emulsión, pirólisis y transesterificación. La transesterificación es el método más común y es el único método por el cual se obtienen los ésteres alquílicos de aceites y grasas, o biodiésel (Ordoñez, 2009).

### 1.4.1. Transesterificación

La reacción de transesterificación o alcoholisis es actualmente el método más usado para producir biodiésel a partir de aceites vegetales. Además, el biodiésel producido por este método posee mejores propiedades que el diésel derivado de los combustibles fósiles en cuanto a densidad, poder calorífico, punto flash, punto de enturbiamiento y punto de fluidez (Koh y Ghazi, 2011).

La transesterificación es una reacción de los triglicéridos que contienen las grasas o aceites con un alcohol de cadena corta (normalmente metanol o etanol) para formar ésteres y glicerina (Figura 1.6) en presencia de un catalizador básico, generalmente.



**Figura 1.6.** Reacción de transesterificación.

La reacción se lleva a cabo en tres etapas. Los triglicéridos son convertidos en diglicéridos, los cuales se convierten en monoglicéridos y posteriormente en glicerina (Hilal y Bermirbas, 2007). En cada reacción se genera un mol de éster metílico de ácido grado (Figura 1.7).

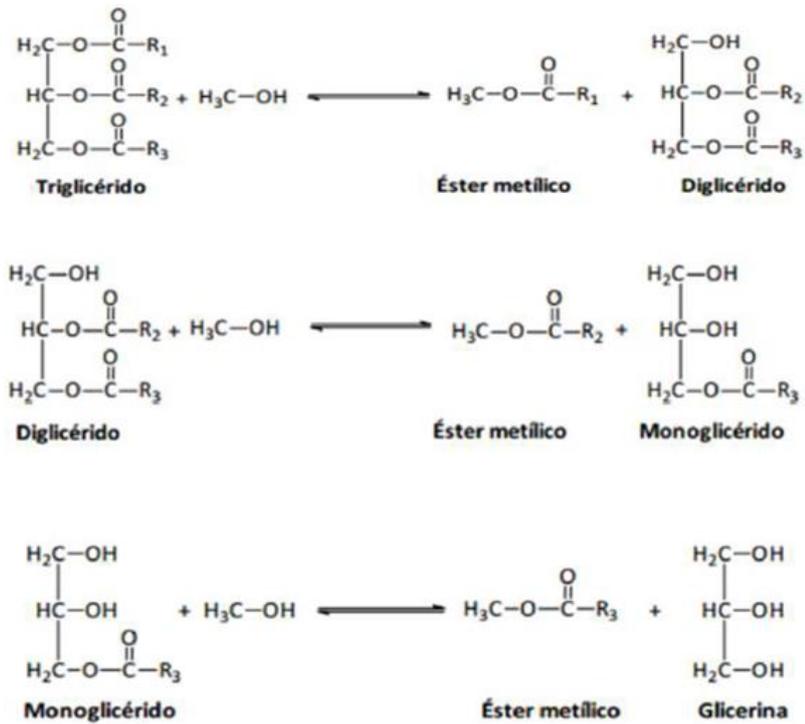


Figura 1.7. Etapas de la reacción de transesterificación.

Los aceites y grasas además de contener triglicéridos pueden presentar ácidos grasos libres en su composición dando lugar a la formación de jabones (cuando se emplea un catalizador básico) y dificultan la separación del producto obtenido de la glicerina. Además, la presencia de estos ácidos grasos libres (FFA, *Fatty Acid Methyl*) consumen catalizador reduciendo la eficiencia catalítica. Así, cuando el contenido de ácidos grasos libres en la materia prima es elevado, para evitar la formación de jabones en la reacción de transesterificación se lleva a cabo una primera etapa, denominada esterificación (Figura 1.8). En ella se usa un ácido fuerte como catalizador, normalmente ácido sulfúrico. Posteriormente se llevaría a cabo la reacción de transesterificación con el aceite esterificado obtenido.

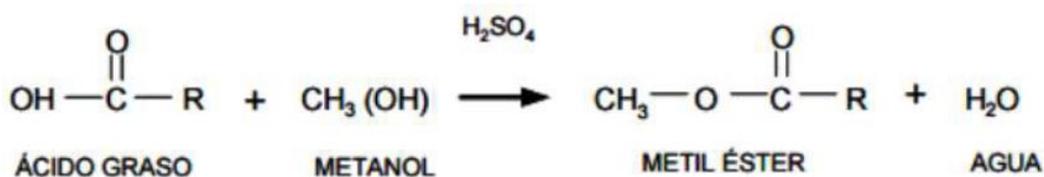


Figura 1.8. Reacción de esterificación.

El rendimiento de la reacción de transesterificación para la producción de biodiésel puede verse afectado por un gran número de variables. Algunas de ellas se exponen a continuación:

- *Calidad de los reactivos:* El agua y los ácidos grasos libres presentes en los reactivos producen un efecto negativo en la reacción de transesterificación convencional, originando la formación de jabones, consumo del catalizador (NaOH o KOH) y reducción de su efectividad (Kusdiana y Saka, 2004; Balat y Balat, 2010).

- *Relación molar aceite: alcohol:* La relación estequiométrica alcohol: aceite para la reacción de transesterificación es 3:1, sin embargo, en la práctica se incrementan, debido a que se trata de una reacción reversible asegurando así el desplazamiento del equilibrio hacia los ésteres.

- *Tipo y concentración del catalizador:* Para aceites con una acidez inferior al 5%, normalmente se utiliza un 1% en peso de catalizador respecto a la masa de aceite. Los catalizadores más utilizados en reacciones homogéneas son los hidróxidos y metóxidos de sodio y potasio ya que requieren menos temperatura y tiempo de reacción. Aunque propician una saponificación de forma simultánea a la transesterificación.

- *Agitación, temperatura y tiempo de reacción:* Se obtendrán resultados diferentes variando estos parámetros en la reacción de la transesterificación. La reacción se lleva a cabo a una temperatura aproximada al punto de ebullición del alcohol, puesto que, al aumentar la temperatura del medio de reacción, se produce un aumento de la solubilidad del metanol en el aceite, originando una mayor velocidad de reacción.

También se ha de tener en cuenta que dicho aumento de la temperatura se traducirá en mayores tasas de saponificación o cualquier otra reacción secundaria (Schuchardt y cols., 1998).

El tiempo de reacción depende de la temperatura. Al inicio de la reacción, ésta transcurre lentamente ya que el metóxido se dispersa, pero aumenta rápidamente alcanzando porcentajes altos de ésteres metílicos.

Al inicio de la reacción, los triglicéridos y el metanol forman dos fases inmiscibles. Dado que la concentración de triglicéridos en metanol es baja, el rendimiento inicial de la

reacción es bajo. La agitación es necesaria para aumentar el grado de mezcla de las dos fases y aumentar la velocidad de la transesterificación (Lam y cols., 2010). Normalmente se emplea agitación mecánica; sin embargo, recientes investigaciones han revelado que la irradiación de ultrasonidos es una herramienta de mezclado muy eficiente en la producción de biodiésel a partir de aceites vegetales (Veljković y cols., 2012).

La irradiación de ultrasonidos causa la cavitación de las burbujas cerca del límite de fase entre dos líquidos inmiscibles. Esto provoca que se rompa el límite de fases y se produzca una emulsión mejorando mucho el mezclado del sistema (Leung y cols., 2010). Teniendo esto en cuenta, la transferencia de materia entre los reactantes aumenta notablemente cuando se emplea esta técnica (Veljković y cols., 2012).

Al aumentar la transferencia de materia se reducen los tiempos de reacción, pero además el empleo de ultrasonidos permite hacer el proceso más eficiente en cuanto a sus costes, debido a que solo necesita una pequeña cantidad de catalizador (Stavarache y cols., 2005) y menos de la mitad de energía que la consumida mediante agitación mecánica (Chand y cols., 2010). Además, con el empleo de irradiación de ultrasonidos se pueden obtener altas producciones de biodiésel en tiempos de reacción relativamente cortos (Veljković y cols., 2012).

Los ultrasonidos se pueden emplear en reacciones catalizadas por ácidos, bases o enzimas, ya sean homogéneos o heterogéneos, aunque los ultrasonidos pueden causar la lixiviación de algunos catalizadores heterogéneos (Veljković y cols., 2012).

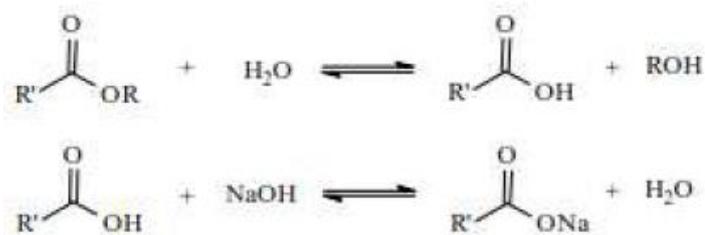
#### **1.4.2 Transesterificación catalítica homogénea básica**

Se trata de la reacción más común para producir biodiésel. Se lleva a cabo cuando el contenido en ácidos grasos libres del aceite es inferior al 1% (Jain y Sharma, 2010). En el caso de que el aceite contenga un porcentaje mayor en ácidos grasos libres, sería necesaria una esterificación previa.

Los hidróxidos de sodio y de potasio son los catalizadores alcalinos más empleados debido a su bajo coste (Meher y cols., 2006). La mezcla del catalizador con el alcohol debe realizarse en condiciones anhidras, para evitar que se produzcan reacciones de saponificación (Leung y Guo, 2006; Sing y Singh, 2010).

Esta reacción se lleva a cabo a bajas temperaturas y a presión ambiental, lo que implica una mayor facilidad a la hora de realizar este tipo de sistemas (Leung y cols, 2010). En primer lugar, se disuelve el catalizador alcalino (KOH o NaOH) en el alcohol (normalmente metanol) para producir el metóxido de sodio o potasio que reaccionará con el aceite. La mayoría de los catalizadores básicos se encuentran en estado sólido y son poco solubles en alcoholes, por lo que es necesario agitar o incluso calentar ligeramente el alcohol. Posteriormente, una vez formado el metóxido, se añade al reactor con el aceite para que dé comienzo la reacción (Leung y cols., 2010).

Como se mencionó anteriormente, si el catalizador libera agua durante la reacción, se pueden producir reacciones de hidrólisis de los ésteres producidos, lo que podría provocar la formación de jabones. Este proceso se encuentra esquematizado en la Figura 1.9. Es importante tener en cuenta que las reacciones de saponificación reducen la producción de biodiésel y dificultan su purificación (Freedman y cols., 1984).



**Figura 1.9.** Reacción de saponificación de los ésteres (Schuchardt y cols., 1998)

También hay que tener en cuenta que la presencia de ácidos grasos libres afecta a los catalizadores básicos, presentando problemas de formación de jabones mediante reacciones de saponificación (Díaz, 2013).

Existen diferentes tipos de transesterificación dependiendo de la presencia o no de catalizador, así como del tipo de catalizador empleado.

### 1.4.3 Transesterificación catalítica homogénea ácida

El catalizador más utilizado es el ácido sulfúrico, seguidos por el clorhídrico y sulfónico (Abbaszaadeh y cols., 2012).

Los catalizadores homogéneos ácidos presentan una gran ventaja frente a los anteriores, son insensibles a la presencia de ácidos grasos libres y agua. Sin embargo, el proceso de obtención de biodiésel mediante catálisis ácida no es tan popular como la catálisis básica debido a su baja velocidad de reacción, se requieren tiempos extremadamente largos, altas temperaturas de reacción (superiores a 100°C) y grandes cantidades de alcohol (Vyas y cols., 2010; Sinha y cols., 2008).

#### 1.4.4 Transesterificación catalítica heterogénea

Los catalizadores heterogéneos son aquellos que se encuentran en una fase diferente a la de los reactantes. Es decir, que no se encuentran disueltos en el alcohol o aceite, sino que se encuentran en fase sólida. Por tanto, la reacción se llevará a cabo en presencia de dos fases líquidas inmiscibles (aceite y alcohol) y una fase sólida (catalizador sólido).

Tienen grandes ventajas sobre los catalizadores homogéneos en la transesterificación catalítica para producir biodiésel (Mansir y cols., 2016), ya que se pueden separar fácilmente de la mezcla producto, disminuyendo así las necesidades de agua durante la purificación del biodiésel (Leung y cols., 2010).

Los catalizadores heterogéneos pueden ser ácidos o básicos. Sin embargo, a diferencia de los sistemas homogéneos, la adsorción de especies y desorción de productos se lleva a cabo en la superficie del catalizador sólido (Endalew y cols., 2011).

Se ha demostrado que los catalizadores heterogéneos básicos compuestos por óxidos de metales alcalinotérreos son eficientes en la transesterificación de aceites vegetales, tienen una fuerte capacidad básica y un bajo coste (Leung y cols., 2010). Este tipo de catalizadores son sensibles a altos contenidos en ácidos grasos libres, siendo necesario un pretratamiento para disminuir su contenido, y así mantener buenos rendimientos de la reacción (Borges y Díaz, 2012).

Los catalizadores heterogéneos ácidos tienen la capacidad de catalizar las reacciones de esterificación y transesterificación simultáneamente. Esto se debe a que este tipo de catalizadores no se ven afectados por la presencia de agua o de ácidos grasos libres (Yan y cols., 2009). Además, con estos catalizadores se elimina la etapa de lavado del biodiésel, se minimizan los problemas de corrosión y son fácilmente regenerables (Guo y cols., 2012).

De los catalizadores heterogéneos básicos, objetos de estudio en este trabajo de investigación, los óxidos metálicos son los más estudiados. Hay varios óxidos metálicos que se han empleado en la reacción de transesterificación para la producción de biodiésel: óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de estroncio, óxidos mixtos e hidrotalcitas.

Concretamente, el CaO es el sólido catalítico básico más ampliamente utilizado ya que presenta muchas ventajas tales como larga vida del catalizador, alta basicidad, alta actividad, bajo coste y requiere condiciones de reacción moderadas (Math y cols., 2010). Además, el CaO ha atraído la atención de muchos investigadores debido a que existen varias fuentes de calcio natural procedentes de desechos, tales como cáscaras de huevo, conchas de moluscos o excrementos de animales. Estos residuos están compuestos de carbonato cálcico que al ser calcinados se transforman en óxido de calcio, adecuado para ser utilizado como catalizador básico para la producción de biodiésel (Viriya-empikul y cols., 2010; Cho y Seo, 2010; Rezaei y cols., 2013; Maneerung y cols., 2016). Yoosuk y cols (2010) han utilizado una fuente natural de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) para producir CaO, demostrando que la hidratación y posterior descomposición térmica de calcitas naturales calcinadas es un método eficaz para aumentar su actividad, pues con esta técnica se genera un óxido de calcio con excelentes propiedades texturales y un gran número de sitios básicos.

Sin embargo, la mayoría de los investigadores utilizan CaO puro (Vujicic y cols., 2010; Verziu, y cols., 2011; Choudhury y cols., 2014) o procedente de la descomposición térmica de sales de calcio disponibles comercialmente, tales como carbonato de calcio, acetato de calcio, oxalato de calcio y nitrato de calcio (Martín Alonso y cols., 2010; Yoosuk y cols., 2010; López-Granados y cols., 2010). Todos los autores coinciden en la obtención de elevados rendimientos en biodiésel utilizando temperaturas de reacción relativamente bajas, entre 50-80°C. Sin embargo, el mayor inconveniente presentado por el óxido de calcio es que requiere una activación térmica antes de ser utilizado en la reacción con el fin de eliminar la humedad y el  $\text{CO}_2$  adsorbido sobre la superficie. Por tanto, es necesario trabajar bajo atmósfera inerte para evitar la desactivación del catalizador por carbonatación.

