



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y
MECÁNICA**

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

**TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO
DE INGENIERA EN PETROQUÍMICA**

**TEMA: PIRÓLISIS CATALÍTICA DE ÁCIDO RICINOLÉICO A 300 °C EN
UNA COLUMNA DE CRAQUEO**

AUTORA: CÁRDENAS COBO, EILEEN ALEJANDRA

DIRECTORA: ING. DONOSO QUIMBITA, CATERINE ISABEL, MSc

LATACUNGA

2019



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, **“PIRÓLISIS CATALÍTICA DEL ÁCIDO RICINOLÉICO A 300 °C EN UNA COLUMNA DE CRAQUEO”**, fue realizado por la señorita **Cárdenas Cobo, Eileen Alejandra** el mismo que ha sido revisado en su totalidad, analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, Enero del 2019

Una firma manuscrita en tinta púrpura que parece decir "Caterine Isabel Quimbita".

Ing. Donoso Quimbita, Caterine Isabel, MSc.

C.C: 050250753-6



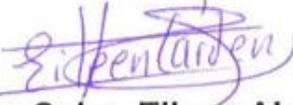
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, Cárdenas Cobo, Eileen Alejandra, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: **Pirólisis catalítica del ácido ricinoléico a 300 °c en una columna de craqueo** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Latacunga, Enero del 2019


Cárdenas Cobo, Eileen Alejandra

C.C: 1804557609

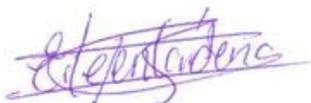


DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

AUTORIZACIÓN

Yo, Cárdenas Cobo, Eileen Alejandra autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE el trabajo de titulación: **Pirólisis catalítica del ácido ricinoléico a 300 °c en una columna de craqueo** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Latacunga, Enero del 2019



Cárdenas Cobo, Eileen Alejandra

C.C: 1804557609

DEDICATORIA

A Dios por su infinita bondad y misericordia, por darme las fuerzas y su gran amor para poder culminar mi formación académica.

A mis padres por un apoyo constante e infinita paciencia y por los ánimos brindados siempre. A mi madre Rocío por su incansable motivación y a mi padre Alejandro por impartir conmigo su sabiduría.

A mi hijo Alejandrino que me motiva cada día por salir adelante y que me regala siempre una sonrisa para yo poder concluir con mis estudios.

A mis hermanas Shirley y Estefania por estar apoyándome siempre y por su amor, porque a pesar de la distancia me han brindado momentos de alegría y me han inspirado a ser mejor cada día.

A mis tíos Mario y Virginia que me han apoyado como si fuera una hija más para ellos, por los momentos que han compartido conmigo y por las palabras sabias y los ánimos para poder graduarme.

A mis amigos que a pesar de las circunstancias siempre puedo contar con ellos que han sido incondicionales en mi vida universitaria y que gracias a los momentos vividos siempre les llevaré en mi corazón.

A mis profesores por capacitarme y formarme para ser una profesional con valores y conocimientos, a mi tutora Ing. Catherine Donoso por su paciencia, amabilidad y por ser la guía para poder culminar mi carrera, por impartir sus conocimientos y porque a pesar de las circunstancias siempre creyó en mí.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a Dios por darme la vida y permitirme cumplir mis sueños, agradezco a mis padres por ser mi fortaleza para salir adelante, a mi Madre por los ánimos que siempre me brinda y a mi Padre por su sabiduría. Agradezco a mi hijo por darme esas fuerzas para salir adelante y por brindarme cada día una sonrisa y todo su amor, a mis hermanas por apoyarme y siempre compartir cada momento conmigo.

Agradezco a mis tíos por acogerme en su hogar y tratarme como un miembro más de su familia, a mis primos por la paciencia que me han tenido. A mis amigos por compartir grandiosos momentos conmigo. A mis profesores, por la paciencia para impartir sus conocimientos y guiarme hasta aquí.

ÍNDICE DE CONTENIDOS**CARÁTULA**

CERTIFICACIÓN	i
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD.....	ii
AUTORIZACIÓN	iii
DEDICATORIA.....	iv
AGRADECIMIENTO	v
ÍNDICE DE CONTENIDOS.....	vi
ÍNDICE DE TABLAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xiv
ÍNDICE DE ECUACIONES.....	xvii
RESUMEN.....	xviii
ABSTRACT	xix

CAPÍTULO I**INTRODUCCIÓN**

1.1. Antecedentes.....	1
1.2. Planteamiento del problema.....	3
1.3. Justificación e importancia.....	3
1.4. Objetivos.....	6
1.4.1. Objetivo general.....	6
1.4.2. Objetivos específicos	6

1.5.	Hipótesis.....	6
------	----------------	---

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1.	Biomasa.....	7
2.1.1.	Composición de la biomasa.....	8
2.1.2.	Proceso de conversión energética de la biomasa	8
2.2.	Aceites vegetales	9
2.2.1.	Generalidades	9
2.2.2.	Clasificación.....	10
2.3.	Aceite de ricino	11
2.3.1.	Composición Química.....	13
2.3.2.	Reacciones químicas de importancia industrial.....	14
2.3.3.	Aplicaciones.....	16
2.3.4.	Demanda mundial de aceite de ricino.....	17
2.4.	Pretratamiento	18
2.4.1.	Reacción de Transesterificación.....	18
2.4.2.	Tipos de Transesterificación:.....	19
a.	Transesterificación catalizada por un ácido:.....	20
b.	Transesterificación catalizada por una base:.....	21
c.	Transesterificación catalizada por enzimas (Lipasa):	22
2.4.3.	Alcoholes	23

2.4.4. Catalizadores para la transesterificación	23
b. Catalizadores ácidos:	25
c. Catalizadores enzimáticos	25
2.4.5. Variables que afectan el proceso de producción de metil ésteres	26
a. Calidad del aceite vegetal.....	26
b. Relación molar alcohol : aceite	26
c. Tipo de catalizador y concentración.....	27
d. Temperatura y tiempo de reacción	28
e. Agitación.....	28
2.4.6. Recuperación de metanol posterior a la reacción de transesterificación	29
2.4.7. Separación de fases	29
2.4.8. Purificación de la fase rica en metil éster (Lavado, filtrado y secado)	29
2.5. Pirólisis	30
2.5.1. Tipos de pirolisis	30
a. Pirólisis convencional o lenta.....	31
b. Pirólisis rápida	32
c. Pirólisis flash o ultrarápida	32
d. Pirólisis al vacío	32
e. Hidropirólisis	32
f. Cracking autotérmico.....	33

g.	Cracking Catalítico.....	33
2.5.2.	Variables de operación que afectan la reacción de pirólisis	33
a.	Temperatura	34
b.	Velocidad de Calentamiento	35
c.	Tiempo de residencia.....	36
d.	Tamaño de la partícula	36
e.	Presión	36
f.	Agitación.....	37
2.5.3.	Catalizadores.....	37
a.	Colofonia	37
b.	Zeolita.....	42
c.	Mecanismo de la reacción de pirólisis de ácido ricinoléico	44
2.6.	Productos de la reacción de pirólisis	45
2.6.1.	Heptanal	45
2.6.2.	Ácido undecilénico	47
2.7.	Análisis químico.....	49
2.7.1.	Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier	49
2.7.2.	Densidad.....	50

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1.	Materiales y reactivos.....	52
3.1.1.	Reactivos.....	52
3.1.2.	Materiales y equipos.....	53
a.	Sistema para la reacción de transesterificación (Pretratamiento).....	53
b.	Columna de Craqueo controlada por computador QCCC.....	54
3.1.3.	Equipos de análisis.....	56
3.2.	Caracterización del aceite de ricino.....	57
3.2.1.	Densidad.....	57
3.2.2.	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.....	60
3.3.	Obtención de metil éster.....	61
3.3.1.	Cálculos.....	62
a.	Determinación de la masa de agua que se evapora del aceite de ricino.....	62
b.	Determinación de la masa molecular total de los triglicéridos.....	62
c.	Determinación del volumen de metanol necesario para la transesterificación:..	65
d.	Determinación de la masa de catalizador (KOH):.....	67
3.3.2	Desarrollo experimental.....	67
a.	Deshidratación del aceite de ricino.....	67
b.	Preparación del metóxido de potasio.....	68
c.	Reacción de Transesterificación.....	69
d.	Evaporación del metanol.....	70

e.	Separación y lavado	71
f.	Deshidratación del agua de lavado	73
3.4.	Caracterización de los metil ésteres.....	73
3.4.1.	Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier.....	73
3.4.2.	Rendimiento de metil ésteres	75
3.5.	Pirólisis Catalítica	75
3.5.1.	Condiciones de reacción.....	75
3.5.2.	Diseño Experimental.....	76
3.5.3.	Cálculos	77
a.	Determinación de la masa de catalizador:.....	77
3.5.4.	Desarrollo Experimental.....	78
a.	Limpieza Columna de Craqueo	78
b.	Pirólisis catalítica en una columna de craqueo.....	79
c.	Purificación heptanal.....	82
3.6.	Caracterización heptanal	83
3.6.1.	Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier	83
3.6.2.	Densidad.....	84
3.6.3.	Rendimiento de Heptanal	85

CAPÍTULO IV

RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN Y DISCUSIONES

4.2.	Caracterización del aceite de palma.....	86
4.2.1.	Densidad.....	86
4.2.2.	Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier	86
4.3.	Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier para metil éster.....	87
4.3.1.	Rendimiento de metil éster	88
4.4.	Resultados de pirólisis catalítica.....	88
4.4.1.	Espectroscopía de infrarrojo	88
4.4.2.	Resultados de la pirolisis catalítica	94
4.4.3.	Influencia del catalizador y la presión	96
4.4.4.	Influencia del glicerol en la reacción	101
4.4.5.	Comparación entre la pirólisis térmica y la pirólisis catalítica	105

CAPÍTULO V

5.1.	Conclusiones	107
5.2.	Recomendaciones	109

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110
-----------------------------------------	------------

ANEXOS	116
---------------------	------------

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Composición típica de algunas biomásas	8
Tabla 2 Propiedades del aceite de ricino	11
Tabla 3 Composición química del aceite de ricino	13
Tabla 4 Reacción en tres puntos básicos de funcionalidad en aceite de ricino	14
Tabla 5 Propiedades Físicas y Químicas de la colofonia.....	38
Tabla 6 Reactividad y estabilidad de la colofonia.....	39
Tabla 7 Productos que contienen colofonia.....	40
Tabla 8 Características físicas / químicas del heptanal	46
Tabla 9 Propiedades físico químicas del ácido undecilénico	47
Tabla 10 Reactivos utilizados en el estudio de pirólisis catalítica.....	52
Tabla 11 Equipos para análisis.....	57
Tabla 12 Composición de aceite de ricino y peso molecular de cada ácido graso	63
Tabla 13 Cálculo masa molar exacta de los triglicéridos	64
Tabla 14 Factores y niveles del diseño experimental aplicado	75
Tabla 15 Diseño experimental para el proyecto	76
Tabla 16. Resultados de densidad relativa del aceite de ricino	86
Tabla 17 Corrientes de salida después de la pirólisis catalítica.....	89
Tabla 18 Rendimientos de heptanal	94
Tabla 19. Condiciones en comparación de rendimientos entre los dos catalizadores...96	
Tabla 20. Rendimiento de heptanal utilizando aceite de ricino	101

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fuentes de Biomasa.....	7
Figura 2. Esquema de procesos de conversión de biomasa	9
Figura 3. Molécula de triglicerido	10
Figura 4. Estructura del ácido ricinoléico	14
Figura 5. Mercado Global de Sabores y Fragancias 2014 – 2018 (US \$ mil millones). 18	
Figura 6. Reacción de transesterificación	19
Figura 7. Mecanismo de la reacción de transesterificación catalizada por ácido.....	20
Figura 8. Mecanismo de la reacción de transesterificación catalizada por bases.....	22
Figura 9. Efecto del catalizador en la reacción	24
Figura 10. Sistema en Equilibrio en un tiempo TE.....	34
Figura 11. Etapas de calentamiento de la descomposición térmica de la biomasa	35
Figura 12. Colofonia Natural	37
Figura 13. Disposición de las unidades estructurales secundarias.....	43
Figura 14. Estructura de las jaulas elementales de las zeolitas.....	43
Figura 15. Mecanismo para la obtención de heptaldehído a partir de ácido ricinoleico	44
Figura 16. Molécula de heptanal.....	45
Figura 17. Molécula de ácido undecilénico	47
Figura 18. Espectro infrarrojo	50
Figura 19. Picnómetro	51
Figura 20. Equipo para la reacción de Transesterificación	53
Figura 21. Columna de Craqueo controlada por computador	55
Figura 22. Picnómetro en baño maría a 25 °C.....	59
Figura 23. Espectrofotómetro infrarrojo con Transformada de Fourier	60

Figura 24. Espectro IR de aceite de ricino	61
Figura 25. Deshidratación de aceite de ricino.....	68
Figura 26. Preparación de metóxido de potasio	69
Figura 27. Reacción de transesterificación en proceso	70
Figura 28. Separación fases metil éster y glicerol	71
Figura 29. Lavado de metil éster	72
Figura 30. Filtrado de metil éster	72
Figura 31. Almacenamiento de metil éster.....	73
Figura 32. Espectro FTIR del aceite de ricino transesterificado.....	74
Figura 33. Limpieza rotavapor	79
Figura 34. Mezcla de Metil ester y catalizador.....	80
Figura 35. Reactor de la columna de craqueo	81
Figura 36. Destilado de la reacción de craqueo.....	81
Figura 37. Purificación heptanal	83
Figura 38. Espectro IR de heptanal	84
Figura 39. Lectura de la densidad de heptanal en el densito 30 XP.....	85
Figura 40. Comparación de espectro de aceite de ricino.....	87
Figura 41. Espectro IR de metil éster	87
Figura 42. Espectro IR de alcohol metílico (COLOFONIA).....	91
Figura 43. Espectro IR de Heptanal (COLOFONIA)	91
Figura 44. Espectro IR de metil éster (ZSM-5)	92
Figura 45. Espectro IR de alcohol metílico (ZSM-5)	92
Figura 46. Espectro IR de heptanal (ZSM-5)	93
Figura 47. Espectro IR de Metil éster (COLOFONIA Y ZSM-5).....	93

Figura 48. Comparación de los rendimientos entre los dos catalizadores.....	96
Figura 49. Influencia del porcentaje de catalizador a 0,4224 atm.....	98
Figura 50. Influencia del porcentaje de catalizador a 0,7184 atm.....	98
Figura 51. Influencia del porcentaje de catalizador a 1,014 atm.....	99
Figura 52. Influencia de la presión utilizando 0,5 % de cada catalizador.....	100
Figura 53. Influencia de la presión utilizando 0,75 % de cada catalizador.....	100
Figura 54. Influencia de la presión utilizando 1 % de cada catalizador.....	101
Figura 55. Espectro IR de heptanal sin pretratamiento (colofonia).....	102
Figura 56. Espectro IR de heptanal sin pretratamiento (ZSM-5).....	103
Figura 57. Fracción que no reaccionó en el calderín	104
Figura 58. Rendimientos de pirólisis térmica "Das y colaboradores (1989)".....	105
Figura 59. Rendimientos de pirólisis térmica "Vandeleira y colaboradores (2016)"	106

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. Densidad relativa a 25/25°C de aceite de ricino	59
Ecuación 2. Masa de agua evaporada	62
Ecuación 3. Masa molar de los triglicéridos	64
Ecuación 4. Masa molar exacta de los triglicéridos	64
Ecuación 5. Moles de Aceite de Ricino	65
Ecuación 6. Moles de metanol	66
Ecuación 7. Masa de metanol	66
Ecuación 8. Volumen de metanol.....	66
Ecuación 9. Masa del catalizador KOH (g).....	67
Ecuación 10. Rendimiento de metil éster	75
Ecuación 11. Masa del catalizador en la pirólisis	77
Ecuación 12. Rendimiento de Heptanal	85

RESUMEN

En el presente trabajo se determinaron las mejores condiciones de pirólisis catalítica que produzca el mejor rendimiento de heptanal a partir del ácido ricinoléico procedente del aceite de ricino y su conversión a metil éster. El proceso de obtención de metil éster se efectuó a 65 °C, 8 h, relación molar alcohol: aceite 18:1, 1 % de NaOH y 760 rpm para conseguir un alto rendimiento para luego ser alimentación en la pirólisis catalítica, este proceso es estudiado mediante un diseño experimental donde las variables evaluadas fueron: tipo de catalizador (Colofonia – ZSM - 5), proporción del catalizador (0,5 – 1 %) y presión (0,4224 – 1,014 atm) y la variable de respuesta es el rendimiento de heptanal. Los mejores rendimientos de aldehído obtenidos fueron: 17,11 % a 0,7184 atm y 0,75 % de colofonia y 35,55 % a 0,4224 atm y 1 % de ZSM – 5. Para identificar los grupos funcionales del heptanal se utilizó Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (IR – FT). Se evaluó la influencia del glicerol repitiendo las mejores combinaciones usando únicamente aceite de ricino en la pirólisis obteniendo rendimientos bajos de heptanal de 2,13 % utilizando colofonia y 0,38 % utilizando ZSM – 5. Se comparó la pirólisis térmica de bibliografía con la pirólisis catalítica y se verificó que la pirólisis catalítica alcanza mejores rendimientos que la pirólisis térmica.

PALABRAS CLAVE:

- **ÁCIDO RICINOLÉICO**
- **PIRÓLISIS CATALÍTICA**
- **HEPTANAL**
- **COLOFONIA**
- **CATALIZADOR ZSM-5**

ABSTRACT

In the present work, the best catalytic pyrolysis conditions that produce the best heptanal yield from ricinolenic acid from castor oil and its conversion to methyl ester were determined. The process of obtaining methyl ester was carried out at 65 °C, 8 h, molar alcohol ratio: oil 18:1, 1 % NaOH and 760 rpm to obtain a yield of 94.41 % and then be fed in catalytic pyrolysis, this process is studied by means of an experimental design where the evaluated variables were: catalyst type (Colophony - ZSM - 5), catalyst ratio (0,5 - 1 %) and pressure (0,4224 - 1,014 atm) and the response variable is the heptanal yield. The best aldehyde yields obtained were: 17,11 % at 0,7184 atm and 0,75 % rosin and 35,55 % at 0,4224 atm and 1 % ZSM - 5. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (IR - FT) was used to identify the functional groups of the heptanal. The influence of glycerol was evaluated by repeating the best combinations using only castor oil in pyrolysis, obtaining low heptanal yields of 2.13 % using rosin and 0.38 % using ZSM - 5. Thermal pyrolysis from the literature was compared with catalytic pyrolysis and it was verified that catalytic pyrolysis achieves better yields than thermal pyrolysis.

KEYWORDS:

- **RICINOLENIC ACID**
- **CATALYTIC PYROLYSIS**
- **HEPTANAL**
- **COLOFONIA**
- **CATALYST ZSM-5**

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

El aceite de ricino proveniente de la planta de ricino (*Ricinus communis*) es uno de los compuestos orgánicos empleado desde hace varias décadas como artículo de comercio, incluso existe información referente a su uso como un componente del fluido de embalsamiento usado por los antiguos egipcios (Naughton F. , 1974). Tras varias investigaciones se le acredita usos medicinales y en la actualidad posee un amplio uso a escala industrial, al ser el único aceite que en su composición principal posee ácido ricinoléico casi en un 90%, éste es un ácido graso hidroximonoin saturado que posee una polaridad inusual debido a la posición del grupo hidroxilo en su estructura química proporcionando versatilidad al aceite (Goswami, Sen, Kumar, & De, 2009). El aceite de ricino es una materia prima amigable con el medio ambiente y una potencial alternativa a los derivados del petróleo, con un amplio uso en diferentes áreas.

Se puede mencionar algunas aplicaciones para el aceite de ricino: síntesis de bases lubricantes (Salimon, Salih, & Yousif, 2012), espumas rígidas de poliuretano y polioles (Ionescu, Radojic, Wan, & Maha, 2016), polianhídridos (Haim-Zada, Basu, & Hagigit, 2016), biodiesel (Aldara & Otavio, 2010) combustible para avión (Liu, Zhu, & Guan, 2015), heptanal y ácido undecilénico (Das, Trivedi, & Vasishtha, Heptaldehyde and Undecylenic Acid From Castor Oil, 1989).

