



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

ESTUDIO DE UN CATALIZADOR HETEROGÉNEO DERIVADO DE CÁSCARA DE  
HUEVO PARA LA TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO E INGENIERO  
CIVIL EN BIOTECNOLOGÍA

JAVIER ANDRÉS RODRÍGUEZ GALLARDO

PROFESOR GUÍA:  
PAULO ARAYA FIGUEROA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN  
GONZALO ÁGUILA AVILÉS  
FELIPE DÍAZ ALVARADO

SANTIAGO DE CHILE

2017

## **Estudio de un catalizador heterogéneo derivado de cáscara de huevo para la transesterificación de aceite**

El presente trabajo de tesis tiene como objetivo el estudio de la síntesis bajo distintas condiciones de un catalizador derivado de cáscara de huevo de gallina para su futuro uso como catalizador heterogéneo de la transesterificación de aceites para la producción de biodiesel.

Para esto, se realizó un tratamiento con ácidos (clorhídrico y acético) para 3 concentraciones de ácidos (5, 25 y 100 mM) y 3 rangos de tamaños de partícula (53–75, 75–200 y 200–425  $\mu\text{m}$ ) para aumentar su área específica y, por ende, su actividad catalítica. Se calcularon las velocidades iniciales para los distintos tamaños de partícula y se obtuvieron los órdenes y constantes de reacción, los primeros se encuentran alrededor de 1 a 1,6 y los valores de las constantes entre 0,01 y 1, con una constante considerablemente mayor al resto con un valor de 16,12.

No se obtiene evidencia concluyente de que el tratamiento con ácido aumente el área específica de la cáscara de huevo debido a la contaminación de las muestras con aire atmosférico, lo que llevó a la formación de hidróxido y carbonato de calcio. Se logra demostrar que estos compuestos generan la mayoría o todo el aumento de área observado en los análisis a las muestras preparadas, mediante análisis de área específica y difracción de rayos X. Se obtienen indicios de que una calcinación previa a 300°C por 3 horas podría darle estabilidad al material contra la hidratación.

Se determinan los porcentajes de masas remanentes después del tratamiento ácido, las cuales varían según la concentración inicial del ácido, como era de esperarse; dichos porcentajes son, en promedio, 92,23% de la masa original para la concentración inicial de 5 mM, 85,38% para las muestras tratadas con ácidos a concentración 25 mM y 53,96%, para las tratadas con 100 mM de ácido.

Luego de la calcinación, el promedio de porcentaje de masa remanente en las muestras después de la calcinación es de un 51,03%, siendo 56,04% el porcentaje teórico. Se encontraron muestras calcinadas parcialmente.

Se propuso un modelo de fracturamiento de la cáscara de huevo que explica por qué no aumenta el área considerablemente al disminuir el tamaño de partícula. También se proponen modelos del ataque ácido sobre una cáscara con y sin membrana, siendo el último caso con membrana el favorable para el aumento de área; esto implica que la cáscara de huevo debe ser tratada antes de ser molida.

Los catalizadores son activos incluso cuando poseen hidróxido de calcio sin una pérdida apreciable de actividad. A partir de las pruebas experimentales, se calculan rendimientos mínimos y máximos, que son 65,6% y 89,3% respectivamente.

# Dedicatoria

---

Dedicada a todos los que con su profesión, oficio, estudios, quehaceres y acciones buscan aportar y mejorar el mundo en el cual vivimos.

# Agradecimientos

---

Al profe Paulo Araya, quién aceptó mi propuesta de trabajo de tesis y me apoyó constantemente durante el desarrollo de éste.

A Pancho Díaz, quien estuvo presente durante todo el trabajo experimental ayudándome tanto en lo teórico como en lo práctico con una gran disposición.

A Sergio Quinteros, por hacer más entretenida mi estadía en el laboratorio con esas largas y divertidas conversaciones acerca de la vida.

A Andrés Ibáñez, por su excelente disposición, su ayuda con el análisis de datos y su buena acogida.

A Gina Madariaga, no creo poder escribir todo por lo que tengo que agradecerte en un párrafo, sólo puedo decir: ¡gracias por todo!

A Felipe Díaz, por toda su ayuda en el tramo final de mi tesis, por esas conversaciones de docencia y del futuro y por la dedicación que le pones a todo lo que haces.

A la Cabaña, por todo lo compartido a lo largo de estos últimos 4 años, las risas, las conversaciones, los asados, los viajes, los trucos y todos los otros momentos que son los que terminan dándole sentido a la vida.

A las Picnic, por todo lo vivido en este último año, sólo lamento no haberlas conocido antes.

A los del TEO, por estar siempre ahí a lo largo de todos estos años; los buenos momentos disfrutados y los malos acompañándonos, las risas con y sin motivo y el cariño que siempre nos hemos entregado.

A mi familia por ser siempre un apoyo fundamental.

A Laura Gallardo, Álvaro Olivera, Jaime Rojas, Martin Reich, Felipe Díaz, Oriana Salazar, Bárbara Gallardo y a todos esos profesores que viven la docencia de una forma distinta, con una dedicación e interés genuino en el proceso de aprendizaje de sus alumnos.

A Francisco Munizaga y María Elena Lienqueo que depositaron en mí su confianza para permitirme ejercer durante más de 4 años mi pasión: la docencia.

A María Elena Lienqueo y Oriana Salazar, por enseñarme el camino de la sustentabilidad, del cual espero nunca desviarme.

A todos aquellos que son o fueron mi “mejor amigo”, “mejor amiga”, “polola” o “andante”: la razón por la cual existen estos conceptos distintivos es para recalcar lo especiales que son. Muchas gracias por cumplir o haber cumplido un rol tan fundamental en mi vida.

# Tabla de Contenido

---

1.	Introducción .....	1
1.1	Motivación.....	1
1.2	Antecedentes Generales.....	2
1.2.1	Situación Energética .....	2
1.2.1.1	Contexto Energético Mundial .....	2
1.2.1.2	Contexto Energético Nacional.....	4
1.2.2	Biocombustibles .....	7
1.3	Biodiesel .....	9
1.3.1	Definición .....	9
1.3.2	Materias primas .....	10
1.3.2.1	Aceites .....	10
1.3.2.2	Aceite Usado .....	12
1.3.2.3	Alcohol.....	13
1.3.3	Producción de Biodiesel .....	14
2.	Proyecto de Tesis .....	20
2.1	Cáscaras de Huevo como Catalizador Heterogéneo .....	20
2.1.1	Composición y Estructura de la Cáscara de Huevo .....	20
2.1.2	Uso de Cáscara de Huevo como Catalizador Heterogéneo para la Transesterificación de Aceites .....	22
2.1.2.1	Mecanismo del Óxido de Calcio para la Transesterificación.....	22
2.1.2.2	Trabajos sobre Cáscara de Huevo como Catalizador Heterogéneo.....	23
2.1.3	Reacción del Carbonato de Calcio con Ácidos.....	26
2.1.4	Producción de Sterno .....	26
2.2	Descripción del Proyecto .....	26
2.3	Objetivos.....	27
2.3.1	Objetivo General .....	27
2.3.2	Objetivos Específicos.....	27
3.	Metodología .....	28
3.1	Preparación del Catalizador .....	28
3.1.1	Preparación Experimental.....	28

3.1.2	Cinética y Avance del Tratamiento.....	30
3.2	Caracterización de Catalizadores .....	30
3.2.1	Área Específica BET .....	30
3.2.2	Difracción de Rayos X .....	30
3.3	Actividad de Catalizadores .....	31
4	Resultados y Discusiones.....	33
4.1	Velocidades de Reacción .....	33
4.2	Efecto del Tratamiento sobre las Áreas Específicas.....	35
4.2.1	Áreas Específicas de la Cáscara de Huevo sin Tratar.....	35
4.2.2	Muestras Tratadas con Ácido Acético.....	37
4.2.3	Muestras Tratadas con Ácido Clorhídrico .....	38
4.2.4	Muestras Precalcinadas a 300°C por 3 horas .....	38
4.3	Efecto del Tratamiento y la Calcinación sobre la Masa de la Cáscara de Huevo .....	39
4.3.1	Tratamiento con Ácido .....	39
4.3.2	Efecto de la Calcinación.....	41
4.4	Difractogramas .....	42
4.5	Formación de Hidróxido de Calcio en las Muestras .....	45
4.5.1	Efecto de la Formación de Hidróxido de Calcio sobre el Área Específica BET .....	45
4.5.2	Formación de Hidróxido de Calcio y Mecanismo de Reacción.....	46
4.6	Análisis sobre el Efecto del Tratamiento Ácido .....	46
4.7	Actividad de los Catalizadores .....	48
4.8	Resumen de la Síntesis de Catalizadores .....	49
5	Conclusiones y Trabajo Futuro.....	50
5.1	Conclusiones .....	50
5.2	Trabajos Futuros y Recomendaciones .....	51
6.	Bibliografía.....	52
Anexos	.....	55
A.	Curvas de pH .....	55
B.	Difractogramas .....	59
1.	Muestras Tipo Hidróxido de Calcio .....	59
2.	Muestras Tipo Óxido de Calcio.....	60

# Índice de Tablas

---

Tabla 1: "Propiedades técnicas del biodiesel" .....	9
Tabla 2: "Composición porcentual de ácidos grasos de distintos tipos de aceites vegetales" .....	10
Tabla 3: "Consumo global de aceite vegetal y marino por tipo de aceite" .....	11
Tabla 4: "Comparación entre las propiedades del aceite usado, biodiesel a partir de aceite usado y petrodiesel comercial" .....	13
Tabla 5: "Procesos productivos y materias primas para metanol y etanol" .....	13
Tabla 6: "Comparación entre los distintos métodos para producir biodiesel a partir de aceites vegetales" .....	14
Tabla 7: "Comparación de los distintos catalizadores para la transesterificación" .....	16
Tabla 8: "Caracterización básica estadística de las cáscaras de huevo blancas" .....	20
Tabla 9: "Comparación entre los catalizadores derivados de bivalvos del género Meretrix, caracol manzana dorado y cáscara de huevo" .....	23
Tabla 10: "Rendimiento catalítico y área específica del catalizador tratado (SBES), el derivado de cáscara de huevo, el óxido de calcio, el óxido de magnesio y la zeolita (NaY)". .....	25
Tabla 11: "Volúmenes de ácido para preparar las soluciones de 500 mL para tratar las muestras de cáscara de huevo" .....	28
Tabla 12: "Masa de los reactivos utilizados para realizar la transesterificación" .....	31
Tabla 13: "Velocidades iniciales para las muestras tratadas con ácido acético" .....	33
Tabla 14: "Velocidades iniciales para las muestras tratadas con ácido clorhídrico". .....	33
Tabla 15: "Orden y constante de la reacción entre los distintos ácidos y la cáscara de huevo" .....	34
Tabla 16: "Velocidades iniciales calculadas con ley cinética para muestras tratadas con ácido acético" ...	34
Tabla 17: "Velocidades iniciales teóricas calculadas con la ley cinética para muestras tratadas con ácido clorhídrico" .....	35
Tabla 18: "Velocidad inicial de reacción si la concentración de iones hidronio con el ácido acético fuese igual a la nominal" .....	35
Tabla 19: "Áreas de referencia para los distintos tamaños de partícula sin tratamiento ácido, antes y después de calcinar" .....	36
Tabla 20: "Áreas específicas para muestras tratadas con ácido acético" .....	37
Tabla 21: "Porcentaje de variación de área con respecto a la referencia calcinada para cada tamaño de partícula" .....	37
Tabla 22: "Áreas específicas para muestras tratadas con ácido clorhídrico" .....	38
Tabla 23: "Porcentaje de variación de área con respecto a la referencia calcinada para cada tamaño de partícula" .....	38
Tabla 24: "Resultados del tratamiento, precalcinación y calcinación" .....	39
Tabla 25: "Pérdidas de masa por tratamiento de muestras con concentración inicial de ácido 5 mM" ....	40
Tabla 26: "Pérdidas de masa por tratamiento de muestras con concentración inicial de ácido 25 mM" ..	40
Tabla 27: "Pérdidas de masa por tratamiento de muestras con concentración inicial de ácido 100 mM" ..	40
Tabla 28: "Porcentaje remanente de masa después de la calcinación" .....	42
Tabla 29: "Cambio del área específica BET por efecto de la hidratación de las muestras" .....	45
Tabla 30: "Rendimientos mínimo y máximo de la transesterificación realizada" .....	48

# Índice de Figuras

---

Figura 1: “Predicción (realizada en 2015) del precio del barril de petróleo crudo hasta el 2040” .....	2
Figura 2: “Emisiones de CO <sub>2</sub> provenientes del consumo de combustibles fósiles” [11] .....	3
Figura 3: “Oferta total de energía primaria mundial desde 1971 hasta 2014 en Mtep .....	3
Figura 4: “Porcentaje de los distintos tipos de energía en la oferta total de energía primaria mundial” .....	4
Figura 5: “Oferta primaria de energía en Chile en 2007” [16] .....	5
Figura 6: “Fuentes de generación eléctrica en Chile en 2007” [16] .....	5
Figura 7: “Porcentaje de generación eléctrica en base a energías renovables” .....	6
Figura 8: “Porcentaje de la capacidad instalada del país que ocupan las ERNC” [19] .....	6
Figura 9: “Evolución de la generación bruta de energía eléctrica por ERNC” [19] .....	7
Figura 10: “Recirculación del carbono al producir y combustionar biocombustibles” [3] .....	8
Figura 11: “Consumo y producción globales de aceite vegetal por año” [8] .....	11
Figura 12: “Aceites más consumidos en Chile” [11] .....	12
Figura 13: “Mecanismo de la Reacción de Transesterificación usando Metanol como Alcohol” [28] .....	15
Figura 14: “Neutralización de un ácido graso libre” [28] .....	16
Figura 15: “Saponificación de un triglicérido” [28] .....	16
Figura 16: “Hidrólisis completa de triglicéridos” [20] .....	17
Figura 17: “Proceso de producción de biodiesel utilizando un catalizador heterogéneo básico” .....	18
Figura 18: “Reacción de Esterificación” [28] .....	19
Figura 19: “Esquema de las principales capas que componen la cáscara de huevo .....	20
Figura 20: “Imagen de una sección de la cáscara de huevo metalizado con oro y analizada en un microscopio electrónico de barrido” .....	21
Figura 21: “Mecanismo del Óxido de Calcio para la Transesterificación” .....	23
Figura 22: “Cinética de los distintos catalizadores en base a bivalvos del género <i>Meretrix</i> , caracol manzana dorado y cáscara de huevo de gallina .....	24
Figura 23: “Efectos sobre el rendimiento del uso repetido del catalizador tratado (SBES) , el derivado de cáscara de huevo de gallina, el óxido de calcio, el óxido de magnesio y la zeolita (NaY) .....	25
Figura 24: “Rampa de calentamiento de la mufla para la calcinación de la cáscara de huevo tratada” .....	29
Figura 25: “Rampa de Calentamiento de la Mufla para las muestras precalcinadas a 300°C por 3 horas” .....	29
Figura 26: “Montaje para la transesterificación” .....	32
Figura 27: “Modelo de fracturamiento de la cáscara de huevo”. Esquema no está a escala .....	36
Figura 28: “Análisis estadístico de la pérdida de masa asociada a la manipulación experimental” .....	41
Figura 29: “Análisis estadístico de la pérdida de masa por calcinación” .....	42
Figura 30: “Difractograma de la Muestra Tratada con Ácido Acético 100 mM para el tamaño de partícula de 53 a 75 $\mu\text{m}$ ” .....	43
Figura 31: “Difractograma de la Muestra Tratada con Ácido Clorhídrico 100 mM para el tamaño de partícula de 75 a 200 $\mu\text{m}$ ” .....	44
Figura 32: “Difractograma de la muestra tratada con ácido acético 25 mM para el tamaño de partícula de 200 a 425 $\mu\text{m}$ ” .....	44
Figura 33: “Modelo propuesto para el ataque ácido en ausencia de cutícula y/o membrana” .....	47
Figura 34: “Modelo propuesto para el ataque ácido en cáscaras no molidas con membrana y cutícula” .....	48

Figura 35: “Comparación de datos para distintos tamaños de partícula usando ácido clorhídrico 100 mM”	55
Figura 36: “Comparación de datos para distintas concentraciones de ácido usando un tamaño de partícula de 75- 200”	56
Figura 37: #Comparación de datos para distintas concentraciones de ácido acético usando un tamaño de partícula de 200 – 425 $\mu\text{m}$ ”	57
Figura 38: “Comparación de datos para distintas concentraciones de ácido clorhídrico de 5, 25 y 100 mM con un tamaño de partícula de 200 – 425 $\mu\text{m}$ .	57
Figura 39: “Comparación ácido clorhídrico y acético 25 mM. para un tamaño de partícula de 200 – 425 $\mu\text{m}$ ”	58
Figura 40: “Comparación ácido clorhídrico y ácido acético a 100 mM. para un tamaño de partícula de 53 – 75 $\mu\text{m}$ ”	58
Figura 41: “Difractograma de la muestra tratada con ácido acético 25 mM para el tamaño de partícula de 200 a 425 $\mu\text{m}$ ”.	59
Figura 42: “Difractograma de la muestra tratada con ácido clorhídrico 100 mM para el tamaño de partícula de 200 a 425 $\mu\text{m}$ ”.	60
Figura 43: “Difractograma de la muestra tratada con ácido clorhídrico 5 mM para el tamaño de partícula de 200 a 425 $\mu\text{m}$ ”.	60
Figura 44: “Difractograma de la muestra tratada con ácido acético 25 mM para el tamaño de partícula de 75 a 200 $\mu\text{m}$ ”.	61
Figura 45: “Difractograma de la muestra tratada con ácido acético 5 mM para el tamaño de partícula de 53 a 75 $\mu\text{m}$ ”.	61

# 1. Introducción

---

## 1.1 Motivación

La crisis energética mundial y el agotamiento progresivo de las fuentes de combustibles fósiles en el planeta ha motivado a distintos países a explorar alternativas distintas a los derivados del petróleo para cumplir la demanda energética mundial y lidiar con el progresivo aumento del precio del crudo [1]. Esto, sumado al creciente problema de la contaminación ambiental mundial, perfila a energías como la solar, eólica y de biocombustibles como las mejores alternativas para solucionar esta crisis. Entre estos 3 tipos de energía, los biocombustibles presentan ventajas operacionales como que no presentan intermitencia, ya que se puede decidir cuándo producir la energía a partir de ellos, esto es debido a la naturaleza cíclica de la energía proveniente del sol y del viento.

Dentro de los biocombustibles, el más estudiado es el biodiesel debido a su capacidad de reemplazar directamente al diesel fósil o petrodiesel en motores diésel convencionales [2] tanto puro como en mezcla con diésel fósil [3]. Químicamente, el biodiesel es una mezcla de metil-ésteres de ácidos grasos de cadena larga derivado de aceites vegetales (frescos o usados) y grasas animales [2].

Actualmente, existe un aumento de conciencia ambiental que experimenta la sociedad actual y las políticas de disminución de compuestos contaminantes que han adoptado diversos países de la OCDE [4] y se prevé que esta tendencia vaya en aumento con el pasar de los años [5], de esta forma, la reutilización y reciclaje de residuos toma fuerza, debido a que permite eliminar un problema ambiental y ser eficiente con el uso de recursos naturales.

Como el biodiesel puede ser producido a partir de aceites usados, se ha considerado como una opción para mitigar la contaminación producida por el descarte irresponsable de aceites, los cuales terminan típicamente en cuerpos de agua como ríos y mares, mediante la red de alcantarillados; cada litro de aceite puede contaminar hasta 1.000 litros de agua, provocando disminución de intercambio de oxígeno desde la atmósfera al agua, disminuyendo el paso de luz hacia el agua y aumentando el crecimiento de microorganismos [6]. Más aún, los aceites desechados pueden causar obstrucciones en las tuberías, causando problemas de presión y malos olores [6].

Por otra parte, la cáscara de huevo es un desecho que no tiene uso y se descarta a rellenos sanitarios; tan sólo en China se generan 4.000.000 de toneladas anuales [7]; por otra parte, es el residuo sólido más importante de la industria de procesamiento y manufactura de alimentos [7]. Por estas razones, diversos estudios han buscado encontrarle un uso a este residuo.

## 1.2 Antecedentes Generales

### 1.2.1 Situación Energética

#### 1.2.1.1 Contexto Energético Mundial

El consumo global de petróleo al 2005 alcanzaba 4,018 mil millones de toneladas y ese consumo ha ido en aumento hasta el día de hoy [8]. Conforme se acaban las reservas mundiales de petróleo, éste se va haciendo más caro, generando que otras energías se hagan más atractivas no sólo por conceptos ambientales, sino que también por un tema de costo; la Figura 1 muestra la predicción a largo plazo del precio del barril de crudo según una estimación de la Administración de Información de Energía de Estados Unidos.

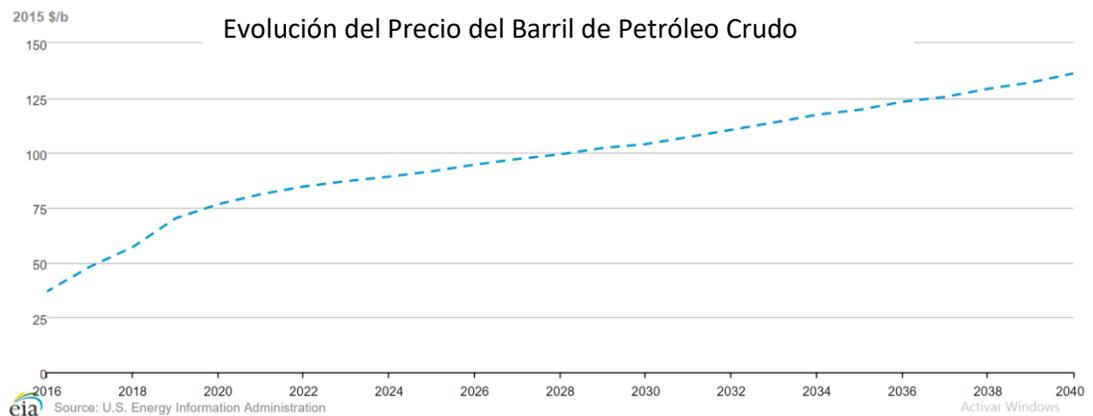


Figura 1: "Predicción (realizada en 2015) del precio del barril de petróleo crudo hasta el 2040". Notar que el precio está en dólares del 2015. Adaptado de [9]

El tema ambiental es un factor determinante también en la búsqueda de nuevas alternativas, debido a la contaminación que se genera por el consumo de combustibles fósiles; si bien las emisiones producidas por los combustibles fósiles contienen diversos contaminantes como óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, aromáticos y otros [10], típicamente se utilizan las emisiones de CO<sub>2</sub> como referencia del daño ambiental que genera el uso de este tipo de combustibles, debido a que es el gas icónico del calentamiento global. En la Figura 2 se puede observar las emisiones desde 1990 hasta 2012, período en el cual aumentaron un 35% [11].

Tanto el precio como el impacto ambiental del uso de combustibles fósiles han motivado a la mayoría de los países del mundo a buscar alternativas a ellos [5], las cuales están dadas principalmente por energía solar, eólica y biocombustibles. Estas energías tienen la ventaja de ser menos contaminantes y que no se agotan en una escala humana (en contraste a los combustibles fósiles).