El carácter básico del CaO puede ser incrementado añadiendo un elemento metálico sobre su superficie (Wen y cols., 2010; Encinar y cols., 2010; Nisar y cols., 2017).

### 1.4.5 Transesterificación catalizada por enzimas

Otra de las formas de obtener biodiésel es mediante catálisis enzimática. La catálisis enzimática (también considerada un tipo de catálisis heterogénea) es llevada a cabo normalmente con lipasas. Las lipasas son capaces de catalizar las reacciones de transesterificación y esterificación conjuntamente (Marchetti y cols., 2007), superando muchos de los problemas de la reacción mencionados anteriormente. Especialmente, los ácidos grasos libres pueden ser convertidos totalmente en ésteres, y la presencia de agua no es problemática. Por tanto, el empleo de aceites residuales o grasas con alto contenido en agua y ácidos grasos libres como materia prima para la producción de biodiésel no sería un inconveniente (Gog y cols., 2012).

Este tipo de catálisis tiene la ventaja de permitir trabajar a bajas temperaturas (20-50°C), lo que supone un ahorro energético elevado. Sin embargo, los costes de producción de las lipasas y la baja productividad del proceso (masa de biodiésel producida por unidad de volumen de reactor y unidad de tiempo) hacen prohibitivo este tipo de proceso a nivel industrial (Robles-Medina y cols., 2009).

### 1.4.6. Transesterificación no catalítica con alcohol supercrítico

La transesterificación no catalítica con alcohol supercrítico proporciona una nueva forma de producción de biodiésel. Se lleva a cabo en condiciones supercríticas del alcohol empleado (generalmente metanol; temperatura crítica= 240°C y presión crítica= 8 MPa). Con esta técnica, el aceite vegetal o la grasa animal pueden ser convertidos a biodiésel en un tiempo de reacción corto; es decir, la reacción es muy rápida y las conversiones obtenidas son superiores al 99%. Además, no se necesita ningún tipo de catalizador para llevar a cabo la reacción, lo que resulta ventajoso pues se evita la etapa del lavado del biodiésel para su neutralización. Asimismo, este proceso no se ve afectado negativamente por el contenido de agua y ácidos grasos libres presentes en el aceite. Sin embargo, esta técnica no catalítica posee como desventaja principal las condiciones extremas de operación necesarias, lo que resulta inviable para la producción a gran escala (Helwani y cols., 2009; Yin y cols., 2008).

Sin embargo, los procesos catalíticos, sin emplear condiciones de alcohol supercrítico, son los más atractivos desde el punto de vista industrial ya que son más económicamente viables.

## **1.5 Subproducto de reacción: Glicerina**

La glicerina es un subproducto que tiene un gran número de aplicaciones en la industria como cosméticos, medicinas, detergente, desengrasante, explosivos y jabones entre otras. El glicerol que se produce mediante la reacción de transesterificación tiene un 50% de glicerina (Van Gerpen y cols., 2005), el resto son impurezas como agua, alcoholes, restos de catalizadores alcalinos y sales.

Los restos de catalizadores básico se neutralizan con un ácido para producir sales como cloruro de sodio o sulfato de potasio, pudiendo usarse este último como fertilizante (Duncan, 2003).

Generalmente el agua y el alcohol se separan para conseguir una glicerina de un 80-88% de pureza que puede ser comercializada, aunque con las nuevas técnicas se puede conseguir hasta un 99% de pureza.

## **1.6 Caracterización del biodiésel**

El biodiésel tendrá unas propiedades u otras dependiendo de las características de la materia prima y del método utilizado para su obtención, por consiguiente, una vez obtenido el biodiésel, es necesario llevar a cabo una caracterización del mismo, ya que hay que comprobar que se cumple la normativa vigente y que es apto para su correcta utilización en motores diésel.

A nivel europeo la norma que define la calidad del biodiésel es la UNE- EN 14214. La normativa equivalente a nivel americano es la ASTM D 6751.

En la Tabla 1.1 se muestran las especificaciones de calidad del biodiésel para su comercialización según la normativa europea.

**Tabla 1.1.** Especificaciones de calidad del biodiésel (Silitonga y cols, 2013).

Propiedades	Unidades	Valor mínimo	Valor máximo	Norma
Contenido en éster	%(m/m)	96,5	-	UNE EN 14103
Densidad a 15°C	kg/m <sup>3</sup>	860	900	UNE EN ISO 675
Viscosidad a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,5	5	UNE EN ISO 3104
Punto de inflamación	°C	120	-	UNE EN ISO 3679
Contenido en azufre	mg/kg	-	10	UNE EN ISO 20846
Residuo carbonoso	%(m/m)	-	0,3	UNE EN ISO 10370
Número de cetano	-	51	-	UNE EN ISO 5165
Contenido en cenizas sulfatadas	%(m/m)	-	0,02	ISO 3987
Contenido en agua	mg/kg	-	500	UNE EN ISO 12937
Contaminación total	mg/kg	-	24	UNE EN 12662
Corrosión en lámina de cobre	Grado de corrosión	-	1	UNE EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación 110°C	h	6	-	UNE EN 14112
Índice de acidez	°	-	0,5	UNE EN 14104
Índice de Yodo	g Yodo/100g	-	120	UNE EN 14111
Metiléster linolénico	%(m/m)	-	12	UNE EN 14103
Metiléster poliinsaturado	%(m/m)	-	1	UNE EN 14103
Contenido en metanol	%(m/m)	-	0,2	UNE EN 1410
Contenido en monoglicéridos	%(m/m)	-	0,8	UNE EN 124105
Contenido en diglicéridos	%(m/m)	-	0,2	UNE EN 14105
Contenido en triglicéridos	%(m/m)	-	0,2	UNE EN 14105
Glicerol libre	%(m/m)	-	0,02	UNE EN 14105
Glicerol total	%(m/m)	-	0,25	UNE EN 14105
Metales del grupo 1 (Na+K)	mg/kg	-	5	UNE EN 14108/14109
Metales del grupo 2 (Ca+Mg)	mg/kg	-	5	UNE EN 14538
Contenido en fósforo	mg/kg	-	10	UNE EN 14107
Punto de obstrucción al frio	°C	-	Según época y país	EN 116
Índice de Yodo*	g Yodo/100g	-	120	EN 14111

\*En España el índice de yodo queda establecido en 140 (RD 61/2006).

A continuación se describen algunos de los parámetros especificados en la norma UNE EN14214.

- Contenido en éster. Es el contenido de ésteres metílicos del biodiésel en % en peso. Uno de los parámetros más importantes del biodiésel. Un nivel bajo de ésteres podría significar una conversión incompleta de la reacción o la presencia de contenidos no esterificables en el aceite de partida.

- Densidad. La densidad de un biocombustible influye directamente en la atomización del mismo al entrar en el motor. A mayor densidad más biocombustible se inyectará dentro del motor.

- Viscosidad cinemática. La viscosidad cinemática se define como la resistencia que ofrece un líquido a fluir y es otra de las características importantes del biocombustible, ya que afecta a la atomización del combustible en la en la cámara de combustión creándose así, depósitos en el motor.

- Número de cetano. Indica la capacidad del biocombustible a la auto-ignición. Cuanto mayor sea el número de cetano mejor será la combustión, el rendimiento y el arranque en frío del motor.

- Contenido en agua. La presencia de agua en el biocombustible se debe a una mala purificación. Esto conlleva al crecimiento microbiano, así como a la corrosión del motor o la reacción de hidrólisis, generando ácidos grasos libres.

- Estabilidad a la oxidación a 110°C. La oxidación de los biocombustibles es uno de los factores más relevantes que permiten evaluar la calidad del biodiésel. Está influenciada por factores como la presencia de aire, calor, trazas de metales, peróxidos, luz y ácidos grasos. Normalmente, los aceites de partida con gran cantidad de ácidos grasos saturados muestran mejor estabilidad que los insaturados.

- Índice de acidez. Mide la concentración de ácidos grasos libres. Proporciona el nivel de degradación del biocombustible como resultado de la hidrólisis entre los ácidos grasos y la glicerina. Una alta acidez causa una fuerte corrosión en el sistema de suministro de combustible del motor.

- Índice de yodo. Este valor relaciona el nivel de insaturación del aceite. A mayor cantidad de insaturaciones, mayor índice de yodo. Altos valores de contenido en yodo pueden producir la polimerización de los glicéridos formando depósitos en los inyectores de los motores.

## 1.7 Objetivos

El objetivo general de este trabajo de investigación es el estudio de nuevos materiales a partir de residuos, que puedan actuar como catalizadores heterogéneos en la reacción de transesterificación del aceite de *Pongamia Pinnata* para producir biodiésel.

Para llevar a cabo este objetivo principal se desarrollarán los siguientes objetivos específicos:

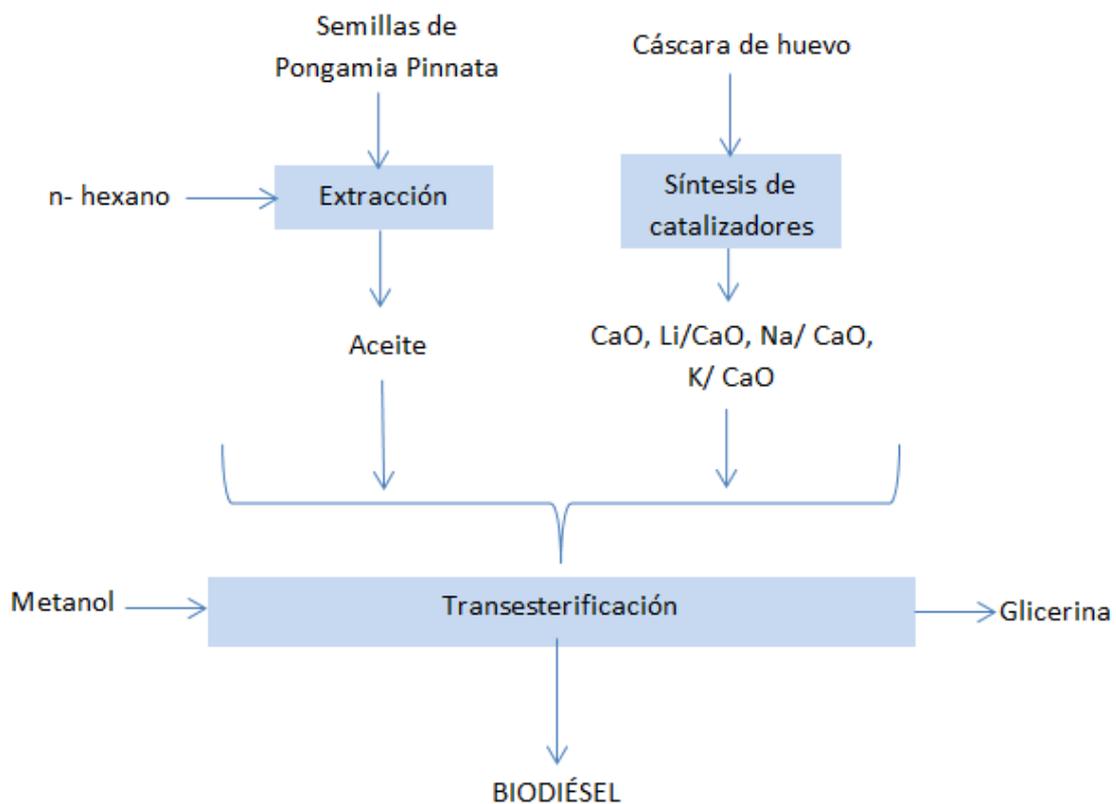
1. Estudio de la extracción de aceite de una variedad de semilla denominada *Pongamia Pinnata* (*Millettia o Karanja*).
2. Síntesis de CaO a partir de cáscara de huevo ( $\text{CaCO}_3$ ) e impregnación con diferentes nitratos de metales alcalinos ( $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$ ) con el fin de obtener Li/CaO, Na/CaO y K/CaO.
3. Estudio de la actividad catalítica de cada uno de ellos usando un reactor agitado con sólidos en suspensión, utilizando además aceite de girasol como reactivo modelo.
4. Comparación del mejor rendimiento de la reacción de transesterificación obtenido mediante catálisis heterogénea con el obtenido mediante catálisis homogénea.

## **2. Técnica experimental**



En este apartado se describe la metodología de trabajo. Se describe el procedimiento experimental empleado en la extracción de aceite de las semillas, los métodos de análisis para caracterizar el aceite extraído, el procedimiento de síntesis y caracterización de los catalizadores, así como el procedimiento de obtención de biodiésel y los métodos de análisis empleados para caracterizar los productos obtenidos.

En la Figura 2.1 se muestra un esquema general de las etapas más importantes llevadas a cabo durante este proyecto de investigación para la obtención del biocombustible.



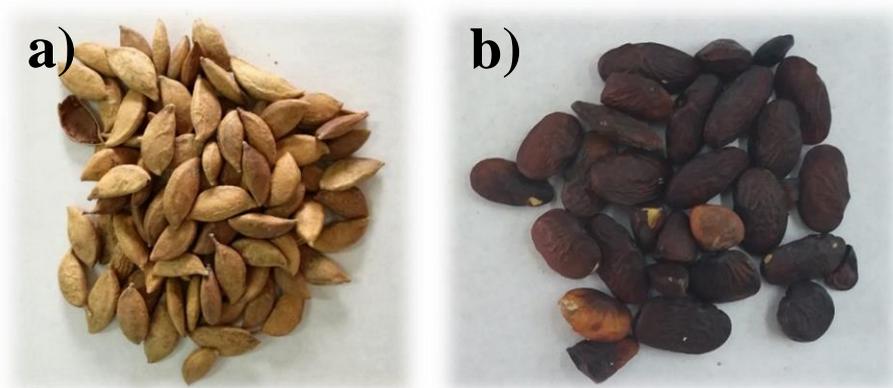
**Figura 2.1.** Esquema general de las etapas llevadas a cabo para la obtención del biodiésel.

## 2.1. Extracción del aceite

En primer lugar, se lleva a cabo la extracción del aceite de las semillas de *Pongamia Pinnata*.

Se dispone de semillas de *Pongamia Pinnata* recogidas en dos años diferentes: semillas de diciembre de 2012 (S2012) y semillas de diciembre de 2014 (S2014). Las semillas

S2012 fueron suministradas con su vaina (Figura 2.2), mientras que las semillas S2014 fueron suministradas peladas (Figura 2.3).



**Figura 2.2.** Semillas de *Pongamia Pinnata* (a) con vaina, (b) peladas (S2012).



**Figura 2.3.** Semillas de *Pongamia Pinnata* peladas (S2014).

### 2.1.1 Preparación de las semillas

Las semillas S2012 se pelaron con ayuda de una espátula u objeto punzante, para así retirar la cáscara que las protege. En la Figura 2.4 se observa la vaina de las S2012, las semillas con cáscara y sin ella. Las semillas S2014 no se pelaron pues venían sin vaina.



**Figura 2.4.** Pelado de semillas S2012.

A continuación, las semillas (S2012 y S2014) fueron trituradas usando un molino convencional de dos aspas. En la Figura 2.5 se observa el aspecto de las semillas trituradas.