Los principales productos que se obtienen a partir de la pirólisis térmica del aceite de ricino son el heptanal y ácido undecilénico los cuales son cotizados en la industria de

perfumería y cosmética. En los últimos años, las investigaciones para ampliar las aplicaciones de estos compuestos se han fortalecido, y pueden ocuparse en la producción de polímeros (Ruiz, y otros, 2017), farmacéutica y en la industria de alimentos. En una pirólisis catalítica los productos varían según el catalizador que se utiliza, entre los productos que se puede obtener se destaca a los antes mencionados con diferentes rendimientos, otros aldehídos, cetonas, hidrocarburos poliaromáticos, compuestos fenólicos, alcoholes entre otros (Kalogiannis, Stefanidis, Michailof, & Lappas, Castor bean cake residues upgrading towards high added value products via fast catalytic pyrolysis, 2016).

El heptanal se lo define como un aldehído con olor fuertemente frutal, es uno de los productos principales que se obtienen en los dos tipos de pirólisis mencionadas y muchos estudios han sido realizados para su obtención. Se ha tomado diferentes temperaturas para la reacción de pirólisis; por ejemplo, se ha demostrado que la porción de glicerol formado a partir del aceite de ricino se degrada alrededor de 425 °C, dando acroleína como producto indeseado (Vernon & Ross, 1936). Se llevaron a cabo reacciones de pirólisis de aceite de ricino en el intervalo de temperatura de 400 a 610 °C y se reportó que los rendimientos de heptanal y ácido undecilénico dependen no sólo de la temperatura, sino también de la velocidad de flujo de aceite de ricino en el recipiente de reacción y de la presión aplicada (Gupta & Aggarwal, 1954).

En otro estudio de la pirólisis de aceite de ricino se aplicaron temperaturas entre 400 y 700 °C y vacío en un reactor tubular, dando rendimientos de heptanal y ácido undecilénico de 16,0 a 24,0% y 17,0 a 35,0%, respectivamente. En el mismo estudio utilizando colofonia como catalizador en un equipo de vidrio se logran rendimientos de

heptanal de 8,2% (Das, Trivedi, & Vasishtha, Heptaldehyde and Undecylenic Acid From Castor Oil, 1989). Actualmente, Se han obtenido con temperaturas entre 475 - 525°C rendimientos de heptanal entre 14 – 18 % (Vanderleia, Torres, Vinicyus, & Dilamara, 2016) a partir de metil ésteres obtenidos del aceite de ricino.

1.2. Planteamiento del problema

Existen diversos problemas asociados a este estudio entre los que se menciona el agotamiento de los recursos fósiles, el crecimiento del efecto invernadero debido a la aplicación de productos derivados del petróleo. Por otro lado, nuestro país a pesar de tener reservas de petróleo carece de industrias petroquímicas, lo que limita la fabricación de productos de alto valor agregado y promueve la importación de precursores petroquímicos, la falta de investigación acerca de tecnologías de aprovechamiento del ácido ricinoléico han permitido que las investigaciones de este tiempo se enfoquen a la solución de estos inconvenientes.

Con este antecedente y bajo la condición de buscar nuevas alternativas amigables con el ambiente se realizan investigaciones utilizando biomasa como alternativa hacia el uso del petróleo (Kaur, Gera, Kumar, & Bhaskar, 2018). Además, gracias a la estructura química del ácido ricinoléico y a las diferentes modificaciones químicas que se le puede realizar es un compuesto cotizado, y posee una producción alta en el país (Banco Central del Ecuador, 2015). Es por eso que se plantea realizar el estudio de la pirólisis catalítica del ácido ricinoléico para la obtención de heptanal.

1.3. Justificación e importancia

La necesidad de disminuir el uso de derivados del petróleo orienta las investigaciones hacia el uso de la química verde, donde los productos industriales

proviene de recursos renovables. De este modo se evita el uso de reactivos y disolventes tóxicos peligrosos derivados de recursos fósiles. Los lípidos son una de las biomásas más importantes por su disponibilidad abundante y amigable con el medio ambiente (Li, Niu, & Lu, 2017), especialmente el aceite de ricino que resulta una alternativa prometedora debido a sus características económicas, no volátiles y no secantes.

Desde 1845, cuando se descubrió que el calentamiento del aceite de ricino genera productos de interés industrial, el valor de esta materia prima se incrementó, y la amplia gama de aplicaciones industriales que se encontraron condujo a un aumento constante de la demanda del aceite en el mercado mundial (Mutlu & Meier, 2010). El biodiesel que proviene del aceite de ricino es uno de los productos al que se han enfocado las investigaciones de este tiempo, y se ha determinado varias desventajas entre la más destacadas se encuentran la alta viscosidad, lo que limita la aplicación del biocombustible de manera directa en los motores de automoción (Bankovic'-Ilic', Stamenkovic', & Veljkovic, 2012); por lo tanto, el biodiesel no posee las características necesarias como producto terminado para la aplicación antes mencionada y se lo puede utilizar como producto intermediario para la obtención de productos petroquímicos como el heptanal. Sin embargo, debido a su disponibilidad, la empresa pública CELEC TERMOPICHINCHA lo utiliza como biocombustible en los motores de generación eléctrica, lo que permite contribuir con la diversificación de la matriz energética (CELEC EP TERMOPICHINCHA, 2017).

En el Ecuador, la higuera o ricino se considera una especie que puede desarrollarse muy fácilmente en amplios rangos de temperatura, precipitación y altitud

por lo que es una planta colonizadora que se la cultiva en Costa, Sierra y Oriente (Reclade & Durán, 2008).

Comercialmente el aceite de ricino se usa para la obtención productos químicos y debido a sus diversas aplicaciones existen al menos 30 países que se dedican a producir las semillas de ricino. India y Brasil se encuentran encabezando la lista de los mayores productores de aceite de ricino representando un 90% de la producción mundial, el 10% restante lo constituyen países como China, Federación Rusa, Ucrania, Costa Rica, Rumania, Ecuador, Pakistán, Tailandia, Filipinas, Paraguay, Etiopía, Sudán, Tanzania y México (Producción aceite de Ricino, 2012).

De acuerdo con datos oficiales para el año 2015, las empresas que ofrecen este tipo de aceite en el Ecuador son dos: Oleaginosas del Puerto Olipuerto S.A. y Zurita Blacio Juan Carlos (Banco Central del Ecuador, 2015), las exportaciones totales del aceite de ricino para el mismo año fueron 263,11 toneladas métricas hacia Colombia y Estados Unidos (Banco Central del Ecuador, 2015).

El heptanal como derivado del aceite de ricino se lo utiliza como materia prima en varios compuestos orgánicos cotizados, por ejemplo los poliacetales que provienen de la India, Taiwain y Reino Unido, cuyo volumen de importación es de 3707,96 toneladas métricas al año (Banco Central del Ecuador, 2017). Con lo antes mencionado y conociendo que el Ecuador está entre los grandes productores de aceite de ricino, se propone el estudio de la pirólisis catalítica de ácido ricinoléico.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

Obtener heptanal a partir de la pirólisis catalítica del ácido ricinoléico a 300°C en una columna de craqueo.

1.4.2. Objetivos específicos

- Evaluar la influencia del glicerol en el rendimiento de heptanal como producto de la pirólisis del ácido ricinoléico.
- Determinar la mejor condición de presión y de proporción (alimentación/catalizador), para la pirólisis del ácido ricinoléico que produzca el mayor rendimiento de heptanal con cada catalizador.
- Comparar el rendimiento de heptanal obtenido mediante pirólisis catalítica respecto al rendimiento de heptanal por pirólisis térmica de datos bibliográficos.

1.5. Hipótesis

La pirólisis catalítica del ácido ricinoléico a 300°C y presiones bajas produce un rendimiento de heptanal superior al 9% respecto a la pirólisis térmica.

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Biomasa

La biomasa generalmente se trata de materia orgánica derivada de organismos vivos, su formación se encuentra ligada con la fotosíntesis e incluye a los animales, plantas y microorganismos, así como la materia orgánica excretada o metabolizada por los mismos, fracciones orgánicas no fosilizadas y biodegradables de residuos industriales y municipales ; es utilizada como una de las principales fuentes de energía. La figura 1 muestra las diversas fuentes de biomasa.



Figura 1. Fuentes de Biomasa

Fuente: (Montoya, 2014)

2.1.1. Composición de la biomasa

Se compone principalmente por carbono (C), hidrógeno (H) y oxígeno (O) con un porcentaje del 95%, difiere de las fuentes fósiles por la gran cantidad de oxígeno presente, también puede contener nitrógeno (N), y azufre (S) en mínimas cantidades. También posee elementos metálicos inorgánicos como potasio (K), calcio (Ca), sodio (Na), magnesio (Mg), aluminio (Al), hierro (Fe), cobre (Cu), entre otros.

Se considera una mezcla compleja que está constituida por celulosa, hemicelulosa, lignina y otros compuestos orgánicos como extractos, agua y ceniza; la composición de estos compuestos varían según del origen de la misma en la tabla 1 se muestra la composición típica de algunas biomásas.

Tabla 1

Composición típica de algunas biomásas

Biomasa	Celulosa p/p	% p/p	Hemicelulosa %	Lignina % p/p
Bagazo de caña	472.7		33.1	24.2
Cascarilla de arroz	43.8		31.6	24.6
Residuos de banano	31.4		35.3	33.3
Residuos de tabaco	44.6		30.2	25.2
Fibra de coco	52.2		28.4	19.4
Madera	42.0		22.0	36.0

Fuente: (Montoya, 2014)

2.1.2. Proceso de conversión energética de la biomasa

La biomasa desde años atrás resulta ser atractiva como materia prima para la producción de energía y para la formación de productos, ya que la misma no contribuye

a la contaminación ambiental, además como ventaja tiene que puede ser transformada en compuestos gaseosos, líquidos o sólidos como se puede ver en la figura 2.

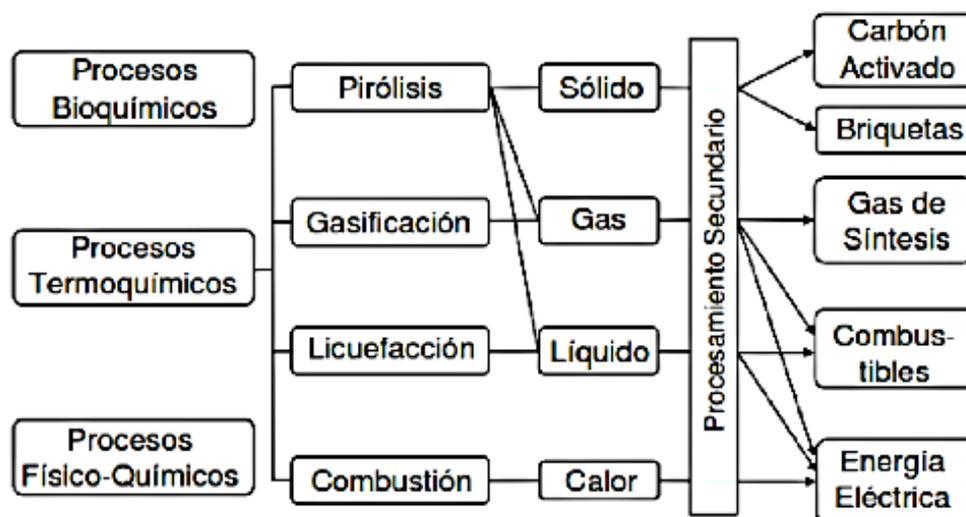


Figura 2. Esquema de procesos de conversión de biomasa y productos de procesamiento termoquímico

Fuente: (Montoya, 2014)

2.2. Aceites vegetales

2.2.1. Generalidades

Los aceites vegetales se extraen de semillas como el de soya, algodón, ricino o de partes blandas de algunos frutos como palma y oliva (Naciones Unidas, 2004). La composición química de los aceites vegetales es aproximadamente 95 % de triglicéridos (una mol de glicerol unida a tres mol de ácidos grasos iguales o diferentes) y 5 % de ácidos grasos libres, esteroides, ceras, entre otros componentes; como se muestra en la figura 3 (Benjumea, Agudelo, & Ríos, Biodiesel: producción calidad y caracterización, 2009).

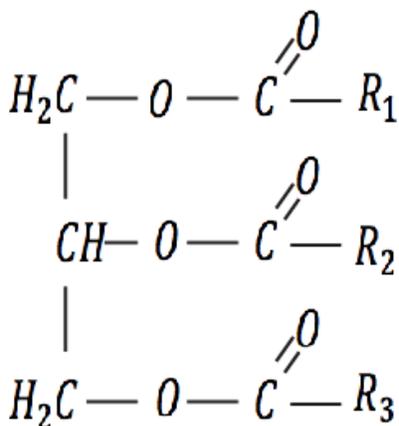


Figura 3. Molécula de triglicerido

Fuente: (Benjumea, Agudelo, & Ríos, 2009)

Los triglicéridos son conocidos como trigliceroles o triésteres, son moléculas resultantes de la esterificación de la glicerina con tres ácidos grasos y pueden ser simples o mixtos según los grupos unidos a la molécula de glicerina.

2.2.2. Clasificación

Estos aceites se pueden dividir en cuatro grupos:

- Aceites saturados: índices de yodo de 5 - 50
- Aceites monoinsaturados: índices de yodo 50 - 100
- Aceites biinsaturados: índices de yodo 100 - 150
- Aceites triinsaturados: índices de yodo > 150

Desde el punto de vista de calidad, mientras más saturado sea el aceite es mejor si se lo usa como aceite comestible.

El índice de yodo representa la cantidad de cloruro de yodo que una grasa o aceite puede absorber, las grasas saturadas presentan índices de yodo mínimos mientras que los aceites y grasas insaturadas pueden absorber mayor cantidad de la misma

sustancia (Cavitch, 2003). Por lo tanto un índice de yodo elevado significa mayor grado de instauración (Claramunt, Santos, & Pérez, 2013).

El aceite de ricino posee un índice de yodo entre 81 – 91 sin ser transesterificado, mientras que sometido a la reacción mencionada posee un índice de yodo de 80 (Lobato, 2007).

2.3. Aceite de ricino

El aceite proviene de la planta de ricino *Ricinus Communis* perteneciente a la familia de los Euphorbiaceace, esta planta se produce en casi todos los países tropicales y subtropicales, la semilla crece en los racimos en cápsulas, las cuales son tóxicas y la ingestión de las mismas pueden ser fatal para los seres humanos (Naughton, 2011).

Existen dos formas de extraer el aceite, las cuales son: Extracción con prensado o Extracción con disolvente. Las propiedades típicas que presenta el aceite se pueden mostrar en la tabla 2, aunque las mismas pueden variar según el método de extracción (Ogunniyi, 2004). Las normas industriales que confirman la calidad del aceite de ricino especifican las propiedades generales que lo distinguen de los demás aceites como su alta viscosidad, gravedad específica y valor de hidroxilo, también es muy soluble en disolventes orgánicos polares y menos solubles en hidrocarburos alifáticos y disolventes orgánicos no polares.

Tabla 2

Propiedades del aceite de ricino

Propiedades	Unidades	Valor
Valor ácido, max.		2.0
Valor de hidroxilo.		160 – 168

CONTINÚA 

Valor de Saponificación.		176 – 184
Solubilidad en alcohol.^a		Completa
Gravedad específica, $\frac{25}{25}^{\circ}\text{C}$		0.957 – 0.961
Valor de Yodo.		84 – 88
Viscosidad a 25 °C.	$\frac{\text{mm}^2}{\text{s}} (= \text{cSt})$	615 – 790
Punto de inflamabilidad.	$^{\circ}\text{C}$	
Copa abierta Cleveland		285
Copa cerrada		230
Tensión superficial.	$\frac{\text{mN}}{\text{m}}$	
20 °C		39.0
80°C		35.2
Valor de Polenske.		<0.5
Valor de acetilo.		144 – 150
Punto de vertido.	$^{\circ}\text{C}$	-23
Coefficiente de Expansión.	$\frac{\text{mL}}{^{\circ}\text{C}}$	0.00066

a: Soluble 1: 2 por volumen en etanol al 95% a 20°C.

Fuente: (Naughton F. , 2011)

El aceite de ricino también es conocido como aceite de palma Christi, aceite tangantangan y Neoloid. Este aceite presenta la singularidad de un porcentaje alto de ácido ricinoléico $C_{18}H_{34}O_3$, el cual es un ácido graso hidroxilado de 18 carbonos con un doble enlace. Es uno de los pocos glicéridos comerciales disponibles que contienen la funcionalidad del hidroxilo en un alto porcentaje (Naughton, 2011).

2.3.1. Composición Química

Tabla 3

Composición química del aceite de ricino

Ácido Graso	Fórmula molecular	Peso %
Ácido Ricinoléico	$C_{18}H_{34}O_3$	89.5
Ácido	$C_{18}H_{36}O_4$	0.7
Dihidroxiesteárico		
Ácido Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	1.0
Ácido Esteárico	$C_{18}H_{36}O_2$	1.0
Ácido Oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	3.0
Ácido Linoléico	$C_{18}H_{32}O_2$	4.2
Ácido Linolénico	$C_{18}H_{30}O_2$	0.3
Ácido Eicosanoico	$C_{20}H_{40}O_2$	0.3

Fuente: (Naughton, 2011).

En la tabla 3 se muestra la composición de ácidos grasos presentes en el aceite de ricino. La composición que presenta el aceite destaca su alto contenido de ácido ricinoléico (ácido 12-hidroxi-9-octadecenoico), el cual está constituido por tres grupos funcionales:

- Grupo carboxilo: proporciona gran variedad de cationes de esterificación.
- Punto de insaturación: puede ser alterado por hidrogenación o epoxidación o vulcanización.
- Grupo hidroxilo: puede ser acetilado o alcoxilado, se puede eliminar por deshidratación para incrementar la saturación para obtener un aceite semi-secado. Éste grupo funcional resulta muy atractivo porque se puede dividir la

molécula en este punto mediante pirolisis a temperaturas altas. La presencia del mismo añade estabilidad al aceite.

La presencia del grupo hidroxilo y los dobles enlaces hace que el aceite sea adecuado para muchas reacciones químicas y con ello se modifique su estructura, como se muestra en la figura 4 (Ogunniyi, 2004).

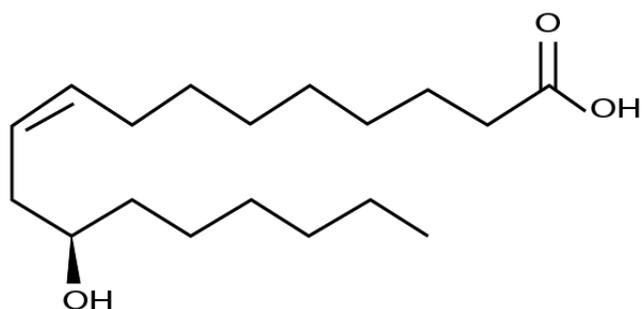


Figura 4. Estructura del ácido ricinoléico

Fuente: (Ogunniyi, 2004)

2.3.2. Reacciones químicas de importancia industrial

El aceite de ricino a nivel industrial es considerado como una materia prima para la fabricación de derivados orgánicos complejos, puesto que las reacciones químicas pueden ocurrir en tres puntos de su estructura como se observa en la tabla 4.