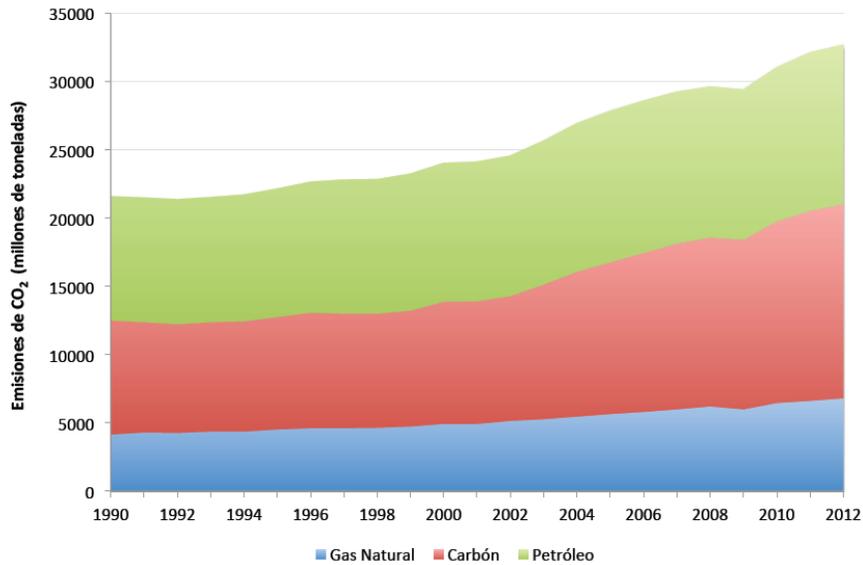


Figura 2: “Emisiones de CO<sub>2</sub> provenientes del consumo de combustibles fósiles” [11]

Se define la energía primaria como aquella que está disponible directamente desde la naturaleza (petróleo, carbón, hidroelectricidad, gas natural, entre otros) y como energía secundaria toda la proveniente de la transformación de energía primaria o bien, energía primaria utilizada directamente para su consumo final (gasolina, gas natural, electricidad, entre otras) [12]. En la Figura 3 se aprecia la evolución de la matriz energética primaria mundial desde 1971 hasta el 2014.

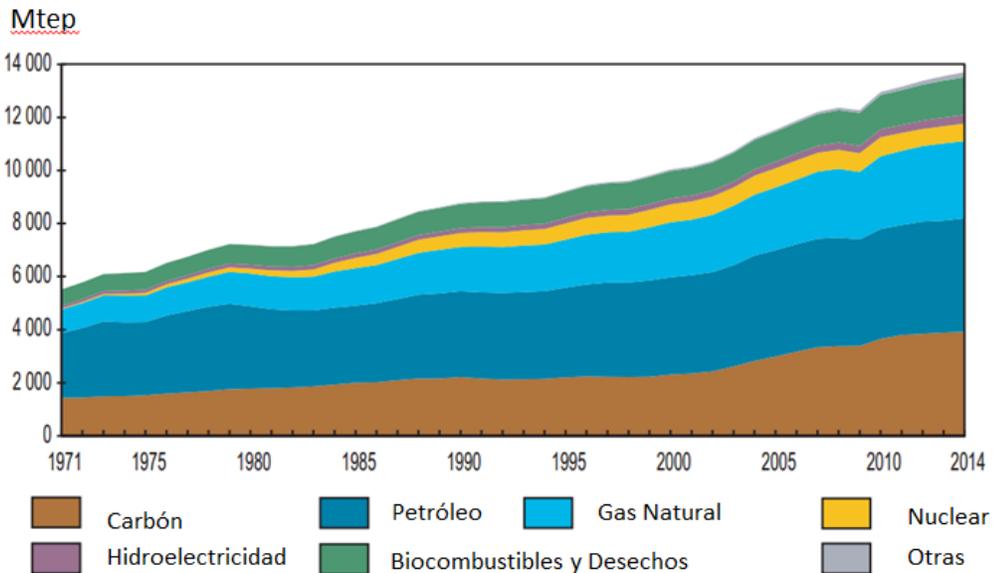


Figura 3: “Oferta total de energía primaria mundial desde 1971 hasta 2014 en Mtep (tonelada equivalente de petróleo). Adaptado de [9]”

Se observa en la Figura 4 que la matriz energética mundial tiene una fuerte dependencia a los combustibles fósiles, aunque cabe destacar que se ha diversificado lentamente, desde un 86,7% de combustibles fósiles hasta un 81,1%, siendo en porcentaje el crudo el recurso que más ha decaído y la energía nuclear la que más ha aumentado. Se destaca además el mayor uso de gas natural, que es menos contaminante que el carbón y el crudo debido a que es un hidrocarburo simple (metano) y no genera productos de combustión incompleta.

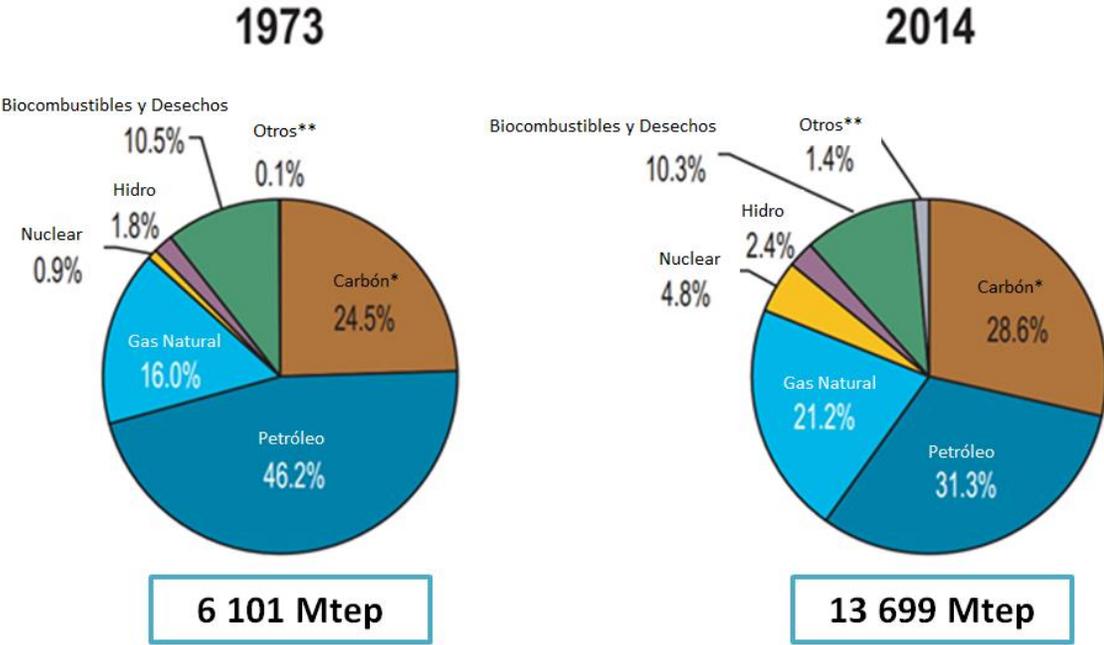


Figura 4: “Porcentaje de los distintos tipos de energía en la oferta total de energía primaria mundial”. \*El carbón incluye turba y lutitas bituminosas. \*\*Otros incluye geotermal, solar, eólica, entre otras. Adaptado de [9].

### 1.2.1.2 Contexto Energético Nacional

En los últimos años, Chile ha plasmado su compromiso ambiental con distintos hitos, como la promulgación de la Ley 20.417 (que crea del Ministerio del Medio Ambiente a partir de la CONAMA, el Servicio de Evaluación Ambiental y la Superintendencia del Medioambiente) [13], el Acuerdo de Cooperación Ambiental con Canadá (destacando que promueve “el desarrollo sustentable a partir de la cooperación y el apoyo mutuo en políticas ambientales y económicas”, “medidas ambientales efectivas y económicamente eficientes” y “políticas y prácticas para prevenir la contaminación”) [14] y la inversión en proyectos de producción de energías renovables no convencionales (definición que considera a los biocombustibles) [15], además de beneficios de exención de impuestos mediante la Ley 20.257 y metas de un 10% de energías renovables no convencionales para contratos entre el 31 de agosto de 2007 y el 1 de julio de 2013 y de 20% para contratos posteriores al 1 de julio de 2013 [11] [16].

En Chile, el 73% de la oferta primaria de energía (en 2007) corresponde a combustibles fósiles (crudo, carbón y gas natural) como muestra la Figura 5. De esta matriz el 41% corresponde a petróleo, por lo que apremia encontrar fuentes de energía alternativas en el país para disminuir la dependencia externa, ya que Chile no posee reservas de petróleo significativas; esto vuelve a las ERNC una alternativa interesante para el país.

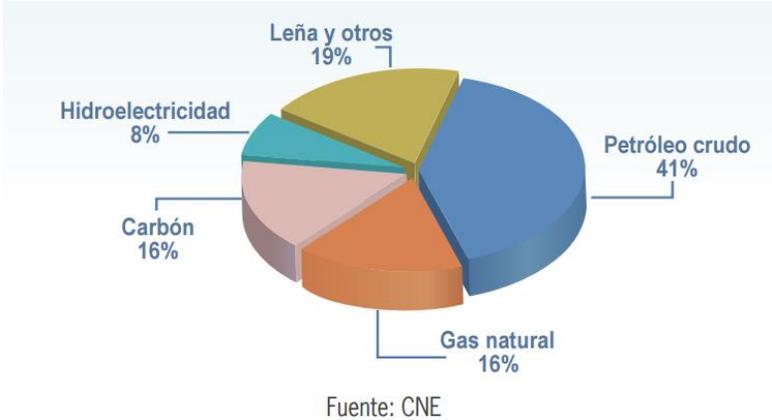


Figura 5: "Oferta primaria de energía en Chile en 2007" [16]

La energía eléctrica en Chile (en 2007), como se muestra en la Figura 6, se genera en casi un 59% a partir de combustibles fósiles, mientras que cerca de un 40% se produce mediante centrales hidroeléctricas; el 1% restante se genera a partir de biomasa, siendo, por ende, el 41% de la generación de electricidad en Chile en base a fuentes renovables.

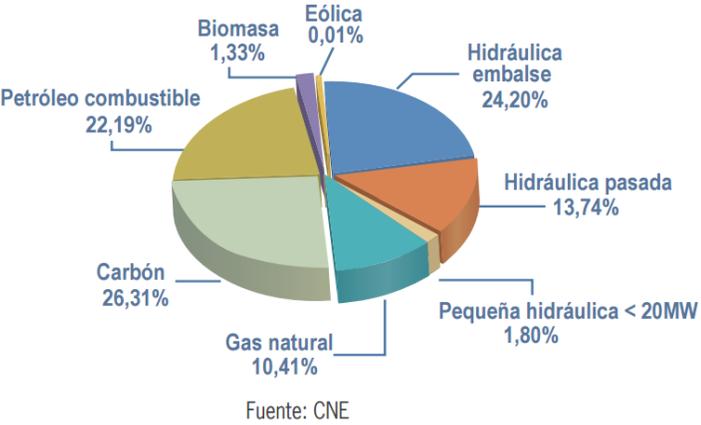


Figura 6: "Fuentes de generación eléctrica en Chile en 2007" [16]

Dependiendo del año, el porcentaje de la generación eléctrica que proviene de fuentes renovables varía; entre 2007 y 2016 este porcentaje alcanzó su mínimo en 2013, con un 33% de la energía generada con fuentes renovables, y su máximo en 2009, con un 45%. El porcentaje anual entre dichos años se encuentra en la Figura 7.

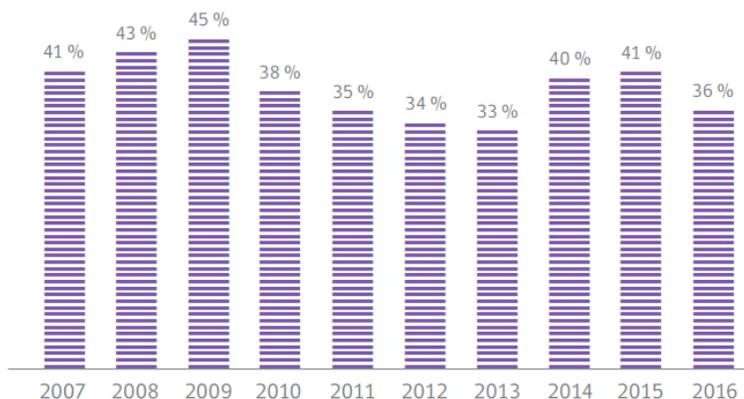


Figura 7: “Porcentaje de generación eléctrica en base a energías renovables”. Se considera renovable a la hidroelectricidad de pequeña, mediana y gran escala, eólica, solar, geotermia, bioenergía, undimotriz y mareomotriz. Datos hasta el 30 de Noviembre de 2016. [17]

Las fuentes renovables que generan parte de la energía eléctrica del país alcanzaron el 12,7% de la capacidad instalada del país como se muestra en la Figura 8, aumentando desde el 10,11% que se tenía en diciembre de 2011 [18]. Se debe notar que estos valores son de capacidad instalada y no de energía producida. La energía producida es encabezada por la biomasa (33,11%; considerada como bioenergía), seguida por la eólica (26,59%), la solar (21,43%), la mini hidro (15,67%) y finalmente por biogás (3,21%; considerado como bioenergía) como muestra la Figura 9.

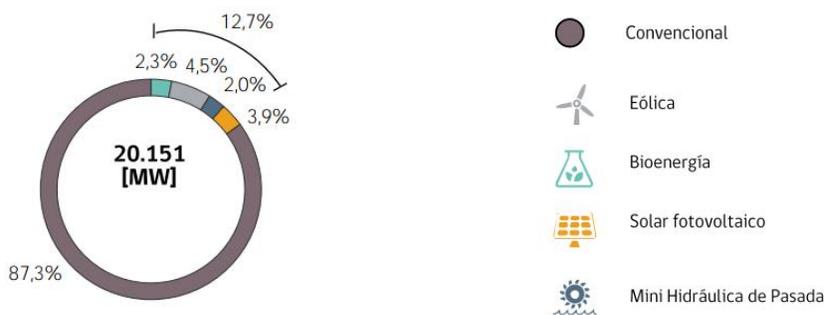


Figura 8: “Porcentaje de la capacidad instalada del país que ocupan las ERNC” [19]

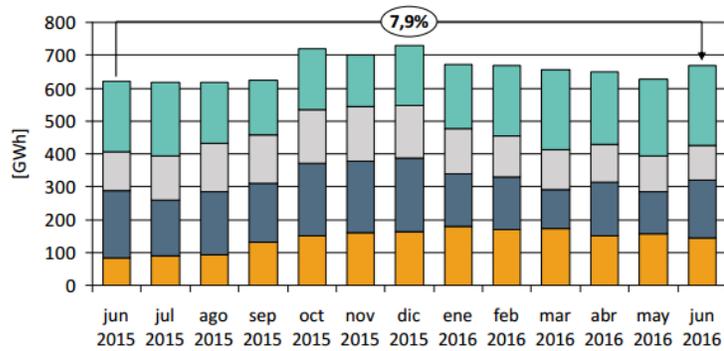


Figura 9: “Evolución de la generación bruta de energía eléctrica por ERNC” [19]

### 1.2.2 Biocombustibles

Se entiende por biocombustible a “cualquier combustible que derive de organismos recientemente vivos o de sus desechos metabólicos que puedan sustituir de forma sustentable el consumo de combustibles fósiles tradicionales” [20]. Estos biocombustibles deben cumplir los siguientes 5 requisitos para asegurar que su uso sea efectivamente una mejora con respecto a los combustibles convencionales o fósiles [20]:

1. Entregar un balance energético positivo.
2. Entregar beneficios medioambientales.
3. Ser económicamente competitivo.
4. Su escala de producción no debe poner en riesgo el suministro alimenticio.
5. Ser producido en forma sustentable.

Una de las grandes ventajas de los biocombustibles es que el CO<sub>2</sub> liberado cuando se combustiona es el mismo que fue fijado por la biomasa en su período de crecimiento, por lo que se consideran carbono-neutrales [20]; esto es ejemplificado en la Figura 10.

Los biocombustibles existentes son biodiesel (reemplazo del diésel), bioetanol/biobutanol (en reemplazo de la gasolina y etanol/butanol), biogás (en reemplazo del gas natural o licuado), biohidrógeno (en reemplazo del hidrógeno) y leña o pellets de madera.

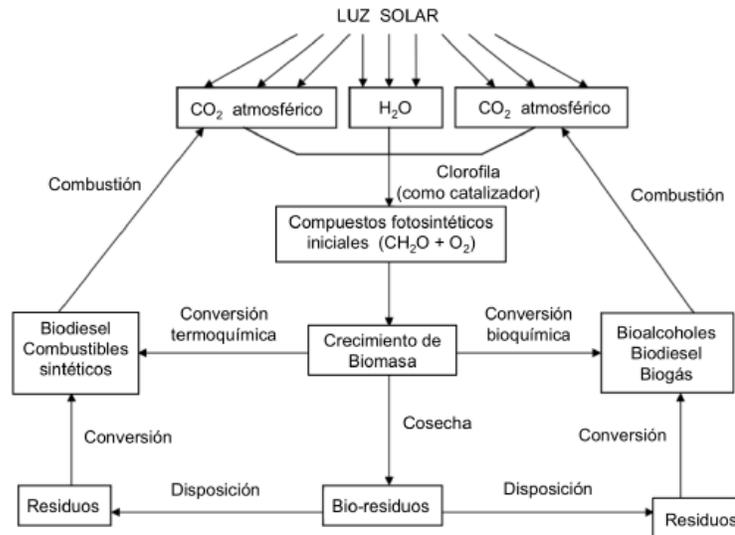


Figura 10: “Recirculación del carbono al producir y combustionar biocombustibles” [3]

Los biocombustibles pueden ser producidos a partir de transformaciones fisicoquímicas, termoquímicas y bioquímicas y se clasifican en 4 grupos [21]:

1. De 1ra generación: producidos a partir de azúcar, almidón y aceites de alguna parte específica (frecuentemente comestible) de plantas tradicionales como caña de azúcar, trigo, maíz, soya, entre otros. Su producción levanta preocupaciones acerca del correcto uso de la tierra (el cual podría ser utilizado para algún cultivo alimentario). Dentro de esta categoría se encuentra el biodiesel y el bioetanol.
2. De 2da generación: producidos a partir de materias primas celulósicas no alimentarias como residuos agroindustriales o materia lignocelulósica (madera y sus derivados). Su producción es más compleja y están empezando a ser producidos a gran escala. Dentro de esta categoría se encuentra el biodiesel y los bioalcoholes (bioetanol y biobutanol).
3. De 3ra generación: producidos a partir de materia prima modificada genéticamente de modo que facilita los procesos subsecuentes. También los agentes de conversión (microorganismos, algas) son mejorados genéticamente para que el proceso sea más eficiente. Dentro de esta categoría se encuentra el biodiesel, bioalcoholes, biogás y biohidrógeno.
4. De 1.5 generación: producidos con tecnologías convencionales, pero con materias primas menos sensibles a la competencia con la producción de alimentos, como por ejemplo aceites usados o aceites no aptos para el consumo humano o bien biomasa que crezcan en zonas áridas o semiáridas como jatropha y microalgas. Dentro de esta clasificación se encuentra el biodiesel.

## 1.3 Biodiesel

### 1.3.1 Definición

El biodiesel es una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga (C14 – C22) y alcoholes de cadena corta (principalmente metanol y etanol) [3]; sus principales características como combustible se encuentran en la Tabla 1. Sus valores de calor específico superior son altos ( $39\text{--}41 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$ ), estando cercanos a los de la gasolina ( $46 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$ ), diésel fósil ( $43 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$ ) y petróleo ( $42 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$ ), además de ser más alto que el del carbón ( $32\text{--}37 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$ ) [3].

El biodiesel presenta ventajas sobre su par convencional, como ser un lubricante mejor (aproximadamente 66% mejor), no es explosivo, no es tóxico, biodegradable, reduce la emisión de gases de efecto invernadero (carbono-neutral), libre de emisiones sulfuradas y aromáticos, además de ser obviamente renovable [3].

Tabla 1: “Propiedades técnicas del biodiesel” [3]

Nombre Común	Biodiesel
Nombre Químico	(m)etil éster de ácidos grasos
Rango de Fórmula Química	metil éster $C_{14} - C_{22}$ o $C_{14-25}H_{28-48}O_2$
Rango de Viscosidad Cinemática	$3,3\text{--}5,2 \frac{\text{mm}^2}{\text{s}}$
Rango de Densidad	$860\text{--}894 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (288 K)
Rango de Punto de Ebullición	>475 K
Rango de Punto de Ignición	420 – 450 K
Rango de Destilación	470 – 600 K
Presión de Vapor	<5 (295 K)
Solubilidad en Agua	Insoluble
Apariencia Física	Líquido claro, amarillo suave a fuerte
Olor	Levemente a humedad o jabonoso
Biodegradabilidad	Mayor a la del diesel fósil
Reactividad	Estable, pero evitar contacto con agentes oxidantes fuertes

### 1.3.2 Materias primas

Actualmente, el biodiesel se produce principalmente de aceite de soya, palma y raps o canola [3], pero también se puede fabricar a partir de aceite de maravilla, sebo bovino y ovino, aceite y grasa de pollo, aceite de pescado, de jatropha, sésamo, almendras, aceite usado, entre otros [22].

#### 1.3.2.1 Aceites

La composición de cadenas de ácidos grasos de cada tipo de aceite se detalla en la Tabla 2.

Tabla 2: “Composición porcentual de ácidos grasos de distintos tipos de aceites vegetales” [8]

Muestra	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	Otros
Semilla de Algodón	28,7	0	0,9	13,0	57,4	0	0
Semilla de Amapola	12,6	0,1	4,0	22,3	60,2	0,5	0
Colza	3,5	0	0,9	64,1	22,3	8,2	0
Semilla de Cártamo	7,3	0	1,9	13,6	77,2	0	0
Semilla de Girasol	6,4	0,1	2,9	17,7	72,9	0	0
Semilla de Sésamo	13,1	0	3,9	52,8	30,2	0	0
Linaza	5,1	0,3	2,5	18,9	18,1	55,1	0
Grano de Trigo	20,6	1,0	1,1	16,6	56,0	2,9	1,8
Palma	42,6	0,3	4,4	40,5	10,1	0,1	1,1
Ricino	1,1	0	3,1	4,9	1,3	0	89,6
Sebo	23,3	0,1	19,3	42,4	2,9	0,9	2,9
Soya	13,9	0,3	2,1	23,2	56,2	4,3	0
Hoja de Laurel	25,9	0,3	3,1	10,8	11,3	17,6	31,0
Maíz	11,4	0	2,4	48,3	32,0	0,9	4,0
Avellana	4,9	0,2	2,6	83,6	8,5	0,2	0
Nuez	7,2	0,2	1,9	18,5	56,0	16,2	0
Almendra	6,5	0,5	1,4	70,7	20,0	0	0,9
Oliva	5,0	0,3	1,6	74,7	17,6	0	0,8
Coco	7,8	0,1	3,0	4,4	0,8	0	65,7

#### Mercado Mundial de Aceites

La producción mundial de aceites vegetales aumentó desde 56 millones de toneladas en 1990 a 88 millones de toneladas en 2000, lo que representa un crecimiento menor al normal en esta área; el consumo y la producción están estrechamente ligados según se muestra en la Figura 11. Para el año 2003, el consumo de aceites global alcanzó las 98,3 millones de toneladas métricas como se muestra en la Tabla 3 y su consumo aumentó a 107 millones de toneladas métricas para el año 2005 [8].

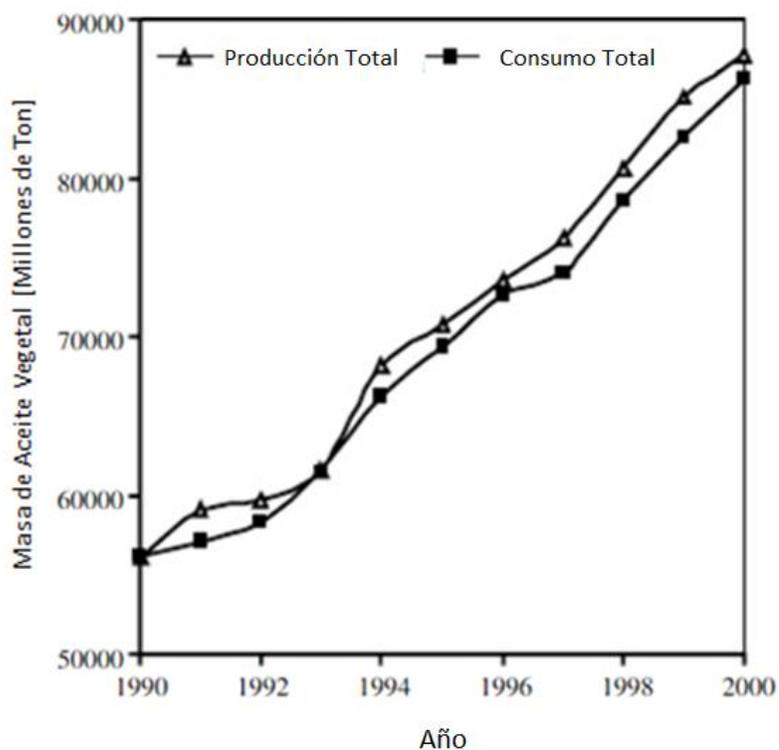


Figura 11: “Consumo y producción globales de aceite vegetal por año” [8]

Tabla 3: “Consumo global de aceite vegetal y marino por tipo de aceite (en millones de toneladas métricas)” [8]

Aceite	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Soya	23,5	24,5	26,0	26,6	27,2	27,9
Palma	18,5	21,2	23,5	24,8	26,3	27,8
Colza	12,5	13,3	13,1	12,8	12,5	12,1
Semilla de Girasol	9,2	9,5	8,6	8,4	8,2	8,0
Maní	4,5	4,3	4,2	4,7	5,3	5,8
Semilla de Algodón	3,7	3,7	3,6	4,0	4,4	4,9
Coco	3,2	3,2	3,3	3,5	3,7	3,9
Palma	2,3	2,6	2,7	3,1	3,5	3,7
Oliva	2,2	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8
Pescado	1,2	1,2	1,2	1,3	1,3	1,4
<b>Total</b>	<b>80,7</b>	<b>85,7</b>	<b>88,4</b>	<b>91,8</b>	<b>95,1</b>	<b>98,3</b>

Los mayores exportadores de aceites vegetales son Malasia, Argentina, Indonesia, Filipinas y Brasil; asimismo, sus mayores importadores son China, Pakistán, Italia y el Reino Unido. Existen ciertos países que son grandes importadores y exportadores al mismo tiempo, como los Países Bajos, Alemania, Estados Unidos y Singapur [8].