**Figura 2.5.** Semillas de *Pongamia Pinnata* trituradas

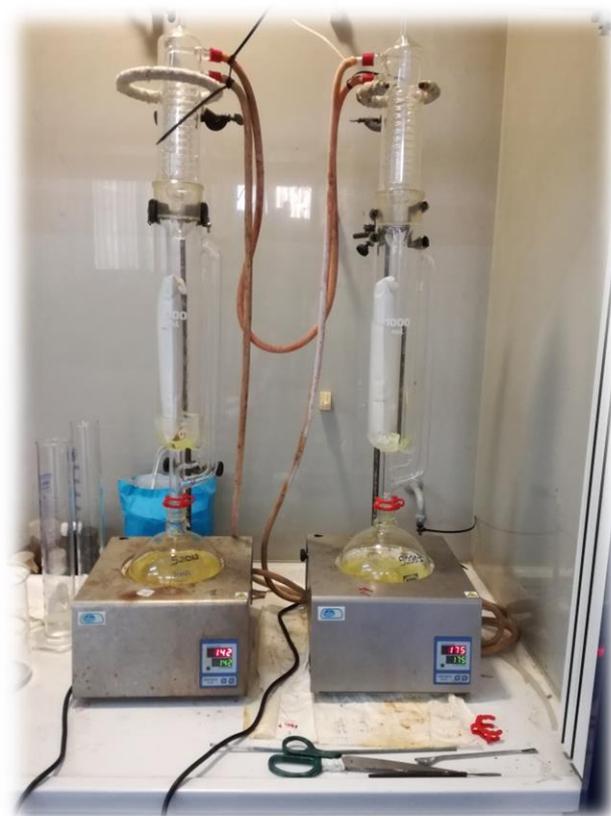
Posteriormente, las semillas trituradas fueron introducidas en una estufa a 40°C durante 24 horas para eliminar la humedad, ya que un menor contenido en humedad aumenta la cantidad de aceite extraído de las semillas.

Transcurridas las 24 horas, las semillas se sacaron de la estufa y se introdujeron en un cartucho hecho con papel de filtro que se introdujo posteriormente en el sistema de extracción. En caso de que la extracción no se realizara inmediatamente después de hacer el cartucho, fue necesario guardarlo en un desecador, para evitar que las semillas adsorbieran humedad.

### 2.1.2. Extracción con hexano

Una vez preparado el cartucho con las semillas trituradas y secadas, las semillas se sometieron a un proceso de extracción sólido-líquido con n-hexano como solvente, el hexano empleado presentó una pureza superior al 95% y un punto de ebullición de 69°C.

El equipo de extracción, como se observa en la Figura 2.6, consta de una manta calefactora en la que se coloca un balón de 2 litros de capacidad. Encima del balón se encuentra el cuerpo del extractor Soxhlet de 1 litro de capacidad, y en la parte alta del equipo Soxhlet, un condensador por donde circula agua para evitar que se produzcan pérdidas de n-hexano. Aun así, debido a la alta volatilidad del n-hexano, el equipo de extracción se montó en el interior de una campana extractora.



**Figura 2.6.** Equipos Soxhlet para la extracción del aceite.

Inicialmente se colocó 1,5 litros de n-hexano en el balón (relación en peso de hexano / semilla = 5/1) y el cartucho con las semillas correspondientes en el cuerpo del extractor. Se abrió el agua de refrigeración y se encendió la manta calefactora. Cuando la temperatura fue suficiente, el n-hexano comienza a evaporarse y a subir por el brazo recto lateral del equipo Soxhlet, llega al condensador y condensa en el interior del equipo, donde se encuentra el

cartucho con las semillas. A medida que se va llenando el cuerpo del equipo y el cartucho se va sumergiendo, el nivel de hexano en el tubo fino con forma de U va subiendo, hasta que realiza el sifón y todo el hexano acumulado con el aceite extraído en el cuerpo del equipo Soxhlet vuelve al balón a través del tubo fino con forma de U. Es necesario asegurarse de que el cartucho quede completamente sumergido en el hexano condensado antes de que este realice el sifón.

La extracción se llevó a cabo durante 7 horas, tras las cuales se apagó la manta calefactora. Se esperó a que el sistema se enfriara, se pasaron los restos de hexano condensado en el equipo Soxhlet al balón y se retiró el cartucho. De esta forma todo el hexano y el aceite extraídos se encontraron en el balón. La torta de semillas que quedó en el cartucho se trató en una estufa a 60°C durante 24 horas (Figura 2.7).



**Figura 2.7.** Cartuchos de semillas en la estufa después de la extracción.

Durante la etapa de extracción del aceite es necesario controlar la temperatura para que el equipo Soxhlet se llene completamente varias veces por hora, dado que cuantos más ciclos realice, más veces se pondrá en contacto el hexano nuevo con las semillas trituradas y más aceite será extraído.

### 2.1.3 Recuperación y purificación

Tras la extracción del aceite de las semillas se procedió a recuperar el hexano de la mezcla y así purificar el aceite. Teniendo en cuenta los diferentes puntos de ebullición del aceite y del n-hexano, para separarlos se realizó una destilación simple en la que se evaporó el

hexano, que es el componente más volátil. Para ello se empleó la misma instalación experimental que se explicó en el apartado anterior, pero sin el cartucho (Figura 2.8).



**Figura 2.8.** *Recuperación del hexano*

Se abrió el agua de refrigeración y se encendió la manta calefactora. La mezcla aceite/hexano se va calentando hasta que el hexano se evapora, condensa y llena el cuerpo del Soxhlet. Antes de que el hexano condensado baje por el sifón, se retiró la cámara superior y se vertió el hexano condensado en un recipiente.

Esta operación se repitió tantas veces como fuera necesario para recuperar la mayor cantidad de solvente. Se debe tener especial cuidado al final de la etapa de recuperación y disminuir la temperatura de la manta a 70-80°C, ya que en el balón solo queda una pequeña cantidad de hexano con el aceite, y este podría quemarse.

En la etapa final se cerró el agua de refrigeración y se desmontó el condensador y el cuerpo extractor. A continuación se realizó un burbujeo con nitrógeno para eliminar posibles restos de hexano residual (Figura 2.9). Se empleó nitrógeno en esta parte porque es un gas

inerte. El procedimiento es sencillo, se burbujeó el gas durante un tiempo y se pesó el balón hasta que el peso de este fue constante, lo que indica que ya no quedaba hexano en el aceite.

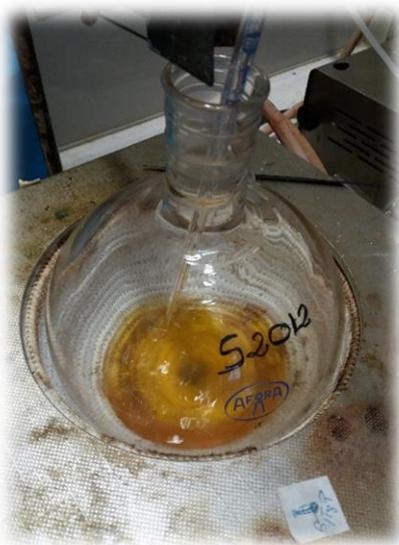


Figura 2.9. Burbujeo con nitrógeno.

Cuando no se produjeron cambios de masa del balón, se apagó la manta y el burbujeo. El aceite obtenido se guardó en un frasco para su posterior análisis.

Los métodos de análisis para caracterizar los aceites extraídos son los mismos a los empleados en la caracterización del biocombustible obtenido, por tanto, se describen en el apartado 2.4.

Aunque uno de los objetivos de este trabajo es estudiar la reacción de transesterificación usando aceite de *Pongamia Pinnata* como materia prima, en ocasiones, se empleó aceite de girasol como aceite modelo para estudiar la actividad catalítica inicialmente de los materiales sintetizados.

## 2.2 Síntesis y caracterización de los catalizadores

Durante este trabajo de investigación se emplearon diferentes tipos de catalizadores: catalizador homogéneo básico (NaOH), catalizador homogéneo ácido ( $H_2SO_4$ ) y diversos catalizadores heterogéneos.

Se empleó CaO comercial y CaO obtenido a partir de cáscara de huevo. Este último fue impregnado con diferentes nitratos ( $KNO_3$ ,  $NaNO_3$  y  $LiNO_3$ ) con el fin de incrementar su actividad catalítica en la reacción de transesterificación.

### 2.2.1. Obtención del CaO a partir de cáscara de huevo

Se sintetizó CaO a partir de cáscara de huevo ( $CaCO_3$ ). Para ello se recolectó cáscara de huevo y se trituro en un mortero tal y como se observa en la Figura 2.10. Para disminuir el tamaño de partícula de la cáscara de huevo triturado y homogeneizarla, se usó un molino de bola como el que se muestra en la Figura 2.11.



**Figura 2.10.** Mortero con cáscara de huevo triturada.



**Figura 2.11.** Molino de bolas.

El material pulverulento obtenido se introdujo en un recipiente cerámico y se calcinó a  $1000^{\circ}\text{C}$  durante 10 horas con una rampa de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  de subida. El enfriamiento se realizó con una rampa de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta los  $200^{\circ}\text{C}$ . El CaO obtenido se extrajo de la mufla a esa temperatura y se introdujo en el desecador con cuidado para evitar su hidratación. Posteriormente, una vez que alcanzó la temperatura ambiente, se introdujo en un bote con doble tapa, moliéndolo previamente.

La descomposición térmica del  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{CaO}$  se produce aproximadamente a unos  $840^\circ\text{C}$ , por esta razón se alcanzó una temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  en la calcinación de la cáscara de huevo triturada, asegurándonos su completa descomposición. La actividad catalítica del  $\text{CaO}$  procedente de la cáscara de huevo se comparó con la del  $\text{CaO}$  comercial.

### 2.2.2 Síntesis de X/ $\text{CaO}$ (X=Li, Na, K) por impregnación

Una vez obtenido el  $\text{CaO}$  procedente de la cáscara de huevo, se llevó a cabo la impregnación del mismo con diferentes metales alcalinos (Li, Na, K). Para ello se partió de una disolución del nitrato correspondiente ( $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$ ) usando agua destilada. Las disoluciones se prepararon teniendo en cuenta que se desea un 5% en peso del metal sobre el  $\text{CaO}$  (MacLeod y cols., 2008).

Se pesaron los gramos del nitrato correspondiente y se disolvieron en 25 ml de agua. Por otro lado, se pesaron 10 gramos del  $\text{CaO}$  sintetizado en una cápsula de porcelana y se añadió la disolución del nitrato del metal preparado (Figura 2.12).



**Figura 2.12.** Mezcla del  $\text{CaO}$  con la disolución del nitrato.

A continuación se introdujo la mezcla, en la misma cápsula de porcelana, en la estufa y se mantuvo a una temperatura de unos  $100^\circ\text{C}$  aproximadamente durante 1 día. Finalmente, el sólido obtenido se calcinó a  $600^\circ\text{C}$  durante 5 horas con una rampa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Por último, se calcinó la muestra a  $600^\circ\text{C}$  durante 5 horas con una rampa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

El enfriamiento se realizó con una rampa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta los  $200^\circ\text{C}$  de igual forma que se hizo en la obtención del  $\text{CaO}$  a partir de la cáscara de huevo y se procedió igual. Los

sólidos catalíticos obtenidos a partir de cada uno de los nitratos se denominaron como Li/CaO, K/CaO y Na/CaO. En la Figura 2.13 se observa el aspecto final que presentan uno de los materiales impregnados (Li/CaO).



**Figura 2.13.** Catalizador Li/CaO.

### 2.2.3 Técnicas de caracterización de los catalizadores

Los catalizadores preparados según los procedimientos descritos en el apartado anterior se caracterizaron mediante diferentes técnicas instrumentales con el fin de determinar algunas de sus propiedades físico-químicas y estructurales y, se relacionaron posteriormente con su actividad catalítica a reacción de transesterificación para la producción de biodiésel.

La fisisorción de nitrógeno se ha empleado para determinar las características estructurales de los mismos; mientras que la termogavimetría y la espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier para determinar su composición o características químicas. A continuación se describen dichas técnicas, así como las condiciones utilizadas en la medida de las propiedades objeto de estudio.

#### 2.2.3.1 Fisisorción de nitrógeno (método BET)

La técnica de fisisorción de gases es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de catalizadores.

La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo.

El nitrógeno es uno de los gases más utilizados. Al ponerse en contacto con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura.

La relación entre las moléculas de gas adsorbidas sobre la superficie del sólido y la presión de equilibrio (expresada como presión relativa a la presión de saturación del gas,  $P/P_0$ ), a una temperatura constante, del sistema gas-sólido se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isotermas, que nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión nos permiten también calcular el área superficial del sólido y el tamaño de poro.

En la Figura 2.14 se muestra una representación esquemática de los seis tipos posibles de isotermas de adsorción que pueden encontrarse según la IUPAC.

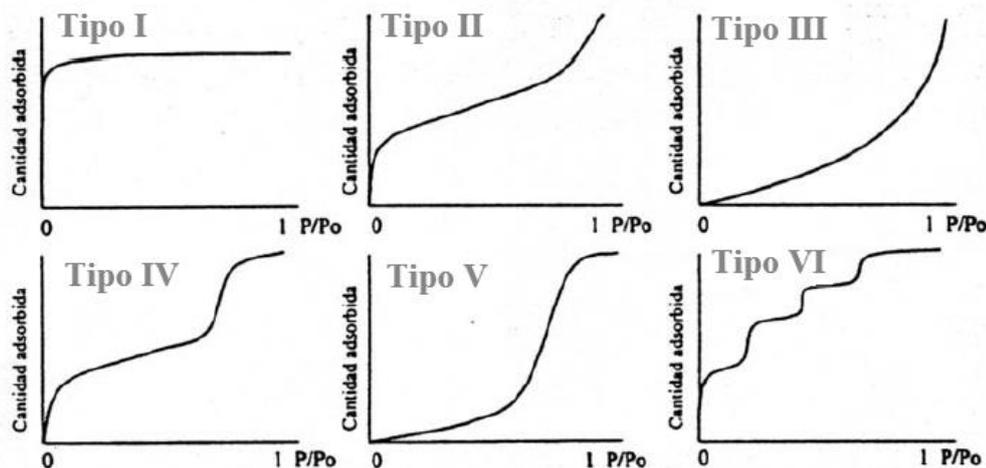


Figura 2.14. Clasificación de los distintos tipos de histéresis según la IUPAC.

Previo al procedimiento experimental, se debe limpiar la superficie del sólido desgasificándola de los gases que pueda tener adsorbidos. Esto se hace mediante la ayuda de bombas de vacío y un aumento de temperatura.

Para evaluar las características microporosas de los catalizadores se realizaron medidas de área superficial mediante el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2020. Previamente a la adsorción del nitrógeno, las muestras se sometieron a un tratamiento de desgasificación a vacío y a  $120^\circ\text{C}$  durante 16 horas, con el fin de eliminar todo tipo de compuestos adsorbidos sobre su superficie. Posteriormente, se

dosificaron las cantidades adecuadas de nitrógeno líquido a 77 K para cubrir todo el espectro de presiones relativas hasta aproximarse a la saturación.

### 2.2.3.2. Análisis termogravimétrico

Con el fin de determinar la estabilidad térmica de los diferentes materiales ensayados se llevaron a cabo análisis termogravimétricos.