Tabla 4

Reacción química en tres puntos básicos de funcionalidad en aceite de ricino

	Tipo de reacción	Reactivos y catalizadores	Productos
Enlace éter	Hidrólisis	Ácido, enzima, Reactivo Twichell	Ácidos grasos, glicerol
	Esterificación	Alcoholes monohídricos	Ésteres

CONTINÚA 

	Alcoholisis	Glicerol, glicoles, pentaeritritol, y otros compuestos	Mono y diglicéridos, monoglicoles, etc
	Saponificación	Alcalis, álcalis más sales metálicas	Jabones solubles, jabones insolubles
	Reducción	Reductor Na	Alcoholes
	Amidación	Alquil aminas, alcanolaminas y otros compuestos	Sales, aminas, amidas
Doble enlace	Oxidación, polimerización	Calor, agente reticulación	oxígeno, Aceites de polimerizados
	Hidrogenación	Hidrógeno (presión moderada)	Hidroxiestearatos
	Epoxidación	Peróxido de hidrógeno	Aceites epoxidados
	Halogenación	Cloro, Bromo, Yodo	Aceites halogenados
	Reacciones de adición	Ácido azufre	maleico, Aceites polimerizados, facticio
	Sulfonación	Ácido sulfúrico	Aceites sulfonados
Grupo Hidroxilo	Deshidratación, Hidrólisis, Destilación	Catalizador (más calor)	Aceite de ricino deshidratado, ácido octadecadienoico
	Fusión caustica	Hidróxido de sodio	Ácido sebácico, alcohol caprílico

CONTINÚA 

Pirólisis	Temperaturas altas	Ácido undecilénico, heptaldehído
Halogenación	Cloruro de fósforo, Oxicloruro de fósforo (V)	Aceite de ricino halogenado
Alcoxilación	Óxido de etileno y/o propileno	Aceite de ricino alcoxilado
Esterificación	Acético, maleico, anhídridos ftálico, fosfórico	Ésteres de alquilo y de alquiarilo, ésteres de fosfato
Reacciones de uretano	de Isocianatos	Polímeros de uretano
Sulfatación	Ácido sulfúrico	Aceite de ricino sulfatado (aceite rojo de Turquía)

Fuente: (Ogunniyi, 2004).

2.3.3. Aplicaciones

Es utilizado como materia prima en muchas aplicaciones no alimenticias tales como polímeros de poliuretano, plastificantes y lubricantes, productos farmacéuticos y cosméticos, jabones, tintas y pinturas, y otros (Marijke & Stevens, 2009).

Debido a la funcionalidad del hidroxilo es adecuado para hacer espumas y elastómeros de poliuretano, hormigones, adhesivos y recubrimientos (Ogunniyi, 2004).

El craqueo del aceite puede producir precursores químicos de aromatizantes y perfumes para la industria cosmética y farmacéutica (Vanderleia, Wiggers, Dilamara, Edesio, & Laercio, 2016).

La formación del ácido sebácico y ácido dicarboxílico de diez carbonos se producen mediante el calentamiento con álcali. El ácido sebácico y diisocianato de hexametileno reaccionan a través de una polimerización para sintetizar nylon-6. Los ésteres de este ácido se utilizan como plastificantes para resinas de vinilo (Ogunniyi, 2004). El aceite de ricino se utiliza como un componente reactivo con isocianatos polifuncionales para preparar compuestos de poliuretano (Naughton F. , 2011). En la industria textil las poliamidas, que tienen mejoradas propiedades antiestáticas, utilizan polioxilalquilado aceite de ricino hidrogenado como el agente antiestático dispersable, en el caso de combustible es ideal para biocombustible para aviones.

La descomposición pirolítica a 350 - 460 °C de aceite de ricino (Naughton F. , 2011) a presión de vacío es necesaria para obtener heptanal y ácido undecilénico, los cuales son intermediarios importantes en la preparación de perfume. El ácido undecilénico al mezclarse con isobutilamina, se obtiene un insecticida, también se lo utiliza en la síntesis de 2-nonenal, el heptanal se puede hidrogenar y producir alcohol para ser utilizado como plastificante (Ogunniyi, 2004).

2.3.4. Demanda mundial de aceite de ricino

Resulta ser un atractivo para las industrias el cultivo del ricino, puesto que es fácilmente sembrado en montañas, laderas, lechos de ríos, arroyos y tierras que son abandonadas. La planta resiste a la sequía y requiere suelos de fertilidad baja y produce rendimientos altos dentro de periodos cortos de tiempo. Con estas cualidades la producción de la planta de ricino se incrementa cada día más y con ello la producción del aceite de ricino a nivel mundial (Producción aceite de Ricino, 2012).

El mercado mundial del aceite de ricino y sus derivados tiene expectativas para el año 2020 de llegar a \$ 1.81 mil millones puesto que la demanda mundial crece anualmente 4,2 % entre el año 2013 y 2020 (Gujarat Government, 2017).

Heptanal y ácido undecilénico son los derivados básicos del aceite, se utilizan para la fabricación de diversos compuestos de perfumería, que a su vez se utilizan para la fabricación de perfumes y sabores sintéticos.

El mercado de las industrias de fragancias y sabores es impulsado por la creciente demanda y el aumento de preferencia de alimentos y bebidas envasadas, cosméticos, un análisis global de las ganancias globales que han mostrado estas industrias durante los últimos años se puede observar en la figura 5.

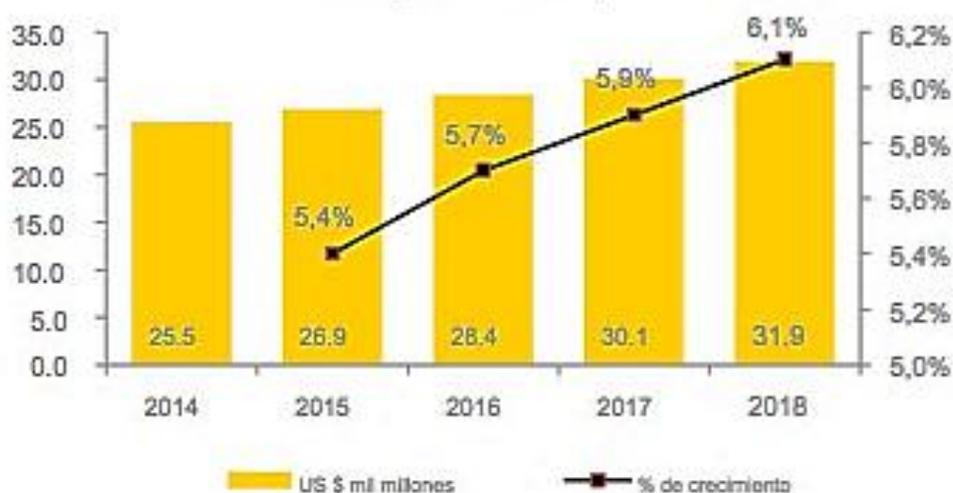


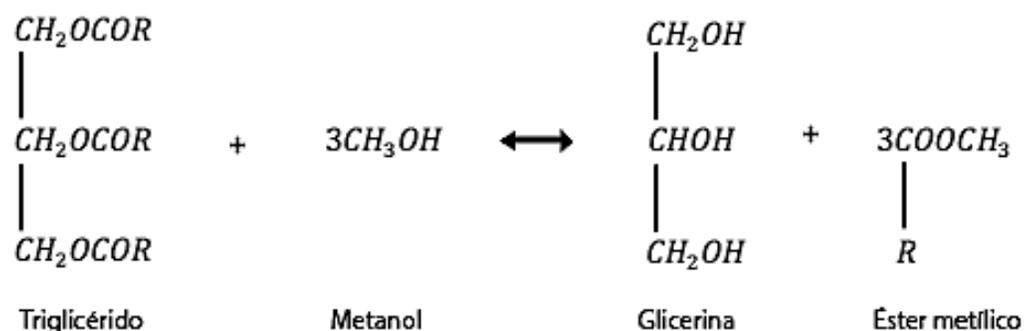
Figura 5. Mercado Global de Sabores y Fragancias 2014 – 2018 (US \$ mil millones)

Fuente: (Gujarat Government, 2017)

2.4. Pretratamiento

2.4.1. Reacción de Transesterificación

El proceso de transesterificación se encuentra ejemplificado en la siguiente figura 6 donde se ve la reacción del proceso:



R= Radical alquílico

Figura 6. Reacción de transesterificación

Fuente: (Fajardo, 2015)

La figura 6 muestra que los triglicéridos que contiene el aceite reaccionan junto con el alcohol de cadena corta que en este caso es el metanol para formar ésteres metílicos de ácidos grasos y glicerol.

Este proceso requiere estequiométricamente una molécula de triglicérido y tres de alcohol para poder cumplir con su objetivo, normalmente el alcohol interviene en exceso en la reacción para obtener un alto rendimiento en la conversión de los triglicéridos; para ello, se ayuda al procedimiento con las condiciones de reacción necesarias para producir metil ésteres.

2.4.2. Tipos de Transesterificación:

Se conoce tres tipos de reacción de transesterificación para la producción de metil ésteres, las cuales se detallan a continuación:

a. Transesterificación catalizada por un ácido:

Este tipo de reacción puede realizarse utilizando los ácidos de Bronsted, los más utilizados para este son el ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico. En la figura 7 se presenta el mecanismo de reacción aplicado a un monoglicérido, y cabe recalcar que de manera similar se procede para el diglicérido y triglicérido del ácido graso.

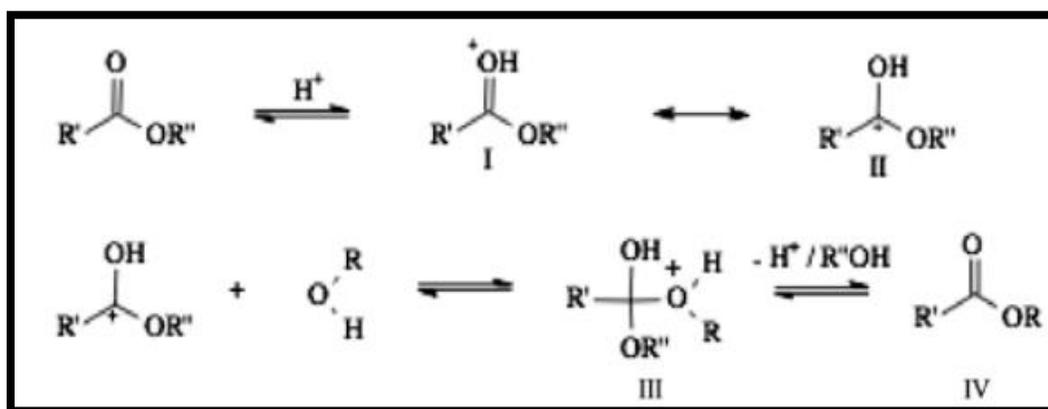


Figura 7. Mecanismo de la reacción de transesterificación catalizada por ácido.

Fuente: (Fontalvo, Vecino, & Barrios, 2014)

El uso del ácido sulfúrico posee un alto rendimiento en la producción metil ésteres, pero la reacción se realiza a baja velocidad, por lo tanto es necesario en ocasiones utilizar temperaturas hasta los $100^{\circ}C$ y el tiempo de reacción puede llegar a extenderse por más de tres horas, alcanzándose una conversión completa a metil ésteres, es decir sin tener la presencia de agua en los productos.

En el mecanismo se puede verificar que la protonación del grupo carbonilo que proviene del éster lleva a la formación del carbocatión II , después por un ataque nucleofílico que realiza el metanol se genera un compuesto intermedio tetraédrico III , y se excluye el glicerol para la formación de un diferente éster IV , y con eso se restaura el catalizador ácido.

b. Transesterificación catalizada por una base:

Esta reacción al contrario de la anterior se puede resaltar que su velocidad es mayor, pero presenta como desventaja la formación o presencia de agua que se produce en bajas proporciones en el transcurso de la conversión de los triglicéridos, lo cual puede llegar a hidrolizar algunos ésteres produciendo reacciones secundarias de saponificación; es decir, que se produce jabón, el cual reduce la formación de los ésteres metílicos.

El mecanismo de la reacción de catálisis básica se encuentra ilustrado en la figura 8, y se observa que la reacción entre el alcohol de cadena corta y la base utilizada como catalizador forma un alcóxido lo cual produce la desprotonación del catalizador (a), después hay un ataque nucleofílico desde el alcóxido hasta el grupo carbonilo produciendo un intermediario tetraédrico (b), del que se origina el diglicérido respectivo y el primer éster alquílico (c), como consiguiente el catalizador se desprotona por acción del diglicérido, regenerando una especie activa (d), el cual reacciona otra vez con otra molécula de alcohol, y así comienza otro ciclo catalítico para generar dos moléculas de ésteres alquílicos, de tal manera que los diglicéridos y monoglicéridos se transforman en una mezcla de ésteres alquílicos acompañados de glicerol (Fontalvo, Vecino, & Barrios, 2014).

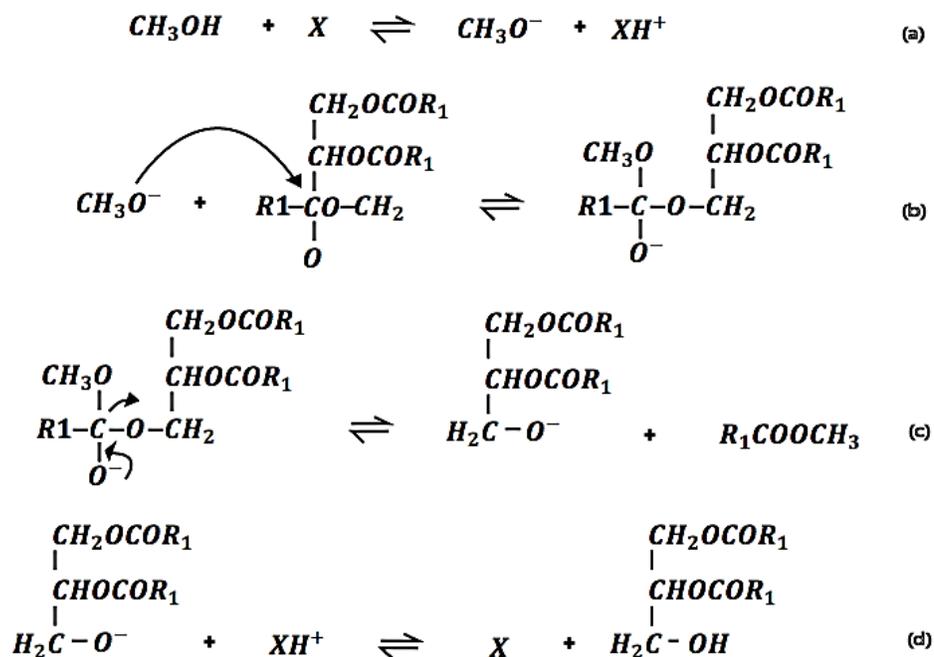


Figura 8. Mecanismo de la reacción de transesterificación catalizada por bases.

Fuente: (Fontalvo, Vecino, & Barrios, 2014).

c. Transesterificación catalizada por enzimas (Lipasa):

El proceso es parecido al alcalino con la diferencia que se utiliza una encima “lipasa”. Las lipasas actúan sobre los ácidos grasos de cadena larga que por lo general se utilizan en síntesis orgánica. Por lo tanto la eficiencia de la reacción con metanol será más baja que con etanol. (Fajardo, 2015). Como consecuencia queda demostrado que la producción de ésteres biodegradables con esta encima es posible. Es preciso especificar que los rendimientos y tiempos de reacción son más desfavorables si se los compara con la transesterificación básica (Fontalvo, Vecino, & Barrios, 2014).

2.4.3. Alcoholes

Como uno de los principales insumos para este tipo de reacción se utiliza el alcohol que representan entre el 10 al 15% de los reactivos, por lo general se utilizan metanol y etanol para la reacción de transesterificación, ya que alcoholes como propanol, isopropanol, butanol y pentanol pueden inhibir la reacción gracias a que son más sensibles a la contaminación con agua.

El metanol es tóxico al ser ingerido, inhalado o si hay contacto con la piel, es inflamable y además sus gases se desprenden a una temperatura de 12°C, el riesgo a que este explosione puede darse si está expuesto al calor, chispas, o descargas de energía estática. La llama que produce es incolora, por lo que detectarla sería muy complicado y es importante tener en cuenta las medidas de seguridad al trabajar con este alcohol.

El etanol más conocido como alcohol etílico resulta ser menos tóxico que el metanol pero al ingerirlo grandes cantidades se tiene como consecuencia un efecto negativo al que se lo conoce como ebriedad, su uso no necesita de mayores normas de seguridad. Posee la desventaja de ser menos reactivo que el metanol al ser más sensible al agua por lo que se requiere un etanol que posea un pureza del 99% y que el catalizador sea de la misma manera de una pureza muy elevada (Batidas, 2009).

2.4.4. Catalizadores para la transesterificación

Se le conoce como catalizador a la sustancia que puede acelerar una reacción sin experimentar algún cambio químico. Esta sustancia disminuye la energía de activación de la reacción en curso evitando se forme una etapa lenta determinante de la velocidad de reacción correspondiente a una reacción sin catalizador.

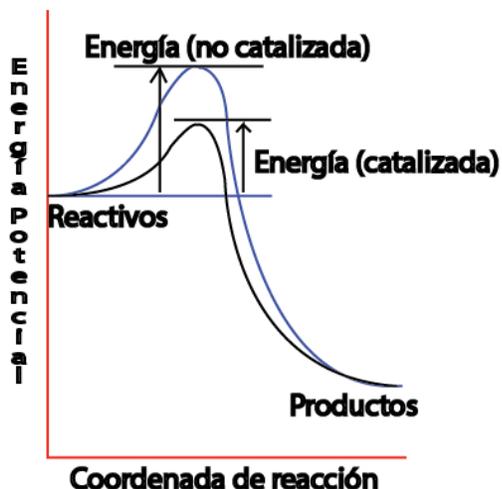


Figura 9. Efecto del catalizador en la reacción

Fuente: (Atkins, 2006)

En la figura 9 se muestra que el catalizador proporciona una vía diferente con menor energía de activación y como resultado existe un incremento de la velocidad en la producción de productos (Atkins, 2006).

Las reacciones de transesterificación se las considera lentas, debido a que no se genera un cambio en la mezcla reaccionante a condiciones normales por lo que se supone indispensable el uso de un catalizador (Bulla, Diseño del proceso de producción del biodiesel a partir de aceites de fritura, 2014). El empleo de catalizadores beneficia a la cinética de la reacción puesto que sin su uso se necesitaría temperaturas de 250°C para que la misma reacción se produjera (Molina, 2013).

a. Catalizadores básicos o alcalinos:

Estos catalizadores son los más utilizados a nivel industrial ya que pueden llegar a alcanzar velocidades de reacción altas a condiciones moderadas (Bulla, Diseño del proceso de producción del biodiesel a partir de aceites de fritura, 2014).

Se caracterizan por ser bases fuertes como por ejemplo el hidróxido de sodio y potasio que resultan ser los más comunes en la producción de metil ésteres, así como sus correspondientes alcóxidos, adicionalmente se pueden utilizar compuestos de metales alcalinos, como carbonatos, aminas e hidruros o bases orgánicas no iónicas (Benjumea, Agudelo, & Ríos, Biodiesel: Producción, Calidad y Caracterización).

b. Catalizadores ácidos:

Las reacciones que utilizan este tipo de catalizadores son muy convencionales, el más utilizados son el ácido sulfúrico cuando se trabaja con aceites de contenido de ácidos grasos libres elevados, a pesar de el uso industrial la velocidad de reacción al que se puede llegar utilizando el mismo es lenta (Bulla, Diseño del proceso de producción del biodiesel a partir de aceites de fritura, 2014).

c. Catalizadores enzimáticos

La investigación de este tipo de catalizadores para ocuparlos en la transesterificación se ha incrementado en los últimos años y se ha verificado que posee grandes ventajas a nivel ambiental como por ejemplo, las reacciones se efectúan a 20 – 30 °C, las enzimas se las puede reutilizar cuando se inmovilizan en los soportes y los procesos de purificación son menos complicados. Las desventajas que presenta la utilización de los mismos es las bajas velocidades de reacción.

2.4.5. Variables que afectan el proceso de producción de metil ésteres

a. Calidad del aceite vegetal

La necesidad de obtener metil ésteres de buena calidad condiciona a que se utilice aceites lo más refinados posibles, para ello se debe verificar la procedencia de los mismos y analizar dos parámetros significativos que son: la cantidad de ácidos grasos libres y agua (Molina, 2013), cuyo contenido influye en el rendimiento de la reacción, por lo tanto es necesario una buena caracterización de los aceites vegetales para ser utilizados como materia prima. La conversión de los triglicéridos a ésteres se puede llegar a completar si la cantidad de ácidos grasos libres presentes en el aceite es menor al 3% p/p (acidez) y la humedad presente es mínima, de tal manera que se evite la saponificación (Bulla, Diseño del proceso de producción del biodiesel a partir de aceites de fritura, 2014). El rango del índice de saponificación de un aceite vegetal se encuentra normado entre 180 y 270 mg/g (Instituto Ecuatoriano de Normalización, INEN, 1988).