### *Mercado Nacional de aceites*

En Chile, para el año 2011, se consumían 8,6 kilos de aceite per cápita anualmente [23], lo que se traduce en una comercialización anual de más de 130.000 m<sup>2</sup> de aceites vegetales; éstos, a su vez que se dividen principalmente en aceite de soya (bajo el nombre de aceite vegetal), aceite de maravilla y aceite de canola. En la Figura 12 se muestran los porcentajes correspondientes a cada tipo de aceite en el mercado del país.

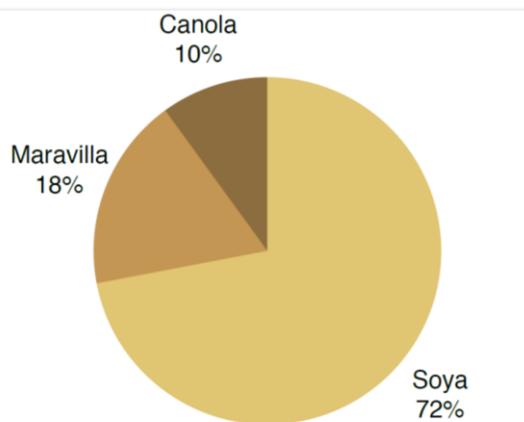


Figura 12: “Aceites más consumidos en Chile” [11]

Debido al problema de contaminación asociado al vertido de aceites al alcantarillado, este residuo está normado por el D.S. 609, publicado en 1998 y modificado por última vez el 2004; en él se ha establecido que el límite máximo de aceites y grasas en un efluente industrial (RIL) con descarga al alcantarillado es de  $60 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$  [24].

#### **1.3.2.2 Aceite Usado**

El hecho de que el biodiesel se produzca a partir de aceites vegetales comestibles, genera cierta controversia con respecto al correcto uso de los suelos destinados para cultivos de consumo humano y a la posibilidad de que se eleven los precios de dichos aceites y del combustible mismo [2], por lo que la generación de biodiesel a partir de aceite usado ha tomado más fuerza.

En Chile, el aceite usado es recolectado principalmente por la empresa Bioils del grupo TRIO S.A., la cual dispone responsablemente cerca de 5 millones de litros anuales, equivalentes a una disminución de 717.840 kilos de CO<sub>2</sub> (aproximadamente 500 autos menos circulando por Santiago) [25]. De este volumen de aceites recolectados por

Bioils, una parte se exporta hacia otros países (Suiza, Japón, Turquía, Estados Unidos, España, Francia, entre otros), así como también parte de los productos generados a partir del proceso de reciclaje [26], lo que genera una pérdida de eficiencia debido a los recursos que deben destinarse para su transporte.

La comparación entre los distintos tipos de diesel se encuentra en la Tabla 4.

Tabla 4: “Comparación entre las propiedades del aceite usado, biodiesel a partir de aceite usado y petrodiesel comercial” [3]

Nombre Común	Aceite Usado	Biodiesel de Aceite Usado	Diesel fósil
Viscosidad Cinemática $\left[\frac{mm^2}{s}\right]$	36,4	5,3	1,9—4,1
Densidad (288 K) $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	924	897	75—840
Punto de Ignición (K)	485	469	340—358
Número de Cetano	49	54	40—46
Contenido de Ceniza (%)	0,006	0,004	0,008—0,010
Contenido de Azufre (%)	0,09	0,06	0,35—0,55
Residuo de Carbón (%)	0,46	0,33	0,35—0,40
Contenido de Agua (%)	0,42	0,04	0,02—0,05
Poder Calorífico Superior $\left[\frac{MJ}{kg}\right]$	41,40	42,65	45,62—46,48

### 1.3.2.3 Alcohol

Para producir biodiesel mediante transesterificación, el aceite se debe reaccionar con algún alcohol, típicamente metanol o etanol [27]. Cada uno proviene de distintos orígenes y procesos, como se muestra en la Tabla 5. El metanol se considera más contaminante que el etanol, pero se prefiere por su menor costo [20].

Tabla 5: “Procesos productivos y materias primas para metanol y etanol” [8]

Producto	Proceso Productivo
Metanol	Destilación de líquido de pirólisis de madera Productos gaseosos de gasificación de biomasa Destilación de líquido de pirólisis de carbón Gas de Síntesis a partir de biomasa y carbón Gas natural Gas de petróleo
Etanol	Fermentación de azúcares y almidones Bioconversión de biomasa celulósica Hidratación de alcanos Síntesis a partir de petróleo Síntesis a partir de carbón Conversión enzimática de gas de síntesis.

### 1.3.3 Producción de Biodiesel

Los aceites vegetales pueden ser usados directamente en un motor diesel, pero su elevada viscosidad le otorga una serie de problemas técnicos [27]. La transformación de aceites vegetales a biodiesel busca reducir la viscosidad del combustible y se puede hacer mediante 4 procesos: pirólisis, micro-emulsiones, mezcla con diesel convencional y uso directo y transesterificación o alcoholólisis. De estos 4 métodos, la transesterificación posee ventajas comparativas con respecto al resto, como generar un producto con mejor eficiencia de combustión y menores emisiones y generación; y menores desventajas, como tener agua de desecho como subproducto [27]. En la Tabla 6 se comparan las ventajas y desventajas de estos 4 métodos.

Tabla 6: “Comparación entre los distintos métodos para producir biodiesel a partir de aceites vegetales” [2]

Método	Definición	Ventaja	Desventajas	Problemas al ser usados en motores
Uso directo y/o mezcla	Uso directo como o mezcla con diesel fósil	Portabilidad Uso inmediato	Elevada Viscosidad Baja Volatilidad Reactividad de las cadenas insaturadas	Deposición de residuos sólidos en la cámara de combustión Gelificación del aceite lubricante
Micro-emulsiones	Dispersión coloidal isótropa formada por 2 líquidos inmiscibles y 1 o más compuestos anfifílicos	Mejores patrones de atomización Menor viscosidad	Bajo número de cetano Bajo poder calorífico	Fuerte deposición de carbón Combustión incompleta Aumenta la viscosidad del aceite lubricante
Pirólisis	Conversión de sustancias de cadena larga y saturadas (biomasa) a biodiesel mediante calor	Químicamente similar a la gasolina y diesel fósil	Altos requerimientos energéticos Alto costo de producción	-
Transesterificación	Reacción de grasa o aceite con un alcohol en presencia de un catalizador para formar ésteres y glicerol	Número de cetano alto Bajas emisiones Alta eficiencia de combustión	Disposición de subproductos (glicerol y agua de lavado)	-

La transesterificación es una reacción en la que se intercambia el grupo alcoxi de un alcohol con un éster, generando otro éster y otro alcohol. En el caso de la transesterificación de triglicéridos, la reacción ocurre en 3 pasos, cada uno de los cuales produce una molécula de biodiesel (metil éster) como se muestra en la Figura 13.

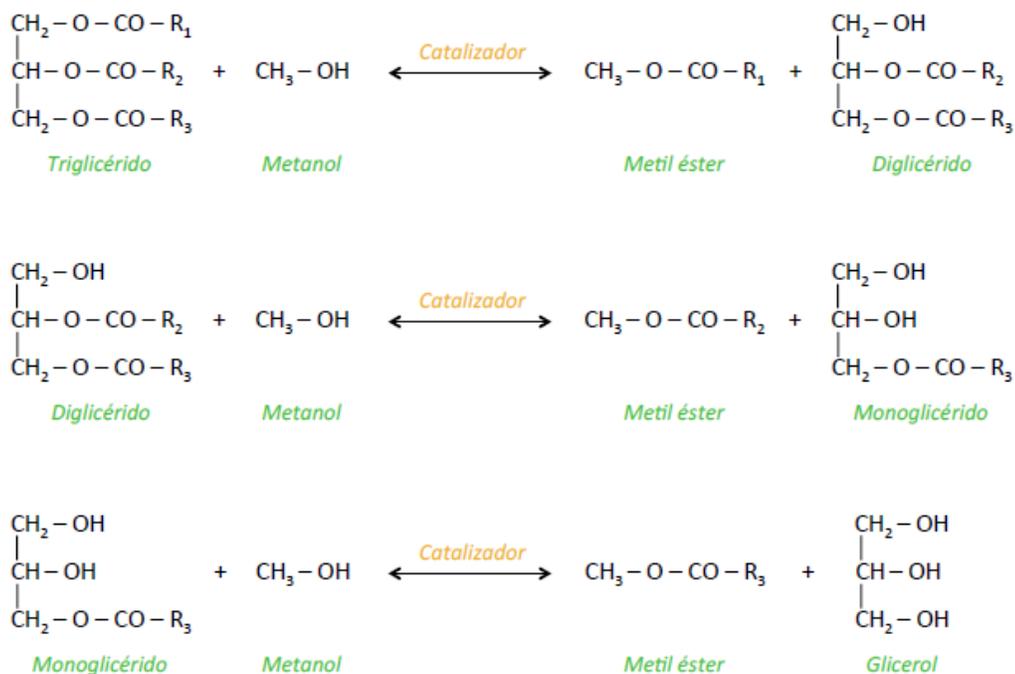


Figura 13: "Mecanismo de la Reacción de Transesterificación usando Metanol como Alcohol" [28]

Para realizar la transesterificación a una velocidad eficiente, se debe añadir un catalizador, el cual puede ser básico, ácido o enzimático, además de ser homogéneo (que se mezcla en las fases que reaccionan) o heterogéneo (el catalizador está en una fase distinta a la de los reactivos). Las ventajas y desventajas de cada uno de estos catalizadores se encuentran en Tabla 7.

Ciertos tipos de aceites, así como los aceites usados, poseen ácidos grasos libres, los cuales pueden interferir con la transesterificación debido a que reaccionan con los catalizadores básicos (saponificación) en presencia de agua, formando jabones que interfieren en la posterior separación de fases e inhabilitando el catalizador. Esta reacción se muestra en la Figura 14 y tiene la particularidad de que genera agua, que es catalizador de esta misma reacción.

Tabla 7: "Comparación de los distintos catalizadores para la transesterificación". Adaptada de [11]

Método	Ventaja	Desventajas
Homogéneo Ácido	- Esterificación y transesterificación simultáneas - No hay formación de jabones	- Baja actividad catalítica - Neutralización del catalizador - Alto tiempo y temperatura de reacción
Homogéneo Básico	- Alta actividad catalítica - Bajo costo - Condiciones moderadas de presión y temperatura	- Sensible a los ácidos grasos libres y al agua - Catalizador desechable - Alto costo en agua en el lavado
Heterogéneo Ácido	- Esterificación y transesterificación simultáneas - Catalizador reutilizable - Poco contaminante	- Baja concentración de los sitios ácidos - Problemas difusionales - Alto costo
Heterogéneo Básico	- Alta selectividad - Catalizador reutilizable y de alta vida útil - No corrosivo - Poco contaminante - Separación simple	- Sensible a los ácidos grasos libres y al agua - Alta razón molar alcohol/aceite - Problemas difusionales - Alto costo
Enzimático	- No hay formación de jabones - No se generan contaminantes - Purificación simple	- Degradación - Alto costo

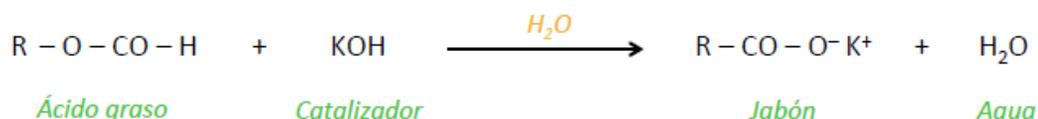


Figura 14: "Neutralización de un ácido graso libre" [28]

También se produce saponificación con los triglicéridos en presencia de agua, lo que produce jabón y glicerina como se muestra en la Figura 15.

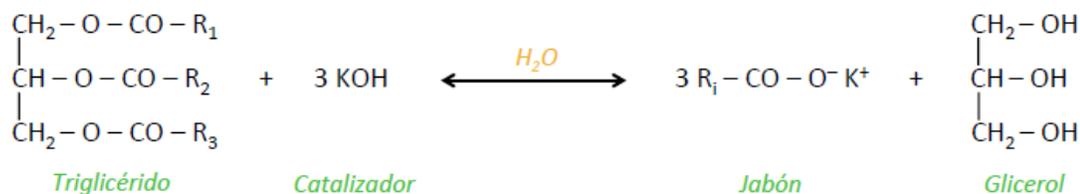
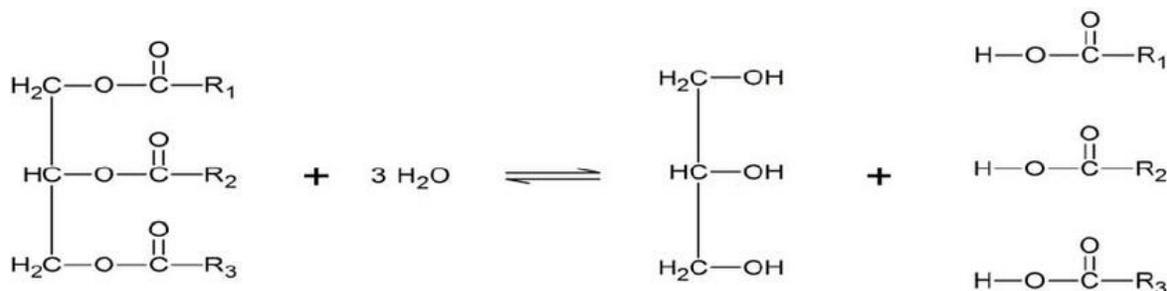


Figura 15: "Saponificación de un triglicérido" [28]

Por último, la presencia de agua puede provocar la hidrólisis de los triglicéridos, formando diglicéridos, monoglicéridos y ácidos grasos libres, facilitando las reacciones anteriormente descritas. Esta reacción se muestra en la Figura 16.



*Triglicérido*

*Agua*

*Glicerol*

*Ácido Graso Libre*

Figura 16: "Hidrólisis completa de triglicéridos" [29]

El aceite usado, contiene además de triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, ácidos grasos libres y agua. Lo que facilita las reacciones interferentes anteriormente descritas.

En la industria, la transesterificación de aceite usado para la producción de biodiesel se realiza mediante catálisis homogénea, con hidróxido de sodio o de potasio como catalizador. Esto genera una serie de desventajas como que el catalizador es inviable de recuperar, debido a su alto costo de separación y que el catalizador contamina la glicerina, reduciendo su pureza (y por ende su valor de mercado) y el biodiesel; para solucionar esto, hay que lavar el biodiesel con agua para retirar los restos de catalizador y luego hay que evaporar el agua remanente en la mezcla de biodiesel para no dañar el motor al momento de ser combustionado. Estos pasos encarecen el proceso de producción de biodiesel y lo hace menos eficiente y menos sustentable. El proceso de producción de biodiesel con catálisis homogénea se muestra en la Figura 17.

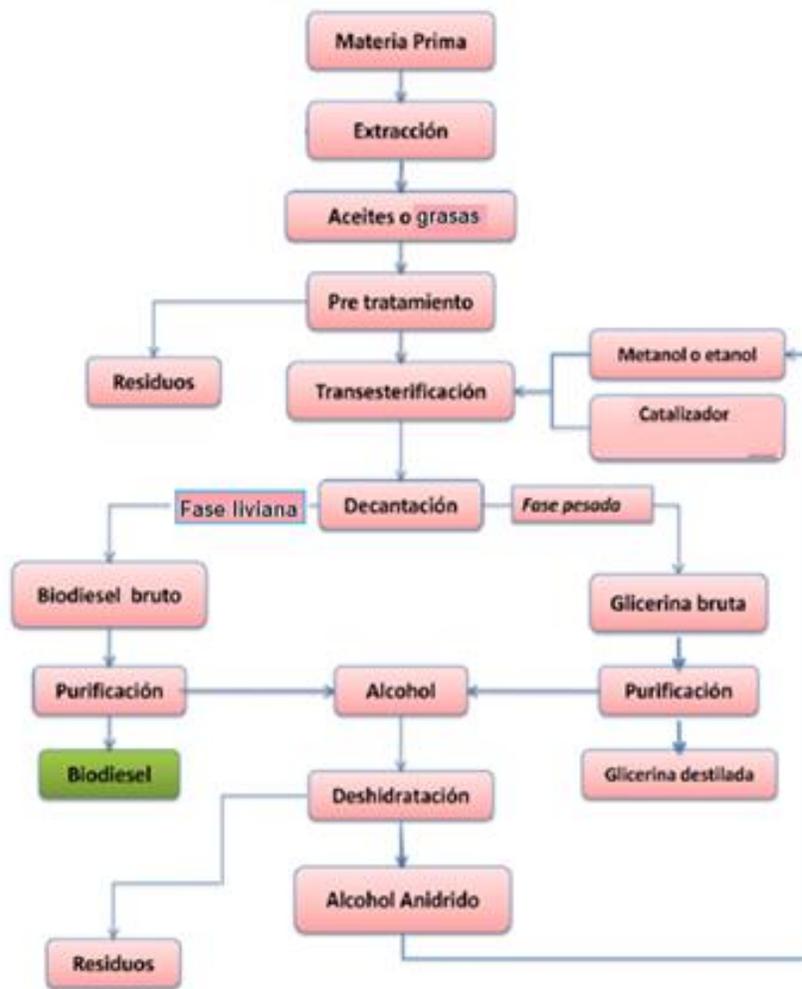


Figura 17: “Proceso de producción de biodiesel utilizando un catalizador homogéneo básico (como KOH o NaOH)”. Los residuos que salen del pretratamiento dependen de la materia prima, los que salen de la deshidratación es agua contaminada con restos de catalizador, aceite y alcohol. Adaptado de [20]

Existe la opción de agregar una etapa previa a la transesterificación que elimine los ácidos grasos llamada esterificación, esta reacción se realiza con catalizadores ácidos; como en la transesterificación, pueden ser homogéneos o heterogéneos. Los homogéneos son ácidos peligrosos y corrosivos, como el fluorhídrico, sulfúrico, clorhídrico y fosfórico, por lo que un catalizador heterogéneo es más ad-hoc con el carácter sustentable que busca la producción de biodiesel; como alternativa existen los óxidos de circonio y titanio, aluminosilicatos, resinas de intercambio de cationes, entre otros [28]. La reacción de esterificación produce biodiesel a partir de los ácidos grasos y agua, por lo que aumenta el rendimiento de aceite a biodiesel, pero hay que agregar una etapa de evaporación (aumentando el costo y perdiendo eficiencia) para limitar las reacciones interferentes descritas anteriormente. La reacción de esterificación se muestra en la Figura 18.



Figura 18: “Reacción de Esterificación” [28]

Una alternativa a la catálisis homogénea, es la heterogénea, que no presenta las desventajas anteriores, ya que el catalizador se puede separar fácilmente de los productos, por lo que el biodiesel no debe ser lavado y la glicerina es de mayor pureza, además de que el catalizador puede ser reutilizado; lo anterior se traduce en la eliminación de las etapas de purificación y las que siguen a este proceso, pero se debe agregar una etapa de filtración para separar el catalizador sólido de la solución. Actualmente, el problema con esta alternativa es que los costos de los catalizadores existentes no logran compensar las desventajas del proceso con catálisis homogénea, por lo que aún no se utiliza en la industria del biodiesel; además, la mayoría son contaminantes al ser desechados una vez concluya su vida útil [27]. Esto ha llevado a distintos investigadores a buscar catalizadores más “verdes”, que sean menos contaminantes, que provengan de un residuo y que sean más baratos.

## 2. Proyecto de Tesis

### 2.1 Cáscaras de Huevo como Catalizador Heterogéneo

#### 2.1.1 Composición y Estructura de la Cáscara de Huevo

Las cáscaras de huevo son un compuesto biocerámico compuesto casi en su totalidad por carbonato de calcio (95% aproximadamente) y pequeñas proporciones de carbonato de magnesio y fosfato de calcio, además de trazas de distintos metales (potasio, sodio, hierro, cobre, manganeso y zinc) [27] [30]. La cáscara de huevo corresponde a aproximadamente el 10% de la masa del huevo de la gallina (aproximadamente 60 g. el total) [7]. La caracterización de parámetros básicos de las cáscaras de huevo está en la Tabla 8.

Tabla 8: "Caracterización básica estadística de las cáscaras de huevo blancas"

Características	Promedio (Desviación Estándar)
Masa del Huevo	65.2 (4.4) g
Largo	60.6 (2.2) mm
Diámetro (medido en el ecuador del huevo)	43.8 (1.9) mm
Masa de la Cáscara	5.91 (0.4) g
Espesor	334 (0.4) $\mu\text{m}$

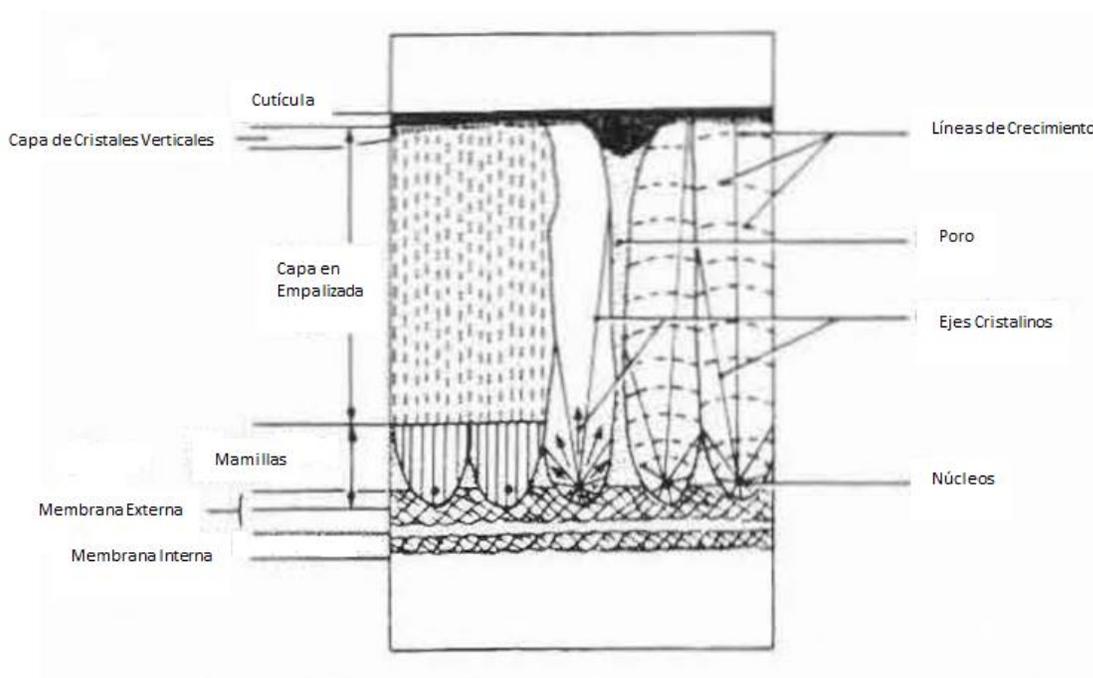


Figura 19: "Esquema de las principales capas que componen la cáscara de huevo. El dibujo no está a escala. Adaptado de [30]."