La técnica consiste en someter a una cantidad de muestra, previamente pesada, a una rampa de calefacción controlada bajo atmósfera inerte u oxidante, registrándose simultáneamente la evolución del peso con la temperatura. Las pérdidas de peso obtenidas y las temperaturas correspondientes a los distintos picos presentes en la curva diferencial, permiten conocer las diferentes etapas producidas a lo largo del tratamiento térmico, así como las cantidades eliminadas en cada una de ellas.

Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en una termobalanza TGA/ DTA Pyrics Diamond (Perkin Elmer), con un programa de temperaturas de 5°C/min desde temperatura ambiente hasta 906°C con un caudal de gas alimentado de 100 Nml/min aire. Para los análisis se emplearon 6-18 mg de muestra.

### 2.2.3.3 Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR)

La técnica de espectroscopía infrarroja es apropiada para el análisis e identificación tanto de sustancias orgánicas como de sustancias inorgánicas. Esta técnica se basa en la capacidad de absorción de la radiación infrarroja (IR) por parte de cualquier sustancia. La absorción de este tipo de radiación está relacionada con los diferentes modos de vibración de las moléculas que componen la sustancia a analizar. De esta manera, cada sustancia tiene asociada un espectro de absorción en el infrarrojo característico. En un espectro infrarrojo se representa la transmitancia (%) o la absorbancia (%) frente al número de onda de la radiación IR empleada (el número de onda es el inverso de la longitud de onda).

La reflectancia total atenuada (ATR, *Attenuated Total Reflection*) es una técnica de muestreo utilizada en el IR, la cual se produce cuando una radiación infrarroja entra en un cristal ATR transmisor y de alto índice de refracción. El cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo del analito.

En los estudios realizados se empleó un espectrómetro infrarrojo de Fourier Agilent Cary 630, con un rango espectral de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  y una resolución máxima de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Las muestras fueron trituradas con un mortero de vidrio y se realizaron las medidas en modo de reflexión total atenuada (ATR) con cristal de diamante. El detector es de tipo DTGS con ventanas de KBr.

### 2.3. Obtención de biocombustible

El aceite empleado como materia prima para la producción de biodiésel corresponde al aceite de *Pongamia Pinnatta* extraído con n-hexano de las propias semillas (S2012 y S2014) y aceite de *Pongamia Pinnatta* procedente de las semillas S2012, pero obtenido por extracción mecánica (S2012m). Además, con el fin de tener una idea inicial de la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados se usó aceite de girasol como reactivo modelo.

El alcohol empleado en las reacciones de producción de biodiésel fue el metanol, con una pureza superior al 99,8% y un punto de ebullición de 65°C.

Se llevaron a cabo reacciones de esterificación y transesterificación mediante catálisis homogénea y heterogénea, empleando en todos los casos un reactor tipo tanque agitado.

A continuación se describe el sistema de reacción empleado para llevar a cabo las reacciones de esterificación y transesterificación y el procedimiento experimental.

#### 2.3.1. Sistema de reacción.

La instalación experimental empleada para llevar a cabo las reacciones de esterificación y transesterificación se observa en la Figura 2.15.



**Figura 2.15.** Sistema de reacción.

El sistema de reacción consta de un reactor a escala laboratorio cuya parte inferior se introduce en un baño termostático de agua. La parte superior consta de una tapa que dispone de cuatro bocas esmeriladas. En una de ellas se coloca un condensador de serpentín con agua fría para minimizar las posibles pérdidas de metanol, en la boca central se coloca una varilla de agitación para que los reactivos se mezclen correctamente. Este agitador está accionado por un motor con el que se puede controlar la agitación de la mezcla reaccionante y en las reacciones se fija en 350 revoluciones por minuto.

Las otras dos bocas esmeriladas se cierran con un tapón. Una de ellas permite la introducción del catalizador al interior del reactor y la otra permite introducir un termómetro para comprobar la temperatura de la mezcla reaccionante.

### **2.3.2 Procedimiento experimental. Reacción de esterificación y transesterificación**

En primer lugar, se enciende el baño para alcanzar la temperatura de reacción deseada. En la base del reactor se pesa la masa de aceite que se desee. Después se monta todo el conjunto de reacción, es decir, se coloca la tapa del reactor, luego el agitador, el sistema de refrigeración y los tapones correspondientes. Luego se introduce el motor en la varilla del agitador fijándolo con una llave y se sostiene en un soporte. Para evitar fugas entre uniones se aplica una fina capa de grasa entre la tapa y la base del reactor. Se enciende el agua de refrigeración.

En el caso de las reacciones que se llevan a cabo con un catalizador homogéneo, es decir, en la reacción de esterificación homogénea ácida o de transesterificación homogénea

básica, se pesa previamente el catalizador ( $H_2SO_4$  o NaOH) y se mezcla con el volumen de metanol correspondiente. Una vez que el aceite alcanza la temperatura de reacción se retira el tapón y se introduce la mezcla anterior. La reacción comienza en el momento que la mezcla alcanza de nuevo la temperatura preestablecida.

En el caso de las reacciones catalizadas heterogéneamente, inicialmente se introduce el aceite con el metanol y luego el catalizador sólido con ayuda de un embudo.

Transcurrido el tiempo de reacción, se apaga el motor del agitador y el baño, se desmonta el sistema de reacción (Figura 2.16) y se deja reposar la mezcla en un embudo de decantación en el caso de catalizadores homogéneos.



**Figura 2.16.** Reactor tras la transesterificación de aceite de girasol con el K/CaO como catalizador heterogéneo.

En el caso de catalizadores heterogéneos, se lleva a cabo una filtración a vacío (Figura 2.17) para separar el sólido catalítico. El filtrado, que contiene los productos de la reacción, se introduce en un embudo de decantación para la separación de fases (Figura 2.18). La mezcla del producto de la reacción está formada por dos fases: una que contiene los metilesteres (biocombustible) y la otra la glicerina.



**Figura 2.17.** Filtración al vacío, para la separación del catalizado heterogéneo de los productos de reacción.



**Figura 2.18.** Fases obtenidas tras la reacción de transesterificación.

En la parte inferior del embudo de decantación se depositará la glicerina debido a que es más densa que el biocombustible (Jain y Sharma, 2010).

En el caso de la esterificación se retira la fase superior y se realiza la medida del índice de acidez al aceite esterificado, para comprobar que efectivamente la cantidad de ácidos grasos libres ha disminuido. Luego el aceite esterificado se utiliza en la reacción de transesterificación homogénea básica.

Los productos de las reacciones de transesterificación homogénea básica están contaminados con catalizador, alcohol, aceite sin reaccionar y jabón que se haya podido generar durante el proceso. La fase del glicerol tiende a contener un porcentaje más alto de contaminantes que el biodiésel, pero éstos también están presentes en el producto principal de la reacción. Por consiguiente, el biodiésel necesita ser purificado antes de su uso. Para ello, a la fase biodiésel se le realizaron una serie de lavados para la eliminación de algunos de estos componentes, partiendo de agua acidulada y luego de agua destilada caliente. En el primer tipo de lavado se empleó una disolución acuosa al 3% de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ). Con él se pretendió neutralizar el NaOH que pudo haber quedado en el biocombustible. También, los jabones que quedan reaccionan con el ácido para formar sales solubles en agua y ácidos grasos libres. Además, este procedimiento de neutralización minimiza la formación de emulsiones durante los siguientes lavados con agua destilada caliente, haciéndolo bastante menos costoso (Van Gerpen, 2005). El agua destilada elimina las sales de sodio y los jabones residuales. El glicerol y el alcohol son altamente solubles en agua, así que los lavados con agua son también efectivos para retirar estos contaminantes (Leung y cols., 2010). El número de lavados que se realizaron en esta experimentación fue de 5 para cada tipo, con un volumen de 25 ml.

Una vez finalizados los lavados, se llevó a cabo un proceso de centrifugado a temperatura ambiente durante dos horas y con vacío, para separar los posibles restos de agua y los sólidos en suspensión que pudiera contener, principalmente compuestos parafínicos. En último lugar se procedió a eliminar los restos de metanol que pudieron quedar disueltos en el biocombustible. Para esto se realizó un proceso parecido, se centrifugó el biocombustible durante dos horas a 70°C con vacío.

El proceso de centrifugado a 70°C se llevó a cabo también con el biocombustible obtenido de la transesterificación heterogénea para eliminar los restos de metanol. En este caso no se llevó a cabo lavado con ácido y agua, pues el catalizador sólido se eliminó por filtración.

Una vez finalizada la purificación se obtuvo el biocombustible puro, que fue almacenado en frascos de cristal topacio individuales para, posteriormente, analizarlo mediante medidas de índice de acidez, viscosidad y densidad, así como del contenido en FAME al biocombustible purificado.

### 2.3.3 Experimentos realizados

En la Tabla 2.1 se muestran las condiciones de operación empleadas en cada uno de los experimentos realizados, así como el aceite y el tipo de catalizador empleados.

**Tabla 2.1** Condiciones de los experimentos realizados.

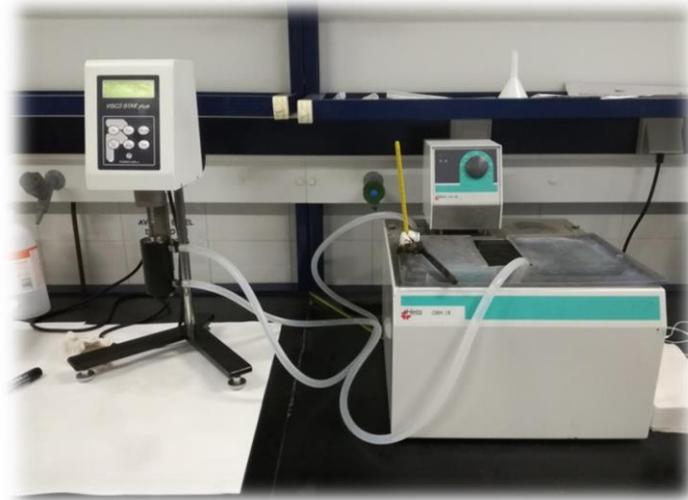
Experimento	Catalizador	Aceite	Condiciones
E1	CaO comercial		
E2	CaO de cáscara huevo		
E3	Li/CaO	Girasol	T=60°C, t= 120 min, 6:1, %cat= 5
E4	Na/CaO		
E5	K/CaO		
E6	NaOH		T= 60°C, t=120min, 6:1, %cat=0,5
E7	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		T= 70°C, t= 90 min, 7:1, %cat=1
E8	NaOH	<i>Pongamia Pinnatta</i> S2012m	T= 60°C, t=120min, 6:1, %cat=0,5
E9	KP3		T= 55°C, t=120min, 20:1, %cat=50
E10	KP4		T= 55°C, t=120min, 20:1, %cat=50
E11	KP4	<i>Pongamia Pinnatta</i> S2012	T= 55°C, t=120min, 20:1, %cat=50
E12	Li/CaO	<i>Pongamia Pinnatta</i> S2014	T=60°C, t= 120 min, 6:1, %cat= 5

### 2.4 Análisis de reactivos/ productos de reacción

A continuación se describen los procedimientos llevados a cabo en el análisis de los aceites utilizados en la reacción de transesterificación, así como los empleados en la determinación del biocombustible obtenido en dicha reacción. Se describen los procedimientos empleados para la determinación de algunos parámetros recogidas en la norma UNE-EN 14214 para asegurar la calidad del biodiésel comercial, como la viscosidad, densidad, índice de acidez y contenido en metilésteres.

### 2.4.1. Viscosidad cinemática

Este parámetro se determina mediante la utilización de un viscosímetro rotacional VISCO STAR Plus L que proporciona la viscosidad dinámica en cp. Este equipo consta de un husillo calibrado (TL5) que gira en el interior de un portamuestras de aproximadamente 10 ml de capacidad, envuelto en una camisa termostatzada conectada a un baño termostático (Figura 2.19).



**Figura 2.19.** Viscosímetro rotacional VISCO STAR Plus L, acoplado a un baño termostático de agua.

El husillo gira en el seno de la muestra según la velocidad fijada, y la viscosidad vendrá en función de la resistencia que tenga el fluido al movimiento del husillo. La normativa indica que la medición de la viscosidad se debe realizar a 40°C, por tanto, se enciende el termostato y se deja que alcance dicha temperatura. Se coloca una cantidad de muestra en el interior del cilindro suficiente para que inunde el husillo. El cilindro se acopla a la camisa calefactora y se selecciona el programa específico en función del tipo de husillo y la velocidad de éste. Generalmente, la velocidad para la medición de aceites es 100 rpm y para biocombustibles 200 rpm.

Una vez estabilizado el sistema, se lee el valor de la viscosidad dinámica ( $\mu$ ) en cp y se calcula la viscosidad cinemática ( $\nu$ ) a partir de la siguiente ecuación:

$$\nu(\text{cSt}) = \frac{\mu(\text{cP})}{\rho\left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)} [1]$$

donde,  $\mu$  es la viscosidad cinemática y  $\rho$  es la densidad, ambos medidos a 40°C.

### 2.4.2. Densidad

La medida de la densidad, tanto del aceite como del biodiésel, se realiza con un densímetro digital portátil Mettler Toledo modelo Densito 30PX que proporciona los datos en gramos por centímetro cúbico ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) y la temperatura en grados centígrados ( $^{\circ}\text{C}$ ). En la Figura 2.20 se aprecia el densímetro utilizado durante la experimentación.



**Figura 2.20.** Densímetro Mettler Toledo modelo Densito 30PX.

El funcionamiento de este dispositivo consiste en succionar la muestra a medir a través del tubo, teniendo cuidado de que no se formen burbujas en el interior de la celda. Luego, al alcanzar la temperatura deseada, la cual se indica en la pantalla digital del equipo, se anota el valor de la densidad.

Al empezar y al finalizar la medida, el densímetro debe ser lavado varias veces con etanol para eliminar los posibles residuos de muestras que haya en su interior. La densidad de las muestras se mide a  $40^{\circ}\text{C}$  y a  $15^{\circ}\text{C}$ , la primera para el cálculo de la viscosidad cinemática y la segunda porque es la temperatura que indica la norma UNE EN ISO 3675. Para llevar la temperatura a  $40^{\circ}\text{C}$  se utiliza un baño termostático. En el caso de las medidas a  $15^{\circ}\text{C}$ , las muestras se enfrían en la nevera.

### 2.4.3. Índice de acidez

La medida del índice de acidez se realiza mediante un valorador automático Metrohm modelo Titrino 794 y se muestra en la Figura 2.21.



**Figura 2.21.** Valorador automático Metrohm modelo Titrino 794

La medida del índice de acidez se rige por la norma UNE 14104, y establece que su valor debe darse en miligramos de hidróxido de potasio por gramos de muestra ( $\text{mgKOH}/(\text{g muestra})$ ).

Para medir el índice de acidez se realiza una valoración ácido-base. Como valorante se usa una disolución de hidróxido potásico en isopropanol 0,1N. Para analizar la muestra, en primer lugar, se prepara una disolución de éter dietílico y etanol al 95% de pureza en una proporción volumétrica 1:1. Posteriormente se pesa una determinada masa de muestra y se disuelve en 25 ml de la disolución de éter dietílico y etanol.

En función del índice de acidez esperado se pesa una determinada masa de muestra. Cuanto más alto se espera que sea el índice de acidez, menor cantidad de muestra se necesita. Teniendo esto en cuenta, para el aceite es necesario pesar 1,25 g de muestra y para el biocombustible 5 g.