La acidez requiere la presencia de un catalizador para ser reducida, sin embargo no debe exceder su concentración, ya que puede reaccionar con el agua y saponificar, reduciendo el rendimiento de la reacción (Bulla, Diseño del proceso de producción del biodiesel a partir de aceites de fritura, 2014).

b. Relación molar alcohol : aceite

Estas variables se consideran de mayor importancia para el proceso de conversión de los triglicéridos. Para que la reacción de transesterificación se encuentre equilibrada

desde el punto de vista estequiométrico se necesitan 3 moles de alcohol y 1 mol de aceite, lo que nos indica que se necesita mayor cantidad de alcohol para que la misma se lleve a cabo y se obtenga los metil ésteres y el glicerol (Gil, 2017). En la práctica cuando se trabaja con metanol se procede a utilizar una relación molar de 6:1 para asegurar que la mayoría de triglicéridos sean convertidos a ésteres, y en el caso de etanol incrementar la misma variable a 9:1 para asegurar una conversión casi completa y mejorar rendimientos (Batidas, 2009).

Trabajos previos señalan que al utilizar relaciones molares menores a 6:1 la reacción no se suele completar (Molina, 2013), mientras que para relaciones mayores a 18:1 la separación del glicerol de los ésteres metílicos resulta complicada lo que conlleva a una disminución en la obtención de los metil ésteres (Molina, 2013). Una relación molar entre alcohol - aceite óptima solo puede ser determinada de forma experimental según las condiciones y el tipo de aceite que se vaya a utilizar (Molina, 2013).

c. Tipo de catalizador y concentración

Cuando se utiliza el metanol o el etanol los catalizadores más empleados son el hidróxido de sodio y de potasio los cuales se usan en razones de 0.4 a 2% v/v de aceite. Para aceites refinados las investigaciones han establecido 1% p/p de catalizador para obtener resultados satisfactorios (Bulla, Diseño del proceso de producción del biodiesel a partir de aceites de fritura, 2014). La utilización de estos catalizadores alcalinos resultan tener inconvenientes ya que el mismo debe ser separado del producto final y recuperar la glicerina puede convertirse en una tarea difícil.

Si el aceite contiene alta humedad y acidez, los catalizadores ácidos son los más adecuados, estos ácidos pueden ser: sulfúrico, fosfórico o ácido silfónico. (Gil, 2017).

d. Temperatura y tiempo de reacción

Al incrementar la temperatura favorece la conversión y el tiempo de reacción disminuye, es recomendable aplicar temperaturas no mayores al punto de ebullición del alcohol, debido a que existen razones económicas, de seguridad y técnicas que limitan la interacción del alcohol con el aceite. La transesterificación se puede producir a diferentes temperaturas, dependiendo del tipo de alcohol (Gil, 2017).

e. Agitación

La baja solubilidad que posee el aceite en el alcohol tiene como consecuencia que estos reactivos son incapaces de formar una mezcla homogénea por sí solos, por lo que se recurre a la agitación. A medida que avanza la reacción de transesterificación la viscosidad de la mezcla disminuye, incrementa la velocidad de reacción y se forma una sola fase (Lombeida, 2015). La agitación crea pequeñas partículas de alcohol que se dispersan en el aceite, por lo que se tiene grandes áreas de contacto y con ello se mejora la transferencia de masa (Bulla, Diseño del proceso de producción del biodiesel a partir de aceites de fritura, 2014).

La agitación mecánica es una manera convencional de relacionar íntimamente a los reactantes, mientras que el manejo de la agitación con ultrasonido de frecuencia baja produce una emulsión entre el aceite y el alcohol (Molina, 2013); es decir, como resultado de la irradiación se forman finas burbujas que mejoran la transferencia de

masa, lo que incrementa el rendimiento de la reacción de transesterificación (Salinas, Ríos, & Montañez, 2013).

Algunas investigaciones muestran velocidades de agitación óptimas para la producción del metil éster que se encuentran entre 150 rpm y 1200 rpm (Bulla, Diseño del proceso de producción del biodiesel a partir de aceites de fritura, 2014).

2.4.6. Recuperación de metanol posterior a la reacción de transesterificación

La recuperación del metanol es una de las partes más importantes del proceso para la obtención de los metil ésteres ya que sólo se consume en la reacción una cantidad mínima y es necesario recuperarla para poder utilizarla en otro proceso (Incbio, 2017).

La presencia del grupo hidroxilo en el ácido ricinoléico contenido en el aceite de ricino permite al mismo una completa solubilidad en alcoholes, es por ello que después de la reacción de transesterificación no ocurre separación de las fases metil éster y glicerina como pasa con el resto de aceites y es necesario recuperarlo antes de la separación (García, Cruz, Nájera, & Sanchez, 2009).

2.4.7. Separación de fases

La separación de los productos se puede dar por decantación o centrifugación, de las mismas se obtiene dos fases, la fase más densa se la conoce como glicerina y posee un color marrón mientras que la fase más liviana está enriquecida en metil éster y puede poseer cantidades mínimas de catalizador, jabón y trazas de metanol (Benjumea, Agudelo, & Ríos, 2009).

2.4.8. Purificación de la fase rica en metil éster (Lavado, filtrado y secado)

Una vez separado el metil éster es lavado con agua dulce o agua acidulada y con agua destilada para eliminar las impurezas. El ácido neutraliza el catalizador, mientras

que los jabones que se han formado en ácidos grasos libres y en sales solubles en agua. El agua destilada al entrar en contacto con el metil éster arrastra el catalizador, rastros de jabón, metanol y trazas de glicerina que se encuentran en la fase. Es necesario realizar varios lavados hasta que el agua recupere su transparencia (Benjumea, Agudelo, & Ríos, 2009).

Los metil ésteres después son sometidos a una etapa de evaporación donde se pretende eliminar todo el agua del lavado (Benjumea, Agudelo, & Ríos, 2009) y luego se debe filtrar para evitar que cualquier tipo de impureza ingrese al metil éster (Acosta, 2008) y por último se almacena.

2.5. Pirólisis

La reacción de pirólisis es un proceso de degradación térmica de la materia prima orgánica en ausencia de oxígeno. Las materias primas basadas en carbono se descomponen generando gases, hidrocarburos y residuos carbonosos (Castells & Velo, 2012). El desarrollo de la reacción define en gran manera las características de los productos (Gómez, Klose, & Rincón, 2008), los cuales son aprovechados de diferentes maneras.

La aportación de calor al proceso divide a esta reacción en dos grandes grupos:

- Sistemas Alotérmicos: Transmite calor por conducción y radiación (indirecto).
- Sistemas Autotérmicos: La energía es proporcionada por la combustión de la carga, a lo que se conoce como calentamiento directo.

2.5.1. Tipos de pirolisis

Los procesos de pirolisis están distribuidos en dos categorías convencional o lenta y a altas temperaturas o rápida. La pirolisis posee una fracción predominante de

productos de bioaceite mientras que en la lenta predomina el carbón vegetal. Otras clasificaciones involucran criterio relacionado a las variables que influyen en la reacción de pirólisis (Rincón & Silva, 2014).

La pirólisis convencional también conocida como lenta se efectúa a temperaturas hasta los 500 °C con velocidades de calentamiento entre 0,1 - 1 °C, en la que se obtiene tres productos: sólido, líquido y proporciones bajas de gases (Rincón & Silva, 2014). Se utilizan equipos rotatorios o de lecho móvil y en pequeños casos hornos de parrilla, estos reactores pueden ser autotérmicos o alotérmicos (Castells & Velo, 2012).

La pirólisis convencional que se realiza en un equipo de análisis de laboratorio se realiza en atmósferas inertes con gas nitrógeno, helio o argón. A nivel industrial no siempre se encuentra en atmósferas inertes (Gómez, Klose, & Rincón, 2008).

Cuando se habla de una pirólisis catalítica o también conocida como gasificación catalítica se refiere a un proceso parecido a la pirólisis convencional, en la que se utiliza temperaturas menores junto con catalizadores para modificar los productos de interés. El uso de un catalizador adecuado aumenta la eficiencia del proceso (Nudelman, 2004).

a. Pirólisis convencional o lenta

Esta reacción trabaja hasta temperaturas de 500 °C en ausencia de oxígeno con velocidades de calentamiento entre 0.1 – 1 °C/s, obteniendo de esta manera sólidos, líquidos y gases que se encuentran en pocas cantidades (Rincón & Silva, 2014). Este proceso es utilizado para producir bioaceites o alquitranes (Hernández & Piñeros, 2017).

b. Pirólisis rápida

Este tipo de proceso ocupa temperaturas superiores a los 800 °C con velocidades de calentamiento entre 10 – 200 °C (Rincón & Silva, 2014) en ausencia de oxígeno. Se descompone la biomasa para generar vapores y carbonizado en una mínima cantidad, este proceso tiene como productos aproximadamente 65% de líquido, 20% de sólidos y 15% de gases que no se condensaron (Hernández & Piñeros, 2017).

c. Pirólisis flash o ultrarápida

Se conoce a la misma como una mejora de la pirolisis rápida puesto que la velocidad de calentamiento es alta (> 1000 °C/s) obteniendo 10% de material sólido y 60% de gas hidrógeno y CO, es necesario alimentar la reacción con biomasa de menor granulometría (Rincón & Silva, 2014).

d. Pirólisis al vacío

Esta reacción produce altos rendimientos de aceites primarios con velocidades de calentamiento de 2-4 °C/min llegando a temperaturas entre 520 – 540 °C y presiones entre 5 – 15 KPa (Rincón & Silva, 2014).

e. Hidropirólisis

Se la conoce como carbonización hidrotérmica en las que se utiliza temperaturas menores a 500 °C sin que se produzca ebullición. Se utiliza materiales con gran contenido de agua como lodos o pulpas, estiércol, entre otros (Rincón & Silva, 2014).

f. Cracking autotérmico

El calor necesario para que la reacción se realice se lo aplica desde la alimentación y el resto la reacción lo forma. La combustión se consigue encendiendo la alimentación con una llama o la misma poniendo en la parte inferior del reactor (Edibon, 2014).

g. Cracking Catalítico

La reacción se realiza a bajas presiones y opera con un catalizador a temperaturas entre 450 y 600 °C, normalmente el catalizador se deposita en una matriz y a través de esta pasa la alimentación y se aplica las diferentes variables de presión y temperatura necesarias para que la reacción se efectúe. Es una de las reacciones que tiene un grado de complejidad alto ya que no solo estudia las variables de presión y temperatura, sino que debe estudiar a todo el sistema en sí ya que el catalizador puede tener un efecto contrario a lo esperado según las condiciones que se esté aplicando a la reacción (Edibon, 2014)

2.5.2. Variables de operación que afectan la reacción de pirolisis

En 1884 Henry Le Chatelier enuncia su principio el cual muestra la dirección que sigue un sistema en equilibrio cuando se cambian condiciones como temperatura, presión y concentración, al producir una alteración en la temperatura y presión de un sistema en equilibrio, éste se restablece de tal manera que contrarresta el cambio producido.

Si permanece sin variación la temperatura y presión en un sistema se puede observar que después de un tiempo las propiedades físicas adquieren un valor constante.

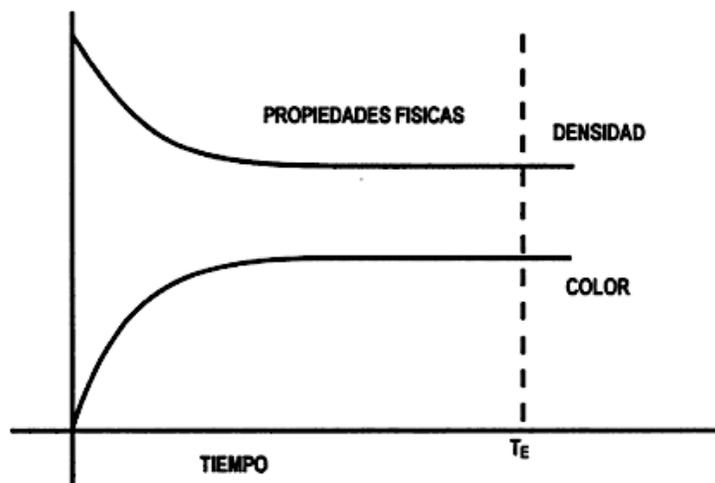


Figura 10. Sistema en Equilibrio en un tiempo T_E .

Fuente: (Bolaños, 2003).

En la figura 10 se muestra que el sistema llega a equilibrio en un tiempo T_E , de esto se puede definir que mientras la presión y la temperatura permanezcan constantes, el sistema no producirá cambios en el tiempo, es decir el sistema alcanzará el estado estacionario, donde todas las fuerzas químicas se encuentran en equilibrio y así sus propiedades físicas como densidad, color, viscosidad, índice de refracción y concentración adquieren un valor constante, perdiendo con esto su tendencia al cambio químico (Bolaños, 2003).

La reacción de pirólisis se encuentra afectada por las siguientes características que se encuentran descritas a continuación:

a. Temperatura

La temperatura de reacción afecta a la composición y al rendimiento de los productos, la cantidad de char disminuye cuando la temperatura se incrementa y a bajas temperaturas solo una parte de los reactivos reaccionan (Montoya, 2014).

Las condiciones de temperatura y tiempo de calentamiento afecta a la distribución final de los productos y el grado de conversión de biomasa. Entre los 20 – 120 °C se da la evaporación de la humedad de la biomasa, de 120 – 300 °C son liberados algunos gases ligeros como CO, CO₂ y vapor de agua, entre los 300 – 400 °C se da la máxima tasa de liberación de volátiles gracias a la ruptura de los enlaces, formándose char, a temperaturas superiores a 400 °C se degrada el char, estas etapas se pueden observar en la figura 11.

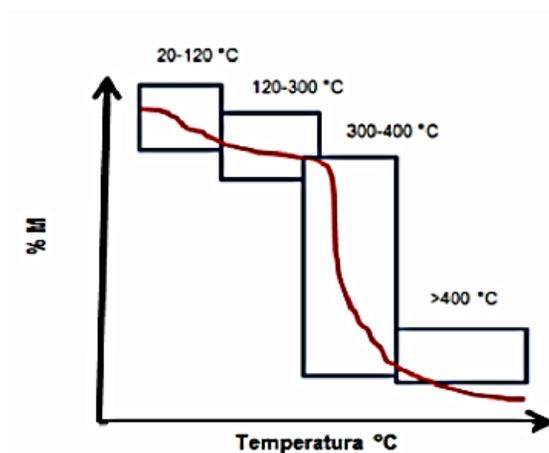


Figura 11. Etapas de calentamiento de la descomposición térmica de la biomasa

Fuente: (Montoya, 2014)

b. Velocidad de Calentamiento

La influencia de la velocidad de calentamiento influye en la reacción, una velocidad rápida de calentamiento a temperaturas entre 400 y 600 °C aumenta el rendimiento de productos líquidos, mientras que la velocidad lenta de calentamiento produce mayor carbonizado. La tasa de calentamiento de la biomasa es lo que diferencia los procesos de pirólisis lenta y rápida y está relacionado con el tiempo que se demora en alcanzar la temperatura de reacción. Se han reportado tasas de calentamiento de 1 - 100 °C/min

para pirólisis lentas, mientras que para pirólisis rápidas las tasas de calentamiento son mayores a los 1000 °C/min (Montoya, 2014).

c. Tiempo de residencia

Esta variable se encuentra definida como el tiempo promedio que una molécula permanece en el reactor y es función del flujo del gas de arrastre y el volumen del reactor. El tiempo de residencia de los volátiles y los sólidos por lo general son diferentes, se desea que los tiempos de residencia de la biomasa sean altos mientras que de los volátiles sean cortos para disminuir así reacciones secundarias. El tiempo de residencia puede ser manipulado a través del flujo de gas de arrastre o utilizando presiones al vacío (Montoya, 2014).

d. Tamaño de la partícula

Si las partículas de biomasa son grandes se incrementa la presencia de char por la disminución de la velocidad de calentamiento y el aumento de las reacciones secundarias, mientras que con partículas pequeñas existe menor resistencia a la salida de los gases condensables evitando la formación de reacciones secundarias. En procesos industriales y a escala de laboratorio el proceso de reducción de partículas es alto por lo que limita al proceso (Montoya, 2014).

e. Presión

En los procesos de pirólisis interesa trabajar a las presiones más bajas posibles, a la salida del reactor se trabaja a una presión alrededor de 1 atm, en la industria la presión

debe ser algo mayor. Las presiones bajas se utilizan en alimentaciones no saturadas con masa molecular alta mientras que presiones altas benefician a alimentaciones saturadas y de bajo peso molecular (López, 1989).

f. Agitación

La agitación es una variable de importancia cuando se utiliza un catalizador, ya que la misma ayuda a homogenizar la mezcla y que exista un contacto íntimo entre los reactivos y con ello se favorece a la formación de productos.

2.5.3. Catalizadores

a. Colofonia

La colofonia es conocida también como resina de colofonia o brea vegetal que se obtiene a partir de las especies de pino y que se presenta en forma de masa resinosa como se muestra en la figura 12 (Berenguer & Alonso, 2007), es un compuesto derivado obtenido de la destilación de la goma cruda del pino (Polytrade, 2007).



Figura 12. Colofonia Natural

Fuente: (Botanicals, 2017)

Esta resina natural es una mezcla compleja y constituye un 90 % de ácidos resínicos y 10 % de compuestos neutros (Berenguer & Alonso, 2007). Los ácidos resínicos son ácido abiéticos, hidroabéticos, neoabéticos, pimáricos, levopimáricos e isopimáricos, los cuales son responsables por la reactividad del producto (Polytrade, 2007), y los compuestos neutros son los ésteres de ácidos grasos, alcohol, terpenos e hidrocarbonos (Blanco, 2014).

Propiedades

La colofonia es un producto ácido termoplástico transparente de color ámbar que se produce bajo condiciones especiales de tratamiento y purificación para no presentar impurezas nocivas, es una sustancia orgánica, amorfa, sólida o semifluida, frágil a temperaturas ordinarias y tiene olor y sabor parecidos a los de la trementina (Andesia Químicos, 2009). Es insoluble en agua y soluble bajo ciertas condiciones, en numerosos disolventes orgánicos, con poca tendencia a cristalizar (Berenguer & Alonso, 2007). Poco tóxica, combustible y desprende gases inflamables al calentarla (Blanco, 2014). La tabla 5 muestra las propiedades físicas y químicas de la colofonia y la tabla 6 muestra la estabilidad de la misma sustancia.

Tabla 5

Propiedades Físicas y Químicas de la colofonia

Peso Molecular	302.46 °C
Punto de Fusión	172 – 175 °C
Punto de Ebullición	250 °C
Punto de Inflamación	187 °C
Solubilidad en Agua	Insoluble
Solubilidad en otros líquidos	Etanol,xilol, n-heptano, cetona, acetona,

CONTINÚA



	benceno, cloroformo, dietil éter, disulfuro de carbono, hidróxido de sodio diluido
Densidad	1.07 g/ml

Fuente: (Andesia Químicos, 2009)

Tabla 6

Reactividad y estabilidad de la colofonia

Estabilidad	Inestable, al contacto con el aire forma peróxidos.
Condiciones a evitar	Chispas, Generación de polvo, calor.
Productos por descomposición peligrosa	Peróxidos, y otros productos de oxidación del ácido abiético

Fuente: (Andesia Químicos, 2009)

Tipos de colofonia

- Colofonias de miera: Este tipo de colofonia es obtenido a partir de la secreción de ciertas especies de pinos que aún siguen con vida y se lo consigue por destilación con arrastre de vapor (Berenguer & Alonso, 2007).
- Colofonias tall-oil: Es producida por destilación fraccionada del subproducto que se obtiene al producir celulosa para la fabricación de papel (Berenguer & Alonso, 2007).
- Colofonias de madera: Es obtenida a partir de los troncos de árboles de pino ya cortados y viejos, se elimina la corteza y se recoge la parte enriquecida en resinas (Berenguer & Alonso, 2007).