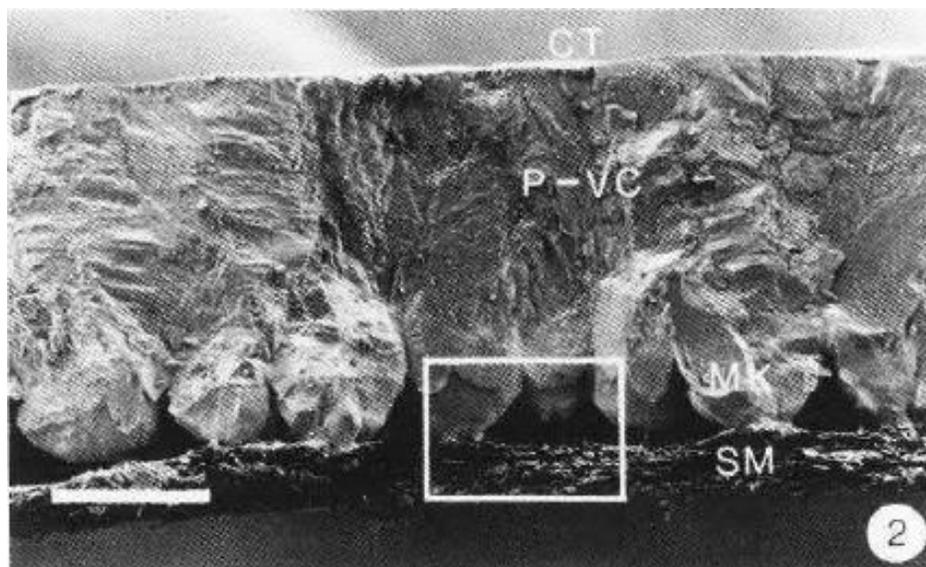


Figura 20: “Imagen de una sección de la cáscara de huevo metalizado con oro y analizada en un microscopio electrónico de barrido”. La barra blanca (escala) es de 100  $\mu\text{m}$ . Adaptado de [30].

La cáscara del huevo se divide en 4 capas (Figura 19 y Figura 20) para efecto de su análisis (desde el exterior hacia el interior [30]):

- 1) Cutícula (CT): Capa más externa con material orgánico depositado sobre la capa de cristales verticales; tiene un espesor de 0.5 –12.8  $\mu\text{m}$  que varía dependiendo del huevo y en diferentes partes de un mismo huevo. Contiene muchas fracturas y está formada de 85 –90% de proteínas, 4–5% de carbohidratos, 2.5–3.5% de lípidos y 3–3.5% de cenizas. ,
- 2) Capa en empalizada y capa de cristales verticales (P–VC): Es la capa de mayor espesor en la cáscara de huevo, siendo aproximadamente un tercio del espesor total de ella. Dentro de esta capa se encuentra una matriz de materiales orgánicos (al menos un 70% de proteínas y 11% de polisacáridos). Sobre esta capa, se extiende una fina de 3–8  $\mu\text{m}$  de cristales columnares verticales de calcita. La capa en su totalidad contiene poros con forma de embudo que varían desde un ancho de 15–65  $\mu\text{m}$  cerca de la superficie hasta 6 –23  $\mu\text{m}$  cerca de las mamillas. Existen entre 100 y 300 poros por  $\text{cm}^3$ , aunque la mayoría de ellos se encuentra bloqueado por el intercrecimiento posterior de cristales de calcita.
- 3) Mamillas (MK): Esta capa conecta las membranas a las capas calcáreas de la cáscara. Está formada por pequeños cristales radiales de calcita (carbonato de calcio) de diámetros de 10–30  $\mu\text{m}$ .
- 4) Membranas (SM): Esta capa puede ser dividida en 2 capas menores: la membrana interior (22  $\mu\text{m}$  de espesor) y la exterior (48  $\mu\text{m}$  de espesor); ambas están compuestas de material fibrilar de composición 20% agua, 75-76% material proteico y 4-5% de carbohidratos.

## 2.1.2 Uso de Cáscara de Huevo como Catalizador Heterogéneo para la Transesterificación de Aceites

El carbonato de calcio presente en la cáscara de huevo puede ser transformado mediante un tratamiento térmico a óxido de calcio, un catalizador de la reacción de transesterificación (reacción que transforma ácidos grasos a biodiesel). Este catalizador tiene la ventaja de ser barato, no contaminante y provenir de un residuo que actualmente no tiene un uso definido.

Si bien la investigación de catalizadores derivadas de cáscaras de huevo no supera los 10 años, existen diversos autores que han logrado generar catalizadores con resultados comparables a los obtenibles mediante catálisis homogénea. Más aún, existen precedentes de tratamientos de cáscara de huevo que han permitido aumentar el rendimiento global del catalizador.

### 2.1.2.1 Mecanismo del Óxido de Calcio para la Transesterificación

Se ha propuesto un mecanismo que explica la actividad del óxido de calcio como catalizador para la transesterificación, el cual consta de 4 pasos explicados a continuación y presentados gráficamente en la Figura 21 [27]:

1. Paso 1: El óxido de calcio y el metanol se disocian al mismo tiempo que se activa el catalizador (ecuaciones 1 y 2 de la Figura 21).
2. Paso 2: El anión hidroxilo reacciona con el metanol y forma un anión metóxido (ecuación 3 de la Figura 21).
3. Paso 3: El carbono del grupo carbonilo del triglicérido es atacado por el anión metóxido para formar un intermediario tetraédrico. Luego, el intermediario se reordena para formar el metil éster (biodiesel) y un anión diglicérido (ecuación 4 de la Figura 21).
4. Paso 4: El anión metóxido ataca a otro carbono del grupo carbonilo en el diglicérido, formando otro metil éster y un monoglicérido. Finalmente, el monoglicérido sufre el mismo ataque y se forma otro metil éster y glicerina.

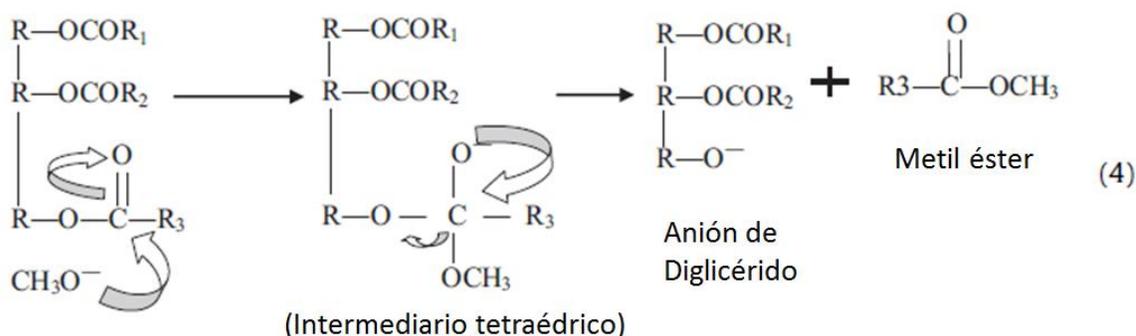


Figura 21: “Mecanismo del Óxido de Calcio para la Transesterificación”. Adaptado de [27].

### 2.1.2.2 Trabajos sobre Cáscara de Huevo como Catalizador Heterogéneo

Se han desarrollado catalizadores de óxido de calcio derivados de distintas fuentes e carbonato de calcio como conchas de moluscos y cáscaras de huevo; en particular, se realizó óxido de calcio de conchas de caracol manzana dorado, de bivalvos del género *Meretrix* y se compararon con el óxido de calcio derivado de cáscara de huevo; todos formados mediante una calcinación a 800°C por 4 horas. En este estudio se concluyó que el catalizador de cáscara de huevo tenía mayor área específica BET, una cinética más rápida y una conversión mayor que las que entregaban los otros catalizadores de bivalvos como se muestra en la Tabla 9 y la Figura 22.

Tabla 9: “Comparación entre los catalizadores derivados de bivalvos del género *Meretrix*, caracol manzana dorado y cáscara de huevo” [31]

Fuente del Catalizador	Área Específica BET ( $\frac{m^2}{g}$ )	% de Biodiesel para un Tiempo de Reacción de	
		1h	2h
Bivalvos de Género <i>Meretrix</i>	0,9	74,0	92,3
Caracol Manzana Dorado	0,9	85,5	93,2
Cáscara de Huevo	1,1	93,1	94,1

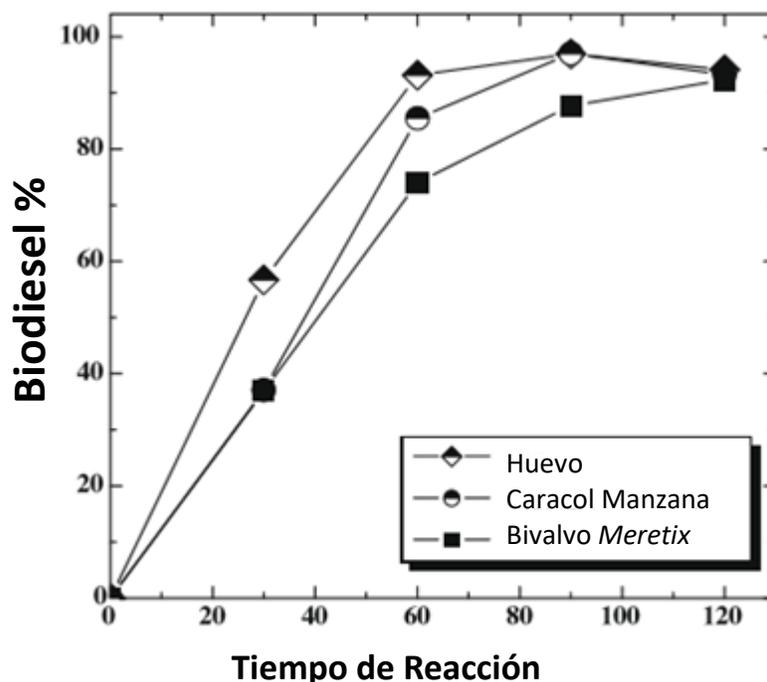


Figura 22: “Cinética de los distintos catalizadores en base a bivalvos del género *Meretrix*, caracol manzana dorado y cáscara de huevo de gallina Condiciones de transesterificación: temperatura de reacción:60°C; razón molar metanol:aceite=18:1 y radio másico catalizador:aceite = 1:9. Adaptado de [31]

Se han realizado investigaciones con mejores resultados, que reportan un rendimiento promedio de 98%, con una reusabilidad de 13 lotes sin pérdida de actividad, para una reacción de 3 horas con una temperatura de reacción de 65°C, un radio molar alcohol:aceite de 9:1 y radio másico catalizador:aceite = 3:97; para esto se calcinó la cáscara de huevo a 1000°C durante 2 horas [7].

Como precedente del tratamiento de la cáscara de huevo, se desarrolló un catalizador tratado con fluoruro de potasio (25% p/p, por 5 horas), luego se calcinó a 120°C por 10 horas y finalmente, se calcinó a 800°C por 12 horas; el catalizador recibió el nombre de SBES. Éste tratamiento aumentó el área específica BET y además indujo la formación de  $KCaF_3$  que aumentó la actividad del catalizador, lo que se tradujo en un catalizador con mayor rendimiento, mayor área superficial y mayor reusabilidad en comparación al óxido de calcio derivado de cáscara de huevo de gallina, el óxido de calcio comercial, el óxido de magnesio comercial y un tipo de zeolita [32]. Estos resultados se resumen en la Tabla 10 y Figura 23.

Tabla 10: "Rendimiento catalítico y área específica del catalizador tratado (SBES), el derivado de cáscara de huevo, el óxido de calcio, el óxido de magnesio y la zeolita (NaY). Condiciones de transesterificación: temperatura de reacción: 65°C; tiempo de reacción: 2 h; radio molar metanol:aceite: 12:1 y radio másico catalizador:aceite = 2%" Adaptado de [32].

Catalizador	Área Específica BET ( $\frac{m^2}{g}$ )	Rendimiento (%)
SBES	19,96	99,1
CaO (E) de Cáscara de Huevo	13,56	95,2
CaO (C) Comercial	11,63	93,6
MgO (C) Comercial	16,35	94,2
NaY (Zeolita)	143,26	93,2

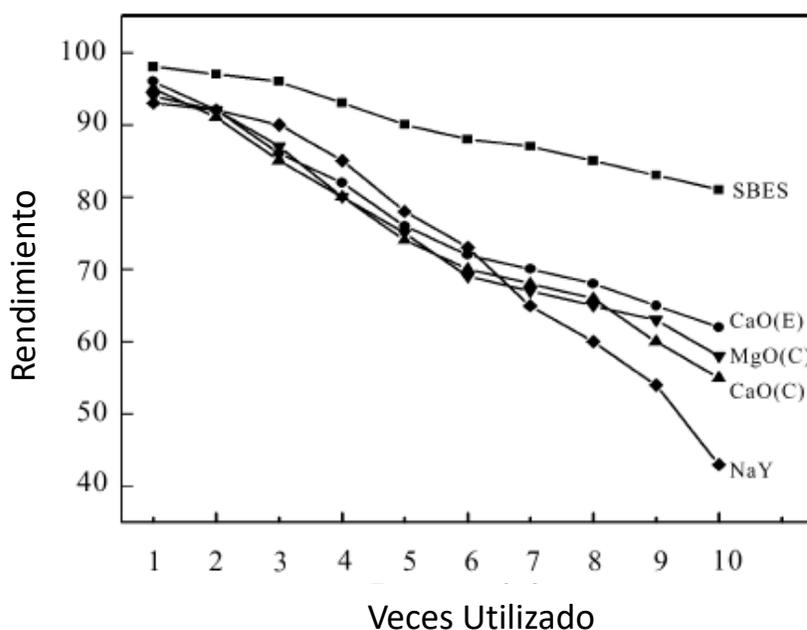


Figura 23: "Efectos sobre el rendimiento del uso repetido del catalizador tratado (SBES), el derivado de cáscara de huevo de gallina, el óxido de calcio, el óxido de magnesio y la zeolita (NaY). Temperatura de reacción: 65°C; tiempo de reacción: 2 h radio molar metanol:aceite= 12:1 y radio másico catalizador:aceite= 1:49" [32]

Otros autores realizaron un tratamiento con ácido a cáscaras de huevos de gallina y de codorniz. Las cáscaras de huevo tienen 2 capas de baja porosidad que encierran la capa porosa de carbonato de calcio, por lo que el objetivo era eliminar las 2 capas menos porosas. Se realizó un tratamiento en una solución de HCL (0,005 M) por 2 y 24 horas a cáscaras de huevo de gallina y de codorniz. No se observó mayor aumento de la actividad en la cáscara de huevo de gallina, pero sí en las cáscaras de huevo de codorniz reflejado en un 40% de aumento del área específica BET y un 14% de aumento en el rendimiento [33].

### 2.1.3 Reacción del Carbonato de Calcio con Ácidos

La reacción entre un carbonato y un ácido genera la disolución del carbonato; en particular la reacción con el carbonato de calcio, genera iones calcio, agua y dióxido de carbono según muestra la siguiente ecuación:



Esta reacción, al disolver el carbonato de calcio, causa cambios en la geometría del material, lo que puede traducirse en un aumento de área específica. Asimismo, se produce una pérdida de masa, ya que el sólido se transforma en soluto y gases. Se destaca que la reacción usando ácido clorhídrico es de primer orden [34].

### 2.1.4 Producción de Sterno

Como la reacción entre carbonato de calcio (principal componente de las cáscaras de huevo) y el ácido acético genera acetato de calcio; este acetato se puede mezclar con un alcohol para generar un gel combustible, el cual existe en el mercado bajo el nombre de Sterno para acetato de sodio y se encuentra patentado bajo el nombre de Sterno con las siguientes proporciones: 86,1% de etanol, 2,2% de agua y 11.7% de sales de ácidos grasos de sodio [35]. Existe también la variante con acetato de celulosa y un agente gelificante como metil celulosa que está patentada (Patente: US 8101032 B1) como un gel combustible para cohetes [36].

Esto permite, al tratamiento propuesto en la siguiente sección, generar un subproducto que se transforme en combustible, lo que puede generar un ingreso adicional que favorezca el balance económico de la producción del nuevo catalizador en base a cáscara de huevo.

## 2.2 Descripción del Proyecto

El presente proyecto de tesis busca sintetizar un catalizador derivado de cáscara de huevo para la transesterificación de aceite que pueda competir económicamente con la catálisis homogénea utilizada actualmente para este mismo fin. Para esto se realizará un tratamiento a la cáscara de huevo con distintos ácidos (acético y clorhídrico) con 3 concentraciones distintas (5, 25 y 100 mM) que permitan aumentar su área específica y tratamientos térmicos para transformarlo a un catalizador con mayor actividad catalítica para la reacción.

El estudio comprenderá la síntesis de distintos catalizadores, la construcción de curvas de pH y concentración de iones hidronio en el tiempo, el cálculo de parámetros como velocidad inicial de reacción, orden y constante de reacción, la determinación de las pérdidas de masa producto del tratamiento ácido y térmico, la obtención de las áreas específicas de cada catalizador y la configuración óptima para obtener la mayor área.

## **2.3 Objetivos**

### **2.3.1 Objetivo General**

Estudiar el efecto de un tratamiento químico con ácido acético y ácido clorhídrico y el efecto de un pretratamiento térmico sobre la cáscara de huevo de gallina previo a su transformación a óxido de calcio por calcinación.

### **2.3.2 Objetivos Específicos**

1. Estudiar métodos de tratamiento de la cáscara de huevo con reactivos ácidos; en particular ácido clorhídrico y ácido acético.
2. Construir curvas de pH y concentración de iones hidronio que describan los tratamientos ácidos sobre las cáscaras de huevo.
3. Calcular las velocidades iniciales para la reacción del tratamiento ácido sobre las cáscaras de huevo y con esto los parámetros cinéticos de la reacción.
4. Determinar las áreas específicas de los catalizadores sintetizados.
5. Determinar las condiciones del tratamiento ácido para obtener un área específica máxima.
6. Determinar las pérdidas de masa ocasionadas por el tratamiento ácido y por la calcinación.
7. Determinar la composición de los catalizadores sintetizados.
8. Estudiar el efecto de un pretratamiento térmico sobre la estabilidad del catalizador
9. Corroborar y medir la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados.

# 3. Metodología

---

Con la siguiente metodología se busca analizar el efecto del tipo de ácido, concentración de ácido, tamaño de partícula y de una precalcinación sobre el área específica del catalizador sintetizado a partir de cáscara de huevo. Para esto, se comparan las distintas áreas específicas de los catalizadores generados en búsqueda de los parámetros óptimos para el aumento del área específica. Además, se estudia el efecto del tratamiento ácido y la calcinación sobre la masa de las muestras.

## 3.1 Preparación del Catalizador

### 3.1.1 Preparación Experimental

Se recolectan 844 g. de cáscara de huevo de una misma fuente (pastelería) las cuales se mantienen congeladas hasta su molienda. Se muelen las cáscaras de huevo en una picadora tipo 1,2,3 y se tamizan con tamices Newark de medidas 425  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$ , 75  $\mu\text{m}$  y 53  $\mu\text{m}$  para lograr 3 tipos de tamaño: 200 – 425  $\mu\text{m}$ , 75 – 200  $\mu\text{m}$  y 53 – 75  $\mu\text{m}$ . Se preparan soluciones 5 mM, 25 mM y 100 mM de ácido clorhídrico fumante Merck 37% p/p y ácido acético Merck 100% p/p y se hacen reaccionar con 6 g. de cáscara de huevo por 35 minutos a temperatura ambiente agitados con un agitador magnético Scilogex MS-H-S con una velocidad tal que todas las partículas se mantengan en suspensión. Las muestras se preparan en un matraz de aforo de 500 mL, utilizando una micropipeta para añadir los volúmenes de ácido correspondientes (valores en la Tabla 11) y la reacción ocurre en un vaso de precipitado de 600 mL.

Tabla 11: “Volúmenes de ácido para preparar las soluciones de 500 mL para tratar las muestras de cáscara de huevo”

Concentración del Ácido \ Tipo de Ácido	5 mM	25 mM	100 mM
Ácido Clorhídrico	0,207 mL	1,035 mL	4,140 mL
Ácido Acético	0,143 mL	0,715 mL	2,860 mL

Terminados los 35 minutos, la solución se filtra en un matraz Kitasato con un embudo Büchner utilizando un papel filtro Whatman de 40  $\mu\text{m}$  y se lava con agua destilada para retirar el ácido remanente. El sólido se seca en la estufa a 110°C por 1 hora para eliminar el agua presente y se pesa la muestra.

Luego de esto, la muestra se incinera durante 3 horas en una mufla a 800°C según la rampa de calentamiento de la Figura 24, de forma tal de eliminar agua remanente, en caso de que haya, y generar óxido de calcio, que es una especie activa reportada en bibliografía para la transesterificación de triglicéridos [32]. Una vez completada la rampa de calentamiento, la mufla se deja enfriar cerrada durante 15 horas y la muestra se pesa.

Se precalcinan 4 muestras a 300°C por 3 horas según la rampa de calentamiento de la Figura 25 para estudiar si existe algún efecto sobre la estabilidad del catalizador; estas muestras serán tratadas con ácido clorhídrico y acético, con concentraciones de 5 y 25 mM (de cada uno de ellos) para un único tamaño de partícula de 200 – 425 µm.

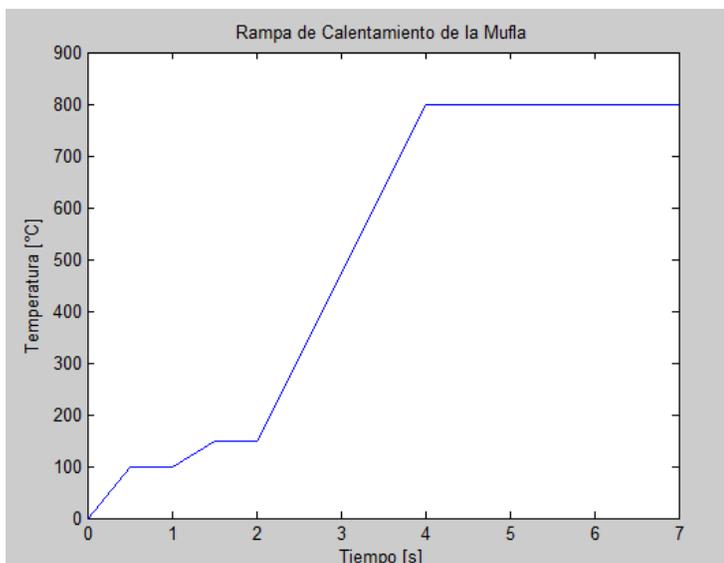


Figura 24: "Rampa de calentamiento de la mufla para la calcinación de la cáscara de huevo tratada"

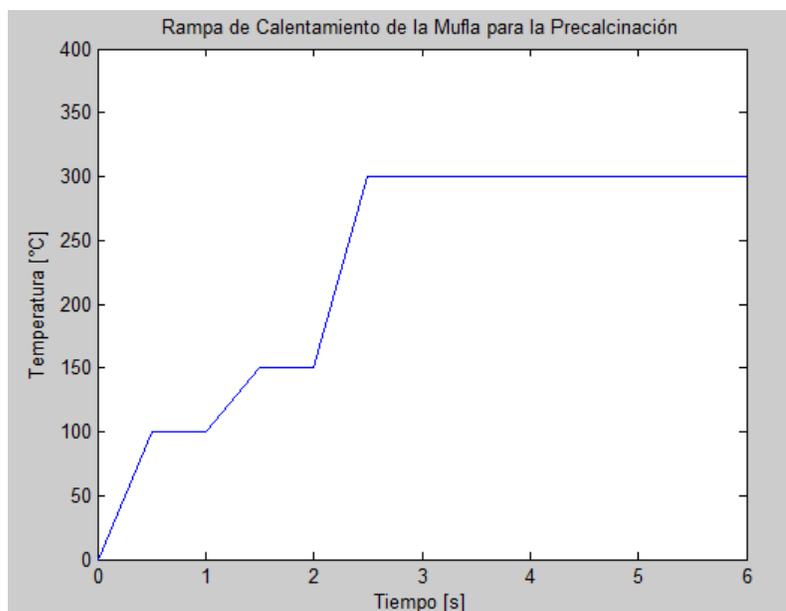


Figura 25: "Rampa de Calentamiento de la Mufla para las muestras precalcinadas a 300°C por 3 horas"

### 3.1.2 Cinética y Avance del Tratamiento

Como el tratamiento ácido consiste en una reacción de neutralización entre el ácido y la cáscara de huevo (principalmente carbonato de calcio), se medirá el avance de la reacción mediante la medición del pH, ya que es una representa la concentración de iones hidronio. El pHímetro utilizado es Hanna, modelo HI 8424.