Una vez preparada la mezcla, se introduce un agitador magnético en el vaso, el dosificador de valorante y el electrodo. Es importante que el electrodo quede bien cubierto por esta mezcla y que no haya burbujas de aire en el circuito del aparato (en caso de haberlas es

necesario purgarlo). A continuación, se enciende el agitador magnético, se selecciona el método de índice de acidez, se introduce el peso de la muestra y se inicia la valoración.

Durante la medida el dosificador va añadiendo valorante a la mezcla, hasta que el electrodo detecta el final de la valoración por diferencia de potencial. Una vez finalizada la valoración, el resultado se imprime automáticamente en papel. Entre cada medida es necesario limpiar el dosificador y el electrodo con etanol y secarlos con papel.

#### 2.4.4 Contenido en metilésteres

Para cuantificar la cantidad de ésteres metílicos (FAME) que contiene el biocombustible obtenido se emplea la cromatografía de gases.

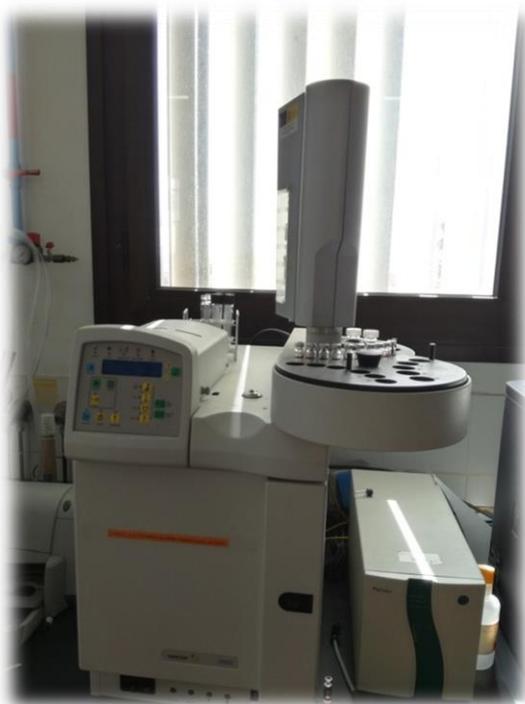
La norma UNE 14103 establece la cantidad mínima de FAME que debe tener un biodiésel. También especifica que la integración debe realizarse desde el pico correspondiente al miristato metílico (C<sub>14</sub>) hasta el del éster metílico del ácido nervónico (C<sub>24:1</sub>) y que el contenido en ésteres se debe calcular aplicando la ecuación siguiente:

$$C(\%) = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \cdot \frac{C_{EI} \cdot V_{EI}}{m} \cdot 100 \quad [2]$$

donde:

- $\Sigma$  es el área total de los picos desde el éster metílico C<sub>14</sub> hasta el del C<sub>24:1</sub>
- $A_{EI}$  es el área correspondiente al heptadecanoato metílico (patrón interno)
- $C_{EI}$  es la concentración de la disolución de heptadecanoato metílico en mg/ml
- $V_{EI}$  es el volumen de la disolución de heptadecanoato metílico en ml
- $m$  es la masa de la muestra en mg

El cromatógrafo para la medida de los FAME es un cromatógrafo de gases Varian 3900 GC. Este equipo se muestra en la Figura 2.22 Se trata de un cromatógrafo especializado en la medida de FAME equipado con un inyector, un detector de ionización de la llama y una columna capilar CP-SIL 88 para la medida de FAME de 50 metros de longitud, 0,25mm de diámetro y 0,2 μm de espesor de película. El cromatógrafo está conectado a un ordenador para poder procesar los datos mediante el software Star Workstation 6.0.



**Figura 2.22.** Cromatógrafo de gases Varian 3900 GC

Para realizar el análisis, es necesario cargar un programa específico para la medida de los FAME de biodiésel proveniente de aceite. Antes de comenzar el análisis, el cromatógrafo limpia la aguja con la que pinchara las muestras, con heptano para prevenir taponamientos. Posteriormente, pincha la muestra a analizar con la aguja limpia e introduce el líquido en una cámara de vaporización situada en la cabeza del cromatógrafo. Después el gas es arrastrado por la columna por el gas portador (helio) hasta llegar al detector de ionización de la llama, donde son quemados por una llama de hidrógeno y aire. De esa forma durante la combustión de los compuestos se altera la conductividad eléctrica de la llama. Esta señal es enviada al ordenador y el software la muestra en forma de cromatograma.

Para preparar las muestras es necesario preparar el patrón interno primero. Para ello se pesa en una balanza de precisión 100mg de heptadecanoato metílico y se disuelven en un matraz aforado de 10ml con heptano. Posteriormente se pesan 50mg del biocombustible a analizar dentro de un vial de cromatografía, se añaden 1000 $\mu$ l del patrón interno preparado anteriormente al vial que contiene el biocombustible con una micropipeta y se agita. Por último, se cogen 50  $\mu$ l del vial anterior, se colocan en otro vial de cromatografía y se le añaden 950  $\mu$ l de heptano. Finalmente se coge el vial y se coloca en el cromatógrafo para iniciar el análisis.



## **3. Resultados y discusión**



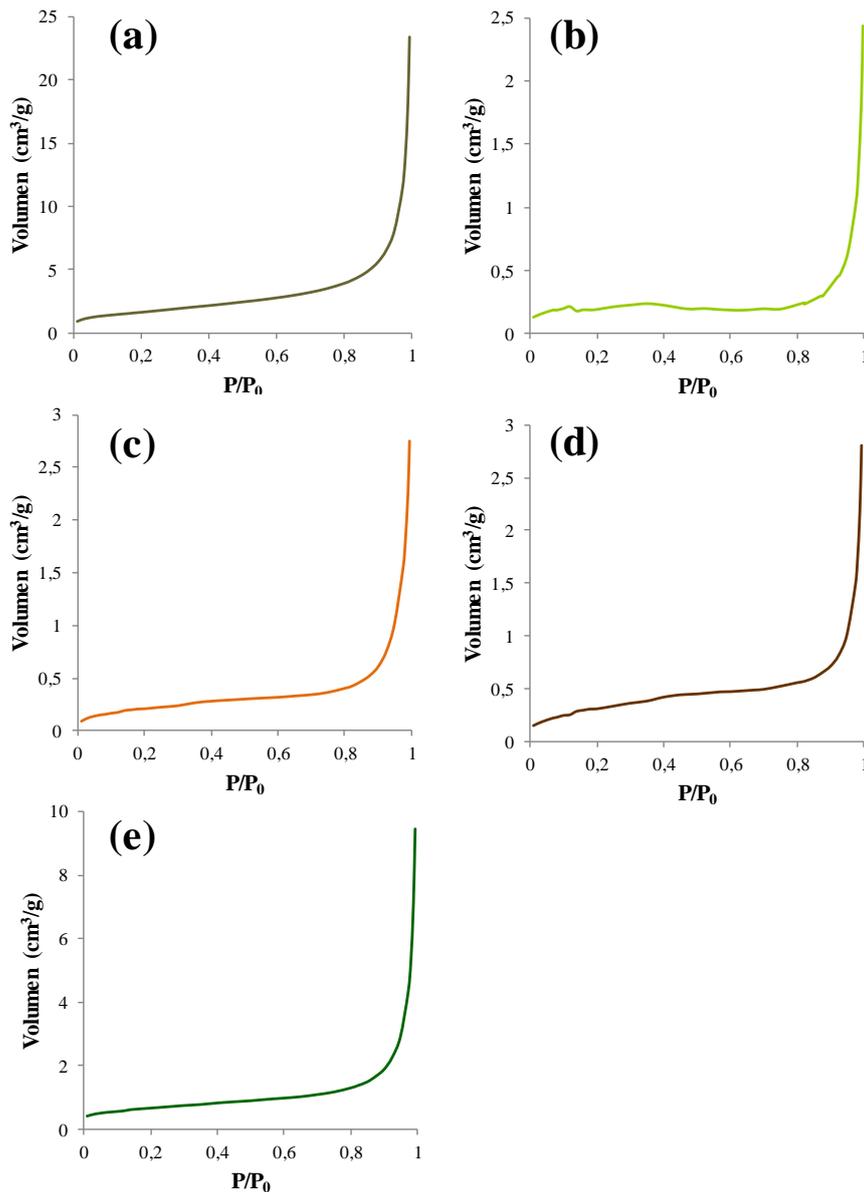
En este capítulo se muestra la caracterización físico-química y estructural de los materiales sintetizados (CaO procedente de la cáscara de huevo, Li/CaO, Na/CaO y K/CaO) y se compara con las características del CaO comercial empleando diferentes técnicas de caracterización. Además, se muestran los rendimientos de extracción de aceite obtenidos a partir de semillas de *Pongamia Pinnata* y se analizan las propiedades de estos aceites. Además, se estudia la actividad catalítica de los materiales sintetizados basados en CaO para la reacción de transesterificación para la obtención de biodiésel.

### 3.1. Caracterización de los catalizadores

En este apartado se presentan algunas de las propiedades físico-químicas y estructurales de los catalizadores preparados con objeto de relacionarlas posteriormente con la actividad catalítica y el contenido en metilésteres del producto biodiésel obtenido en la reacción de transesterificación.

La caracterización de los materiales se lleva a cabo mediante diferentes técnicas: fisisorción de nitrógeno, termogravimetría y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. El fundamento y las condiciones de análisis de cada una de estas técnicas de caracterización se describen en el Capítulo 2 de Técnica Experimental.

Las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K del CaO comercial y del CaO procedente de la cáscara de huevo impregnado (Li/CaO, Na/CaO, K/CaO) y sin impregnar se muestran en la Figura 3.1. En ellas se representa el volumen de N<sub>2</sub> adsorbido por el material frente a la presión relativa (P/P<sub>0</sub>).



**Figura 3.1.** Isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77K de (a) CaO comercial, (b) CaO procedente de la cáscara del huevo (c) Li/CaO, (d) Na/CaO, (e) K/CaO.

Las isotermas que se muestran en la Figura 3.1 son isotermas de tipo IV, según la clasificación de la IUPAC. Este tipo de isotermas es característico de sólidos mesoporosos, donde se produce adsorción en multicapas, que se refleja en una zona central de la isoterma ascendente a medida que se absorben más capas sobre la superficie del sólido.

La mesoporosidad de los materiales ensayados podría ser una ventaja, ya que los triglicéridos podrían difundirse fácilmente a través de los poros del material.

Se observa que las cinco isotermas difieren en la cantidad de nitrógeno adsorbida, aunque la forma de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> (77 K) es similar. El CaO comercial es el material que mayor cantidad de N<sub>2</sub> adsorbe y, por tanto, será el material que mayor superficie BET presente.

La superficie BET y el diámetro medio de poro de los materiales se determina a partir de estas isotermas de adsorción de N<sub>2</sub>. Los resultados se presentan en la Tabla 3.1.

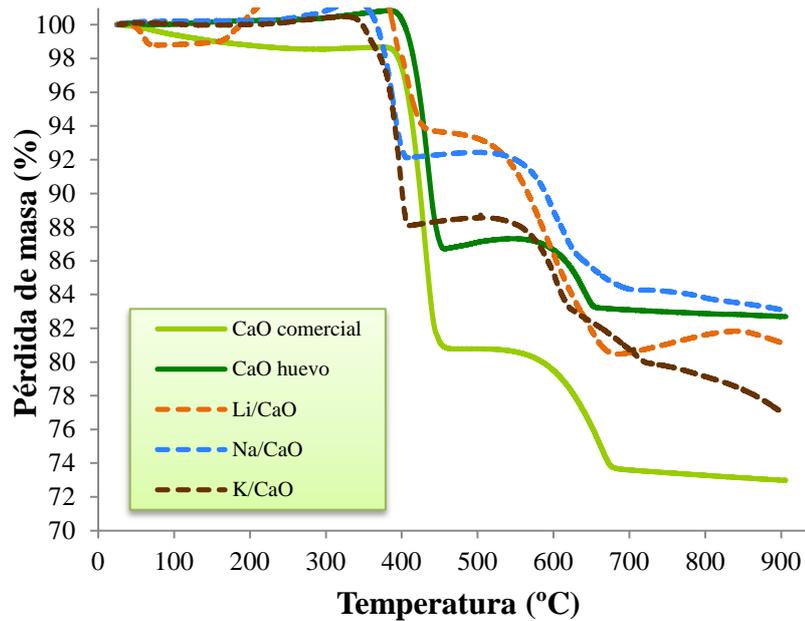
**Tabla 3.1** Superficie BET y diámetro medio de poro.

Catalizador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	D(nm)
CaO comercial	5,99	11,71
CaO procedente cáscara huevo	0,63	10,30
Li/CaO	0,81	11,78
Na/CaO	1,21	7,44
K/CaO	2,48	10,88

La superficie BET del CaO procedente de la cáscara de huevo es inferior al del CaO comercial. Además, de los materiales impregnados, se observa que el Li/CaO presenta menor S<sub>BET</sub> que el Na/CaO y este a su vez mayor que el K/CaO.

Con respecto a los diámetros promedios de poro puede confirmarse que se trata de materiales mesoporosos ( $2 \text{ nm} < D_{\text{poro}} < 50 \text{ nm}$ ) y el diámetro medio de poro en todos los materiales analizados es superior al diámetro de la molécula de triglicérido (5 nm), por tanto, cabe esperar que las moléculas de triglicérido se difundan fácilmente a través de los poros de la mayor parte del catalizador y, por tanto, existirá un contacto eficiente entre los reactivos y los centros activos presentes en la superficie del catalizador (Lukic y cols., 2010).

La estabilidad térmica de los materiales ensayados se determinó mediante análisis termogravimétricos (TGA). En la Figura 3.2 se muestra la pérdida de peso que experimentan las diferentes muestras a medida que aumenta la temperatura en atmósfera de aire (TG). Los análisis termogravimétricos muestran pérdidas de masa globales inferiores al 27 %.