Aplicaciones

Esta resina posee una variada cantidad de aplicaciones industriales, se pueden destacar el uso en adhesivos, encolante para papel, tintas, barnices, resinas sintéticas, resinas desproporcionadas, hidrogenadas y oxidadas, textiles, industria del caucho, además de otros productos (Andesia Químicos, 2009). Las industrias en las que la resina vegetal participa de una manera más amplia es en la fabricación de tintas con un 23 %, adhesivos 23 % y papel 21 % (Berenguer & Alonso, 2007).

En la tabla 7 se presentan los productos en los que la colofonia tiene participación:

Tabla 7

Productos que contienen colofonia

Actividad	Producto que contiene colofonia
Medicina	<ul style="list-style-type: none"> • Pañales, esparadrapos vendajes • Matrices de medicamentos • Productos antidentarios • Líquidos antiverrugas • Linimentos • Productos veterinarios
Cosmética	<ul style="list-style-type: none"> • Ceras de depilación • Máscaras y sombras • Laca de uñas • Pintura de labios • Jabones
Agricultura	<ul style="list-style-type: none"> • Forestal: pinos, abetos y otras coníferas • Productos para tratamiento de bosques

CONTINÚA 

	<ul style="list-style-type: none">• Serrín de madera de pino
Industria en general	<ul style="list-style-type: none">• Tintas de impresora• Colas y adhesivos• Papeles• Fundantes de soldadura• Lacas• Aceite de corte• Ceras, betunes• Revestimientos de superficie• Aislantes eléctricos y térmicos• Aditivos en la fabricación de cauchos• Productos de limpieza• Velas perfumadas• Ambientadores
Actividades artísticas y deportivas	<ul style="list-style-type: none">• Cubos de colofonia para frotar aros de violín• Polvos antiderrapantes para bailarines

Fuente: (Berenguer & Alonso, 2007).

En investigaciones se ha trabajado con brea vegetal “Colofonia” como catalizador para la síntesis de heptanal con un rendimiento de 8.2% en condiciones de 320°C y 20 mmHg (Das, Trivedi, & Vasishtha, Heptaldehyde and Undecylenic Acid From Castor Oil, 1989).

b. Zeolita

Son Aluminosilicatos cristalinos de fórmula empírica general $M_{\frac{x}{n}}(AlO_2)_x(SiO_2)_y mH_2O$, siendo x,y,n,m números enteros que pertenecen a la celdilla unidad y M un catión metálico de valencia n.

La ZSM-5 es conocida como una zeolita sintética de la familia pensatil cuya unidad estructural posee doce unidades funcionales SiO_4 y AlO_4^- enlazadas a través de oxígenos por las aristas, formando cadenas y luego planos estructurales (Durán, 1996). Las zeolitas se caracterizan químicamente por las relaciones moleculares de sus componentes, la relación (Si/Al) es un factor muy influyente en las propiedades físico-químicas y toma valores desde uno para las zeolitas cuando el contenido de aluminio es alto, hasta el infinito para las ricas en silicio (Uzcátegui, 2010).

Clasificación según la disposición de las unidades estructurales

Estructuralmente las zeolitas se clasifican como tectosilicatos, diferenciándose entre ellas por la organización espacial de las unidades básicas de su armazón, tetraedros TO_4 (siendo T un átomo de Si o Al) que se disponen según distintas combinaciones formando anillos o unidades estructurales secundarias formadas hasta por 16 átomos T. Los oxígenos ocupan los vértices y son compartidos por dos tetraedros. Los anillos se unen formando celdas como se observa en la figura 13, que se relacionan una con otra a través de unidades estructurales secundarias para configurar la estructura completa de la zeolita como se muestra en la figura 14 (Uzcátegui, 2010).

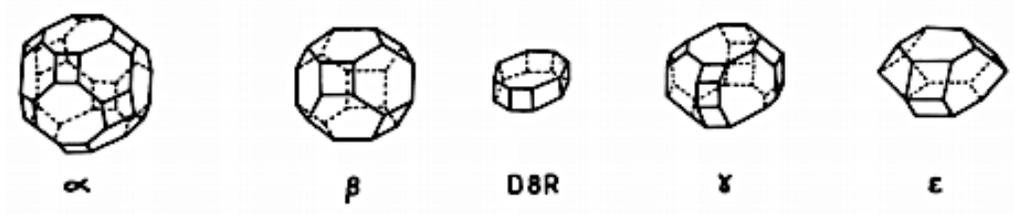


Figura 13. Disposición de las unidades estructurales secundarias en la formación de cajas.

Fuente: (Uzcátegui, 2010)

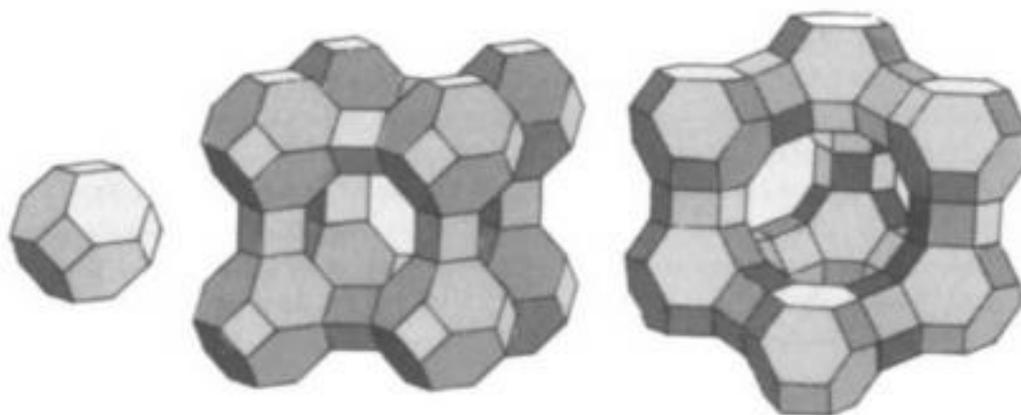


Figura 14. Estructura de las jaulas elementales de las zeolitas.

Fuente: (Uzcátegui, 2010)

Aplicaciones

Estas zeolitas se ha introducido en procesos catalíticos por ser regenerables, selectivos y no provocan corrosión, además que se los considera eficientes por poseer gran área superficial, estabilidad térmica, fuerte acidez (Delmás, Muñoz, & Lizardo, 2009). A parte de su uso como catalizadores sirven como adsorbentes e intercambiadores iónicos (Durán, 1996). En investigaciones se ha utilizado este

catalizador para la pirólisis de residuos de ricino obteniendo bajos rendimientos de aldehídos (Kalogiannis, Stefanidis, Michailof, & Lappas, Castor bean cake residues upgrading towards high added value products via fast catalytic pyrolysis, 2016).

c. Mecanismo de la reacción de pirólisis de ácido ricinoléico

La pirólisis del aceite de ricino ocurre a la temperatura de 400 °C, condición a la que se rompe la molécula de ácido ricinoléico como muestra la figura 15. La molécula de ácido ricinoléico se fracciona en el doceavo carbono que posee el grupo hidroxilo para formar heptanal y ácido undecilénico como productos principales, así como gases ligeros, residuos, y un pequeño porcentaje de ácidos grasos libres (Das, Trivedi, & Vasishtha, Heptaldehyde and Undecylenic Acid From Castor Oil, 1989). Teóricamente se puede tener un 40% de rendimiento de heptanal.

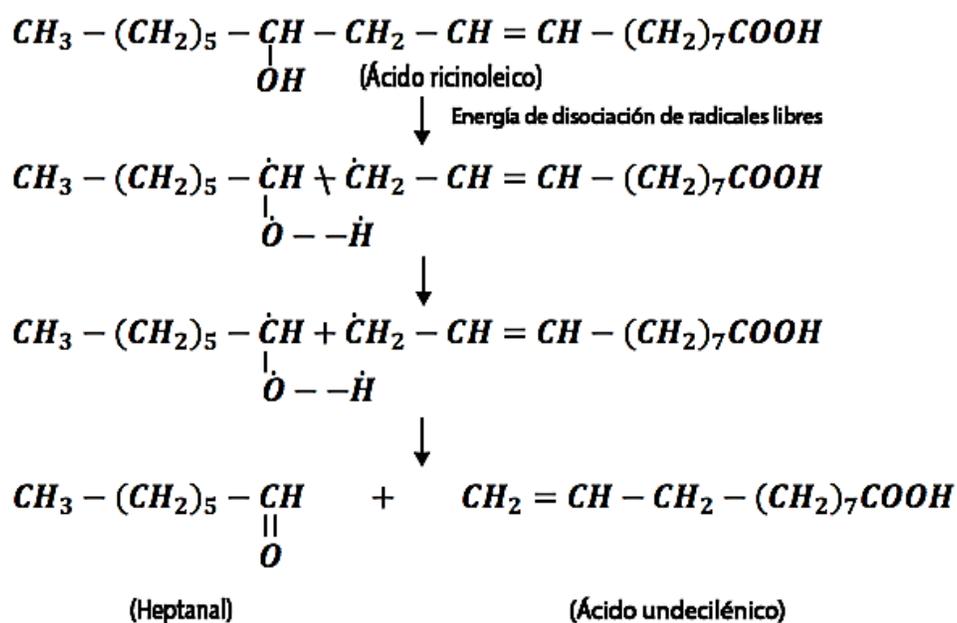


Figura 15. Mecanismo de reacción para la obtención de heptaldehído a partir de ácido ricinoléico

Fuente: (Das, Trivedi, & Vasishtha, Heptaldehyde and Undecylenic Acid From Castor Oil, 1989)

2.6. Productos de la reacción de pirólisis

2.6.1. Heptanal

Es un aldehído conformado por siete carbonos también conocido como heptaldehído, con fórmula empírica $C_7H_{14}O$ (figura 16), posee un olor fuerte, graso, áspero, penetrante y desagradable. Se lo puede preparar por oxidación de su alcohol correspondiente o por pirólisis del aceite de ricino preferiblemente a presión reducida.

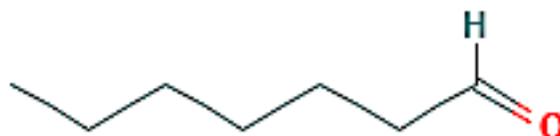


Figura 16. Molécula de heptanal

Fuente: (PumChen, 2019)

El heptanal recibió el estado GRAS (Generalmente Reconocido como Alimento Seguro) en 1965 y está aprobado por la Administración de Alimentos y Medicamentos FDA para uso alimentario. En 1974 el Consejo de Europa incluyó el heptanal a un nivel de 5 ppm en la lista de sustancias aromatizantes artificiales que pueden agregarse a los productos alimenticios sin peligro para la salud pública. En la tabla 8 se muestran las características físicas y químicas que posee el heptanal.

Tabla 8*Características físicas / químicas del heptanal*

Aspecto:	Líquido incoloro
Peso molecular:	114.18 gr / mol
Punto de fusión:	43.71 °C
Punto de ebullición:	152.6 °C
Gravedad específica:	0.8219 a 20 °C
Índice de refracción:	1.4133 a 20 °C
Solubilidad:	Insoluble en agua; 1:12 en 50 % de alcohol; 1: 4 en 60% de alcohol; 1: 2 en 70 % de alcohol; soluble en la mayoría de los solventes orgánicos.

Fuente: (Burdock & George., 1967)

Entre las aplicaciones del heptanal se encuentran: solvente para caucho, resinas y plásticos y es una fuente de emulsionantes, plastificantes e insecticidas (Das, Trivedi, & Vasishtha).

Otra aplicación importante de este compuesto es en la preparación de aromáticos sintéticos, particularmente aldehído amónico cinámico (jazmín sintético), carboxilato de metilheptina y metil n-heptilcetona, ácido nonylico. Los polímeros también se pueden preparar a partir de heptanal (Vishwanadham, Spripathi, Sadasivudu, & Khan, 1995). Industrialmente lo usan para la obtención de heptanol y de heptanoato de etilo (PumChen, 2019).

2.6.2. Ácido undecilénico

Conocido también como 10-ácido undecanoico de fórmula molecular $C_{11}H_{20}O_2$ (figura 17) (Pubchem, 2019), es un ácido graso con insaturación vinílica que posee dos enlaces terminales que se deriva del ácido ricinoléico.

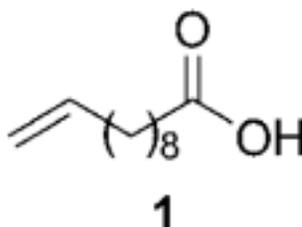


Figura 17. Molécula de ácido undecilénico

Fuente: (Marijke & Stevens, 2009)

El grupo funcional más influyente es el ácido, ya que del mismo se tiene la capacidad de formar enlaces por puentes de hidrógeno, lo que ayuda a aumentar el punto de ebullición frente a el compuesto de la misma cadena de carbonos, es soluble en compuestos polares como el alcohol, cloroformo y éter e insoluble en agua (DrugBank, 2015). Naturalmente se lo puede encontrar en los humanos como sudor, se obtuvo por primera vez de la destilación del ácido ricinoléico en 1877, La tabla 9 muestra las propiedades del compuesto.

Tabla 9

Propiedades físico químicas del ácido undecilénico

Propiedad	Valor
Valor ácido	297
Punto de ebullición a 2 mm, °C	137

CONTINÚA 

Color	Amarillo
Densidad lbs./gal, 25 °C	7.59
Punto de inflamación, °F	300
Estado	Líquido claro
Valor de yodo	135
Peso molecular	184
Valor de saponificación	180
Gravedad específica, 25 °C/25 °C	0,912
Viscosidad, 25°C, Stokes	0.1
Volatilidad, %	0.1

Posee actividad fúngica y es utilizado en agentes antibióticos tópicos que se destinan al tratamiento de infecciones, actividad antibacterial, se utiliza en insecticidas, feromonas para insectos, repelente contra insectos, regulador de crecimiento de plantas, actividad antibiótica (Marijke & Stevens, 2009). Se han utilizado catalizadores como metales (Al, Ti, Ta, Ce, Th, W y Mo), vidrio, PVC e iniciadores de radicales (Marijke & Stevens, 2009).

Un polímero de éxito comercial que se sintetiza a través de este compuesto son la poliamida 11 o nylon 11, prepolímeros de isocianato, poliésteres termoplásticos lineales, resinas, polímeros anfífilos, también conocidos como polijabones o polímeros de micelas (polímeros sintetizados en forma micelar) o tensioactivos de polímeros (polímeros con propiedades tensioactivas), polímeros de alto peso molecular, PHAs, entre otros (Marijke & Stevens, 2009).

2.7. Análisis químico

2.7.1. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

La técnica de espectroscopia infrarroja conocida como FTIR o IR es una técnica de alta resolución, sensibilidad y precisión, lo que permite el análisis cualitativo y cuantitativo de muestras complejas. Cuando la muestra pasa a través de una radiación infrarroja la radiación se absorbe y se transmite, la señal que resulta de esto se detecta y se muestra como una huella digital molecular de la muestra, de acuerdo con la radiación incidente se obtiene distintas longitudes de onda.

La IR se basa en que las moléculas tienen la posibilidad de rotar y vibrar a distintas frecuencias, por lo que el infrarrojo considera tres regiones:

- Infrarrojo lejano: Se producen vibraciones rotacionales y comprende longitudes de onda entre $5 \times 10^4 \text{nm} - 10^6 \text{nm}$ y números de onda de 200 a 10 cm^{-1} .
- Infrarrojo medio: Se produce vibraciones fundamentales y comprende longitudes de onda entre $2500 - 5 \times 10^4 \text{nm}$ y números de onda entre 400 a 200 cm^{-1} .
- Infrarrojo cercano: se produce absorciones debidas a sobre tonos y combinaciones, se encuentra las longitudes de onda entre $700 - 2500 \text{nm}$ y números de onda entre $14300 - 4000 \text{ cm}^{-1}$

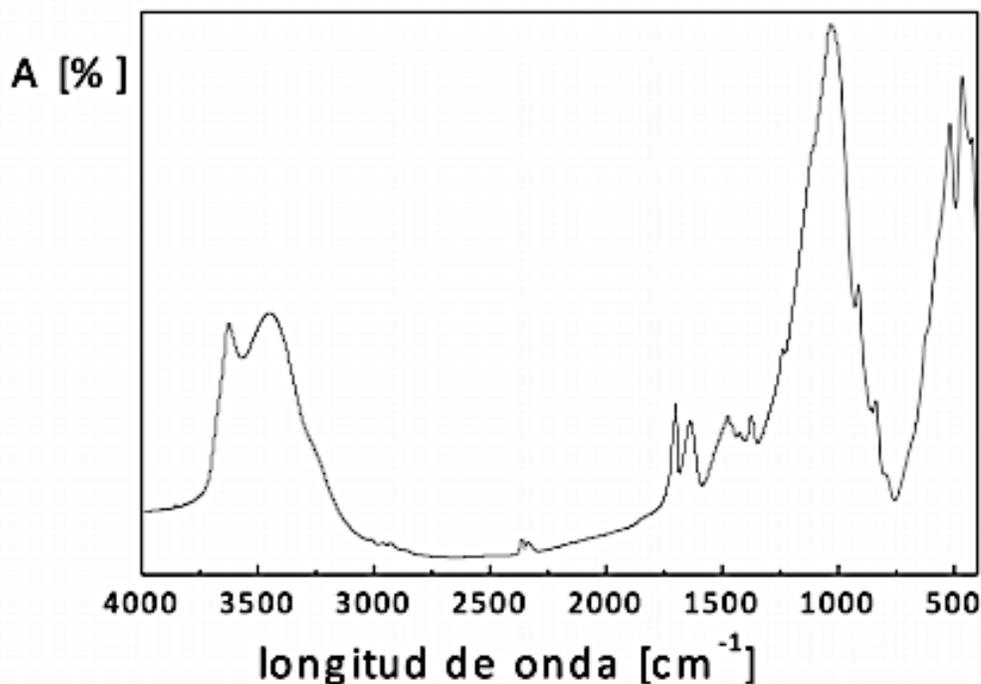


Figura 18. Espectro infrarrojo

Fuente: (Piqué & Vasquéz, 2012)

Quando se realiza un análisis infrarrojo se mide la intensidad de haz antes y después que la muestra interaccione y el mismo se expresa en función de la frecuencia de la luz incidente (Piqué & Vasquéz, 2012), el mismo que es representado es un espectro como se muestra en la figura 18.

2.7.2. Densidad

La densidad absoluta (ρ) o mejor conocida como densidad de masa se define como el cociente entre la masa (m) y el volumen (V) de un cuerpo o sustancia a temperatura y presión determinada. Esta propiedad suministra información valiosa sobre la concentración de los solutos y depende del estado en que se encuentre la sustancia.

La medida de la densidad es fácil de realizarla y convencionalmente se suele ocupar instrumentos clásicos como el picnómetro representado en la figura 19 que están siendo reemplazados por métodos automatizados (Fuentes, Castiñeiras, & Queraltó).

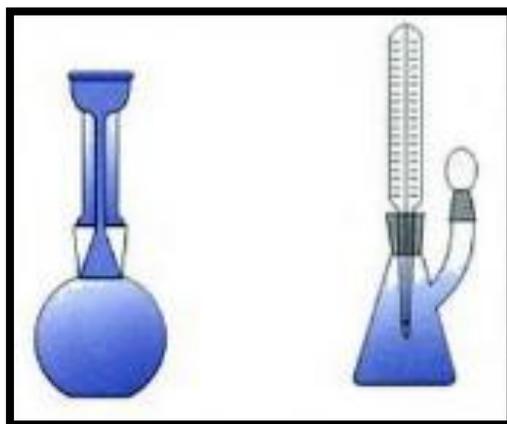


Figura 19. Picnómetro

Fuente: (Fuentes, Castiñeiras, & Queraltó).

Los cambios de densidad se producen en una sustancia cuando varía presión o temperatura, o en cambios de estado; cuando la presión aumenta la densidad aumenta, se nota con más claridad este cambio en los gases, y poco menos en líquidos y sólidos. Con lo que se puede concluir que mientras la temperatura aumenta, la densidad tiende a disminuir y la presión permanece constante (Linden, 2009). Básicamente la unidad de la densidad es Kg/L, y sobre todo para los gases es g/L.