La reacción se realiza según se describe en la sección 3.1; se introducen en el seno de la solución un sensor de pH y una termocupla a 1 cm. del sensor, ambos fijos con un soporte universal cuidando que el vórtice generado por el agitador magnético no quede a menos de 2 cms. de ambos sensores. Además, frente a la pantalla del pHímetro se instala una cámara que registra el avance de la reacción durante los 35 minutos que ésta dura.

## 3.2 Caracterización de Catalizadores

### 3.2.1 Área Específica BET

La fisisorción de nitrógeno molecular es una técnica analítica en la que se mide el calor liberado debido a la adsorción física del nitrógeno molecular sobre un sólido, lo que permite calcular la cantidad de nitrógeno fisisorbido y así, la superficie del sólido analizado y su volumen y distribución de poros.

Las mediciones se realizan en un equipo Quantachrome NOVA 1000e. Previo a la medición, las muestras son desgasificadas a 300°C en vacío durante 1 hora para retirar los adsorbatos de la superficie. Con este equipo se medirán las áreas específicas BET de las muestras tratadas con ácido y se compararán con una muestra de referencia no tratada. Cabe destacar que el método también permite determinar la geometría, el volumen y la distribución de tamaño de poros [37].

### 3.2.2 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una técnica utilizada para identificar las distintas fases cristalinas presentes en muestras de sólidos. La muestra se bombardea con rayos X monocromáticos que son dispersados hacia un sensor; al incidir sobre planos cristalinos paralelos, los rayos dispersados se interfieren constructivamente para ciertos ángulos de incidencia generando un los patrón de difracción. Dicho patrón posee un conjunto de ángulos en los que se produce interferencia constructiva, este conjunto permite calcular, con la Ley de Bragg, la distancia interplanar, la cual es característica para cada compuesto cristalino [37].

Para las mediciones se utiliza un difractómetro de rayos X de polvo Bruker D8 Advance con una geometría Bragg-Brentano, un tubo de rayos X de cobre (con radiación  $K\alpha = 1,5604$  Angstroms), filtro de níquel, un detector Lineal LynxEye con una rutina de análisis acoplada con un tamaño de paso  $0,02^\circ$  y un tiempo de barrido de  $0,1$  s/ por paso.

### 3.3 Actividad de Catalizadores

Se prueba la actividad (para la reacción de transesterificación) de 4 catalizadores distintos: dos tratados con ácido clorhídrico 5 y 100 mM con un tamaño de partícula de  $200 - 425 \mu\text{m}$  y otros dos con ácido acético 5 y 100 mM con un tamaño de partícula de  $53 - 75 \mu\text{m}$ . De esta forma se busca explorar si existen diferencias en la actividad relacionadas al tamaño de partícula y concentración del tratamiento, uno para cada tipo de ácido.

Se utiliza aceite vegetal Acuenta y etanol absoluto Merck, ya que permite temperaturas de reacción más elevadas que el metanol (debido a su mayor temperatura de ebullición) y es un alcohol de cadena corta. Se fijan las siguientes condiciones de reacción para la transesterificación: temperatura de  $65^\circ\text{C}$ , tiempo de reacción: 2 h; razón molar aceite:alcohol = 1:9 y razón másica catalizador:aceite = 1:19. Las masas y moles de los reactivos se encuentran en la Tabla 12.

Tabla 12: "Masa de los reactivos utilizados para realizar la transesterificación"

Reactivo	Masa (g)
Aceite Vegetal	22,80
Etanol	7,53
Catalizador	1,2

La reacción se lleva a cabo en un balón de 250 mL que se encuentra conectado a un condensador para evitar la evaporación del metanol. El balón se encuentra agitado mediante un agitador magnético Scilogex MS-H-S y se calienta a baño maría dentro de un vaso de precipitado de 800 mL, la temperatura se controla midiendo en el borde externo del balón con la termocupla del pHímetro Hanna HI 8424, según muestra la Figura 26. El aceite se introduce en el balón y éste a su vez en el vaso de precipitado hasta alcanzar la temperatura de reacción, por otra parte, se calienta en un contenedor cerrado el metanol y el catalizador agitados hasta alcanzar la temperatura de reacción. Finalmente, se agrega el metanol con el catalizador al balón, se conecta al condensador para cerrar el sistema y se deja reaccionar 2 horas.

Completadas las 2 horas, las muestras se centrifugan 10 minutos a  $5000g$  a temperatura ambiente, se separa la glicerina utilizando una jeringa y se pesa.



Figura 26: “Montaje para la transesterificación”

Como se muestra en la sección 1.3.3, la glicerina se genera sólo cuando un monoglicérido es transesterificado (las reacciones de tri- y diglicéridos generan una molécula de biodiesel y de di- o monoglicérido, respectivamente), por lo que se puede calcular un rendimiento mínimo de la reacción mediante la masa de glicerina, considerando que los moles de triglicéridos que no generaron glicerina no han reaccionado y siguen siendo triglicéridos, y un rendimiento máximo, en el que los moles de triglicéridos que no generaron glicerina reaccionaron hasta quedar como monoglicéridos. Se espera que el rendimiento real de la reacción esté entre ambos valores.

Para realizar este cálculo, el rendimiento máximo teórico para biodiesel es 3 veces la cantidad de moles iniciales (ya que una molécula de triglicérido puede generar 3 de biodiesel). Por cada mol de glicerina se deben tener 3 de biodiesel; los moles de triglicéridos que no reaccionaron pueden no haber generado biodiesel (rendimiento mínimo) o 2 moles de biodiesel (rendimiento máximo).

# 4 Resultados y Discusiones

## 4.1 Velocidades de Reacción

Al reaccionar el ácido con la cáscara de huevo, el área expuesta del sólido comienza a variar, por lo que se calcularon las velocidades iniciales de reacción. Para esto, a partir de los primeros puntos en las curvas de  $[H^+]$  en el tiempo, se realizaron regresiones lineales en las que la pendiente corresponde a la velocidad de reacción inicial; las curvas de pH y en el tiempo se encuentran en el Anexo A. Los resultados de las velocidades se encuentran separados por tipo de ácido en la Tabla 13 y Tabla 14.

Tabla 13: "Velocidades iniciales para las muestras tratadas con ácido acético"

[Ácido Acético] →	5 mM	25 mM	100 mM
<b>Tamaño de partícula</b>			
200 – 425 $\mu\text{m}$	0,0389 $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$	0,4936 $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$	0,5352 $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$
75 – 200 $\mu\text{m}$	0,0611 $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$	0,3002 $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$	0,6212 $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$
53 – 75 $\mu\text{m}$	0,1118 $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$	0,1670 $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$	0,4507 $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$

Tabla 14: "Velocidades iniciales para las muestras tratadas con ácido clorhídrico".

[Ácido Clorhídrico] →	5 mM	25 mM	100 mM
<b>Tamaño de partícula</b>			
200 – 425 $\mu\text{m}$	0,0735 $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$	0,2119 $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$	0,8888 $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$
75 – 200 $\mu\text{m}$	----*	----*	0,0089 $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$
53 – 75 $\mu\text{m}$	0,0732 $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$	1,0581 $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$	4,5521 $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$

\*Las muestras con el tamaño de partícula intermedio para las concentraciones de 5 y 25 mM no se realizaron

De estas tablas se puede observar que para ambos ácidos las velocidades de reacción iniciales siempre aumentan con la concentración de ácido, lo cuál era de esperarse. No se puede concluir nada con respecto al efecto del tamaño de partículas, ya que no hay una tendencia clara de aumento de velocidad con la variación del tamaño. En la siguiente sección se discutirá este tema contrastando con el área específica BET de cada rango de tamaño de partícula. Se puede observar que, en términos generales, la velocidad de la reacción con ácido clorhídrico es mayor que la con ácido acético, pero se debe recordar que el ácido acético es un ácido débil y por ende, la concentración de iones hidronio real es muy inferior a la nominal de 5, 25 o 100 mM (las concentraciones de iones hidronio teóricas se presentan en la Tabla 16).

A partir de estas velocidades se puede calcular una ley de reacción para cada tipo de ácido y cada tamaño de partícula (con la excepción del tamaño de 75—200  $\mu\text{m}$  para HCl, debido a que sólo se tiene un punto). Esto se realizará haciendo una regresión lineal al logaritmo de las velocidades calculadas anteriormente y las concentraciones reales a las cuales comienza cada reacción; de esta forma, se obtiene el orden de la reacción y la constante de velocidad de la reacción. Los resultados se presentan en la Tabla 15.

Tabla 15: “Orden y constante de velocidad de la reacción entre los distintos ácidos y la cáscara de huevo”

Tipo de Ácido y Tamaño de Partícula	Orden de la Reacción	Constante de Velocidad (la unidad depende del orden)	Coefficiente de Determinación ( $R^2$ )
HCl; 200 – 425 $\mu\text{m}$	1,0527	0,0146	0,9994
HCl; 53 – 75 $\mu\text{m}$	1,1208	0,0487	0,7698
Acético; 200 – 425 $\mu\text{m}$	1,5898	16,1196	0,9677
Acético; 75 – 200 $\mu\text{m}$	1,1509	0,9494	0,9251
Acético; 53 – 75 $\mu\text{m}$	0,9592	0,2423	0,7460

Se puede observar que las constantes para el ácido clorhídrico son considerablemente menores que las del ácido acético, pero no se encontró bibliografía asociada a las constantes para ninguno de los ácidos, por lo que no se puede concluir nada definitivo. Tampoco se encontró en bibliografía el orden de la reacción con ácido acético, pero el orden de la reacción para el ácido clorhídrico es de 1 según se menciona en la sección 2.1.3; a priori parece que el orden de la reacción con ácido acético también lo es, ya que los valores son muy similares.

Con la constante y el orden para cada tamaño de partícula se calculan las nuevas velocidades teóricas para las concentraciones iniciales teóricas de ácido usando una constante de disociación del ácido acético  $k_{\text{Ac}} = 1,75 \times 10^{-5}$ ; los resultados se presentan en la Tabla 16 y Tabla 17.

Tabla 16: “Velocidades iniciales teóricas calculadas con la ley cinética para muestras tratadas con ácido acético”

[Ácido Acético] → [ $H^+$ ] teórica	5 mM 0,2872 mM	25 mM 0,6528 mM	100 mM 1,3142 mM
<b>Tamaño de partícula</b>			
200 – 425 $\mu\text{m}$	0,0377 $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$	0,1392 $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$	0,4233 $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$
75 – 200 $\mu\text{m}$	0,0797 $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$	0,2049 $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$	0,4585 $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$
53 – 75 $\mu\text{m}$	0,0970 $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$	0,2133 $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$	0,4173 $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$

Tabla 17: “Velocidades iniciales teóricas calculadas con la ley cinética para muestras tratadas con ácido clorhídrico”

[Ácido Clorhídrico] →	5 mM	25 mM	100 mM
<b>Tamaño de partícula</b>			
200 – 425 μm	0,0550 $\frac{mmol}{s}$	0,2996 $\frac{mmol}{s}$	1,2890 $\frac{mmol}{s}$
75 – 200 μm	----	----	---
53 – 75 μm	0,1283 $\frac{mmol}{s}$	0,7790 $\frac{mmol}{s}$	3,6840 $\frac{mmol}{s}$

\*Las muestras con el tamaño de partícula intermedio para las concentraciones de 5 y 25 mM no se realizaron

Tabla 18: “Velocidad inicial de reacción si la concentración de iones hidronio con el ácido acético fuese igual a la nominal”

[H <sup>+</sup> ] de ácido acético →	5 mM	25 mM	100 mM
<b>Tamaño de partícula</b>			
200 – 425 μm	3,5420 $\frac{mmol}{s}$	45,756 $\frac{mmol}{s}$	414,56 $\frac{mmol}{s}$
75 – 200 μm	2,1342 $\frac{mmol}{s}$	13,604 $\frac{mmol}{s}$	67,077 $\frac{mmol}{s}$
53 – 75 μm	1,5036 $\frac{mmol}{s}$	7,0407 $\frac{mmol}{s}$	26,625 $\frac{mmol}{s}$

Se puede observar que para las mismas concentraciones, la velocidad de reacción con ácido acético es considerablemente mayor que la con ácido clorhídrico, llegando a ser hasta más de 2 órdenes de magnitud mayor. Cabe destacar que, si bien la velocidad con ácido acético es mucho mayor, su concentración es mucho menor, lo que se traduce en consumos similares en los mismos tiempos de reacción.

Considerando que las concentraciones reales del ácido acético son mucho más bajas que las del ácido clorhídrico, se puede inferir un efecto del anión acetato sobre la velocidad que la aumenta; utilizando los parámetros expuestos en la Tabla 15, se calculan las velocidades de reacción si la concentración de iones hidronio inicial fuera 5, 25 y 100 mM en la Tabla 18. No se ha reportado en bibliografía una interacción entre el anión acetato y el carbonato de calcio, por lo que se cree que se genera una interacción entre el anión y los componentes orgánicos en la cáscara de huevo, lo que facilitaría el ataque del ácido sobre el carbonato de calcio. Se propone realizar una prueba con cáscara de huevo a la que previamente se le haya retirado la membrana con la mano.

## 4.2 Efecto del Tratamiento sobre las Áreas Específicas

### 4.2.1 Áreas Específicas de la Cáscara de Huevo sin Tratar

Para entender el efecto del tratamiento, se deben considerar las áreas específicas originales (es decir, sin tratamiento ácido) para cada tamaño de partícula, estos datos se incluyen en la Tabla 19. Se destaca que la calcinación genera una pérdida de área con respecto a la de la cáscara de huevo: la cáscara calcinada tiene en promedio un 60.68% menos de área que el mismo material antes de calcinar; esto probablemente se deba a una sinterización.

En la Tabla 19, llama la atención el hecho que el tamaño de partícula intermedio sin calcinar tenga un área menor que el tamaño más grande y el más pequeño, esto puede ser explicado probablemente por la membrana que recubre el interior de la cáscara.

Tabla 19: “Áreas de referencia para los distintos tamaños de partícula sin tratamiento ácido, antes y después de calcinar”

Tamaño de partícula	Área de Referencia (CaCO <sub>3</sub> )	Área de Referencia Calcificada (CaO)
200 – 425 μm	2,0 $\frac{m^2}{g}$	1,2 $\frac{m^2}{g}$
75-200 μm	1,6 $\frac{m^2}{g}$	1,2 $\frac{m^2}{g}$
53-75 μm	2,1 $\frac{m^2}{g}$	1,0 $\frac{m^2}{g}$

Por otra parte, se destaca que el disminuir tamaño de partícula no aumenta el área, esto se puede deber a que la cáscara de huevo se fractura principalmente por los poros, ya que son un plano de debilidad. Se propone un modelo de fractura de la cáscara de huevo en la Figura 27, en él, la cáscara de huevo se fracturaría en láminas pequeñas mientras el largo y el ancho sean considerablemente mayores que el espesor (1), cuando el largo, ancho y espesor tienen tamaños comparables entre sí, los poros con forma de embudo también tendrían un tamaño similar (aunque menor), por lo que se fracturarían por los poros como muestra la línea roja (hacia abajo) (1), de esta forma, el área nueva que se genera por fragmentar la cáscara en trozos más pequeños es baja con respecto al área total, ya que corresponde sólo a la superficie de la fractura que no formaba parte de los poros (vista frontal de la fractura) (3). Se recomienda ver la Figura 19 para entender la forma y disposición de los poros.

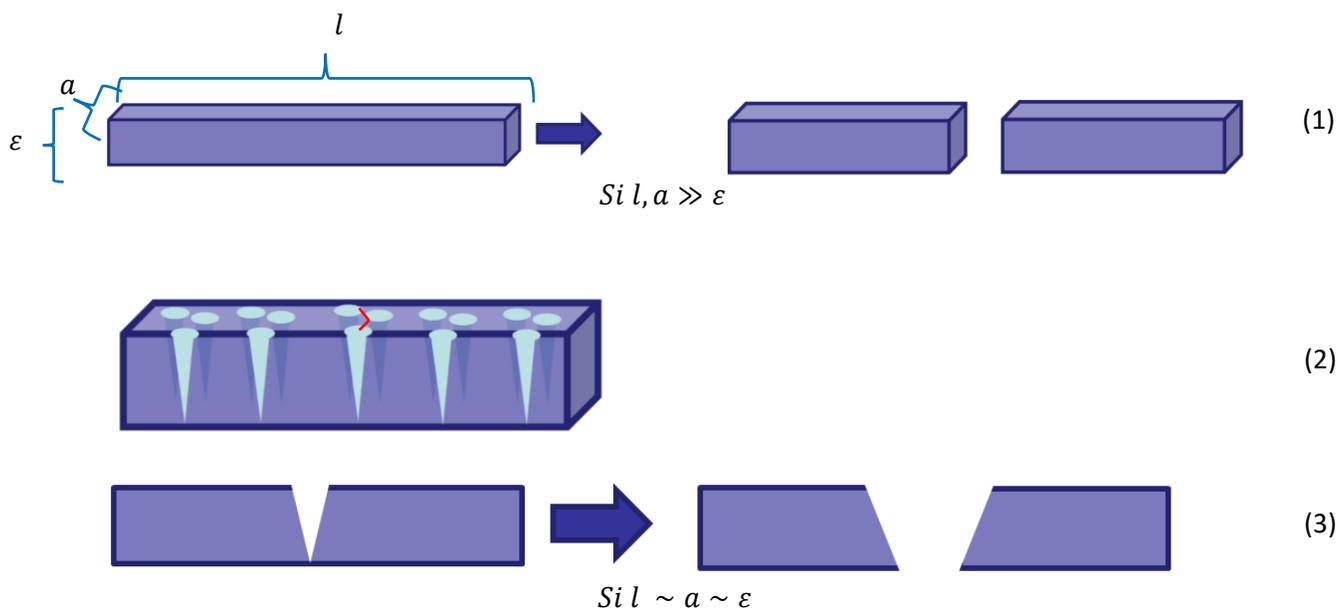


Figura 27: “Modelo de fracturamiento de la cáscara de huevo”. Esquema no está a escala.

El área reportada para la cáscara de huevo calcinada es  $1.1 \frac{m^2}{g}$  (ver Tabla 9), por lo que se obtienen valores acorde a lo esperado. Se observa que el área específica BET de la cáscara calcinada para el tamaño de partícula menor es más baja que el resto, esto puede deberse a que estas partículas, por ser más pequeñas, tienden a aglomerarse más (comportamiento observado durante el trabajo experimental), por lo que tendrían mayor facilidad de sinterizar al ser calcinadas en la mufla.

#### 4.2.2 Muestras Tratadas con Ácido Acético

Las siguientes muestras son las tratadas con distintas concentraciones de ácido acético, para distintos tamaños de partícula. Luego del tratamiento, se calcinan en una mufla a  $800^{\circ}C$  por 3 horas según la rampa de calentamiento de la Figura 24. Finalmente, se miden sus áreas BET para ver el efecto del ataque del ácido sobre su área; estos resultados se exponen en la Tabla 20 y el aumento porcentual con respecto al área de referencia calcinada para cada tamaño de partícula en la Tabla 21.

Tabla 20: “Áreas específicas para muestras tratadas con ácido acético”

[Ácido Acético] →	5 mM	25 mM	100 mM
<b>Tamaño de partícula</b>			
200 – 425 $\mu m$	$1,3 \frac{m^2}{g}$	$4,2 \frac{m^2}{g}$	$2,0 \frac{m^2}{g}$
75-200 $\mu m$	$2,2 \frac{m^2}{g}$	$1,2 \frac{m^2}{g}$	$1,1 \frac{m^2}{g}$
53-75 $\mu m$	$1,2 \frac{m^2}{g}$	$1,1 \frac{m^2}{g}$	$5,2 \frac{m^2}{g}$

Tabla 21: “Porcentaje de variación de área con respecto a la referencia calcinada para cada tamaño de partícula” Calculado

$$\text{como } \frac{\text{Área}_{\text{muestra}}}{\text{Área}_{\text{referencia}}} * 100\%.$$

[Ácido Acético] →	5 mM	25 mM	100 mM
<b>Tamaño de partícula</b>			
200 – 425 $\mu m$	104,18%	345,37%	167,60%
75-200 $\mu m$	181,17%	99,58%	90,04%
53-75 $\mu m$	121,99%	113,87%	533,09%

Se puede observar que, si bien el área de la mayoría de las muestras aumenta, no existe una relación clara entre el aumento de área y la concentración de ácido acético o el tamaño de partícula.

### 4.2.3 Muestras Tratadas con Ácido Clorhídrico

Las siguientes muestras fueron tratadas con distintas concentraciones de ácido clorhídrico, para distintos tamaños de partícula. Luego del tratamiento, se calcinan en una mufla a 800°C por 3 horas según la rampa de calentamiento de la Figura 24. Finalmente, se miden sus áreas BET para ver el efecto del ataque del ácido sobre su área; estos resultados se exponen en la Tabla 22 y el aumento porcentual con respecto al área de referencia calcinada para cada tamaño de partícula en la Tabla 23.

Tabla 22: “Áreas específicas para muestras tratadas con ácido clorhídrico”

[Ácido Clorhídrico] →	5 mM	25 mM	100 mM
<b>Tamaño de partícula</b>			
200 – 425 μm	1,2 $\frac{m^2}{g}$	3,1 $\frac{m^2}{g}$	4,1 $\frac{m^2}{g}$
75-200 μm	----	----	1,1 $\frac{m^2}{g}$
53-75 μm	1,0 $\frac{m^2}{g}$	1,0 $\frac{m^2}{g}$	3,7 $\frac{m^2}{g}$

\*Las muestras con el tamaño de partícula intermedio para las concentraciones de 5 y 25 mM no se realizaron

Tabla 23: “Porcentaje de variación de área con respecto a la referencia calcinada para cada tamaño de partícula” Calculado

$$\text{como } \frac{\text{Área}_{\text{muestra}}}{\text{Área}_{\text{referencia}}} * 100\%.$$

[Ácido Clorhídrico] →	5 mM	25 mM	100 mM
<b>Tamaño de partícula</b>			
200 – 425 μm	97,04%	257,83%	333,80%
75-200 μm	----	----	91,13%
53-75 μm	105,55%	102,67%	384,28%

\*Las muestras con el tamaño de partícula intermedio para las concentraciones de 5 y 25 mM no se realizaron

En este caso pareciera haber una tendencia levemente marcada a que muestras con mayor concentración de ácido desarrollan áreas específicas mayores, pero lo datos no permiten concluir esto definitivamente.

### 4.2.4 Muestras Precalcinadas a 300°C por 3 horas

Las siguientes muestras fueron tratadas con concentraciones de 5 y 25 mM de ambos ácidos y sólo con el tamaño de partícula 200 – 425 μm. A continuación, fueron precalcinaadas a 300°C por 3 horas según la rampa de calentamiento de la Figura 24 y se les midió el área específica BET. Después, las muestras se calcinan a 800°C por 3 horas (rampa de calentamiento en la Figura 24). Los efectos de este proceso sobre el área de los catalizadores se muestran en la Tabla 24.

Tabla 24: “Resultados del tratamiento, precalcinación y calcinación”. El porcentaje se calcula como Calculado como

$$\frac{\text{Área}_{\text{muestra}}}{\text{Área}_{\text{referencia}}} * 100\%.$$

Condiciones de Tratamiento	Área cáscara tratada (CaCO <sub>3</sub> )	Área cáscara tratada y calcinada a 800°C (CaO)	Porcentaje de Variación de Área
HCl 5 mM; 200-425 µm.	0,6	1,2	94,67%
HCl 25 mM; 200-425 µm.	1,7	1,2	95,90%
Acético 5 mM; 200-425 µm.	2,0	1,3	108,70%
Acético 25 mM; 200-425 µm.	2,5	1,4	116,57%
Referencia (sin tratamiento)	2,0	1,2	---

Se puede observar que, en todos los casos, el tratamiento con ácido clorhídrico disminuyó el área específica BET del catalizador, mientras que el ácido acético siempre la aumentó, esto puede estar basado en el efecto aniónico que se mencionó anteriormente.