**Figura 3.2.** Curvas TG de los diferentes materiales ensayados.

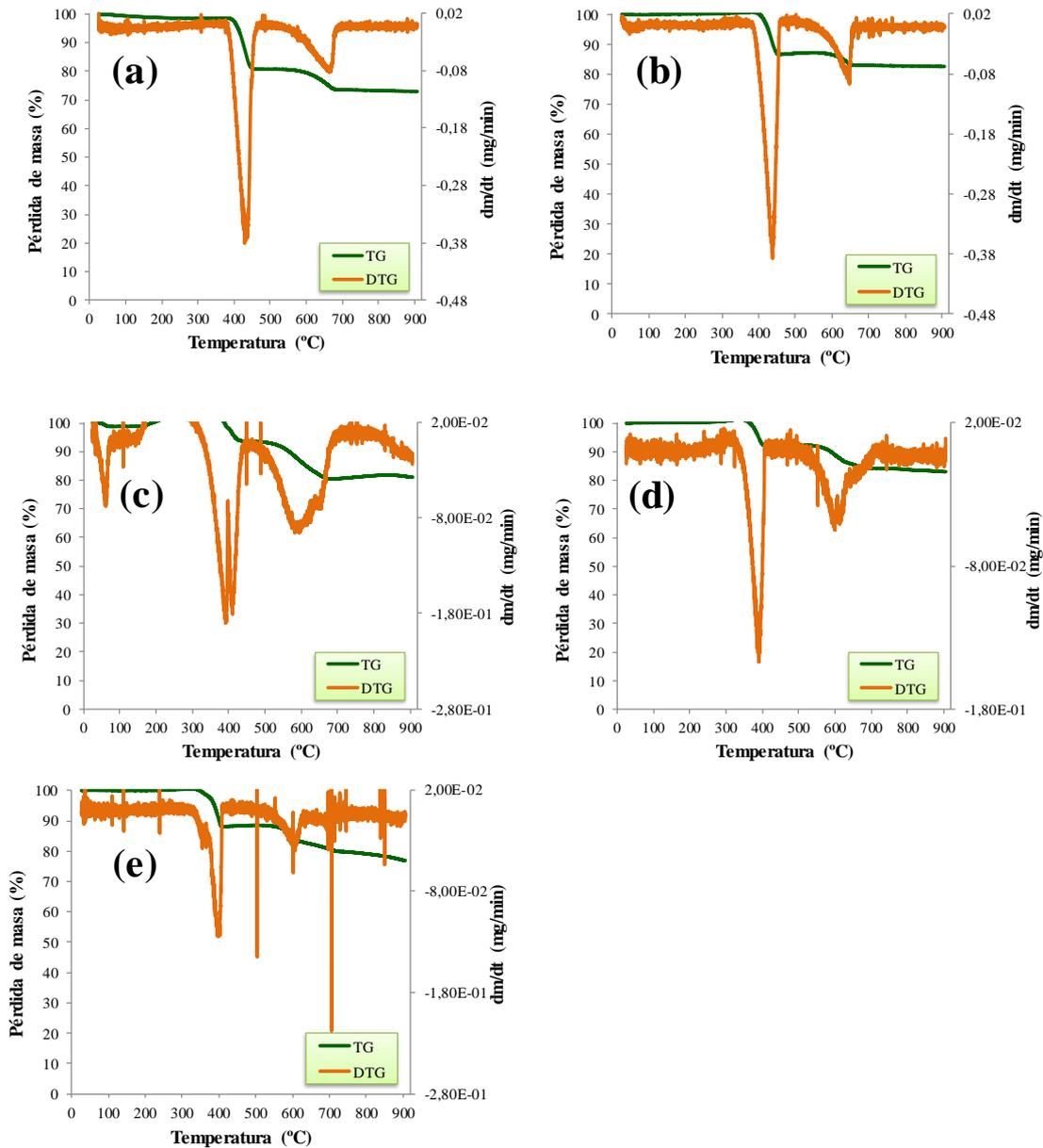
El CaO comercial, es el material que mayor pérdida de masa experimenta (27%). Los CaO procedentes de la cáscara de huevo, con y sin impregnar, experimentan pérdidas de peso algo inferiores, entorno al 20%.

Como se observa en las curvas TG-DTG (derivada referida al tiempo) individuales de cada uno de los materiales (Figura 3.3), el análisis termogravimétrico de todos los materiales, permite distinguir tres zonas diferenciadas.

-En la primera entre 100 y 350°C donde se produce una pérdida de H<sub>2</sub>O o un posible incremento de peso debido a la oxidación de los metales.

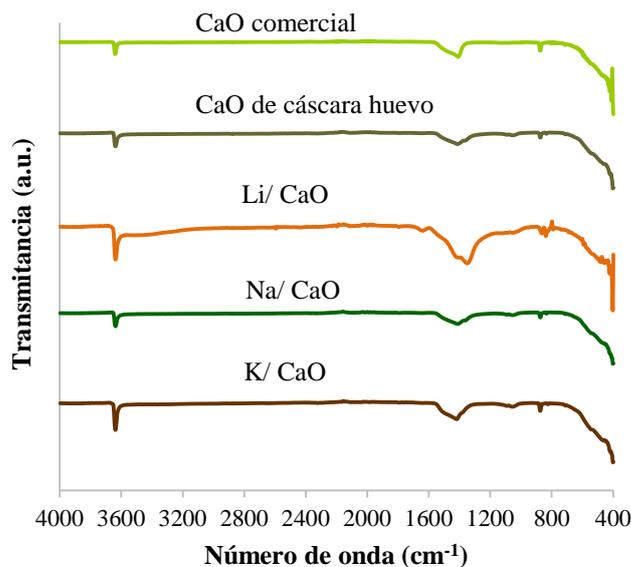
-En la segunda entre 350 y 450°C se produce la combustión hasta CO.

-En la tercera entre 550 y 700°C se produce la combustión hasta CO<sub>2</sub>.



**Figura 3.3.** Curvas TG-DTG (a) CaO comercial, (b) CaO procedente de la cáscara del huevo (c) Li/CaO, (d) Na/CaO, (e) K/CaO.

Los espectros de infrarrojo del CaO procedente de la cáscara de huevo, así como de los CaO impregnados con metales alcalinos (Li, Na, K) se muestran en la Figura 3.4 y se comparan con el CaO comercial.



**Figura 3.4.** Espectro FTIR de las muestras ensayadas.

En los espectros FTIR de los materiales de CaO se logran distinguir dos picos de mayor absorción: uno a un número de onda de  $1424\text{ cm}^{-1}$  y otro a un número de onda  $3637\text{ cm}^{-1}$ . El primero puede ser asignado al grupo carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), lo que indica la presencia de  $\text{CaCO}_3$  en las muestras de CaO procedente de la cáscara de huevo, con y sin impregnar. Esto es debido a la alta reactividad de la superficie del CaO al aire durante la calcinación, lo que implica la adsorción de  $\text{CO}_2$  y agua sobre su superficie en la forma de  $-\text{OH}$  libre y especies carbonato ( Koper y cols., 1997; Li y cols., 1994). El segundo pico de absorción, a un número de onda de  $3637\text{ cm}^{-1}$ , puede asignarse al estrechamiento del grupo hidroxilo, siendo atribuido a la absorción de agua en la superficie del catalizador (Maneerung y cols., 2016). Ambos picos no sólo se detectan en los CaO procedentes de la cáscara de huevo, con y sin impregnar; también se observan en el CaO comercial, de hecho, los espectros FTIR obtenidos para todas las muestras son similares.

Además, la presencia de una banda de absorción a  $424\text{ cm}^{-1}$  puede ser atribuida a las vibraciones de red del CaO (Zaki y cols., 2006).

### 3.2. Extracción y caracterización de aceites

En este apartado se estudia el proceso de extracción de aceite a partir de semillas de *Pongamia Pinnata*, se calcularon los rendimientos de aceites extraídos y se determinan las características de dichos aceites, así como la de otros aceites, empleados en la reacción de transesterificación para la obtención de biodiésel: aceite de *Pongamia Pinnata* obtenido por

extracción mecánica (S2012m) y aceite de girasol, ese último se emplea como reactivo modelo para estudiar la actividad catalítica de los materiales sintetizados y tener una idea inicial de su actividad.

### 3.2.1 Rendimiento en aceite

En primer lugar se calculó el porcentaje en peso de cáscara y semilla de las vainas correspondientes a las semillas identificadas como S2012, ya que las S2014 venían peladas. Los resultados indican que un 42,5% en peso corresponde a la semilla propiamente dicha y el 57,5% en peso es cáscara.

Hay que mencionar que muchas de las semillas S2012 se encontraban divididas en dos tal y como se muestra en la Figura 3.5.



**Figura 3.5.** Aspecto dividido de algunas semillas (S2012).

Además, existe una clara diferencia entre las semillas S2012 y las S2014: las semillas S2014, sin cáscara, presentaron un color más claro que las S2012, que se suministraron con la cáscara. El paso del tiempo o el clima de ese año pueden ser los causantes de la diferencia de aspecto entre ambas.

Se han determinado diferentes rendimientos de aceite dependiendo de a que se refiera:

- Rendimiento de aceite en función de la semilla seca,  $\eta_{\text{aceite semilla seca}}$  (%): es la relación entre el aceite extraído y la masa de semilla seca, según la siguiente ecuación:

$$\eta_{\text{aceite semilla seca}} = \frac{m_{\text{aceite}}}{m_{\text{semilla seca}}} \cdot 100$$

-Rendimiento de aceite en función de la semilla sin secar,  $\eta_{\text{aceite semilla}}$  (%): es la relación entre el aceite extraído y la masa de semilla sin secar, según la siguiente ecuación:

$$\eta_{aceite\ semilla} = \frac{m_{aceite}}{m_{semilla}} \cdot 100$$

-Rendimiento de aceite en función del total de semilla (cáscara + semilla),  $\eta_{aceite\ total}$  (%): es la relación entre el aceite extraído y la masa total de semilla más cáscara, según la siguiente ecuación:

$$\eta_{aceite\ total} = \frac{m_{aceite}}{m_{semilla+cáscara}} \cdot 100$$

En la Tabla 3.2 se muestra el porcentaje de humedad que presenta cada una de las semillas, así como de los diferentes rendimientos de aceite de las mismas.

**Tabla 3.2.** Rendimientos en aceite y humedad

	S2012	S2014
<b>Humedad (%)</b>	0,96	1,64
$\eta_{aceite\ semilla\ seca}$ (%)	49,12	42,77
$\eta_{aceite\ semilla}$ (%)	48,72	42,07
$\eta_{aceite\ total}$ (%)	20,71	-

*El  $\eta_{aceite\ total}$  (%) de las semillas S2014 no se puede calcular ya que las semillas estaban peladas*

El contenido de humedad que presentan estas semillas (0,96 y 1,64% en peso) es bastante bajo si se compara con el de otras semillas de cultivos energéticos, como las de tártago o las de *Jatropha Curcas*, cuyo contenido de humedad es del 7% en peso, aproximadamente, según resultados obtenidos por el grupo de Catálisis Heterogénea. Esto es debido a que las semillas de *Pongamia Pinnata* son más duras que el resto.

Además, si comparamos los rendimientos de aceite de *Pongamia Pinnata* obtenidos en este estudio con los obtenidos por otros autores en bibliografía, con el mismo tipo de semillas, se observa que son superiores según la Tabla 3.3, donde los rendimientos en aceite vienen dados en función de las semillas sin secar ( $\eta_{aceite\ semilla}$ ).

**Tabla 3.3.** Rendimientos de aceite de semillas *Pongamia Pinnata*.

$\eta_{\text{aceite semilla}}$ (%)	Referencia
31	Bobade y Khyade (2012)
~40	Scott y cols. (2008)
25-40	Takase y cols. (2015)
42,07-48,72	Este estudio

En este estudio, se obtuvieron rendimientos en aceite de semillas sin secar del 48,72% y 42,07% en peso para las semillas S2012 y S2014 respectivamente. Estos valores también son superiores a los encontrados en bibliografía para otras semillas oleaginosas destinadas a la producción de biodiésel, como es la *Jatropha Curcas*, cuyo rendimiento en aceite de la semillas sin secar es del 30-40% (Takase y cols., 2015, Kalam y cols., 2012).

### 3.2.2 Características del aceite

La caracterización del aceite es un indicador de la calidad del mismo, ya que de sus propiedades dependerá en gran medida tanto, la facilidad de ocurrir las reacciones necesarias para obtener biocombustible a partir de ellas, como las propiedades del producto final obtenido. En la Tabla 3.4 se muestran las principales características físico-químicas de los aceites empleados en las reacciones para la obtención de biodiésel.

**Tabla 3.4.** Características físico-químicas de los aceites.

Aceite	$\mu_{40^{\circ}\text{C}}$ (cp)	$\rho_{40^{\circ}\text{C}}$ ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	$\rho_{15^{\circ}\text{C}}$ ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	$\nu_{40^{\circ}\text{C}}$ (cSt)	I.A ( $\frac{\text{mgKOH}}{\text{g}}$ )
<b>Girasol</b>	20,4	902	920	22,6	0,21
<i>Pongamia Pinnata</i> (S2012)	24,1	881	887	27,5	7,27
<i>Pongamia Pinnata</i> (S2014)	23,9	889	905	26,9	1,26
<i>Pongamia Pinnata</i> (S2012m)	21,8	918	936	23,7	8,22

El aceite de girasol se emplea como reactivo modelo en la reacción de transesterificación, ya que presenta valores de viscosidad y densidad moderados, y un valor del índice de acidez bajo. De forma general, si comparamos los aceites de *Pongamia Pinnata*

con el aceite de girasol, se observa que presentan viscosidades y densidades similares, pero valores del índice de acidez más elevados, indicando que el contenido de ácidos grasos libres presentes es mayor, lo que podría afectar al rendimiento de la reacción de transesterificación para la producción de biodiésel.

Los aceites de *Pongamia Pinnata* obtenidos por extracción química (S2012 y S2014) y por extracción mecánica (S2012m) tienen características similares. Sin embargo, existen diferencias entre los índices de acidez de los aceites obtenidos mediante extracción química, lo que indica que el tipo de extracción no afecta significativamente en las propiedades del aceite obtenido, pero sí se ven influenciadas por la procedencia de las semillas. Así, el aceite de *Pongamia Pinnata* extraído de las semillas más antiguas (S2012) tiene un índice de acidez mayor que el del obtenido de las semillas S2014. Esto podría deberse al tiempo de almacenamiento, aunque se necesitarían semillas recogidas en otros años para corroborarlo.

En la Tabla 3.5 se comparan algunas de las características físico-químicas de los aceites de *Pongamia Pinnata*, con las de otros aceites no comestibles empleados como posibles materias primas para la producción de biodiésel.

**Tabla 3.5.** Comparación del aceite de *Pongamia Pinnata* con el de otras semillas no comestibles.

Aceite	IA (mg KOH/g muestra)	$\nu_{40^\circ\text{C}}$ (cSt)	Referencia
<i>Pongamia Pinnata</i> (S2012)	7,27	27,3	Este estudio
<i>Pongamia Pinnata</i> (S2014)	1,26	26,9	Este estudio
<i>Pongamia Pinnata</i> (S2012m)	8,22	23,7	Este estudio
Tártago	1,14 (máx)	187,6-217,5	Trabajos del grupo
<i>Jatropha Curcas</i>	1,20-2,86	26,4	Trabajos del grupo

Aunque los valores de índice de acidez del aceite de *Pongamia Pinnata* son relativamente altos, este aceite presenta valores de viscosidad cinemática del mismo orden que los de la *Jatropha Curcas* y los datos pueden indicar que el almacenamiento de semillas aumenta la acidez del aceite extraído.

Si comparamos este aceite con el aceite de tártago, se observa que este último presenta viscosidades muy elevadas siendo necesario un proceso de desgomado previo a la reacción de transesterificación para producir el biocombustible. Por lo que el aceite de *Pongamia Pinnata* presenta ventajas a la hora de producir el biocombustible ya que durante la reacción química la viscosidad debe disminuir a valores por debajo de los 5 cSt.

Por otro lado, si lo comparamos con el aceite de *Jatropha Curcas* se observa que muestra características similares de viscosidad, destacando que los valores del índice de acidez también se encuentran en un rango amplio, pero con valores inferiores.

### 3.3. Actividad catalítica de los catalizadores

En la Tabla 3.6 se muestran los valores de viscosidad, densidad, índice de acidez y contenido en metilésteres de los biocombustibles obtenidos en cada uno de los experimentos realizados. Las condiciones en las que se llevó a cabo cada uno de ellos se muestran en la Tabla 2.1 del apartado Técnica experimental. Sólo se ha llevado a cabo la medida de índice de acidez y contenido en metilésteres en aquellas muestras cuyo valor de viscosidad cinemática cumple con el estándar establecido por la norma UNE (3,5-5 cSt a 40°C).