CAPÍTULO III

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Materiales y reactivos

3.1.1. Reactivos

Los reactivos y características que se utiliza en todo el estudio de pirólisis catalítica del ácido ricinoléico se muestran en la tabla 10:

Tabla 10

Reactivos utilizados en el estudio de pirólisis catalítica

Aceite de ricino:	Aceite de higuera refinado Color: amarillo Pureza: $\geq 99\%$ Densidad: $0,96 \text{ g/cm}^3$ a 25°C
Metanol:	Pureza: $\geq 99\%$ Densidad: $0,7881 \text{ g/cm}^3$ a 25°C
Hidróxido de potasio:	Estado: sólido Pureza: Grado analítico Presentación: Granulado
Colofonia:	Estado: sólido Color: Amarillo Pureza: $\geq 99\%$
Zeolita:	Apariencia: sólida Color: Blanco Tamaño de partícula: $<45 \mu\text{m}$
HCL	Concentración: 37% Densidad 1.19 g/ml

CONTINÚA 

Acetona	Pureza: grado analítico
	Densidad: 0.7850 g/ml

Agua destilada	
-----------------------	--

3.1.2. Materiales y equipos

a. Sistema para la reacción de transesterificación (Pretratamiento)

Las condiciones óptimas de transesterificación del aceite de ricino se emplean en un sistema que consta de las siguientes partes, como se observa en la figura:



Figura 20. Equipo para la reacción de Transesterificación

El sistema consta de las siguientes partes:

Reactor. Consta de un balón de tres bocas de capacidad 1000 ml que se encuentra sumergido a baño maría para mantener la temperatura constante. En la boca central del balón se conecta el sistema de refrigeración, el termómetro sostenido por un tapón con un orificio en el centro se debe ubicar en una de las bocas laterales para poder visualizar la temperatura, mientras que la boca restante del balón debe permanecer sellada durante la reacción, y solo es abierta para el ingreso del metóxido al reactor.

- Sistema de refrigeración. Consta de un condensador con sus respectivas conexiones de entrada y salida de agua de enfriamiento, el sistema ayuda a evitar la evaporación del metanol.
- Sistema de calentamiento y agitación. Constituido de una plancha con calefacción y agitador magnético. El agitador magnético debe ubicarse en la parte interna del reactor, permitiendo homogenizar la mezcla y la plancha calefactora ayuda al incremento de la temperatura del baño maría.

b. Columna de Craqueo controlada por computador QCCC

La columna de craqueo que se emplea para el estudio de los parámetros de reacción de pirólisis según el diseño experimental propuesto se muestra en la figura 21, y se detalla a continuación:



Figura 21. Columna de Craqueo controlada por computador

- El equipo es controlado desde un ordenador que permite registrar los datos obtenidos en cuanto a variables de temperatura y presión.
- El material de vidrio se encuentra compuesto de sistemas que intervienen en la reacción como: agitación, refrigeración, vacío y calefacción; se encuentra fijo mediante una estructura de aluminio que sujeta y brinda seguridad al equipo.
- El matraz reactor tiene una capacidad de 1 L y consta de una llave de desagüe, se encuentra constituido por vidrio en “Pyrex” de alta resistencia térmica y mecánica. La tapa del reactor posee cuatro bocas diseñadas para ubicar el embudo de adición graduado, la columna de destilación tipo Vigreux, el agitador de varilla con cierre de agitación y la termocupla.
- El agitador de varilla con cierre de agitación permite la perfecta estanqueidad del sistema.

- El sistema de separación comienza desde la columna de destilación tipo Vigreux, la cual posee una combinación de identidades horizontales y en ángulo. Las identidades horizontales permiten un contacto íntimo entre el vapor y el líquido, mientras que las identidades en ángulo garantizan que el líquido de las paredes regrese al centro de la columna. El refrigerante Liebig-west con ajustes intercambiales se encuentra conectado a la columna de destilación por medio de un cabezal, el mismo que se encuentra con una inclinación de 45° para evitar que el condensado regrese al reactor y se deposite en el embudo de decantación de 500 ml.
- Los puntos claves para la toma de presión y temperatura están distribuidos a través de todo el sistema con 4 termopares tipo J y 2 sensores de presión.
- La manta calefactora permite el incremento de la temperatura del reactor hasta 300°C como temperatura máxima de trabajo.
- La bomba de vacío posee una trampa para proteger la bomba de la deposición de vapor químico.
- Los elementos plásticos están constituidos de PTFE para resistir las altas temperaturas.
- La PC ayuda en la fase de controlar y adquirir datos de las variables de temperatura y presión, para poder visualizar las mismas posee un entorno gráfico de todas las variables del sistema.

3.1.3. Equipos de análisis

En la tabla 11 se muestra una descripción de los equipos de análisis utilizados en este trabajo:

Tabla 11*Equipos para análisis*

Densito 30PX	<i>Marca:</i>	METTLER	Caracterización heptanal
		TOLEDO	
	<i>Rango de medida:</i>	0-2	
		g/cm ³ y 5-35°C.	
	<i>Resolución:</i>	0,0001 g/cm ³	
		y 0,1°C	
	<i>Exactitud:</i>	+/- 0,001 g/cm ³	
Espectrofotómetro infrarrojo Transformadas Fourier con accesorio de muestreo universal ATR	<i>Marca:</i>	Perkin Elmer – USA	Caracterización aceite de ricino
	<i>de</i>		Caracterización metil éster
	<i>Modelo:</i>	Frontier	Caracterización heptanal

3.2. Caracterización del aceite de ricino**3.2.1. Densidad**

El Instituto Nacional Ecuatoriano de Normalización estableció el procedimiento para la determinación de la densidad en aceites y grasas, el cual se describe detalladamente en la norma NTE INEN 0035 y tiene como objeto establecer una metodología a través del método del picnómetro para la determinación de la densidad relativa.

El término de densidad relativa hace referencia a la relación entre la masa de un volumen determinado de una sustancia específica y la masa de un volumen determinado de agua a una temperatura de 25°C.

Para la determinación de la densidad se ajustará el método descrito en la norma; para ello es necesario contar con un picnómetro de 10 ml con su respectivo tapón, un termómetro con divisiones de 0.1 °C, un baño de agua ajustado a $25\text{ °C} \pm 0.2\text{ °C}$ y una balanza analítica con sensibilidad mínima de 0.1 mg.

Como primer paso se lavó el picnómetro y secó, se pesó el mismo completamente vacío junto con el tapón y se registró el dato del peso como m . Después se llena el mismo con agua destilada a 20 °C y se tapa evitando la formación de burbujas de aire, después se sumerge a baño maría ajustado a $25\text{ °C} \pm 0.2\text{ °C}$ y se mantiene ahí durante 30 min (figura 22).

Se remueve cualquier gota que exude el capilar, se saca el picnómetro y se lo seca. Se deja enfriar a temperatura ambiente durante 30 min y se procede a pesar. Se registra el dato como m_1 . Se repite el procedimiento para el agua cambiando la misma por el aceite de ricino y al pesar se registra el dato como m_2 .



Figura 22. Picnómetro en baño maría a 25 °C

Para el cálculo de la densidad relativa 25/25°C del aceite de ricino se utiliza la ecuación 1:

$$\rho_{ac_25} = \frac{m_2 - m}{m_1 - m}$$

Ecuación 1. Densidad relativa a 25/25°C de aceite de ricino

En donde:

ρ_{ac_25} = densidad relativa del aceite de ricino a 25 °C

m = masa del picnómetro vacío, g

m_1 = masa del picnómetro con agua destilada, g

m_2 = masa del picnómetro con aceite de ricino, g

La densidad relativa es adimensional. Para poder expresar los datos en términos de densidad absoluta se multiplica la densidad relativa del aceite de ricino por la densidad absoluta del agua a 25 °C que es 0.997 g/cm³.

3.2.2. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

Para la caracterización del aceite de ricino se utiliza Espectrofotómetro infrarrojo con Transformada de Fourier con accesorio de muestreo universal ATR (figura 23) que permite la identificación de grupos funcionales de determinadas muestras líquidas. Para poder comprobar si se utilizó aceite de ricino se tomó una pequeña muestra de aceite y se la colocó en el espectrofotómetro, después se esperó a que el mismo equipo lea la muestra y aparezca el espectro en la pantalla.



Figura 23. Espectrofotómetro infrarrojo con Transformada de Fourier con accesorio de muestreo universal ATR

Para analizar qué tipo de compuesto se estuvo analizando se utilizó la herramienta de búsqueda para que el software del equipo identifique al compuesto que más se relacione. También se buscó en bibliografía un espectro IR que se muestra en la figura 24 que sirvió para comparar con el obtenido e identificar las regiones más importantes que presenta es espectro IR del aceite de ricino.

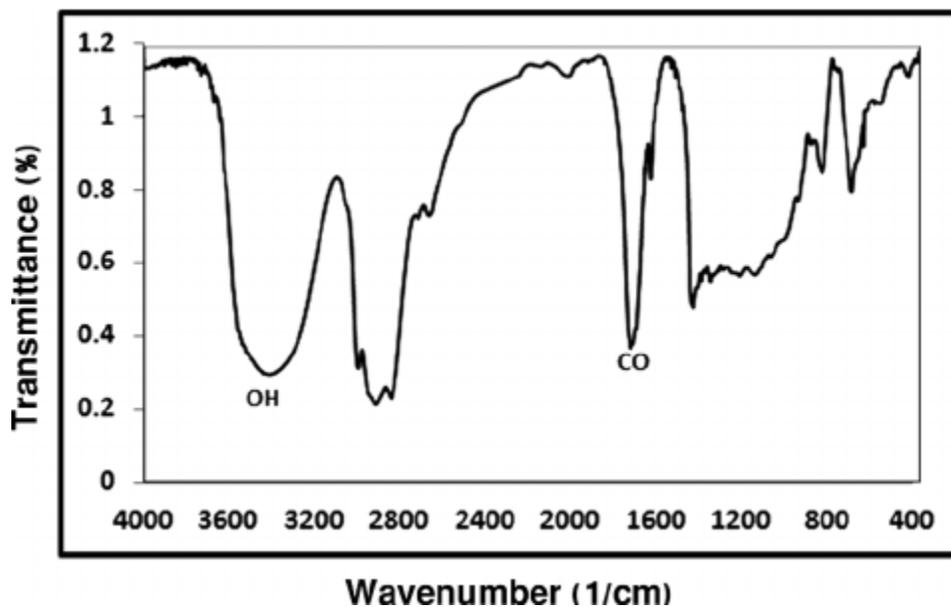


Figura 24. Espectro IR de aceite de ricino

Fuente: (Nayeb, Salahshoor, Afshar-Taromi, & Shariatinia, 2011)

Las bandas significativas que presenta el aceite de ricino son (Amezquita & Mendoza, 2001):

- 3750 – 3300 cm^{-1} : O-H (alargamiento).
- 3300 – 3000 cm^{-1} : -C=C-H (C-H de alargamiento).
- 2930 – 2850 cm^{-1} : -CH₂- (intensidad de banda fuerte).
- 1740 – 1710 cm^{-1} : ésteres no alquílicos (intensidad de banda fuerte).
- 1475 – 1300 cm^{-1} : C-H (alargamiento).
- 1200 – 1000 cm^{-1} : C-O (alargamiento).
- 1000 – 650 cm^{-1} : >C=CH (deformación fuera del plano).

3.3. Obtención de metil éster

Las condiciones de reacción a utilizar en el proceso de obtención del éster metílico a partir del aceite de ricino son: presión atmosférica, temperatura de reacción de 65°C,

relación molar metanol:aceite de ricino de 18:1 (Vanderleia, Torres, Vinicyus, & Dilamara, 2016), tiempo de reacción de 8 horas (Dias, Araujo, Costa, Alvim, & Almeida, 2013), 0.8% p/p de hidróxido de potasio (catalizador) y velocidad de agitación de 760 rpm.

3.3.1. Cálculos

a. Determinación de la masa de agua que se evapora en la deshidratación del aceite de ricino

Para determinar el agua que pierde el aceite de ricino en la deshidratación del mismo es necesario aplicar la ecuación 2:

$$m_{H2O} = m_0 - m_{AD}$$

Ecuación 2. Masa de agua evaporada

En donde:

m_{H2O} : Masa de Agua evaporada

m_0 : Masa de Aceite de ricino sin deshidratar

m_{AD} = Masa de Aceite de ricino deshidratado

Es necesario hacer este cálculo para determinar si evaporó una masa considerable de agua, sino se debe repetir el procedimiento una vez más.

b. Determinación de la masa molecular total de los triglicéridos

Para determinar la cantidad de metanol necesaria para la reacción de transesterificación se utilizará el procedimiento descrito en (Bulla, Diseño del proceso de producción del biodiesel a partir de aceites de fritura, 2014), donde se debe calcular

la masa promedio de los ácidos grasos y determinar la masa molecular total de los triglicéridos presentes en el aceite de ricino.

En la tabla 12 se muestra la composición del aceite de ricino y el peso molecular de cada ácido graso:

Tabla 12

Composición de aceite de ricino y peso molecular de cada ácido graso

Ácido Graso	Fórmula molecular	Peso %	Peso molecular $\frac{g}{mol}$
Ácido Ricinoléico	$C_{18}H_{34}O_3$	89,5	298,46
Ácido Dihidroxiesteárico	$C_{18}H_{36}O_4$	0,7	316,476
Ácido Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	1,0	256,42
Ácido Esteárico	$C_{18}H_{36}O_2$	1,0	284,48
Ácido Oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	3,0	282,46
Ácido Linoléico	$C_{18}H_{32}O_2$	4,2	280,43
Ácido Linolénico	$C_{18}H_{30}O_2$	0,3	278,43
Ácido Eicosanoico	$C_{20}H_{40}O_2$	0,3	312,53

Al conocer el perfil de los ácidos grasos y su correspondiente peso molecular se procede a calcular la masa molar de los triglicéridos (ecuación 3) y su respectiva composición exacta (ecuación 4). Los valores obtenidos en cada una de las ecuaciones se resumen en la tabla. Según el procedimiento descrito en (Bulla, Diseño del proceso de producción del biodiesel a partir de aceites de fritura, 2014), como dato inicial se necesita la masa molecular total de los triglicéridos (MT_{TG}), que se determina de la siguiente manera.

$$M_{TG} = ((PM_{AG} - 1) \cdot 3) + 41$$

Ecuación 3. Masa molar de los triglicéridos

En donde:

M_{TG} : Masa molar de los triglicéridos (g/mol)

PM_{AG} : Peso molecular de cada ácido graso (g/mol)

$$ME_{TG} = M_{TG} \cdot \frac{\%p/p}{100\%}$$

Ecuación 4. Masa molar exacta de los triglicéridos

En donde:

ME_{TG} : Masa molar exacta de los triglicéridos (g/mol)

M_{TG} : Masa molar de los triglicéridos (g/mol)

$\%p/p$: Composición porcentual de ácidos grasos del aceite de ricino (%).

Tabla 13

Cálculo masa molar exacta de los triglicéridos

Ácido Graso	Peso %	Masa molar de los triglicéridos (M_{TG}), $\frac{g}{mol}$	Masa molar exacta de los triglicéridos (ME_{TG}), $\frac{g}{mol}$
Ácido Ricinoléico	89,5	933,38	835,375
Ácido	0,7	987,428	36,912

CONTINÚA



Dihidroxiesteárico			
Ácido Palmítico	1,0	807,260	2,564
Ácido Esteárico	1,0	891,440	8,914
Ácido Oleico	3,0	885,380	26,561
Ácido Linoléico	4,2	879,350	36,933
Ácido Linolénico	0,3	873,290	2,619
Ácido Eicosanoico	0,3	975,590	2,927

$$\text{Masa molecular total de triglicéridos, } (MT_{TG}) = 952,805 \frac{g}{mol}$$

c. Determinación del volumen de metanol necesario para la reacción de transesterificación:

Luego de obtener la masa molecular total de triglicéridos (tabla 13) se procede a calcular el volumen de metanol necesario para una determinada masa de aceite de ricino.

$$Mol_A = m_A \cdot \frac{1}{(MT_{TG} \times 0,95)}$$

Ecuación 5. Moles de Aceite de Ricino

En donde:

Mol_A : Moles de aceite de ricino (mol)

m_A : Masa de aceite de ricino (g)

MT_{TG} : Masa molar total de triglicéridos ($\frac{g}{mol}$)

La relación molar entre el alcohol y el aceite utilizada para la transesterificación es de 18:1 respectivamente, este dato es necesario para el cálculo de las moles de metanol que deben ser utilizadas en la reacción y con ello calcular la masa del mismo. Se conoce que la masa molar del metanol (M_M), es de $32,04 \frac{g}{mol}$.

$$Mol_M = Mol_A \cdot 18$$

Ecuación 6. Moles de metanol

En donde:

Mol_M : Moles de metanol (mol)

$$m_M = Mol_M \cdot M_M$$

Ecuación 7. Masa de metanol

En donde:

M_M : Masa molar de metanol ($\frac{g}{mol}$)

m_M : Masa de metanol (g)

Para conocer el volumen de metanol que debe emplearse se debe conocer la densidad del mismo, la cual fue determinada de manera experimental, ρ_M con un valor promedio correspondiente a $0,809 \frac{g}{ml}$.

$$V_M = m_M \cdot \frac{1}{\rho_M}$$

Ecuación 8. Volumen de metanol

En donde:

V_M : Volumen de metanol (ml)

ρ_M : Densidad de metanol ($\frac{g}{ml}$)

d. Determinación de la masa de catalizador (KOH):

El siguiente procedimiento se efectúa para calcular el 0.8 % p/p de KOH establecido para la reacción de transesterificación:

$$m_{KOH} = m_A \cdot \frac{\%_{KOH} \text{ p/p}}{100}$$

Ecuación 9. Masa del catalizador KOH (g)

En donde:

m_{KOH} : Masa del catalizador KOH (g)

$\%_{KOH} \text{ p/p}$: Porcentaje de catalizador KOH requerido (%)

3.3.2 Desarrollo experimental

a. Deshidratación del aceite de ricino

El aceite se sometió a deshidratación previa al proceso de transesterificación, se procedió a pesar el aceite antes y después de la eliminación de agua. El proceso de deshidratación se lo realizó en un rotavapor (Figura 25), donde las condiciones necesarias para que se efectúe la evaporación fueron 90 °C, 500 mbar, 40 rpm y tiempo de 1 hora.



Figura 25. Deshidratación de aceite de ricino

b. Preparación del metóxido de potasio

La transesterificación es la primera etapa del procedimiento experimental para la obtención del heptanal e inició con la preparación del metóxido; el cual se obtuvo al disolver hidróxido de potasio granulado en metanol. El KOH previamente medido debe ser disuelto completamente en el alcohol y para ello se mantuvo en agitación constante durante 10 min empleando agitación magnética, con ello se garantizó la homogeneidad de la mezcla como se muestra en la figura 26.



Figura 26. Preparación de metóxido de potasio

c. Reacción de Transesterificación

Para iniciar la reacción se montó el equipo y en un balón de tres bocas sumergido en baño maría se agregó una masa determinada de aceite de ricino previamente deshidratado en un rotavapor y pesado, junto con un agitador magnético. Se encendió la plancha calefactora con agitación magnética y se puso en funcionamiento el sistema de refrigeración, se calentó el aceite de ricino y al alcanzar la temperatura de 50 °C se introdujo el metóxido previamente preparado, se cerró la entrada de los reactivos y se calentó la mezcla hasta alcanzar los 65 °C, en este momento empezó el tiempo de reacción de 8 horas (Dias, Araujo, Costa, Alvim, & Almeida, 2013) con 760 rpm, en la figura 27 se muestra la fase de transesterificación.



Figura 27. Reacción de transesterificación en proceso

d. Evaporación del metanol

Una vez terminado el tiempo de reacción se procedió a apagar el sistema de calentamiento y la agitación, se desmontó el reactor y se trasladó el producto de la transesterificación a un rotavapor donde se eliminó el metanol que no reaccionó; las condiciones este proceso que fueron utilizadas son: 70 °C, 200 mbar, 3 h (Dias, Araujo, Costa, Alvim, & Almeida, 2013) y 40 rpm.