Observando las áreas antes de calcinar las muestras, pareciera haber una tendencia al aumento de área para concentraciones mayores, lo siguiente podría explicarse de la siguiente manera: concentraciones bajas de ácido hacen ataque más lentos, por lo que atacarán preferentemente las superficies expuestas, tendiendo a dejar paredes lisas (“puliendo” la superficie), ataques más rápidos serán menos selectivos y atacarán en todas partes, generando más hoyos y poros en el material.

### 4.3 Efecto del Tratamiento y la Calcinación sobre la Masa de la Cáscara de Huevo

#### 4.3.1 Tratamiento con Ácido

Como se mencionó en la sección 2.1.3, el tratamiento con ácido genera la disolución del carbonato de calcio, por lo que parte de la masa de la cáscara de huevo se pierde al generar estas especies (el dióxido de carbono se escapa por ser un gas y el agua con los cationes de calcio permanecen en la solución de tratamiento). Como es de esperarse, a mayor cantidad de moles de iones hidronio consumidos, mayor será la pérdida de masa por el tratamiento, debido a la velocidad de la reacción, la pérdida de masa estará relacionada directamente con la concentración inicial de iones hidronio. Por esto, se ordenan las masas según la concentración inicial de iones hidronio en la Tabla 25(5 mM), Tabla 26(25 mM) y Tabla 27 (100 mM) y se contrastan con la masa teórica que debiese quedar considerando el pH inicial y final medidos en cada experiencia.

Tabla 25: “Pérdidas de masa por el tratamiento de las muestras con concentración inicial de ácido 5 mM”

Condiciones de Tratamiento	Masa Remanente Medida	Masa Remanente Teórica
HCl 5 mM dp= 200—425 $\mu$	5,5426 g	5,8384 g
HCl 5 mM dp= 53—75 $\mu$	5,5779 g	5,9049 g
Acético 5 mM dp= 200—425 $\mu$	5,5743 g	5,8839 g
Acético 5 mM dp= 75—200	5,5079 g	5,9119 g
Acético 5 mM dp= 53—75 $\mu$	5,4658 g	5,8824 g

Tabla 26: “Pérdidas de masa por el tratamiento de las muestras con concentración inicial de ácido 25 mM”

Condiciones de Tratamiento	Masa Remanente Medida	Masa Remanente Teórica
HCl 25 mM dp= 200—425 $\mu$	5,1835 g	5,5340 g
HCl 25 mM dp= 53—75 $\mu$	5,0625 g	5,4650 g
Acético 25 mM dp= 200—425 $\mu$	5,1148 g	5,3957 g
Acético 25 mM dp= 75—200	5,2219 g	5,3990 g
Acético 25 mM dp= 53—75 $\mu$	5,0317 g	5,3969 g

Tabla 27: “Pérdidas de masa por el tratamiento de las muestras con concentración inicial de ácido 100 mM”

Condiciones de Tratamiento	Masa Remanente Medida	Masa Remanente Teórica
HCl 100 mM dp= 200—425 $\mu$ m	3,2392 g	4,2688 g
HCl 100 mM dp= 75—200 $\mu$ m	3,1244 g	3,4975 g
HCl 100 mM dp= 53—75 $\mu$ m	3,2752 g	3,4975 g
Acético 100 mM dp= 200—425 $\mu$ m	3,3677 g	3,7803 g
Acético 100 mM dp= 75—200 $\mu$ m	2,9920 g	3,6767 g
Acético 100 mM dp= 53—75 $\mu$ m	3,1566 g	3,6501 g

El promedio de las masas remanentes de las muestras tratadas con concentraciones de ácido de 5 mM fue de un 92,23% de la masa original; para las muestras tratadas con ácidos a concentración 25 mM, el promedio fue de 85,38%; para las tratadas con 100 mM de ácido, el promedio fue de 53,96%.

Se puede observar que la masa remanente teórica es siempre mayor a la remanente medida, lo que es consecuente con las pérdidas experimentales debido a la manipulación de las muestras (cambio de envases, restos en el vaso y en el filtro). Si bien hay muestras con pérdidas muy altas, los valores típicos están entre un 2 y un 8% aproximadamente. Con fines metodológicos de reproducibilidad, se agrega el análisis estadístico del porcentaje de masa perdido debido a manipulación en la Figura 28.

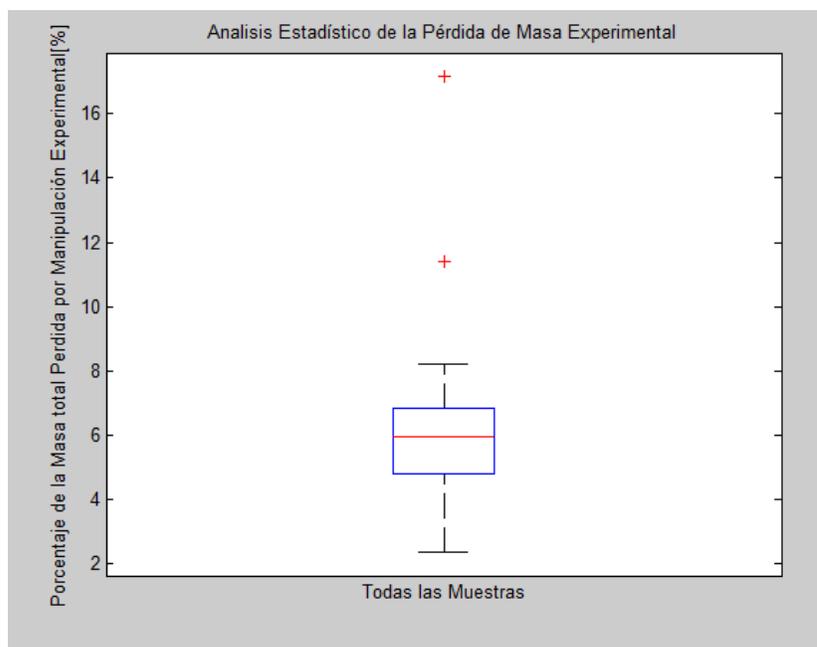


Figura 28: “Análisis estadístico de la pérdida de masa asociada a la manipulación experimental”. La línea roja indica la mediana, las barras azules inferior y superior indican los percentiles 25 y 75, respectivamente, las barras de error indican los puntos fuera de los percentiles que no son considerados como valores atípicos (*outliers*) y las cruces rojas marcan los valores atípicos.

### 4.3.2 Efecto de la Calcinación

El óxido de calcio ( $56,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ) masa menos que el carbonato de calcio ( $100,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ), se utilizará esta razón de pérdida de masa teórica como cota superior, considerando que el huevo posee además componentes orgánicos que se combustionan en la calcinación y que se pierde masa en la manipulación experimental, con eso, el porcentaje de masa remanente tiene que ser bajo 56%; de no ser así, indicaría que la calcinación fue parcial, es decir, que quedó carbonato de calcio sin transformar a óxido; el exceso de pérdida de masa probablemente esté relacionado con el manejo de la muestra. Los resultados del porcentaje remanente de masa se encuentran en la Tabla 28.

Al realizar este análisis, se observa que las muestras de tamaño de partícula de 53 a 75  $\mu\text{m}$ , tratadas con ácido clorhídrico y acético a 100 mM no se calcinaron completamente; asimismo, las muestras de tamaño de partícula de 200 a 425  $\mu\text{m}$  tratadas con ambos ácidos a 25 mM tampoco lograron una calcinación completa (valores en negrita). Es interesante observar en que la Figura 29, las 4 muestras que no fueron calcinadas correctamente se presentan como valores atípicos (*outliers*), indicando que no forman parte de la desviación esperada para el resto de las muestras.

No se observan diferencias de masa apreciables al precalcinarse las muestras a 300°C por 3 horas.

Tabla 28: “Porcentaje remanente de masa después de la calcinación”

Ácido	Concentración	dp= 53—75 $\mu\text{m}$	dp= 75—200 $\mu\text{m}$	dp= 200—425 $\mu\text{m}$
HCl	5 mM	52,00%	---	47,55%
	25 mM	49,61%	---	<b>59,93%</b>
	100 mM	<b>59,03%</b>	45,09%	48,47%
Acético	5 mM	50,71%	48,20%	48,42%
	25 mM	50,52%	47,79%	<b>61,34%</b>
	100 mM	<b>62,16%</b>	45,30%	40,26%
<b>Referencias</b>		<b>46,94%</b>	<b>50,66%</b>	<b>48,43%</b>

\*Las muestras con el tamaño de partícula intermedio para las concentraciones de 5 y 25 mM no se realizaron

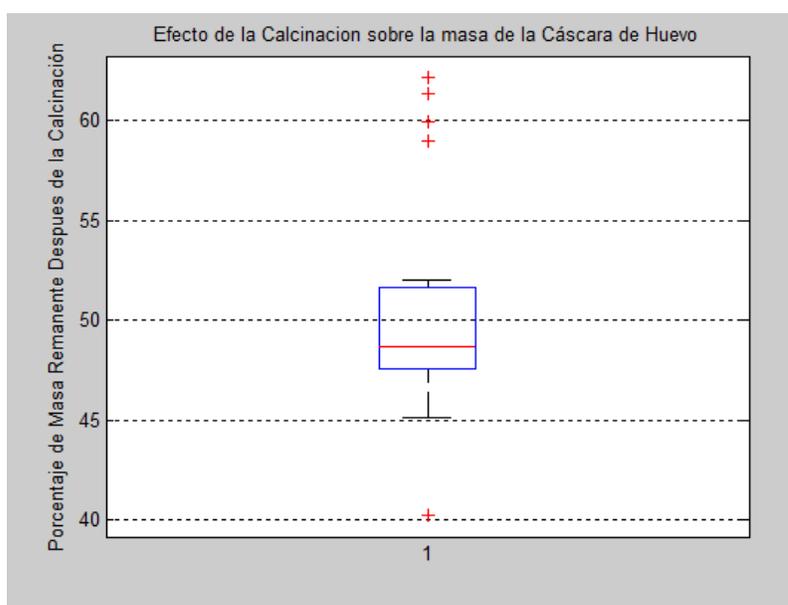


Figura 29: “Análisis estadístico de la pérdida de masa por calcinación”. La línea roja indica la mediana, las barras azules inferior y superior indican los percentiles 25 y 75, respectivamente, las barras de error indican los puntos fuera de los percentiles que no son considerados como valores atípicos (*outliers*) y las cruces rojas marcan los valores atípicos.

## 4.4 Difractogramas

Se realiza difracción de rayos X sobre algunas de las muestras preparadas para obtener su composición.

Se realizan 8 análisis de difracción de rayos X para muestras de los distintos tamaños, para ambos tipos de ácido y las 3 distintas concentraciones; se incluye una muestra precalcificada. Los análisis arrojan 2 familias de catalizadores, las cuales serán llamadas muestras “tipo hidróxido de calcio” o bien, muestras “tipo óxido de calcio”; existen muestras intermedias, pero se pueden clasificar según lo anteriormente mencionado.

Las muestras del tipo hidróxido de calcio contienen principalmente hidróxido de calcio (en forma de portlandita) y además óxido y carbonato de calcio (en forma de baterita y calcita) en menores cantidades (como se muestra en la Figura 30) notar que se infiere que es una baja cantidad, ya que el alto del *peak* depende de la cristalinidad de la muestra, pero debido a que se ha observado otras muestras con mayores *peaks*, se supone una cantidad menor); esto indica que las muestras de óxido de calcio reaccionaron con el agua y dióxido de carbono atmosférico, otra explicación es que la calcinación haya sido parcial por lo que parte del carbonato de calcio no se transformó a óxido de calcio; de todas formas la aparición de hidróxido de calcio indica la hidratación del óxido por contacto con el agua atmosférica. Las otras muestras tipo hidróxido de calcio se encuentran en el Anexo B.1.

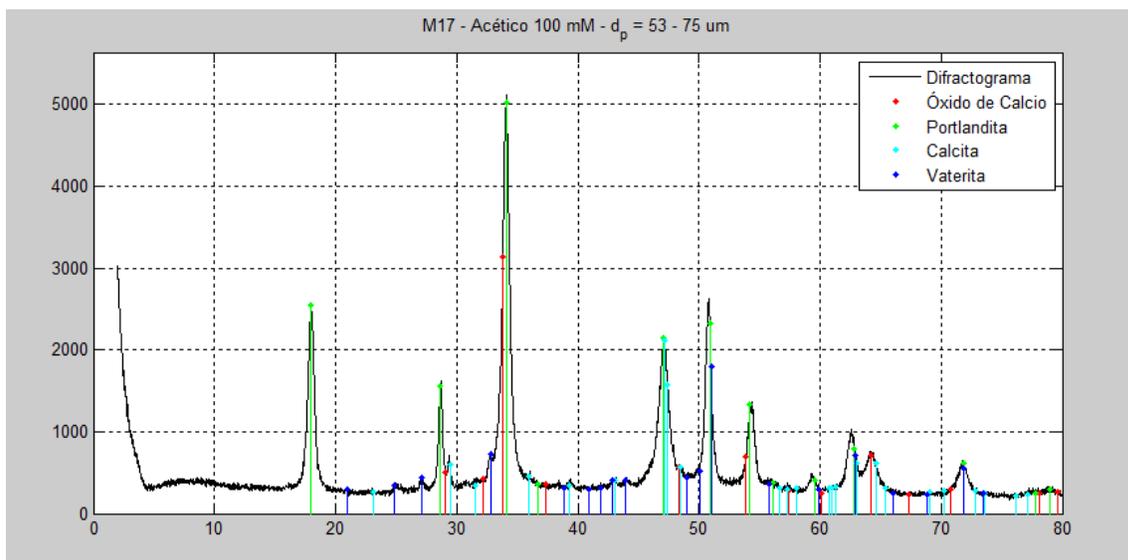


Figura 30: “Diffractograma de la Muestra Tratada con Ácido Acético 100 mM para el tamaño de partícula de 53 a 75  $\mu\text{m}$ ”. Es representativa de las muestras “tipo hidróxido de calcio”

Las muestras del tipo óxido de calcio contienen principalmente óxido de calcio, pero también tienen pequeñas cantidades de hidróxido de calcio, lo que es consistente con la hidratación del compuesto (ver Figura 31). No se observa la presencia de carbonato de calcio, pero otras muestras de este tipo sí lo tienen, por lo que no se descarta la reacción con la atmósfera ni la calcinación parcial. Notar que hay *peaks* que parecieran ser de calcita o baterita, pero siempre están cercanos a los *peaks* de portlandita.

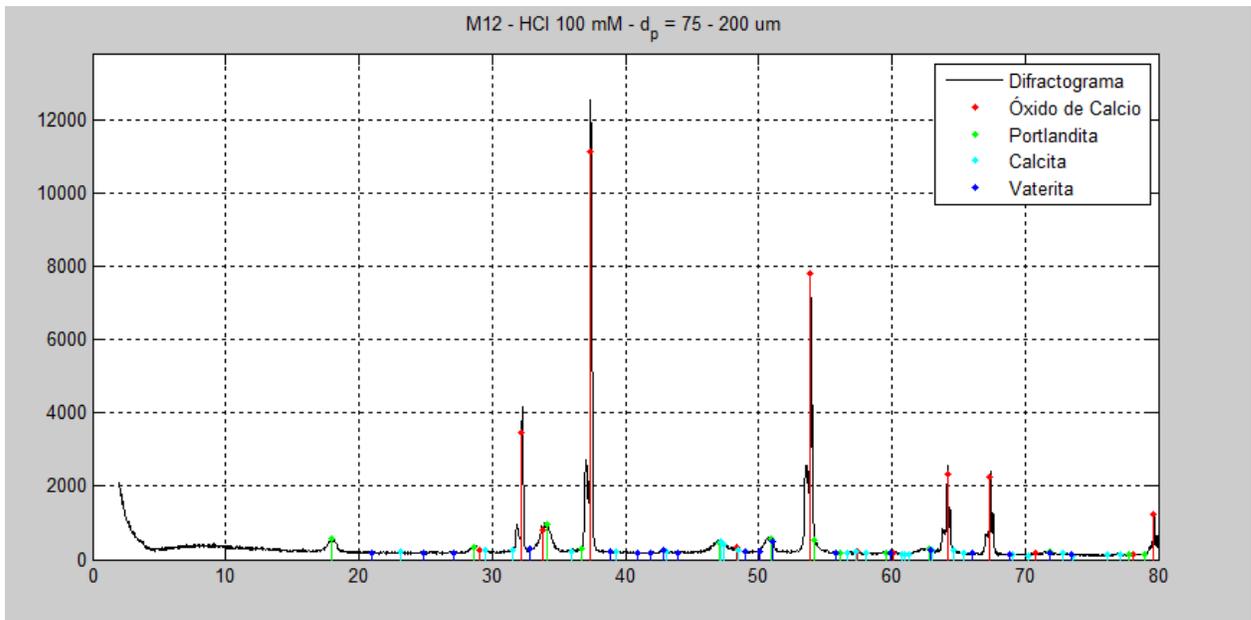


Figura 31: “Difractograma de la Muestra Tratada con Ácido Clorhídrico 100 mM para el tamaño de partícula de 75 a 200  $\mu\text{m}$ ”. Es representativa de las muestras “tipo óxido de calcio”

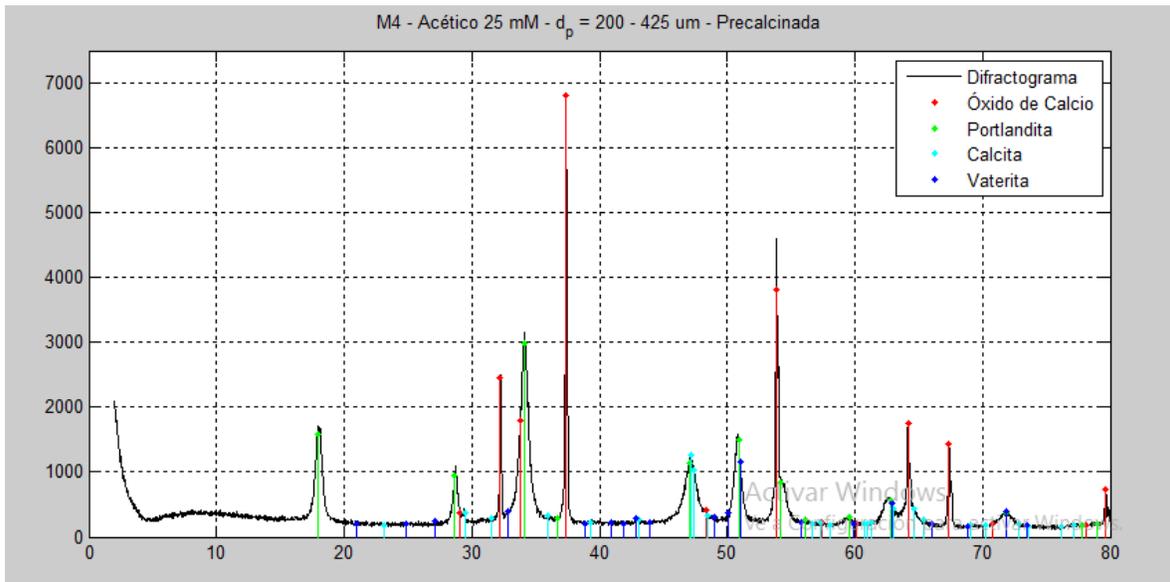


Figura 32: “Difractograma de la muestra tratada con ácido acético 25 mM para el tamaño de partícula de 200 a 425  $\mu\text{m}$ ; esta muestra fue precalcinaada a 300°C”.

## 4.5 Formación de Hidróxido de Calcio en las Muestras

La formación de hidróxido de calcio a partir de óxido de calcio es muy rápida, la tasa a la cual se hidrata es de  $0,026 \frac{\text{mg}}{\text{g}_{\text{CaO}} \cdot \text{s}}$  [38], si bien parece poco, para una muestra de 2 g de óxido de calcio se requieren 10,28 horas para hidratarse completamente; aunque las muestras estaban guardadas en envases cerrados, éstos no estaban sellados, por lo que existía cierto nivel de intercambio de gases con el ambiente. Considerando que los análisis de área específica BET no se hicieron inmediatamente (hubo muestras que esperaron más de 2 meses para su análisis), la aparición de hidróxido de calcio en gran cantidad está justificada. Hay que notar que la velocidad de hidratación no será tan alta como la reportada en bibliografía, ya que el envase cerrado permitía retardar la difusión del aire hacia adentro y este mismo debía penetrar a través de la muestra (polvo muy fino).

Una de las muestras a las que se le realizó difracción de rayos X presenta un difractograma mixto que presenta todas las fases posibles presentes para el calcio (portlandita, calcita, baterita y óxido de calcio), esta muestra fue precalcinada a 300°C Figura 32 y se sintetizó más de 3 meses antes de realizar la difracción de rayos X (la mayoría de las otras muestras entre 0 y 2 meses); el difractograma de una muestra tratada bajo las mismas condiciones y con un tiempo similar entre que se sintetizó y se realizó el análisis se encuentra en el Anexo B.1 en la Figura 42, en este difractograma se puede apreciar que la muestra posee un grado de conversión de óxido a hidróxido de calcio mucho mayor, por lo que se desprende que la precalcinación tiene un efecto de estabilización sobre el catalizador, lo que implicaría una menor tasa de formación de hidróxido de calcio. Se destaca que no es conclusivo, ya que es la única muestra que presenta este patrón mixto.

### 4.5.1 Efecto de la Formación de Hidróxido de Calcio sobre el Área Específica BET

Para analizar este efecto, se analizó el área específica BET de 3 muestras que habían sido previamente analizadas: si la aparición del hidróxido de sodio altera el área específica BET de la muestra, entonces se debería ver una variación de área de las muestras. Los aumentos de área se resumen en la Tabla 29.

Tabla 29: “Cambio del área específica BET por efecto de la hidratación de las muestras”

Condiciones de Tratamiento	Primera Medición de Área (Fecha)	Segunda Medición de Área (Fecha)
HCl 100 mM dp= 75—200 $\mu$	$1.089 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ (16/03/2017)	$4.901 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ (26/05/2017)
Acético 25 mM dp= 75—200 $\mu$	$1.190 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ (17/03/2017)	$3.533 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ (29/05/2017)
Acético 25 mM dp= 75—200 $\mu$ , Precalcinada	$1.421 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ (27/01/2017)	$3.461 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ (26/05/2017)

De la tabla anterior se puede observar que efectivamente la aparición de hidróxido de calcio (en algunos casos en conjunto con carbonato de calcio) tiene un fuerte efecto sobre el área, llegando incluso a aumentarla 4.5 veces; si consideramos que las áreas medidas en un principio podrían ya tener un efecto de aumento de área, el este efecto puede ser mucho mayor.

#### 4.5.2 Formación de Hidróxido de Calcio y Mecanismo de Reacción

El mecanismo de reacción de la transesterificación mediante el óxido de calcio se encuentra en la Figura 21. De acuerdo a él, el óxido de calcio debe disociarse para que el átomo  $O^{2-}$  active al metanol transformándolo en metóxido (iniciador de la reacción) y un grupo hidroxilo, este último puede activar a otra molécula de metanol, generando metóxido y agua. En el caso del hidróxido de calcio, la disociación del oxígeno atómico esta disociación no podría llevarse a cabo, ya que el hidróxido de calcio es un átomo de calcio unido a 2 grupos hidroxilo. De todas formas, el paso (2) de la Figura 21 podría ser llevado a cabo en la superficie del hidróxido de calcio, por lo que esta forma también podría ser activa. La actividad de los catalizadores se expone en la sección 4.7.

#### 4.6 Análisis sobre el Efecto del Tratamiento Ácido

La aparición de hidróxido y carbonato de calcio alteran las mediciones de áreas específicas expuestas en las secciones anteriores de este trabajo; debido a que hay una clara tendencia de aumento de área producto de la aparición de hidróxido de sodio y carbonato de calcio en las muestras, se puede asumir que los aumentos de área fueron provocados por este fenómeno, sugiriendo que el tratamiento con ácido podría no ser efectivo. Este punto deberá ser estudiado más adelante, debido a que la fase del hidróxido de calcio encontrada es una fase cristalina (portlandita), por lo que llama la atención que presente un área específica BET tan alta.