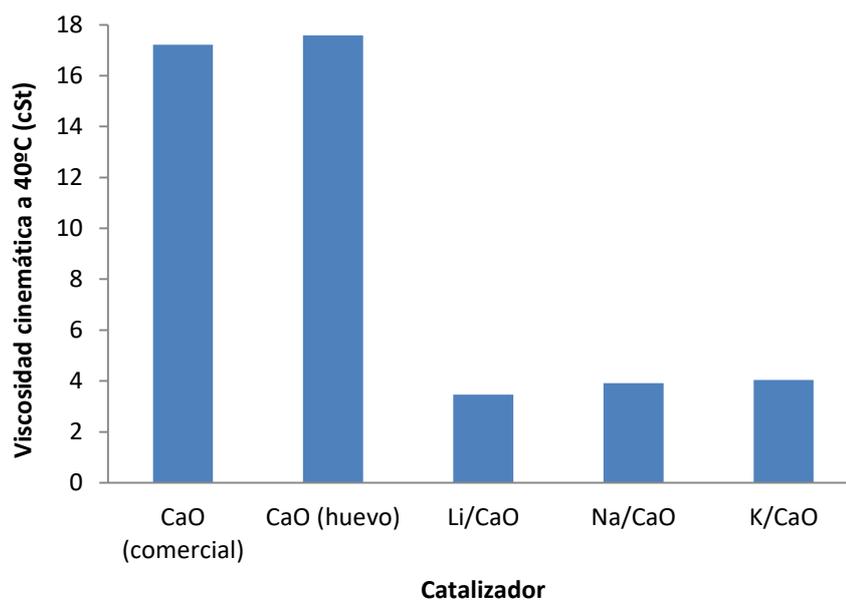
#### 3.3.1 Aceite de girasol

En primer lugar, se empleó aceite de girasol como modelo con el fin de conocer la actividad catalítica de los CaO sintetizados a partir de la cáscara de huevo (con y sin impregnar) comparándolo con el CaO comercial, resultados que corresponden a los experimentos E1-E5. En las Figuras 3.6 se comparan los valores de viscosidad cinemática de los biocombustibles obtenidos con cada uno de los catalizadores basados en CaO.

En ella se observa que la viscosidad de los biocombustible obtenido a partir de aceite de girasol con el CaO procedente de la cáscara de huevo y con el CaO comercial son similares, 17,6 y 17,2 cSt, respectivamente. Sin embargo, estos valores están muy por encima del estándar establecido por la norma UNE.

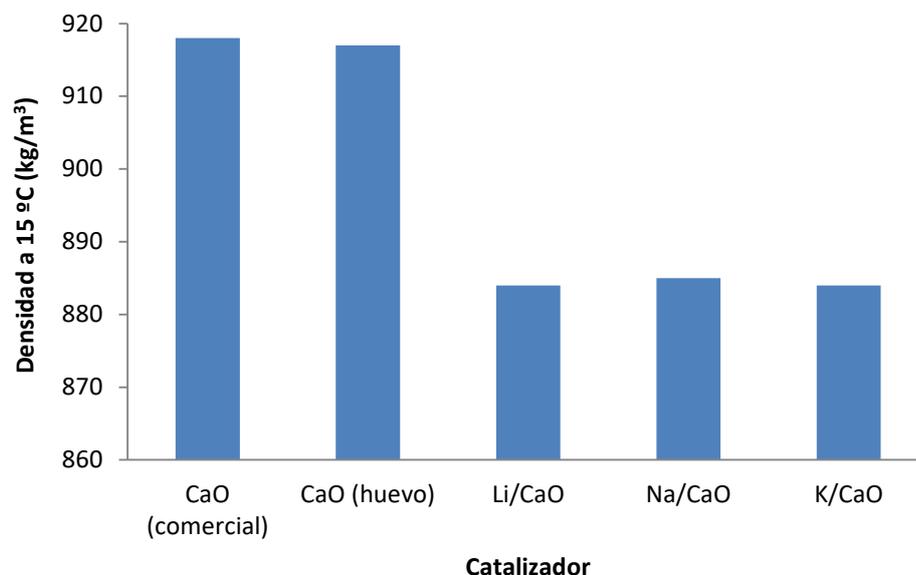
**Tabla 3.6.** Caracterización de los biocombustibles.

Experimento	$\mu_{40^{\circ}C}$ (cp)	$\rho_{40^{\circ}C}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\rho_{15^{\circ}C}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\nu_{40^{\circ}C}$ (cSt)	I.A. ( $\frac{mgKOH}{g}$ )	FAME (%)
E1	15,5	900	918	17,2	-	-
E2	15,8	899	917	17,6	-	-
E3	3,0	866	884	3,5	0,07	95,8
E4	3,4	867	885	3,9	0,06	94,2
E5	3,5	866	884	4,0	0,07	94,5
E6	17,6	918	936	19,2	-	-
E7	-	-	-	-	0,46	-
E8	3,1	875	893	3,5	0,32	90,4
E9	17,4	900	918	19,3	-	-
E10	14,8	907	925	16,3	-	-
E11	3,0	860	878	3,5	0,17	79,4
E12	3,9	880	898	4,4	0,49	75,3

**Figura 3.6.** Viscosidad cinemática de los biocombustibles obtenidos a partir de aceite de girasol.

Los biocombustibles obtenidos con los catalizadores de CaO procedente de las cáscara de huevo e impregnados con un metal alcalino (Li, Na y K) presentan viscosidades dentro del rango que exige la norma UNE (3,5-4,0 cSt). Esto indica que la deposición de un metal alcalino sobre la superficie del CaO favorece la reacción de transesterificación para la producción de biodiésel. Aunque los valores de viscosidad son similares para los tres materiales, con el Li/CaO es con el que se consigue la menor viscosidad.

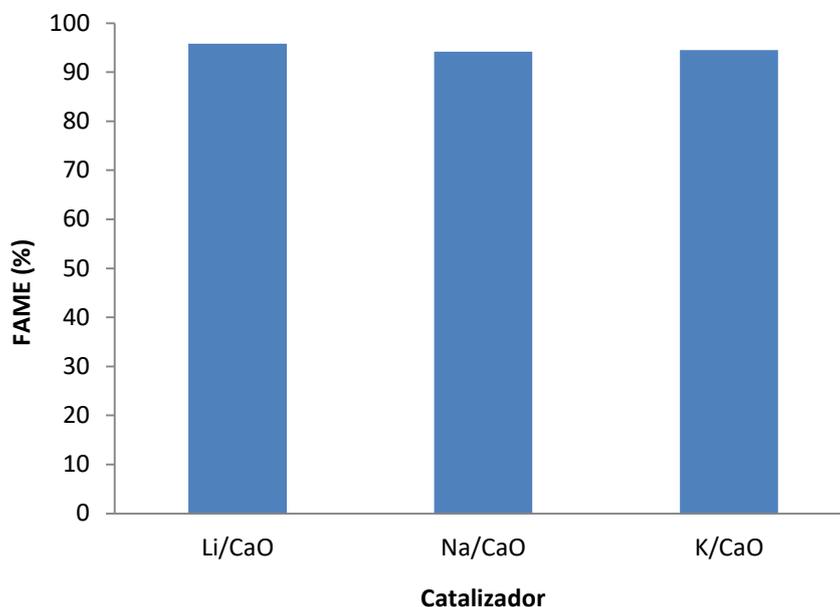
En la Figura 3.7 se muestra, de forma comparativa, los valores de densidad de los biocombustibles obtenido a partir de aceite de girasol utilizando los materiales catalíticos en estudio.



**Figura 3.7.** Densidad de los biocombustibles obtenidos a partir de aceite de girasol.

Se observa que los valores de densidad de los biocombustibles obtenidos con los cinco catalizadores basados en CaO cumplen con el rango exigido por la norma UNE (860-900 kg/m<sup>3</sup>), incluso en el caso del CaO comercial y el CaO procedente de la cáscara de huevo, con los cuales se obtuvieron productos de reacción con viscosidades elevadas, por encima del límite superior que exige la norma, 5cSt.

En la Figura 3.8 se muestra el contenido en metilésteres de los productos obtenidos con los catalizadores Li/CaO, Na/CaO y K/CaO, los de solo CaO presentaros muy alta viscosidad.



*Figura 3.8. Contenido en metilésteres de los biocombustibles obtenidos a partir de aceite de girasol.*

Se observa la alta actividad catalítica que presentan estos catalizadores impregnados con un metal alcalino en la reacción de transesterificación de aceite de girasol, ya que se consiguen contenidos en metilésteres próximos al exigido por la norma UNE (96,5%). De los tres materiales impregnados, el del Li es el que mayor porcentaje en FAME presenta, 95,6%. Esto está de acuerdo con los valores de viscosidad, ya que el producto biodiésel obtenido con este catalizador es el que menor viscosidad presenta.

Con respecto al índice de acidez se ha conseguido reducir el valor desde 0,21 mg KOH/g correspondiente al aceite de girasol hasta valores en el rango 0,06-0,07 mg KOH/g para los biocombustibles obtenidos. En cualquier caso, estos valores cumple con los estándares de la norma (<0,5 mg KOH/g biocombustible).

En definitiva, la adición de un metal alcalino sobre la superficie del CaO supone un aumento considerable de su actividad catalítica. Concretamente el material impregnado con Li, es el que mayor actividad presenta, aun cuando su superficie específica no es la mayor de los materiales estudiados ( $S_{\text{BET}}$  de 0,81 m<sup>2</sup>/g).

Por tanto los materiales preparados son una buena alternativa para ser utilizados en la reacción de transesterificación catalítica del aceite de girasol.

### 3.3.2 Aceite de *Pongamia Pinnata*

De los tres aceites de *Pongamia Pinnata* se utilizó el obtenido por la extracción mecánica, S2012m, por ser de la que tenía una mayor cantidad y además presenta el mayor índice de acidez.

Para poder llevar a cabo un análisis comparativo se realizó en un primer momento un estudio de la reacción catalítica homogénea utilizando NaOH como catalizador, en una y en dos etapas, experimentos del E6 al E8. A pesar del elevado índice de acidez de este aceite, 8,22 mg KOH/g aceite, se decidió llevar a cabo la reacción mediante catálisis homogénea básica directa (E6) y compararla con la homogénea en dos etapas: esterificación (E7) seguida de una transesterificación homogénea básica con el aceite esterificado (E8). Según los resultados mostrados en la Tabla 3.6, el producto principal de la reacción de transesterificación directa presenta una viscosidad cinemática de 19,2 cSt, este valor está muy por encima del estándar establecido por la norma. Para la reacción en dos etapas, primero se esterificó el aceite con presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, obteniendo un aceite esterificado de 0,46 mg KOH/g aceite. Este aceite esterificado fue empleado en la reacción de transesterificación mediante catálisis homogénea básica con NaOH. Tras la reacción (E8), el biocombustible obtenido presentó una viscosidad cinemática de 3,5 cSt y un contenido en metilésteres de 90,4%, la primera dentro de la norma UNE y el segundo ligeramente por debajo del mínimo exigido por la norma.

El no cumplimiento en FAME podría mejorarse realizando un estudio de optimización de variables, pero en cualquier caso el objetivo del trabajo es encontrar un catalizador heterogéneo para la reacción de transesterificación. Se procede a utilizar dichos sólidos en la reacción, comenzando por el Li/CaO que es el que mejores resultados presenta cuando se utiliza el aceite de girasol como reactivo modelo. Se observó una única fase con presencia de una gran cantidad de jabones, por lo que no existen datos de caracterización

Para poder obtener biodiésel con este aceite (S2012m) mediante catálisis heterogénea, y debido a que el Li/CaO no presentó buena actividad catalítica con un contenido de ácidos grasos libres tan elevado, se decidió hacer una reacción de transesterificación heterogénea con otros catalizadores estudiados anteriormente en el grupo de Catálisis Heterogénea (K-Pumita 3 y K-Pumita 4; E9 y E10, respectivamente). Estos catalizadores presentan una alta tolerancia

a los ácidos grasos, siendo mayor en la K-Pumita 4 que en la K-Pumita 3. Los resultados indican que tampoco se produjo biodiésel debido a los altos valores de viscosidad del biocombustible obtenido (19,33 y 16,32 cSt). Esto indica la gran influencia de los ácidos grasos libres sobre el rendimiento de la reacción de transesterificación y además del método de extracción del aceite que da lugar a un alto contenido en ácidos grasos.

Para comprobar que es el grado de acidez lo que da lugar a tan bajas conversiones se utilizó la K-Pumita 4 en las mismas condiciones de reacción que las empleadas en los experimentos anteriores, pero usando un aceite de *Pongamia Pinnata* con una acidez ligeramente menor (S2012, 7,26 mg KOH/g aceite). Efectivamente, se consiguió reducir considerablemente la viscosidad del producto de la reacción de transesterificación (3,5 cSt) y el contenido en metilésteres que se obtuvo fue de 79,4%.

El aceite de *Pongamia Pinnata* extraído con hexano del año 2014, es decir con menor almacenamiento presentó menor acidez (S2014, 1,26 mg KOH/g aceite) y se utilizó en la reacción de transesterificación usando el Li/CaO como catalizador (E12). Se obtuvo un biocombustible que cumple con las especificaciones exigidas por la norma UNE para viscosidad, densidad e índice de acidez, y con un contenido en metilésteres elevado, de 75,3%, todavía fuera de norma, pero lo suficientemente bueno para comenzar un estudio de influencia de las condiciones de reacción para optimizar el proceso.

Estos resultados indican la fuerte influencia de los ácidos grasos libres sobre la actividad catalítica del catalizador. Los CaO sin impregnar no son capaces de tolerar índices de acidez del orden del presentado por el aceite de girasol (0,2 mg KOH/g aceite, aproximadamente). Sin embargo, la presencia de un metal alcalino sobre la superficie del CaO hace posible la obtención de un buen biocombustible a partir de un aceite con esa acidez. Estos materiales impregnados con metales alcalinos, se ven afectados negativamente por altos contenidos de ácidos grasos libres presentes en el aceite (8 mg KOH/g aceite, aproximadamente). Sin embargo, valores de índice de acidez intermedios (del orden de 1 mg KOH/g aceite) hacen posible la obtención del biocombustible sin que su actividad catalítica se vea reducida. Por tanto, esto indica que es necesario conocer, previamente, el contenido de ácidos grasos libres del aceite empleado en la reacción de transesterificación con metanol para la obtención de biodiésel y que optimizando las condiciones de reacción se podrían utilizar los materiales sólidos preparados en dicha reacción utilizando *Pongamia Pinnata*.