El producto de la transesterificación es una sola fase por el exceso de metanol presente sin reaccionar y este paso es indispensable realizarlo para que la fase del glicerol y metil éster se separen.

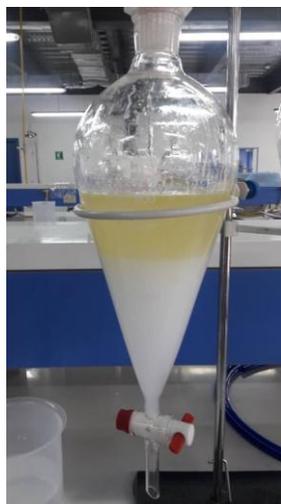
e. Separación y lavado

Una vez acabado la evaporación de metanol se procedió a trasvasar el producto a un embudo de decantación e inmediatamente se observó la formación de un precipitado marrón (glicerol) como se muestra en la figura 28. Para obtener una separación completa de las fases se dejó reposar durante 12 horas.



Figura 28. Separación fases metil éster y glicerol

Al terminar la separación se procedió con el lavado de los metil ésteres con el objetivo de eliminar los remanentes de metanol, catalizador y jabón que se pueda haber formado, para ello se utilizó 50% v/v de una solución de HCl al 0,2% p/p, y después del mismo se realizó el lavado con el volumen de producto en agua destilada a 30 °C por varios ciclos (Chacón Molina, 2017), hasta que el agua de lavado se estabilice en pH 7. En la figura 29 se muestra el primer lavado con HCl y el último lavado con agua, la misma que se clarificó en el transcurso del proceso. Después de cada lavado se debe dejar reposar un mínimo de 20 minutos para empezar el lavado siguiente, con ello se consiguió que los residuos se transfieran al agua.



(a)



(b)

Figura 29. Lavado de metil éster, (a) lavado con HCL y (b) lavado con agua destilada después de varios ciclos

Al final de este proceso se filtraron los metil ésteres y se obtiene un producto de tonalidad clara y translúcida como se ve en la figura 30.

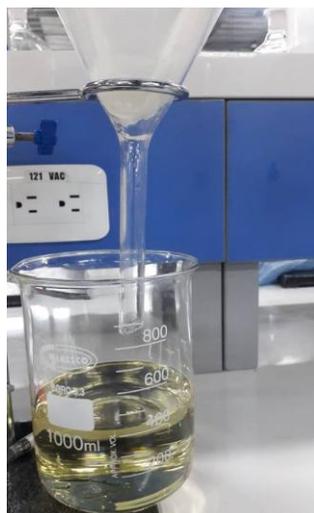


Figura 30. Filtrado de metil éster

f. Deshidratación del agua de lavado

Para la parte final, los metil ésteres sometieron a un proceso de deshidratación para descartar la presencia del agua de lavado en el producto deseado, para lo cual se colocó la muestra en un rotavapor y se realizó el proceso de evaporación de agua durante 1 hora a 90°C, 400mbar y 40 rpm. Para saber si existe pérdida de agua se pesó el contenido antes y después del proceso. Finalmente los metil esterres se almacenan en un contenedor hermético preferiblemente de ámbar como se muestra en la figura 31, hasta utilizarlos en la siguiente reacción de pirólisis.

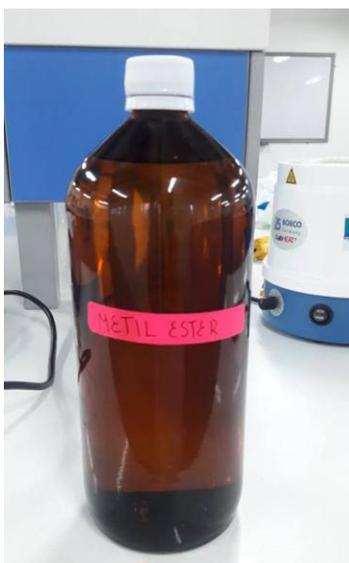


Figura 31. Almacenamiento de metil éster

3.4. Caracterización de los metil ésteres

3.4.1. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.

Se determinó el espectro de infrarrojo del metil éster del aceite de ricino y el mismo fue comparado mediante bibliografía como se observa en la figura 32.

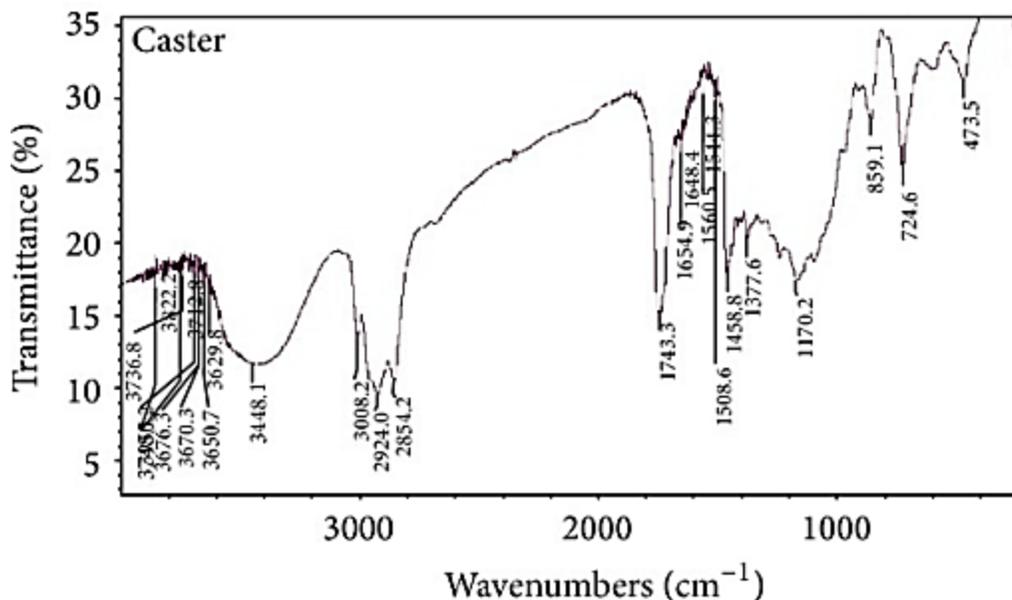


Figura 32. Espectro FTIR del aceite de ricino transesterificado.

Fuente: (Narwal, Saun, Droga, Chauhan, & Gupta, 2015)

Las bandas significativas que presenta el metil éster del aceite de ricino son:

- 3750 – 3300 cm^{-1} pertenece a O-H (alargamiento)
- 3300 – 3000 cm^{-1} que se debe a -C=C-H (C-H de alargamiento)
- alta intensidad como 2942 cm^{-1} (-C-H-estiramiento)
- 1743.39 cm^{-1} que se debe a (-C = O estiramiento del éster) ésteres no alquílicos
- 1648 cm^{-1} debido al (-C = C-C-estiramiento)
- 1475 – 1300 cm^{-1} : C-H (alargamiento)
- 1200 – 1000 cm^{-1} : C-O (alargamiento)
- 840 – 790 cm^{-1} que pertenece a R²C=CHR olerada a fuerte

Con estas bandas se confirmó que es ricinoleato de metilo (Narwal, Saun, Droga, Chauhan, & Gupta, 2015).

3.4.2. Rendimiento de metil ésteres

El cálculo del porcentaje de rendimiento de los metil ésteres se obtiene utilizando la ecuación 10, en la que se relaciona la cantidad de metil ésteres obtenidos después del secado con la cantidad de aceite de ricino alimentado para la reacción (Verma & Sharma, 2016).

$$\text{Rendimiento de metil ésteres (\%)} = \frac{\text{Metil ésteres (g)}}{\text{Aceite alimentado (g)}} * 100$$

Ecuación 10. Rendimiento de metil éster

3.5. Pirólisis Catalítica

3.5.1. Condiciones de reacción

Para el estudio de la influencia de los parámetros de reacción en el proceso de pirólisis de ácido ricinoléico, se seleccionó un diseño factorial 3^k por bloques con 2 factores, cuya variable respuesta será el rendimiento de heptanal; los factores y sus correspondientes niveles se detallan a continuación en la tabla 14.

Tabla 14

Factores y niveles del diseño experimental aplicado

	Factores (variables independientes)	Niveles		
		Bajo	Medio	Alto
<i>Colofonia^a</i>	Presión de vacío (A)	0 bar	0,3 bar	0,6 bar
	Proporción (alimentación/catalizador) (B)	0,5 %p/p ^c	0,75 %p/p	1 %p/p ^c
<i>ZSM – 5^b</i>	Presión de vacío (A)	0 bar	0,3 bar	0,6 bar

CONTINÚA 

Proporción (alimentación/catalizador) (B)	0,5 %p/p ^c	0,75 %p/p	1 %p/p ^c
----------------------------------------------	-----------------------	-----------	---------------------

a.: (Das, Trivedi, & Vasishtha, Heptaldehyde and Undecylenic Acid From Castor Oil, 1989)

b.: (Kalogiannis, Stefanidis, Michailof, & Lappas, Castor bean cake residues upgrading towards high added value products via fast catalytic pyrolysis, 2016)

c.: (Vishwanadham, Spripathi, Sadasivudu, & Khan, 1995)

3.5.2. Diseño Experimental

Se estableció 18 tratamientos en los que se abarca todas las combinaciones posibles. Las variables que se mantuvieron fijas son la temperatura de reacción que es de 300 °C y una agitación moderada. La tabla 15 muestra cada uno de los ensayos que se debe realizar.

Tabla 15

Diseño experimental para el proyecto

Corrida	PRESION ATM	PROPORCION DE CATALIZADOR %	CATALIZADOR	RENDIMIENTO DE HEPTANAL %
1	0,4224	0,50	COLOFONIA	
2	0,4224	0,50	ZSM-5	
3	0,4224	0,75	COLOFONIA	
4	0,4224	0,75	ZSM-5	
5	0,4224	1,00	COLOFONIA	
6	0,4224	1,00	ZSM-5	
7	0,7184	0,50	COLOFONIA	

CONTINÚA



8	0,7184	0,50	ZSM-5
9	0,7184	0,75	COLOFONIA
10	0,7184	0,75	ZSM-5
11	0,7184	1,00	COLOFONIA
12	0,7184	1,00	ZSM-5
13	1,0140	0,50	COLOFONIA
14	1,0140	0,50	ZSM-5
15	1,0140	0,75	COLOFONIA
16	1,0140	0,75	ZSM-5
17	1,0140	1,00	COLOFONIA
18	1,0140	1,00	ZSM-5

La última columna corresponde a la variable dependiente (rendimiento de heptanal) y se concluirá la misma en el análisis de resultados.

3.5.3. Cálculos

a. Determinación de la masa de catalizador:

El procedimiento se efectúa para todos los tratamientos y varía según la proporción del catalizador que se va a utilizar según el diseño experimental presentado en la tabla 15.

$$m_{\text{catalizador}} = m_{\text{metil éster}} \cdot \frac{\%_{\text{catalizador p/p}}}{100}$$

Ecuación 11. Masa del catalizador en la pirólisis

En donde:

$m_{catalizador}$: Masa del catalizador respectivamente (g)

$\%_{catalizador\ p/p}$: Porcentaje de catalizador requerido (%)

3.5.4. Desarrollo Experimental

a. Limpieza Columna de Craqueo

El primer paso que se realizó es la limpieza del equipo para lo cual se utilizó 50 ml de acetona mezclados con 100 ml de metanol y se introdujeron en el reactor. Se procedió a encender la refrigeración y se verificó que la llave del embudo de decantación y del embudo de adición estén cerradas.

Después se encendió la manta de calentamiento por medio del Software de la columna de craqueo y se esperó hasta que empiece a ebulir la mezcla, el objetivo del mismo es que todo el vapor generado llegue a cada una de las partes del equipo, con ello se arrastró residuos e impurezas que el equipo pudo tener. Se esperó que en el embudo de decantación se deposite la tercera parte de la mezcla aproximadamente y se apaga el sistema de calentamiento, se abrió la llave del embudo de adición para que este pueda llenarse de vapor.

Para finalizar se abrió la llave del embudo de decantación y la llave de la parte inferior del reactor y se vació los mismos. Se dejó abierta las llaves de los mismos hasta que el equipo quede sin rastro de vapor de la mezcla. Este procedimiento se realizó después de cada uno de los ensayos de pirólisis catalítica como se muestra en la figura 33.



Figura 33. Limpieza rotavapor

b. Pirólisis catalítica en una columna de craqueo

Para iniciar la reacción se verificó que cada una de las partes que conforman la columna de craqueo estén bien sujetas y selladas para evitarla fuga de vapores. Después se encendió la computadora para abrir el programa que controla la columna de craqueo, seguido del panel de los actuadores.

Luego, se pesó 500 ml de metil éster obtenidos en el pretratamiento y se pesó el catalizador dependiendo del ensayo que se esté realizando. Para ingresar los reactivos a la columna de craqueo se necesitó que los mismos entren como mezcla, para lo cual se mezcló el catalizador junto con el metil éster en una plancha con agitación magnética durante 10 min con una agitación de 890 rpm como se ve en la figura 34.



Figura 34. Mezcla de Metil éster y catalizador

Al finalizar el tiempo se verificó que la mezcla sea homogénea y se procedió a ingresar la misma al reactor de la columna de craqueo por medio del embudo de adición con la ayuda de un embudo.

Una vez que el equipo este alimentado se procedió a encender la refrigeración del sistema, se puso en funcionamiento la bomba y se estableció la presión deseada para cada tratamiento, se activó la agitación y al final se comenzó con el calentamiento de la muestra, con la ayuda del PID se estableció un set point para que la misma caliente en intervalos de 50 °C hasta llegar a los 300 °C, se encendió la bomba de vacío y el agitador (figura 35).



Figura 35. Reactor de la columna de craqueo

Se esperó a que aparezca la primera gota del destilado y se activó el cronómetro que permaneció prendido hasta que ya no hubiera destilado por aproximadamente 15 min. El destilado es recolectado en un embudo de decantación y almacenado como se muestra en la figura 36.



Figura 36. Destilado de la reacción de craqueo

c. Purificación heptanal

El destilado que se obtuvo en la columna de craqueo es una mezcla de componentes, por eso fue necesario separar al producto de interés del resto de compuesto por medio de una destilación simple.

La destilación simple se utiliza para separar líquidos cuyos punto de ebullición difieren alrededor de 80°C aproximadamente, el equipo de destilación simple consta de una fuente de calor conocida como manta de calentamiento en la que se ubica un matraz de fondo redondo con la mezcla a separar, en la boca del matraz se ubica una cabeza de destilación en la que se coloca el termómetro donde el bulbo siempre debe estar a la misma altura que la entrada del tubo refrigerante. El destilado se recoge en un vaso de precipitación, según bibliografía se debe sacar la humedad primero y se pone la plancha a 100 °C y luego se obtiene el heptanal a 155°C (figura 37).

Según el mecanismo de reacción los dos productos de la pirólisis catalítica son el heptanal y el ácido undecilénico que poseen puntos de ebullición de 154 °C y 275 °C respectivamente.

Una vez instalado el equipo de destilación se encendió la refrigeración y la manta de calentamiento procurando que la temperatura llegue hasta el punto de ebullición del heptanal para que el mismo pueda ser separado, cuando aparezca la primera gota de destilado se enciende el cronómetro y se esperó a que ya no destile.

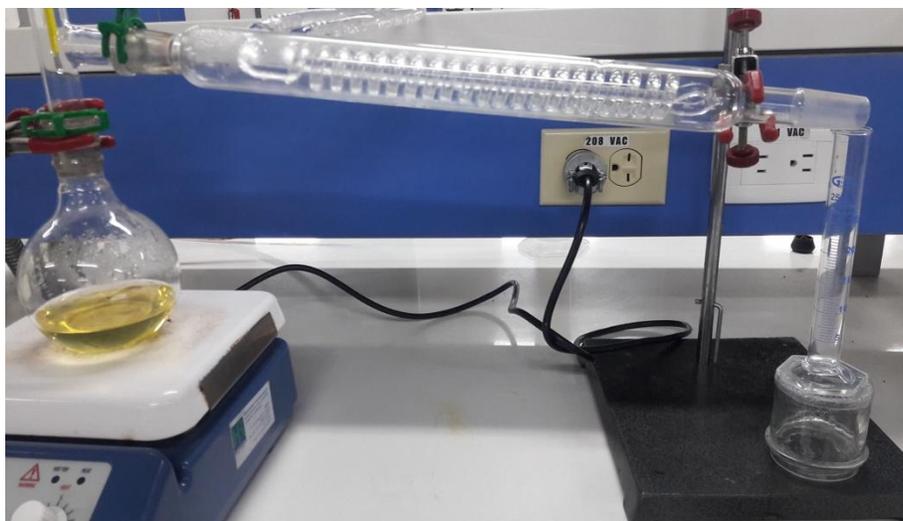


Figura 37. Purificación heptanal

3.6. Caracterización heptanal

3.6.1. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

El procedimiento que se siguió es similar a la caracterización del metil éster en el espectrofotómetro. Una vez que se obtuvo el espectro del producto se procedió a comparar el mismo con espectros de bibliografía (figura 38) donde se visualizó las bandas significativas del espectro que son:

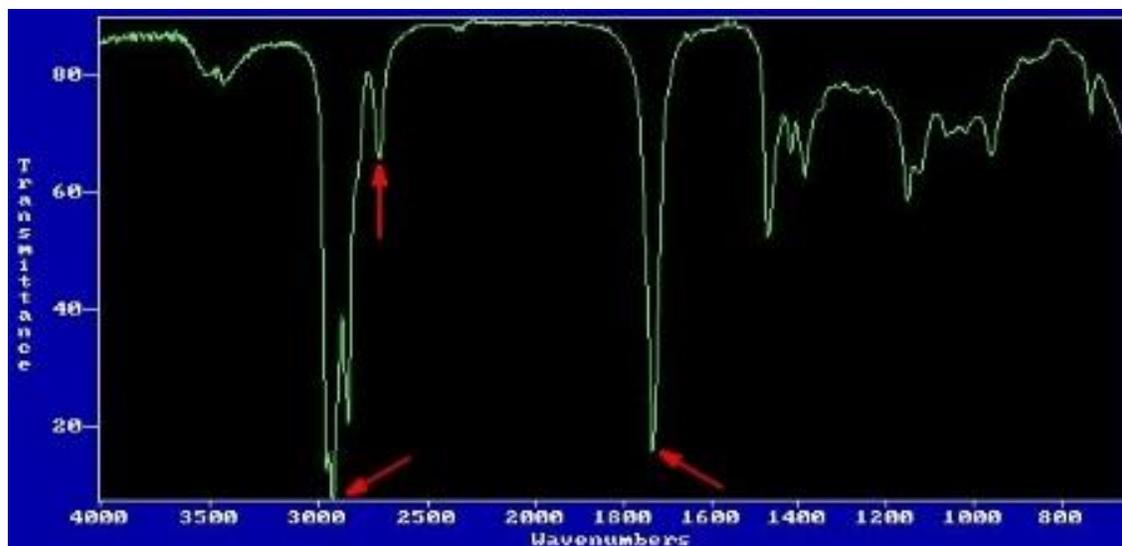


Figura 38. Espectro IR de heptanal

De 3000 a 2700 cm^{-1} en la que se obtiene el espectro $-C-H$ de alargamiento en 2720 cm^{-1} se encuentra una intensidad de banda débil y representa a $-CH=O$, entre 1740 – 1720 cm^{-1} existe una intensidad de banda fuerte que representa al aldehído saturado.

3.6.2. Densidad

La determinación de la densidad se realizó por medio del instrumento de medición Densito 30 PX Mettler Toledo caracterizado por ser ligero, intuitivo y resistente a parte que es muy cómodo para llevar ya que es portátil. Para realizar cada una de las mediciones es necesario calibrar el densito con agua destilada, una vez obtenida la densidad de esa sustancia se procede a realizar con la muestra que necesitamos, primero se introdujo la muestra de heptanal en una probeta y se agitó con una varilla, después se cogió previamente limpio (acetona) y se introdujo en el líquido con suavidad, evitando la formación de burbujas en el canal. Hay que tener cuidado de soltar muy rápido, hundir o romper el densito. Luego se dejó equilibrar el densito sin

tocar las paredes de la probeta y posteriormente se puede hacer la lectura en la pantalla del densito como se muestra en la figura 39.