Puede que el área no haya aumentado debido a que, al estar la cáscara molida, el ácido atacaría tanto a la cutícula y membranas (capas no porosas) como a la capa en empalizada (capa porosa), por lo que eventualmente esta última capa podría ser “pulida” por efecto del ácido, disminuyendo su área específica en esa sección (aún existe la posibilidad de un aumento de área causado por la desaparición de la cutícula y de lo que quede de la membrana). Más aún, se observó que durante la molienda, gran parte de la membrana se desprendía (al estar en contacto con el aire se seca), por lo que el efecto anteriormente descrito podría agudizarse debido al ataque principalmente sobre la superficie porosa.

Por otro lado, se puede considerar otro modelo en el cuál el ácido ataca la cáscara, dejando hoyos, pero después ataca las “puntas” que quedan entre los hoyos, no generando un aumento de área importante. Para esto se propone el modelo de la Figura 33: Primero la cáscara tiene una superficie lisa (1), luego el ácido ataca ciertos puntos, generando la reacción y pequeños poros y aumentando su área específica (2), la generación de poros deja “puntas” expuestas que son más susceptibles al ataque del ácido, por lo que el ácido ataca a estos puntos y vuelve a dejar la superficie lisa, disminuyendo nuevamente su área específica (3), este proceso podría repetirse, pero

considerando la preferencia del ácido a atacar los puntos expuestos, lo más probable es que se genere una superficie semi-lisa al final del tratamiento. Notemos que en este modelo no influye si la cáscara es originalmente rugosa, ya que simplemente se partiría desde el punto (2), por otra parte, el modelo podría ser cíclico con una tendencia a alisar la superficie.

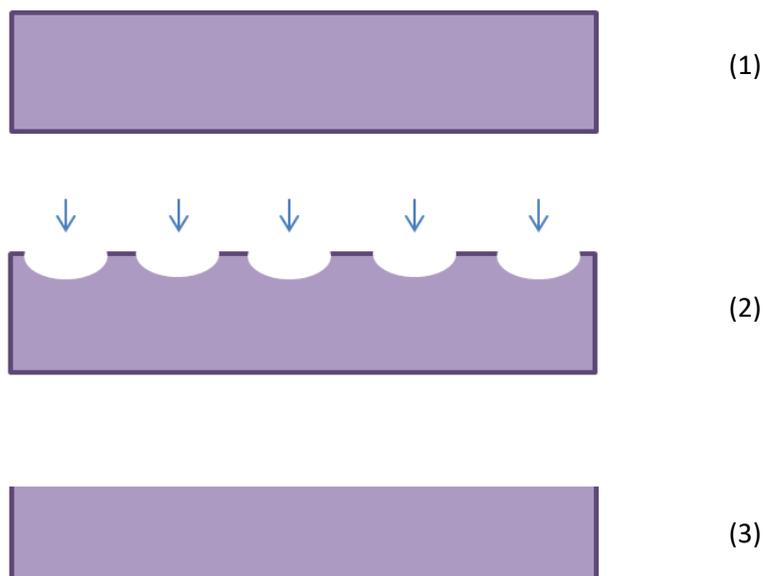


Figura 33: “Modelo propuesto para el ataque ácido en ausencia de cutícula y/o membrana”

Según lo expuesto en la 2.1.2.2 se han logrado aumentos en el área de hasta un 40% sobre huevos de codorniz, pero también se reporta que la estructura de ambas cáscaras de huevo es similar. El trabajo al cual se hace referencia trata las cáscaras antes de molerlas, por lo que se propone el siguiente modelo expuesto en la Figura 34: al tratar la cáscara entera, las capas expuestas al ácido son las membranas y la cutícula, ambas de carácter orgánico, por lo que pueden presentar zonas de permeabilidad o debilidad al ataque ácido (1), esto causaría que el ataque ácido no fuera por toda la extensión de la superficie de la cáscara, sino que en ciertos puntos sobre la superficie; este fenómeno causaría formación de poros debido al ataque ácido selectivo (2), las “puntas” expuestas quedan protegidas por la membrana o cutícula, por lo que el ácido sigue atacando por los puntos de debilidad, como esa capa (capa en empalizada) es porosa y fracturada el ácido puede permear y seguir aumentando la porosidad (3).

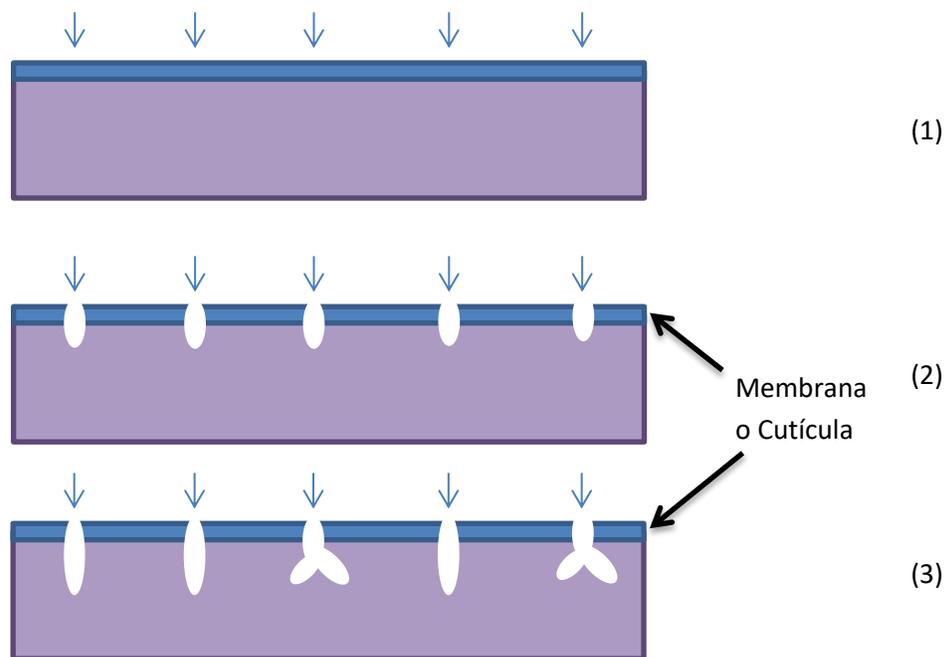


Figura 34: “Modelo propuesto para el ataque ácido en cáscaras no molidas con membrana y cutícula”

#### 4.7 Actividad de los Catalizadores

De las 4 muestras en las que se analizó actividad, sólo 2 se pudieron separar, ya que en las otras dos se generó una sola fase con el catalizador y la glicerina (se infiere que es glicerina debido a su color café); con esto se puede decir que ambos tipos de catalizadores (tipo óxido de calcio o hidróxido de calcio) son activos.

La masa de glicerina y los rendimientos de los catalizadores que se pudieron separar se muestran en la Tabla 30. Para ello, se utiliza que los moles de triglicérido iniciales eran 0,026, indicando un máximo teórico de 0,078 moles de biodiesel.

Tabla 30: “Rendimientos mínimo y máximo de la transesterificación realizada”

Condiciones Muestra	Masa de Glicerina(g)	Moles de Glicerina	Rendimiento Mínimo (%)	Rendimiento Máximo (%)
Acético 5 mM, dp= 53 – 75 $\mu$ m	1,5707	0,0171	65,6	88,6
Acético 100 mM, dp= 53 – 75 $\mu$ m	--	--	--	--
HCl 5 mM, dp= 200 – 425 $\mu$ m	--	--	--	--
HCl 100 mM, dp= 200 – 425 $\mu$ m	1,6249	0,0176	67,9	89,3

Se observa que los rendimientos tanto máximo y mínimo son similares para ambas muestras y, debido a la baja cantidad de experimentos realizados, no se puede concluir con respecto a los valores del rendimiento. Se observa que los rendimientos son menores a los de bibliografía expuestos en la sección 2.1.2.2. Cabe destacar que el método mediante el peso de la glicerina producida no es certero, debido a la posibilidad de no se haya podido separar la totalidad de la glicerina del resto de la muestra.

## **4.8 Resumen de la Síntesis de Catalizadores**

Se logró sintetizar catalizadores activos a partir de cáscara de huevo de gallina, pero no se logró demostrar el efecto que tiene el tratamiento ácido sobre el área específica, debido a la formación de hidróxido de calcio a partir del catalizador, óxido de calcio. De todas maneras, los aumentos de área obtenidos son menores a los reportados en bibliografía, para lo cual se proponen distintos modelos que expliquen la fenomenología del ataque ácido. Por otra parte, los rendimientos para la transesterificación de triglicéridos son menores a los obtenidos por trabajos similares.

# 5 Conclusiones y Trabajo Futuro

---

## 5.1 Conclusiones

Se estudiaron métodos de tratamiento de cáscara de huevo con 2 tipos distintos de ácidos, para 3 concentraciones diferentes y 3 tamaños de partícula; además algunas muestras fueron sometidas a una calcinación extra.

Se construyeron las curvas de concentración de iones hidronio y en base a esta se calcularon las velocidades iniciales de reacción, con esto se pudo determinar órdenes y constantes de reacción para los distintos ácidos y tamaños de partículas. Los órdenes se encuentran alrededor de 1 a 1.6 y las constantes entre 0.01 y 1, con una constante considerablemente mayor al resto con un valor de 16.12 (las unidades se omiten por simplicidad, debido a que cada constante tiene una unidad distinta). El orden para el ácido clorhídrico concuerda con lo reportado en bibliografía (primer orden). Se observa que la velocidad es mayor para el ácido acético, posiblemente por un efecto aniónico.

No se obtiene evidencia concluyente de que el tratamiento con ácido aumente el área específica BET de la cáscara de huevo debido a la contaminación de las muestras con aire atmosférico, lo que llevó a la formación de hidróxido y carbonato de calcio. Se propone que la aparición de estos compuestos genera la mayoría o todo el aumento de área observado en los análisis a las muestras preparadas. Además, se propuso un modelo de fracturamiento de la cáscara de huevo que explica por qué no aumenta el área considerablemente al disminuir el tamaño de partícula.

Se determinan los porcentajes de masas remanentes después del tratamiento ácido, las cuales varían según la concentración inicial del ácido, como era de esperarse; dichos porcentajes son, en promedio, 92.23% de la masa original para la concentración inicial de 5 mM, 85.38% para las muestras tratadas con ácidos a concentración 25 mM y 53.96%, para las tratadas con 100 mM de ácido.

Luego de la calcinación, el promedio de porcentaje de masa remanente en las muestras después de la calcinación es de un 51.03%, siendo 56,04% el porcentaje teórico y habiendo 4 muestras que obtuvieron porcentajes más altos, indicando calcinaciones parciales (avalado por la difracción de rayos X). El hecho de que promedio de la pérdida de masa sea menor al teórico se explica mediante pérdidas de muestra en la parte experimental: restos de catalizador en el vaso de precipitado, filtro y contenedores.

Se propuso un modelo que explicaría que el método realizado para aumentar el área no sería necesariamente efectivo y se propuso una alternativa con un modelo para que el tratamiento ácido logre el efecto deseado de aumento de área.

Los catalizadores sintetizados son activos, tanto los que son principalmente óxido de calcio, como los que son principalmente hidróxido, aunque hubo dificultades en la separación de las fases después de realizada la transesterificación para ambos tipos de catalizadores. Se pudo delimitar con cotas superiores e inferiores el rendimiento de la transesterificación, siendo éstas 65,6% y 89,3% para las 2 muestras cuyas fases lograron separarse.

## 5.2 Trabajos Futuros y Recomendaciones

Se recomienda además mantener las muestras en contenedores sellados una vez termine la calcinación, para evitar su transformación paulatina a hidróxido y carbonato de calcio por contacto con la atmósfera. Por otra parte, se sugiere realizar más análisis para demostrar si la precalcinación a 300°C aumenta la estabilidad de los catalizadores generados por el proceso expuesto en este trabajo.

Se recomienda tratar las cáscaras con ácido antes de molerlas, para que el efecto del ácido sea según el modelo de la Figura 34. Un futuro trabajo sobre este tema permitiría validar el modelo.

Se propone continuar el trabajo considerando el tiempo como variable y probar ácido fluorhídrico para realizar el tratamiento, todo esto sujeto a mediciones de área específica correctas (evitando la formación de hidróxido de calcio). .

Se debe utilizar otro método para medir el rendimiento de la reacción; si bien filtrar el catalizador justo después de la reacción podría ser una buena solución, el ideal sería analizar la fase oleosa en un cromatógrafo de gases de forma tal de saber la composición exacta de esta fase y así obtener un rendimiento que no esté sujeto a tanto error como el método explorado en este trabajo. Con una medición más certera de la actividad y reutilizabilidad del catalizador, se puede realizar un análisis económico que permita saber si este catalizador es competitivo en el mercado con los que se utilizan actualmente para transesterificación mediante catálisis homogénea.

Se propone realizar un análisis económico de la producción de hidróxido de calcio a partir de cáscara de huevo, debido a que la fase mineral que se genera (portlandita) es utilizada en materiales de construcción, ya que le otorga propiedades deseables como resistencia a los ácidos, dureza y alta capacidad de cementación.

## 6. Bibliografía

---

- [1] G. Huang, F. Chen, D. Wei, X. Zhang y G. Chen, «Biodiesel production by microalgal biotechnology.,» *Applied Energy*, vol. 87, nº 1, pp. 38-46, Enero 2010.
- [2] D. Y. Leung, X. Wu y M. Leung., «A review on biodiesel production using catalyzed transesterification.,» *Applied Energy*, vol. 87, nº 4, pp. 1083-1095, Abril 2010.
- [3] A. Demirbas, "Progress and recent trends in biodiesel fuels," *Energy Conversion and Management*, vol. 50 , pp. 14 - 34, 2009.
- [4] G. d. C. Ministerio del Medio Ambiente and G. d. C. Ministerio del Medio Ambiente , "MMA - Segunda Evaluación de Desempeño Ambiental de la OCDE..." 26 Julio 2016. [Online]. Available: <http://portal.mma.gob.cl/segunda-evaluacion-de-desempeno-ambiental-de-la-ocde-destaca-avances-de-chile-en-fortalecimiento-de-la-institucionalidad-ambiental/>. [Accessed 28 Mayo 2017].
- [5] OCDE, "Prospectiva Medioambiental de la OCDE para el 2030," *Prospectiva y Estrategia*, 2008. [Online]. Available: <http://www.prospectivayestrategia.cl/pdf/ocde.pdf>. [Accessed 14 Mayo 2017].
- [6] X. Elías, *Reciclaje de residuos industriales: Residuos sólidos urbanos y fangos de depuradora.*, 2 ed., Madrid: Ediciones Díaz de Santos, 2012.
- [7] Z. Wei, C. Xu and B. Li., "Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production.," *Bioresource Technology*, vol. 100, no. 11, pp. 2883-2885, Junio 2009.
- [8] A. Demirbas, "Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol," *Progress in Energy and Combustion Science* , vol. 31, pp. 466-487, 2005.
- [9] U.S. Energy Information Administration, *Key World Energy Statistics*, 2016.
- [10] Gibbs et al, "Microbial Denitrogenation of Fossil Fuels," *Trends in Biotechnology* ,9, 390-395, 1998.
- [11] Gonzalez, G. 1991., *Valoración energética de aceites vegetales desechados para la producción catalítica heterogénea de biodiesel*, Memoria de Ingeniero Civil Químico. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas.
- [12] Educar Chile, "¿Qué es el balance nacional de energía? - aprendeconenergía," [Online]. Available: <http://www.aprendeconenergia.cl/que-es-el-balance-nacional-de-energia/>. [Accessed 17 Febrero 2017].

- [13] Ministerio del Medio Ambiente, "Mediante la Ley 20.417 - Historia," [Online]. Available: <http://www.sma.gob.cl/index.php/quienes-somos/que-es-la-sma/historia>. [Accessed 21 Diciembre 2016].
- [14] Ministerio del Medio Ambiente, "El Acuerdo de Cooperación Ambiental (continuación) - Sitio Web Acuerdo Chile Canadá," [Online]. Available: <http://www.mma.gob.cl/chilecanada/1288/article-29494.html>. [Accessed 12 Febrero 2017].
- [15] Ministerio de Energía, "Energía.gob.cl - Ministerio de Energía," [Online]. Available: <http://www.energia.gob.cl/energias-renovables>. [Accessed 19 Febrero 2017].
- [16] G. J. Rodrigo Palma and I. Alarcón, "Las Energías Renovables en el Mercado Eléctrico Chileno," [Online]. Available: [http://www.energia.gob.cl/sites/default/files/ernc\\_mercado\\_electrico\\_chileno\\_baja\\_resolucion.pdf](http://www.energia.gob.cl/sites/default/files/ernc_mercado_electrico_chileno_baja_resolucion.pdf). [Accessed 18 Febrero 2017].
- [17] Ministerio de Energía, "Informe de Seguimiento 2016," [Online]. Available: <http://www.energia2050.cl/wp-content/uploads/2017/01/Informe-Seguimiento-2016.pdf>. [Accessed 18 Febrero 2017].
- [18] ". Gonzalez, 1991. *Valoración energética de aceites vegetales desechados para la producción catalítica heterogénea de biodiesel.*, Memoria de Ingeniero Civil Químico. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas.
- [19] Centro Nacional para la Innovación y Fomento de la, "Reporte ERNC Julio 2016.," CIFES, Ministerio de Energía, Santiago, Chile, 2016.
- [20] M. E. Lienqueo, *Clase\_3\_biodiesel\_2016*, Santiago, Chile, 2016.
- [21] C. Machado, Situación de los biocombustibles de 2da y 3ra generación en Américalatina y el Caribe, Olade, IICA, Agosto, 2010.
- [22] A. Pinto, L. Guareiro, M. Rezende, N. Ribeiro, E. Torres, W. Lopes, P. Pereira and J. de Andrade, "Biodiesel: an overview," *J. Brazil Chemical Society*, vol. 16, no. 6, pp. 1313-1330, 2005.
- [23] *En cinco años: Mercado de Aceites Creció 37% Impulsado por Nuevas Categorías*, Diario Estrategia. Santiago, Chile, Agosto 2009.
- [24] M. d. O. Públicas, "Establece norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado," [Online]. Available: [http://www.siss.gob.cl/transparencia/normativa/leg\\_y\\_norm\\_ambiental/ds-609.pdf](http://www.siss.gob.cl/transparencia/normativa/leg_y_norm_ambiental/ds-609.pdf). [Accessed 14 Enero 2017].
- [25] R. Agua, "Bioils evita que los aceites lleguen a los vertederos y alcantarillados," 16 Octubre 2013. [Online]. Available: <http://www.revistagua.cl/2013/10/16/bioils-evita-que-los-aceites-lleguen-a>

los-vertederos-y-alcantarillados/. [Accessed 17 Febrero 2017].

- [26] T. S.A., "TrioGroup - Quienes Somos," [Online]. Available: <http://www.triogroup.cl/quienes-somos>. [Accessed 17 Febrero 2017].
- [27] J. Boro, D. Deka y A. J. Thakur., «A review on solid oxide derived from waste shells as catalyst for biodiesel production,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, nº 1, pp. 904-910, Enero 2012.
- [28] M. Borges and L. Díaz, "Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review," *Renewable and Sustainable Energy*, vol. 16, no. 5, pp. 2839-2849, Junio 2012.
- [29] Babcock et al., "Yield Characteristics of Biodiesel Produced from Chicken Fat-Tall Oil Blended Feedstocks.," Gobierno de los Estados Unidos, 2017.
- [30] R. Hamilton, "The Microstructure of the Hen's Egg Shell - A Short Review," *Food Structure*, vol. 5, no. 1, Article 13, 1986.
- [31] N. Viriya-empikul, P. Krasae, B. Puttasawat, B. Yoosuk, N. Chollacoop and K. Faungnawakij., "Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts.," *Bioresource Technology*, vol. 101, no. 10, pp. 3765-3767, Mayo 2010.
- [32] D. Zeng, Q. Zhang, S. Chen, S. Liu, Y. Chen, Y. Tian and G. Wang., "Preparation and characterization of a strong solid base from waste eggshell for biodiesel production.," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 3, no. 1, pp. 560-564, Marzo 2015.
- [33] Y. B. Cho and G. Seo., "High activity of acid-treated quail eggshell catalysts in the transesterification of palm oil with methanol.," *Bioresource Technology*, vol. 101, no. 22, pp. 8515-8519, Noviembre 2010.
- [34] P. M. Dunlap, "Acidizing of wells". Estados Unidos Patent US 3042610 A, 3 Julio 1962.
- [35] T. A. Brungardt, "Semi solid ethanol based fuel". Estados Unidos Patent US 4908044 A, 13 Marzo 1990.
- [36] J. E. Brandenburg, M. D. Fox and R. H. Garcia, "Ethanol based gel fuel for a hybrid rocket engine". Estados Unidos Patent US 8101032 B1, 24 Enero 2012.
- [37] J. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis, An Introduction*. 3ra edición. Wiley-VCH., 2007.
- [38] S. Branauer, D. Kantro and C. Weise, "The Surface Energies of Calcium Oxide and Calcium Hydroxide," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 34, no. 6, pp. 729-742, 1956.

# Anexos

## A. Curvas de pH

Las siguientes curvas corresponden a la medición del pH en el tiempo para los distintos tratamientos de las muestras de cáscara de huevo, no se incluyen todas las muestras, sino que se agrupan por comparaciones de forma explicativa.

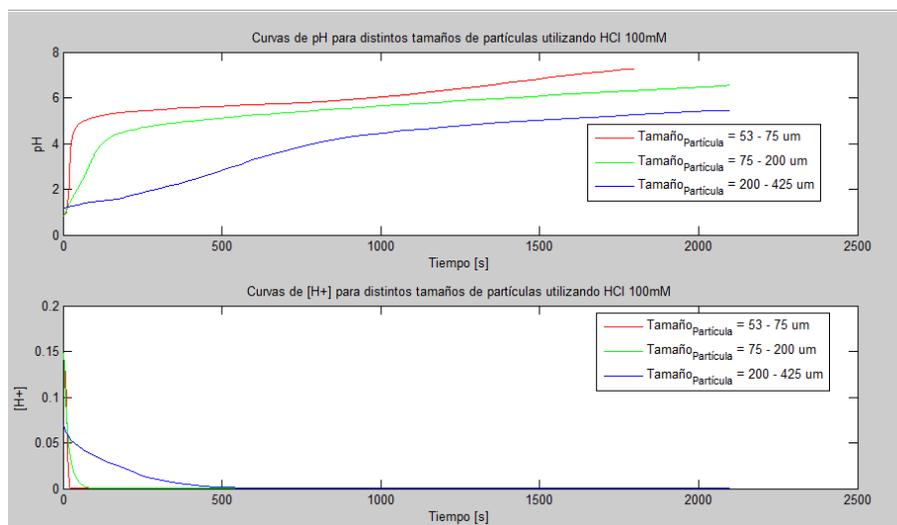


Figura 35: "Comparación de datos para distintos tamaños de partícula usando ácido clorhídrico 100 mM"

En estas curvas, se destaca la forma anómala de la curva azul, pero no se le da una explicación fenomenológica.