## **4. Conclusiones**



Como resultado del presente trabajo se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1. Todos los materiales catalíticos basados en CaO a partir de residuos de cáscara de huevo son mesoporosos, con diámetros promedios de poro entre  $2 \text{ nm} < D_{\text{poro}} < 50 \text{ nm}$ .
2. El CaO comercial es el material que mayor superficie BET presenta. La superficie BET de los CaO impregnados con metales alcalinos siguen el siguiente orden  $\text{Li/CaO} < \text{Na/CaO} < \text{K/CaO}$ .
3. Los análisis termogravimétricos de estos materiales muestran pérdidas de masa globales inferiores al 27%, siendo el CaO comercial el que mayor pérdida de masa experimenta.
4. Los espectros FTIR de todos los materiales sintetizados son similares al del CaO comercial.
5. Las semillas de *Pongamia Pinnata* están constituidas por un 57,5% en peso de cáscara y 42,5% en peso de la semilla propiamente dicha y presentan un bajo contenido de agua (0,96-1,64% en peso).
6. Los rendimientos de aceite de las semillas de *Pongamia Pinnata* sin secar son del 48,72% y 42,07% en peso para las semillas S2012 y S2014, respectivamente, obtenidos por extracción con n-hexano.
7. Los aceites de *Pongamia Pinnata* presentan, en general, altos valores del índice de acidez dependiendo del tiempo de almacenamiento. Esto último afecta negativamente al rendimiento de la reacción de transesterificación para la producción de biodiésel.
8. La actividad catalítica del CaO procedente de la cáscara de huevo es similar a la actividad catalítica del CaO comercial.
9. Los CaO impregnados con metales alcalinos Li/CaO, Na/CaO y K/CaO presentaron buena actividad catalítica para la reacción de transesterificación para la producción de biodiésel usando aceite de girasol, siendo la mejor la del Li/CaO.
10. Los materiales preparados y las K-Pumita 3 y 4 no presentan actividad con aceites de *Pongamia Pinnata* de alta acidez.
11. Para aceites de baja acidez tanto la K- Pumita 4 como el Li/CaO presentan actividad catalítica, llegando a productos que cumplen la norma UNE para la viscosidad.

## Recomendaciones

Como resultado del presente trabajo se ha llegado a las siguientes recomendaciones:

1. Optimizar el proceso de extracción de aceite con el objetivo de reducir su acidez.
2. Optimizar el proceso de obtención de los materiales catalíticos para mejorar su superficie BET.
3. Realizar un estudio de la influencia de las variables de reacción sobre la actividad del catalizador Li/CaO para la transesterificación de aceite de *Pongamia Pinnata* con metanol.

### 4.1 Conclusions

As a result of the present work the following conclusions have been reached:

1. CaO-based catalytic materials from egg shell residues are mesoporous, with mean pore diameters between 2 nm <math><D\_{\text{pore}} < 50 \text{ nm}</math>.
2. Commercial CaO is the material with the highest BET surface. The BET surface of CaO impregnated with alkali metals follows the following order Li/CaO <math><Na/CaO < K/CaO</math>.
3. The thermogravimetric analyzes of these materials show global mass losses of less than 27%, with commercial CaO being the one with the greatest mass loss.
4. The FTIR spectra of all synthesized materials are similar to that of commercial CaO.
5. The seeds of *Pongamia Pinnata* consist of 57.5% by weight of shell and 42.5% by weight of the seed itself and they have low water content (0.96-1.64% by weight).
6. The oil yields of *Pongamia Pinnata* seeds without drying are 48.72% and 42.07% by weight for seeds S2012 and S2014, respectively, obtained by extraction with n-hexane.
7. *Pongamia Pinnata* oils generally exhibit high acid value values depending on storage time. The latter adversely affects the yield of the transesterification reaction for the production of biodiesel.
8. The catalytic activity of CaO from egg shell is similar to the catalytic activity of commercial CaO.

9. CaO impregnated with alkali metals Li/CaO, Na/CaO and K/CaO presented good catalytic activity for the transesterification reaction for the production of biodiesel using sunflower oil, being the best that of Li/CaO.
10. Prepared materials and the K-Pumita 3 and 4 do not present activity with high acidity *Pongamia Pinnata* oils.
11. For oils of low acidity, both k-Pumita 4 and Li / CaO present catalytic activity, reaching products that satisfy the UNE standard for viscosity.

## Recommendations

As a result of the present work the following recommendations have been reached:

1. Optimize the process of extraction of oil with the aim of reducing its acidity.
2. Optimize the process of obtaining the catalytic materials to improve its BET surface.
3. Perform a study of the influence of the reaction variables on the activity of the Li/CaO catalyst for the transesterification of *Pongamia Pinnata* oil with methanol.



## **5. Bibliografía**



- Abbaszaadeh, A.; Ghobadian, B.; Omidkhah, M.R.; Najafi, G. Current biodiesel production technologies: A comparative review, *Energy Conversion and Management* 63 (0) (2012) 138-148.
- Amin, S.; Hawash, G.; El Diwani.; El Rafei, S. Kinetics and thermodynamics of oil extraction from *Jatropha Curcas* in aqueous acidic hexane solutions, *Journal of American Science* 6 (11) (2010) 8.
- Balat, M.; Balat, H. Progress in biodiesel processing, *Applied Energy* 87 (2010) 1815-1835.
- Bobade, S.N.; Khyade, V.B. Detail study on the Properties of *Pongamia Pinnata* (Karanja) for the Production of Biofuel, *Research Journal of Chemical Sciences* 2 (7) (2012) 16-20.
- Borges, M.E.; Díaz, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions, *Renew Sustain Energy Rev* 16 (2012) 2839 – 2849.
- Cho, Y.B.; Seo, G. High activity of acid-treated quail eggshell catalyst in the transesterification of palm oil with methanol, *Bioresource Technology* 101 (2010) 8515-8519.
- Choudhury, H.A.; Chakma, S.; Moholkar, V.S. Mechanistic insight into sonochemical biodiesel synthesis using heterogeneous base catalyst, *Ultrasonics Sonochemistry* 21 (2014) 169-181.
- Díaz González, C. Extracción química de aceite y obtención de biodiesel en dos etapas a partir de *Jatropha Curcas* en condiciones óptimas, Proyecto de fin de carrera (2013).
- Duncan, J. Cost of biodiesel production, *Energy Efficiency Conserv Auth* (2003).
- Encinar, J.M.; González, J.F.; Pardal, A.; Martínez, G. Rape oil transesterification over heterogeneous catalysts, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 1530-1536.
- Endalew, A.; Kiros, J.; Zanzi, R. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils, *Biomass Bioenerg* 35 (2011) 378 7- 3809.
- Freedman, B.; Pryde, E.H.; Mounts, T.L.J. *Oil Chemical Society* 61 (1984) 1638.
- Giraldo, H.; Velásquez, J.; Cuartas, P. Extracción con solventes y purificación de aceite a partir de semillas de *Jatropha Curcas*, *Revista Investigaciones Aplicadas* 8 (2010) 15- 24.
- Gog, A.; Roma, M.; Tosa, M.; Paizs, C.; Irimie, F.D. Biodiesel production using enzymatic transesterification: current state and perspective, *Renewable Energy* 39 (2012) 10-16.
- Guo, F.; Fang, Z.; Xu, C.C.; Smith, R.L. Solid acid mediated hydrolysis of biomass for producing biofuels, *Prog Energy Combust Sci* 38 (2012) 672 – 690.
- Helwani, Z.; Othman, M.R.; Aziz, N.; Fernando, W.J.N.; Kim, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review, *Fuel Processing Technology* 90 (12) (2009) 1502-1514.
- Hilal, A.; Demirbas, I. Importance of rural bioenergy for developing countries, *Energy Conversion and Management* 48 (2007) 2386-2398.
- Jain, S.; Sharma, M.P. Biodiesel production from *Jatropha Curcas* oil, *Renewable and Sustainable Energy Reviws* 14 (2010) 3140-3147.
- Kalam, M.; Ahamed, J.; Masjuki, H. Land availability of *Jatropha* production in Malaysia, *R Renewable and Sustainable Energy Reviws* 16 (2012) 3999-4007.
- Koh, M.Y.; Ghazi, T.M. A review of biodiesel production from *Jatropha Curcas* L. oil, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (5) (2011) 2240 -2251.

- Koper, O.B.; Lagadic, I.; Volodin, A.; Klabunde, K.J. Alkali-earth oxide nanoparticles obtained by aerogel methods: Characterization and rational design for unexpectedly high surface chemical reactivities, *Chemistry of Materials*, 9 (11) (1997) 2468-2480.
- Kusdiana, D.; Saka, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment, *Bioresource Technology* 91 (2004) 289-295.
- Lam, M.K.; Lee, K.T.; Mohamed, A.R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review, *Biotechnology Advances* 28 (2010) 500-518.
- Leung, D.Y.C.; Guo, Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production, *Fuel Process Technol* 87 (2006) 883 – 890.
- Leung, M.K.H.; Leung, D.Y.C.; Wu, X. A review on biodiesel production using transesterification, *Applied Science* 87 (2010) 1083-1095.
- Li, Y.X.; Li, H.; Klabunde, K.J. Destructive adsorption of chlorinated benzenes on ultrafine (Nanoscale) particles of magnesium oxide and calcium oxide, *Environmental Science and Technology* 28 (7) (1994) 1248-1253.
- López-Granados, M.; Alba-Rubio, A.C.; Vila, F.; Martín Alonso, D.; Mariscal, R. Surface chemical promotion of Ca oxide catalyst in biodiesel production reaction by the addition of monoglycerides, diglycerides and glycerol, *Journal of Catalysis* 276 (2010) 229-236.
- Lukic, I.; Krstic, J.; Glisic, S.; Jovanovic, D.; Skala, D. Biodiesel synthesis using  $K_2CO_3/Al-O-Si$  aerogel catalysts, *Journal of Serbian Chemical Society* 75 (2010) 789-801.
- MacLeod, C.S., Harvey, A.P.; Lee, A.F.; Wilson, K. Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production, *Chemical Engineering Journal* 135 (2008) 63-70.
- Maneerung, T.; Kawi, S., Dai, Y., Wang, C.H. Sustainable biodiesel production via transesterification of waste cooking oil by using CaO catalysts prepared from chicken manure, *Energy Conversion and Management* 123 (2016) 487-497.
- Mansir, N.; Taufiq-Yap, Y.H.; Rashid, U.; Lokman, I.M. Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production, *Energy Conversion and Management* (2016).
- Marchetti, J.M.; Miguel, V.U.; Errazu, A.F. Possible methods from biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11 (2007) 1300-1311.
- Martín Alonso, D.; Vila, F.; Mariscal, R.; Ojeda, M.; López-Granados, M.; Santamaría-González, J. Relevance of the physicochemical properties of CaO catalyst for the methanolysis of triglycerides to obtain biodiesel, *Catalysis Today* 158 (2010) 114-120.
- Math, M.C.; Kumar, S.P.; Chetty, S.V. Technologies for biodiesel production from used cooking oil- A review, *Energy for Sustainable Development* 14 (2010) 339-345.
- Meher, L.C.; Dharmagadda, V.S.S.; Naik, S.N. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel, *Bioresour Technol* 97 (2006) 1392-1397.
- Nisar, J.; Razaq, R.; Farooq, M.; Iqbal, M.; Khan, R.A.; Sayed, M.; Shah, A.; Rahman, I. Enhanced biodiesel production from *Jatropha* oil using calcined waste animal bones as catalyst, *Renewable Energy* 101 (2017) 111-119.

- Ordoñez, A. Evaluación experimental sobre el uso de catalizadores alternativos para la síntesis de biodiesel, Proyecto fin de carrera de Ingeniería Técnica Industrial en Química, Escuela Politécnica Superior de Algeciras (2009).
- Rezaei, R.; Mohadesi, M.; Moradi, G.R. Optimization of biodiesel production using waste mussel shell catalyst, *Fuel* 109 (2013) 534-541.
- Robles-Medina, A.; González-Moreno, P.A.; Esteban-Cerdám, L.; Molina-Grima, E. Biocatalysis: Towards ever greener biodiesel production, *Biotechnology Advances* 27 (2009) 398-408.
- Santori, G.; Di Nicola, G.; Moglie, M.; Polonara, F. A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining, *Applied Energy* 92 (2012) 109-132.
- Sayyar, S.; Abidin, Z.Z.; Yunus, R.; Muhammada. Extraction of oil from *Jatropha* seeds-Optimization and Kinetics, *American Journal of Applied Sciences* 6 (7) (2009) 1390-1395.
- Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R.M. Transesterification of Vegetables Oils, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 9 (1998) (3).
- Scott, P.T.; Pregelj, L.; Chen, N.; Hadlet, J.S.; Djordjevic, M.A. Gresshoff, P.M. *Pongamia pinnata*: An Untapped Resource for the Biofuels industry of the Future, *Bioenerg Res* 1 (2008) 2–11.
- Silitonga, A.S.; Masjuki, H.H.; Mahlia, T.M.I.; Ong H.C.; Atabani A.E.; Chong, W.T. A global comparative review of biodiesel production from *jatropha curcas* using different homogeneous acid and alkaline catalysts: Study of physical and chemical properties, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 24 (2013) 514-533.
- Singh, S.P.; Singh, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 200 – 216.
- Sinha, S; Argarwal, A.K.; Garg, S. Biodiesel development from rice bran oil: transesterification process optimization and fuel characterization, *Energy Conversion and Management* 49 (5) (2008) 1248-1257.
- Takase, M.; Zhao, T.; Zhang, M.; Chen, Y.; Liu, H.; Yang, L.; Wu, Xiangyang. An expatiated review of neem, *jatropha*, rubber and *karanja* as multipurpose non-edible biodiesel resources and comparison of their fuel, engine and emission properties, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 43 (2015) 495- 520.
- Tewfik, S. R.; Hawash, S. I.; Atteya, N. K.; El Diwani, G. I.; Farag, I. H. Technoeconomic Appraisal of Biodiesel from *Jatropha Curcas*: An Egyptian Case Study. *Journal of Agricultural Science and Technology* 2 (3) (2012) 287.
- Van Gerpen, J. Biodiesel processing and production, *Fuel Processing Technology* 86 (2005) 1097-1107.
- Veljković, V.B.; Avramović, J.M.; Stamenković, O.S. Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification, State of the art and the perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 1193 – 1209.
- Verziu, M.; Coman, S.M.; Richards, R.; Parvulescu, V.I. Transesterification of vegetable oils over CaO catalysts, *Catalysis Today* 167 (2011) 64-70.
- Viriya-empikul, N.; Krasae, P.; Puttasawat, B.; Yoosuk, B.; Chollacoop, N.; Faungnawakij, K. Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalyst, *Bioresource Technology* 101 (2010) 3765-3767.
- Vujcic, D.; Comic, D.; Zarubica, A.; Micic, R.; Boskovic, G. Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst, *Fuel* 89 (2010) 2054-2061.
- Vyas, A.; Verma, J.L.; Subrahmanyam, N. A review on FAME production processes, *Fuel* 89 (2010) 1-9.

Wen, L.; Wang, Y.; Lu, D.; Hu, S.; Han, H. Preparation of KF/CaO nanocatalyst and its application in biodiesel production from Chinese tallow seed oil, *Fuel* 89 (2010) 2267-2271.

Yan, S.; Salley, S.O.; Ng, K.Y.S. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Appl Catal A* 353 (2009) 203 – 212.

Yin, J.Z.; Xiao, M.; Song, J.B. Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent, *Energy Conversion and Management* 49 (2008) 908-912.

Yoosuk, B.; Udomsap, P.; Puttasawat, B.; Krasae, P. Improving transesterification activity of CaO with hydration technique, *Bioresource Technology* 101 (2010b) 3784-3786.

Zaki, M.I.; Knozinger, H.; Tesche, B.; Mekhemer, G.A.H. Influence of phosphonation and phosphation on surface acid-base and morphological properties of CaO as investigated by in situ FTIR spectroscopy and electron microscopy, *Journal of Colloid and Interface Science* 303 (2006) 9-17.