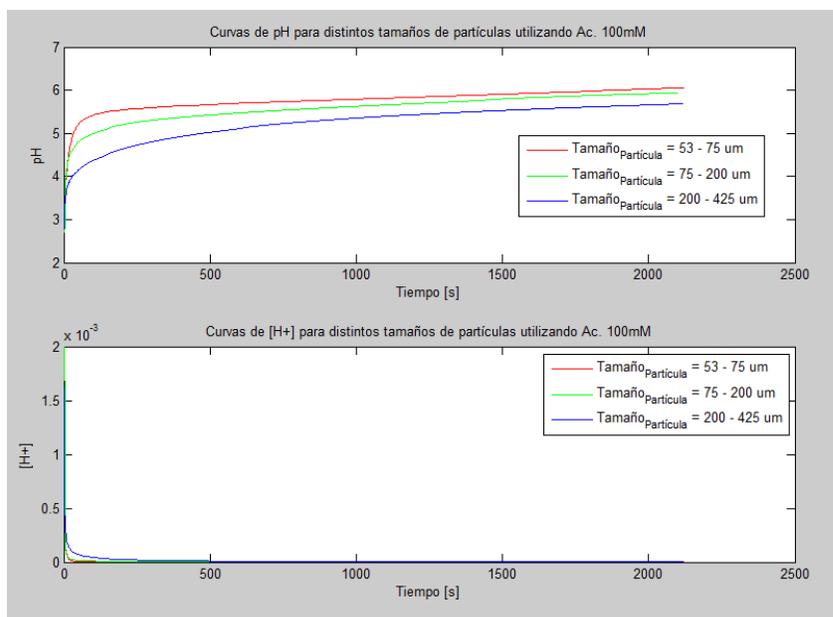


Figura 36: "Comparación de datos para distintos tamaños de partícula usando ácido acético 100 mM"

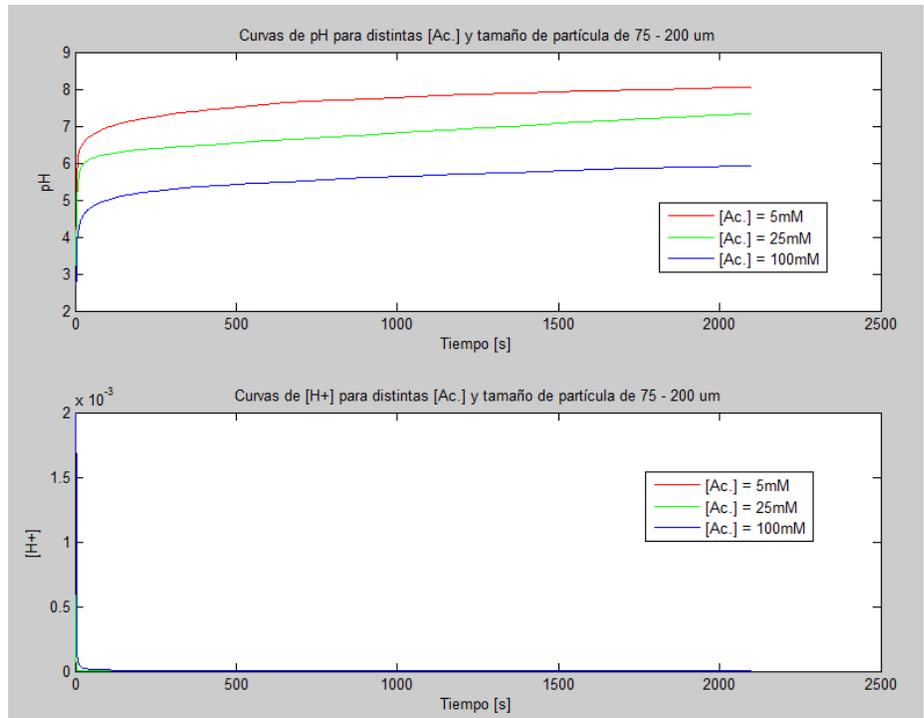


Figura 37: "Comparación de datos para distintas concentraciones de ácido usando un tamaño de partícula de 75- 200"

En este set de datos, se observa que a mayor concentración, mayor velocidad, tal como se esperaría teóricamente. Los pH iniciales están acordes a las concentraciones y no se observan anomalías a priori.

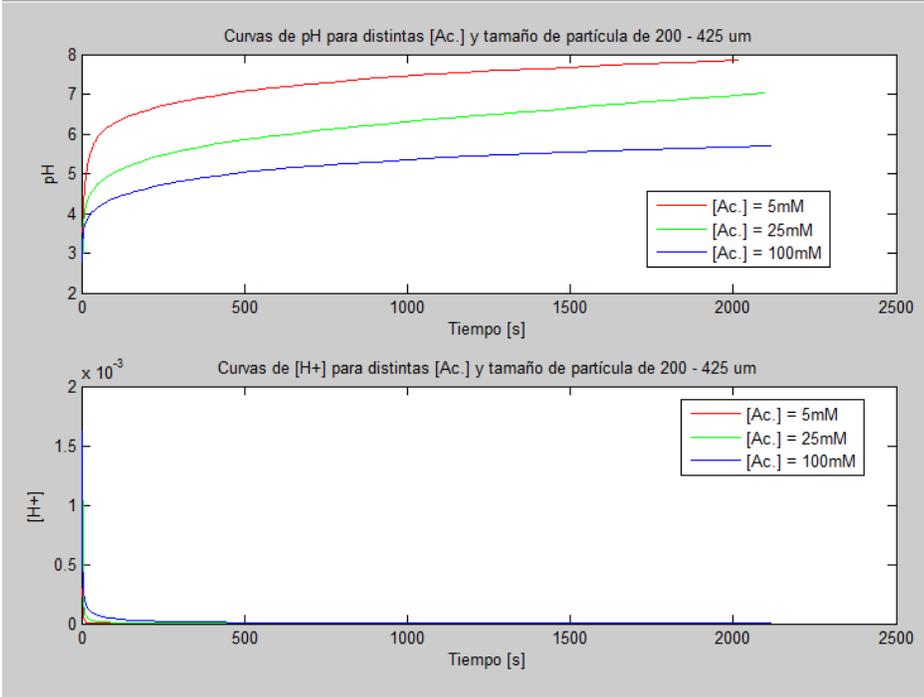


Figura 38: "Comparación de datos para distintas concentraciones de ácido acético usando un tamaño de partícula de 200 – 425  $\mu\text{m}$ "

Los datos concuerdan, ya que la curva de 25 mM siempre está por debajo de la de 100 mM (debido a la menor concentración de ácido).

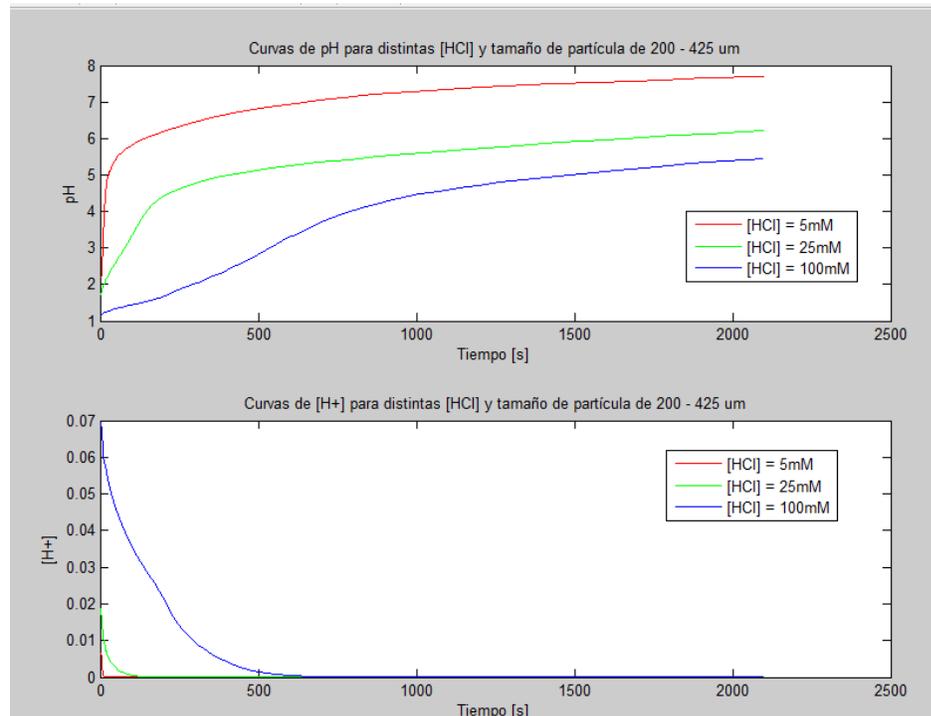


Figura 39: "Comparación de datos para distintas concentraciones de ácido clorhídrico de 5, 25 y 100 mM con un tamaño de partícula de 200 – 425  $\mu\text{m}$ ."

Se observa en los gráficos que el avance de la reacción es acorde a la concentración, donde concentraciones bajas llegan antes al neutro (debido a la menor concentración de  $\text{H}^+$ ).

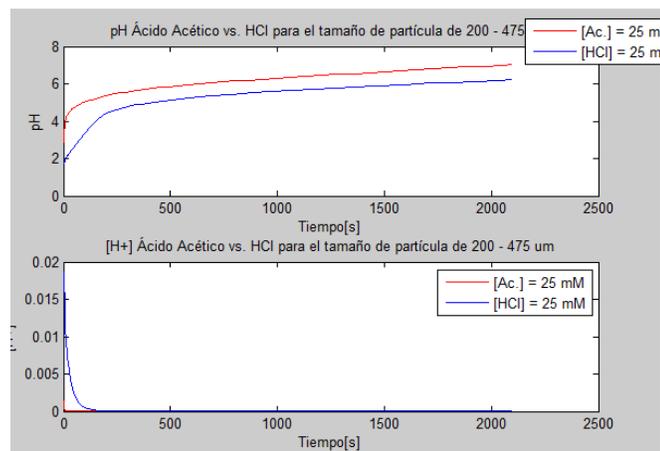


Figura 40: "Comparación ácido clorhídrico y acético 25 mM. para un tamaño de partícula de 200 – 425  $\mu\text{m}$ "

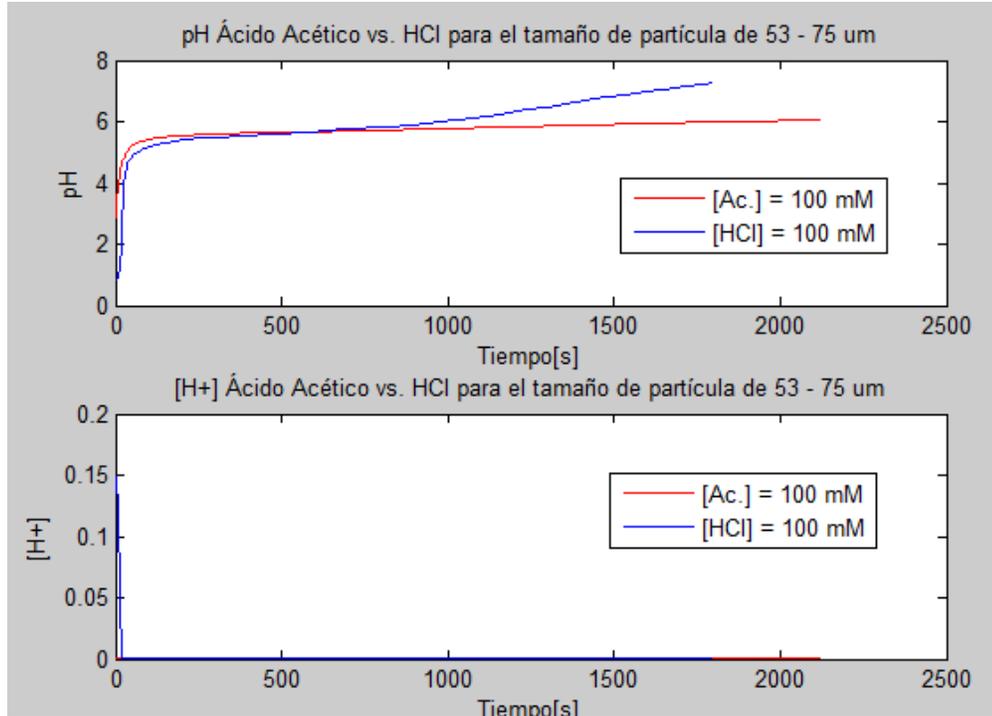


Figura 41: "Comparación ácido clorhídrico y ácido acético a 100 mM. para un tamaño de partícula de 53 – 75  $\mu\text{m}$ "

Como el ácido clorhídrico es un ácido fuerte y el acético uno débil, las concentraciones de iones hidronio son mucho mayores para el primero, por lo que se observa que la velocidad de reacción es mucho mayor para el ácido clorhídrico. Luego del segundo 20, las concentraciones se equiparan y, con eso, las velocidades de reacción. No parece haber incongruencia en los datos.

Llama la atención el hecho de que en la curva del ácido clorhídrico el pH supera el neutro y luego se hace alcalino, mientras que no pasa esto con el acético; esto puede hallar explicación en el hecho que el ácido acético, al ser uno débil, genera una especie de buffer y se igualan las velocidades de disociación con la de consumo de iones hidronio. En el caso del ácido clorhídrico esto no puede pasar, ya que todos los iones hidronios se encuentran disociados desde un principio, por lo que al acabarse, permiten que la cáscara de huevo alcalinice el medio.

## B. Difractogramas

Como se mencionó en la sección 4.4, se clasificaron los difractogramas en 2 tipos. Los resultados de los distintos difractogramas se agrupan según su tipo:

### 1. Muestras Tipo Hidróxido de Calcio

A continuación se presentan los difractogramas para las muestras tipo hidróxido de calcio:

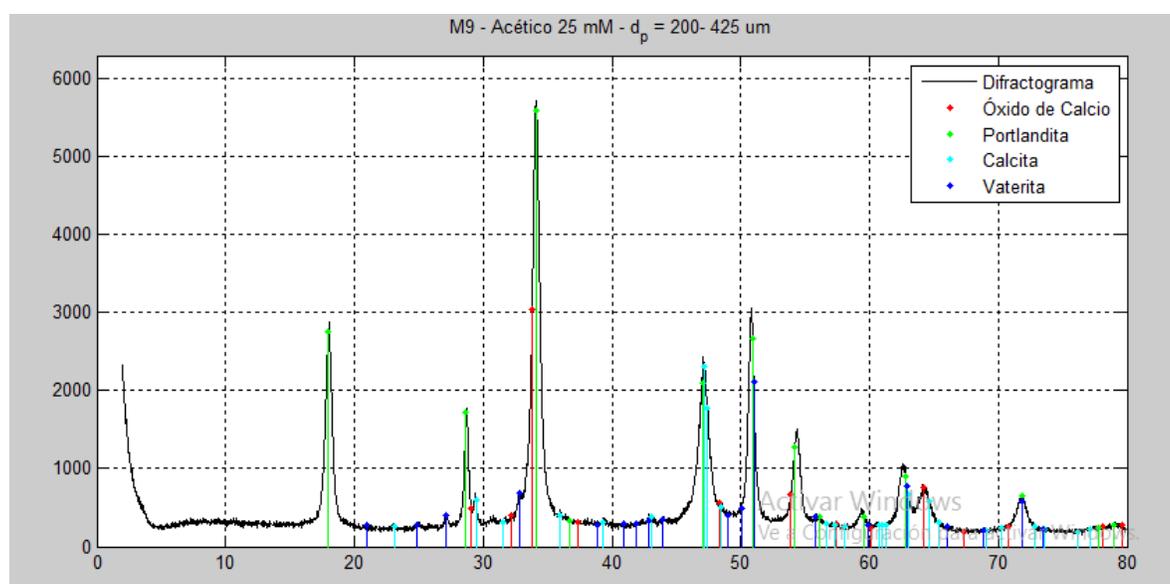


Figura 42: "Difractograma de la muestra tratada con ácido acético 25 mM para el tamaño de partícula de 200 a 425  $\mu\text{m}$ ".

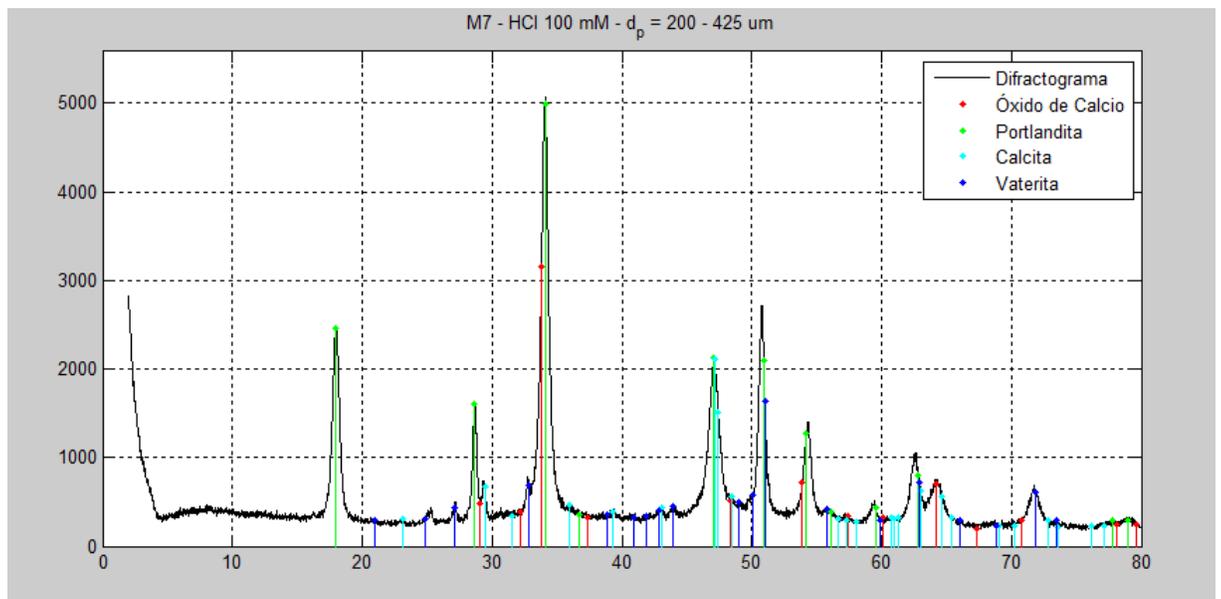


Figura 43: "Difractograma de la muestra tratada con ácido clorhídrico 100 mM para el tamaño de partícula de 200 a 425  $\mu\text{m}$ ".

## 2. Muestras Tipo Óxido de Calcio

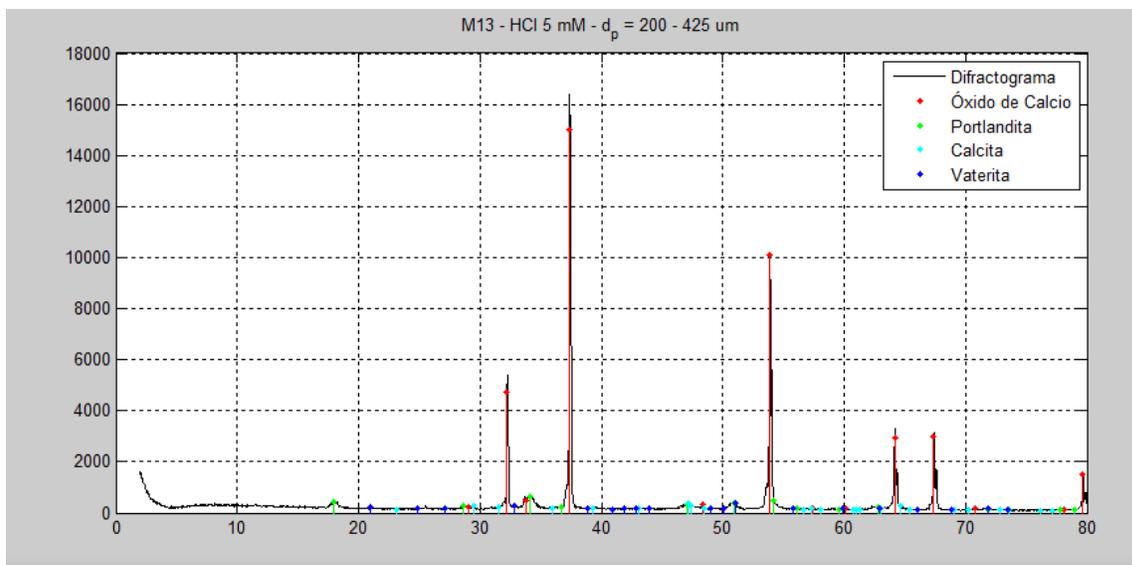


Figura 44: "Difractograma de la muestra tratada con ácido clorhídrico 5 mM para el tamaño de partícula de 200 a 425  $\mu\text{m}$ ".

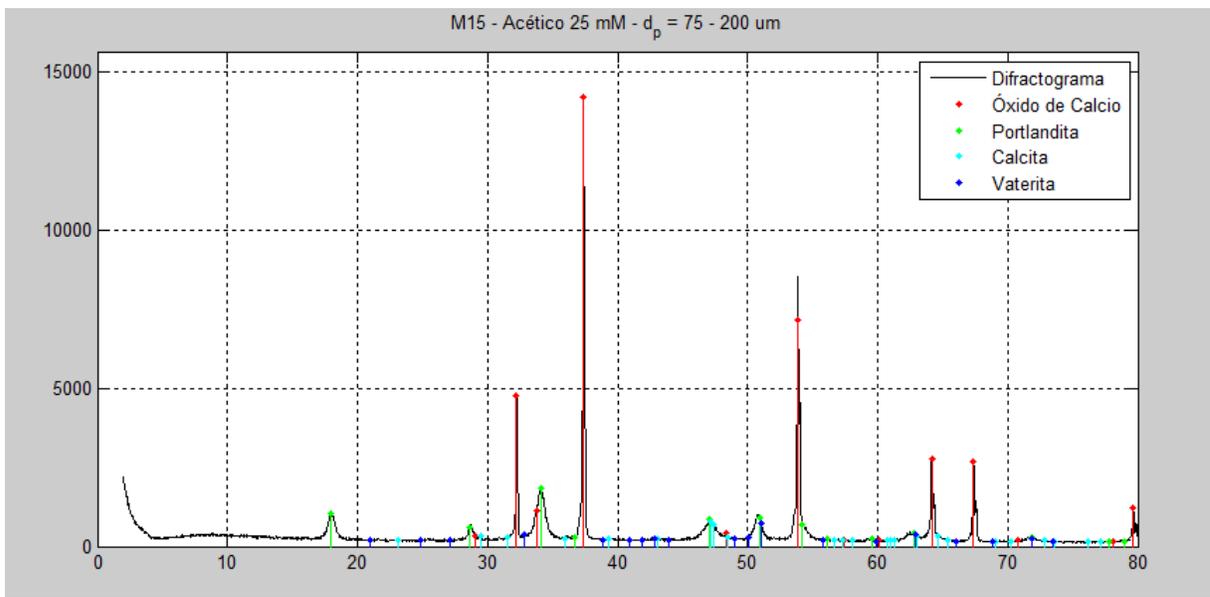


Figura 45: "Difractograma de la muestra tratada con ácido acético 25 mM para el tamaño de partícula de 75 a 200 μm".

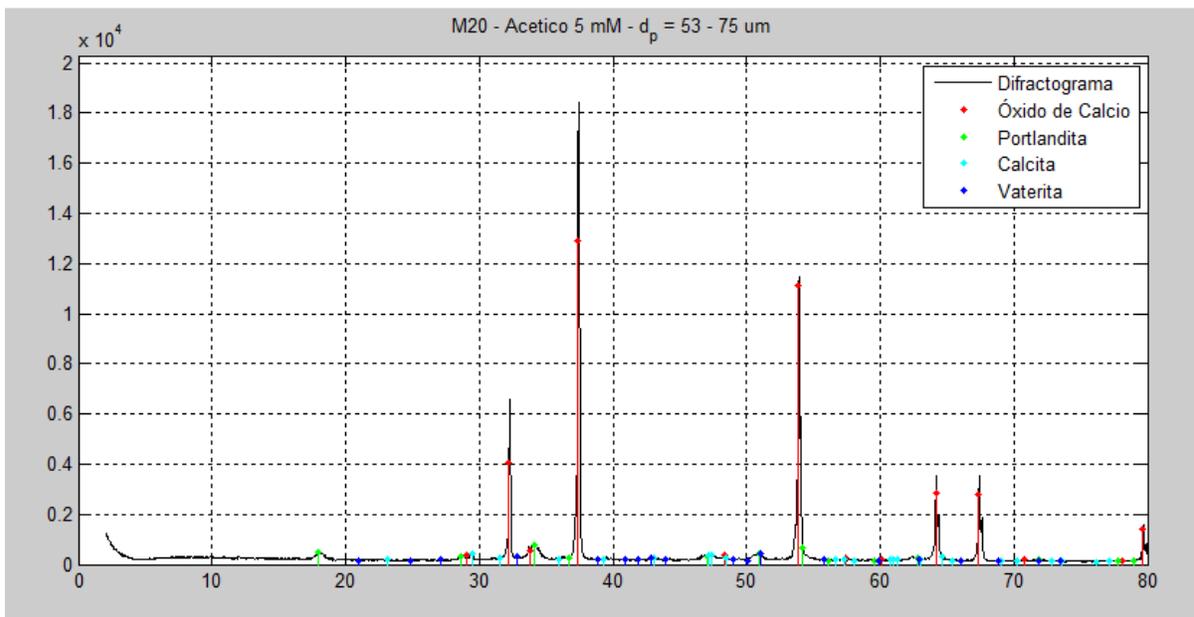


Figura 46: "Difractograma de la muestra tratada con ácido acético 5 mM para el tamaño de partícula de 53 a 75 μm".