Figura 39. Lectura de la densidad de heptanal en el densito 30 XP

3.6.3. Rendimiento de Heptanal

El cálculo del porcentaje de rendimiento de heptanal se obtiene utilizando la ecuación 12, en la que se relaciona la cantidad de heptanal obtenidos después con la cantidad de metil éster alimentado para la reacción.

$$\text{Rendimiento de heptanal (\%)} = \frac{\text{Heptanal (g)}}{\text{Metil éster alimentado (g)}} * 100$$

Ecuación 12. Rendimiento de Heptanal

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN Y DISCUSIONES

Este apartado recoge los resultados de la caracterización de la materia prima, rendimiento de metil éster, rendimiento de pirólisis catalítica, y la espectroscopia en cada una de las fases.

4.2. Caracterización del aceite de palma

4.2.1. Densidad

La densidad relativa a 25 °C del aceite de ricino que se obtuvo mediante la metodología descrita y se calculó utilizando la ecuación 1 obteniendo un resultado de 0.9661, en términos de densidad absoluta el valor a 25 °C es 0,9590 g/ml, los resultados de cada ensayo se puede ver en la tabla 16.

Tabla 16.

Resultados de densidad relativa del aceite de ricino

Ensayo 1	Ensayo 2
$\rho_{relativa\ 1} = 0.9660$	$\rho_{relativa\ 1} = 0.9662$
$\rho_{relativa\ prom.} = 0,9661$	

4.2.2. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

Se determinó que la materia prima con la que se está efectuó todas las experimentaciones es aceite de ricino puesto a que el espectro encontrado por el software del equipo fue similar (figura 40). y también se pudo realizar la comparación con bibliografía en la que el espectro posee las bandas significativas.

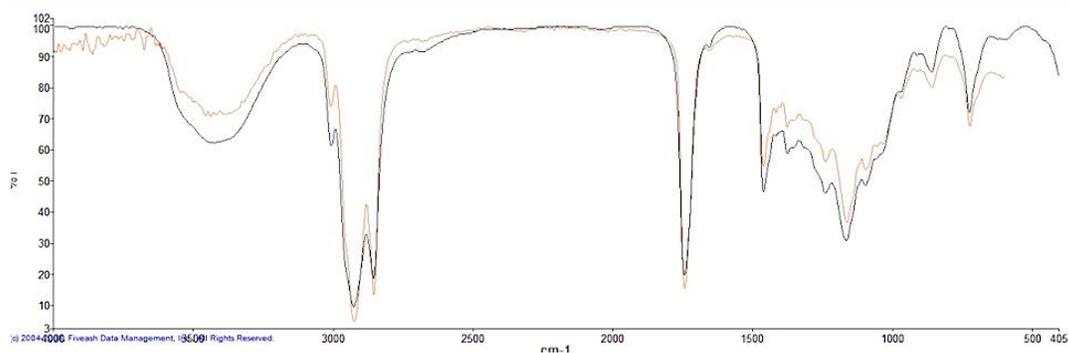


Figura 40. Comparación de espectro de aceite de ricino con la base de datos del equipo.

4.3. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier para metil éster

El espectro infrarrojo muestra las bandas que poseen más significancia como se indicó en bibliografía siendo un espectro parecido al presentado en el apartado 3.4.1., demostrando así que se pudo obtener el metil éster del aceite de ricino como se muestra en la figura 41.

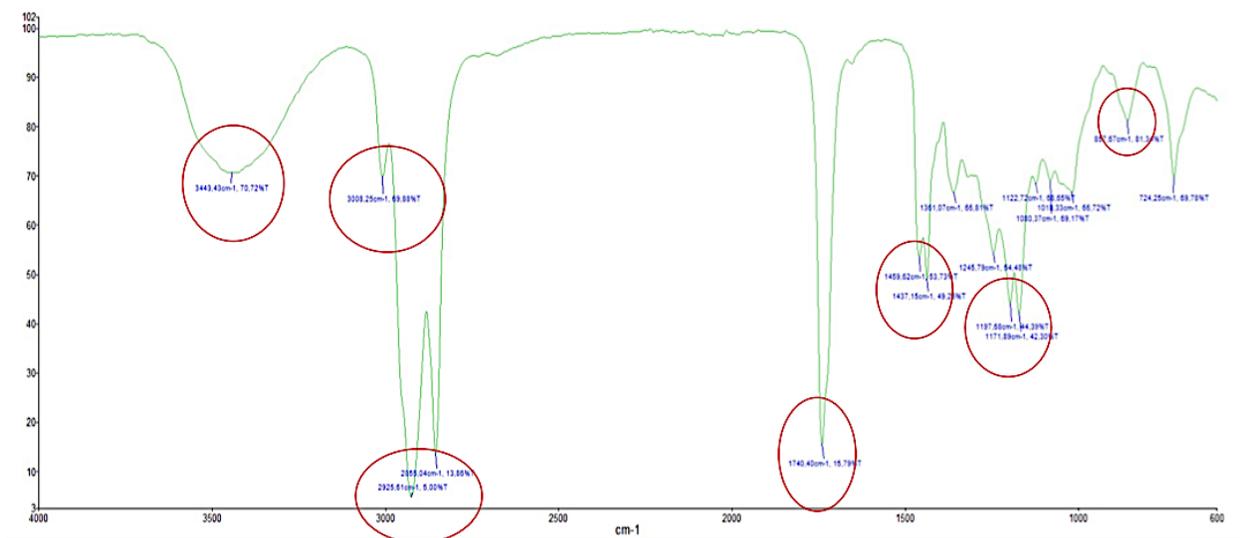


Figura 41. Espectro IR de metil éster

4.3.1. Rendimiento de metil éster

El rendimiento del metil éster de aceite de ricino que se obtuvo se calculó mediante la ecuación 10 para cada proceso se utilizó cantidades determinadas de aceite de ricino obteniendo un rendimiento del 94,41 % de metil éster , esto se debe a que se utilizó una combinación de dos metodologías de Días y colaboradores (2013) que obtuvieron metil éster a 65 °C, 8h, 6:1 de relación alcohol:aceite, 1 % de catalizador y una agitación moderada registrando un rendimiento de producto del 73,62%, y Vanderleia y colaboradores (2016) que produjeron metil éster a 65 °C, 1h, 18:1 de relación alcohol:aceite y 1 % de catalizador los que reportaron un rendimiento del 70%. Las condiciones a las que se evaluó el rendimiento en este estudio son 65 °C, relación molar alcohol:aceite de 18:1, 0,8% de catalizador, 8h y 760 rpm. Sin embargo este rendimiento no es real debido a que se muestra un enlace característico de los alcoholes en la longitud de onda entre 3750 y 3000 cm^{-1} .

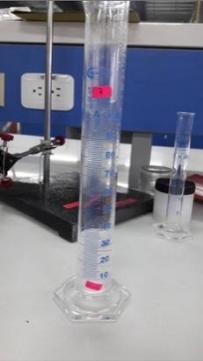
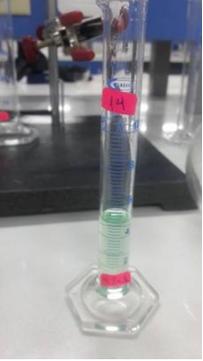
4.4. Resultados de pirólisis catalítica

4.4.1. Espectroscopia de infrarrojo

Después de la purificación se obtiene diferentes fracciones de productos, los cuales fueron identificados por medio de espectroscopia de infrarrojo:

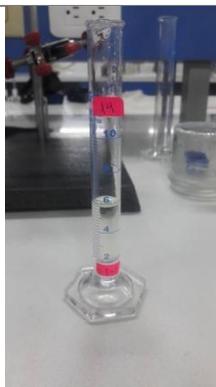
Tabla 17

Corrientes de salida después de la pirólisis catalítica

Tipo	de Imagen	Producto	Identificación	Espectro
COLOFONIA		Destilado	Alcohol metílico	Figura 42
		Residuo	Heptaldehído	Figura 43
ZSM-5		Vapores condensados	Metil éster	Figura 44

CONTINÚA





Destilado

Alcohol metílico

Figura 45



Residuo

Heptanal

Figura 46

Residuo
calderín

Metil éster

Figura 47

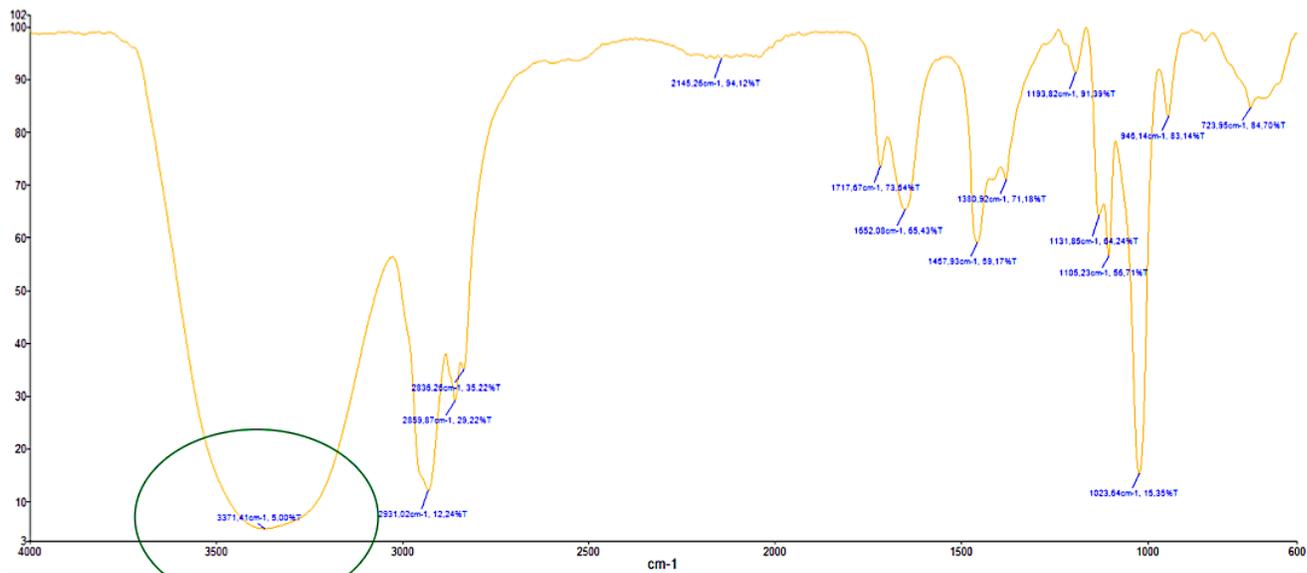


Figura 42. Espectro IR de alcohol metílico (COLOFONIA)

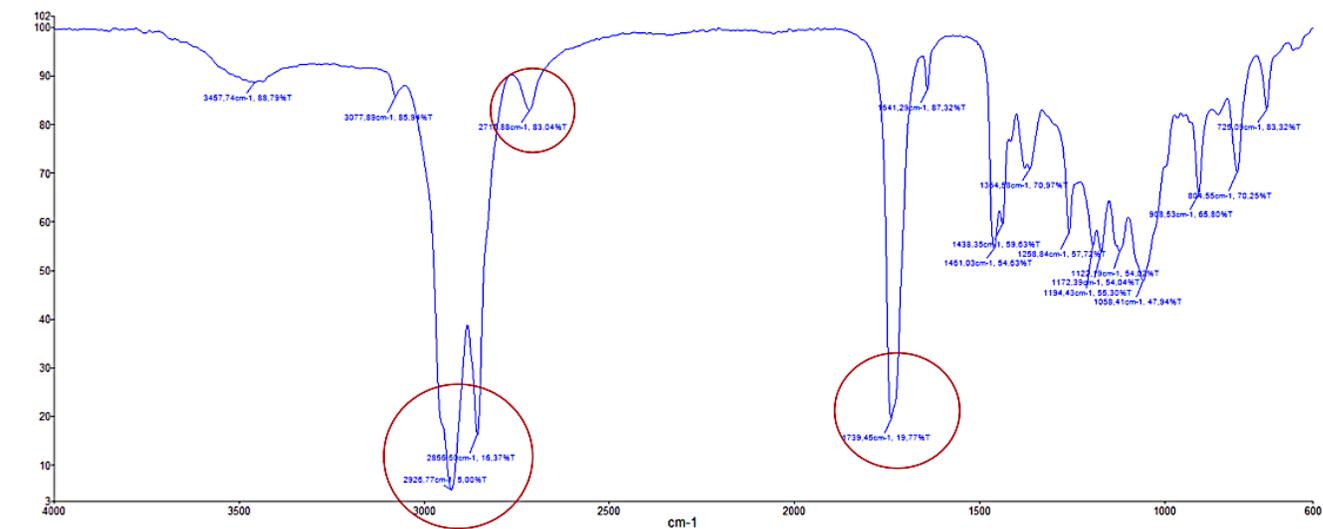


Figura 43. Espectro IR de Heptanal (COLOFONIA)

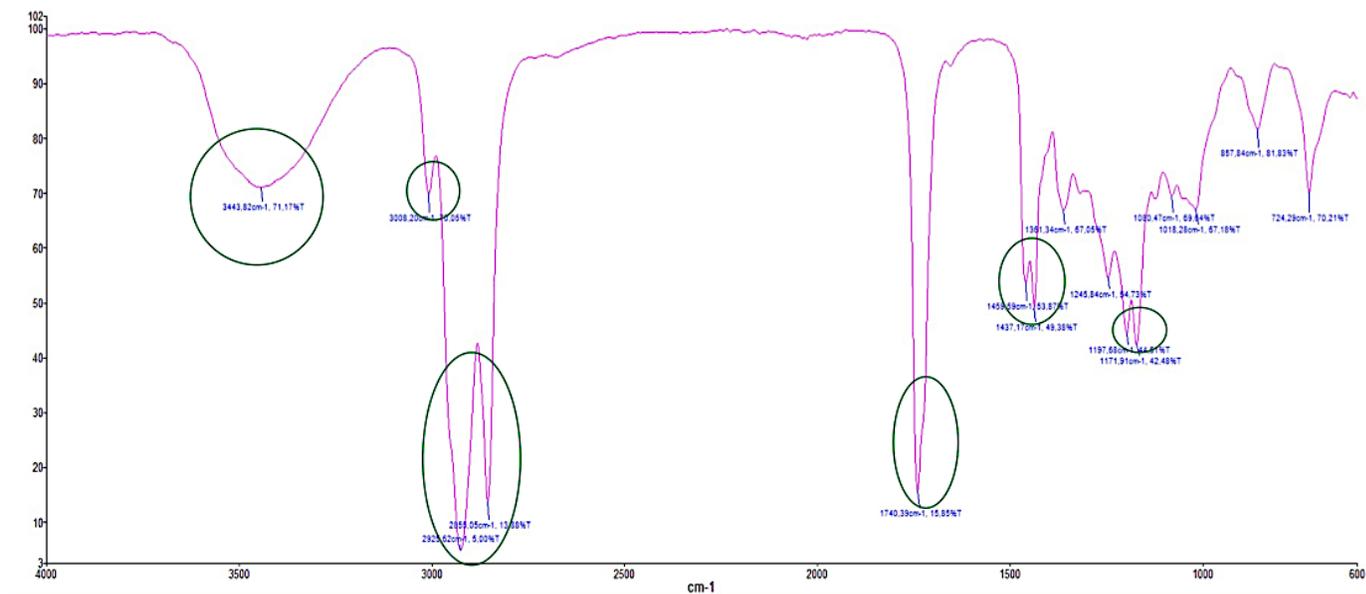


Figura 44. Espectro IR de metil éster (ZSM-5)

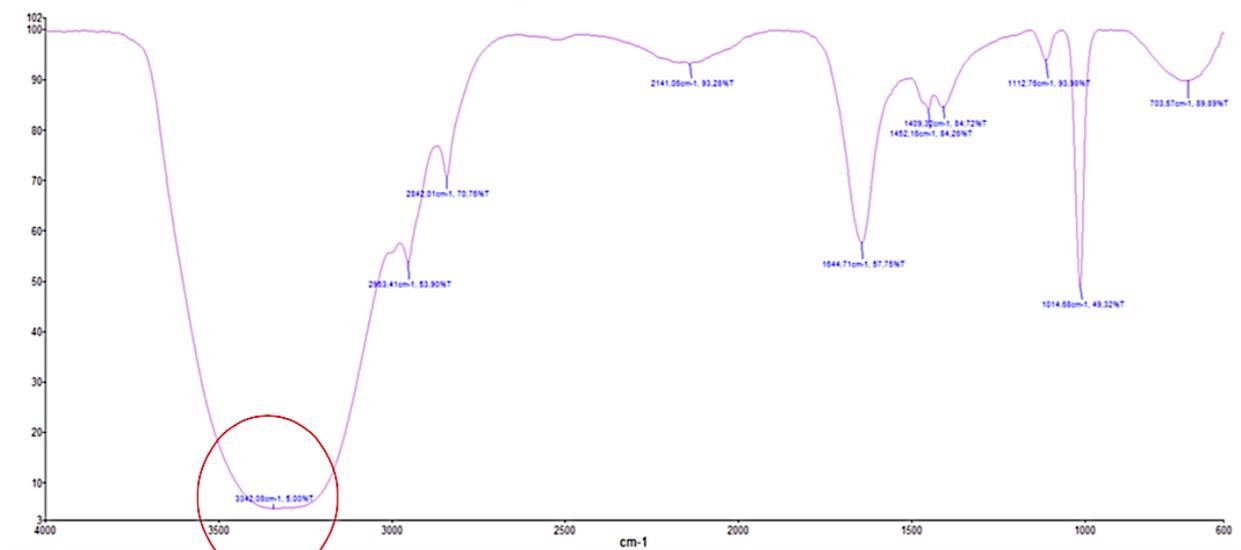


Figura 45. Espectro IR de alcohol metílico (ZSM-5)

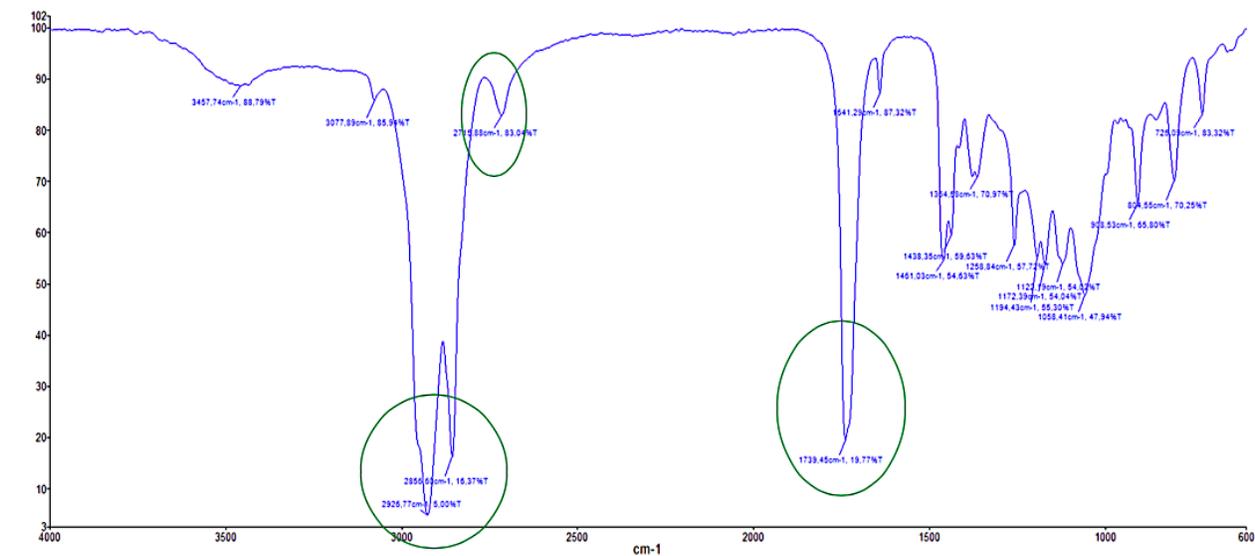


Figura 46. Espectro IR de heptanal (ZSM-5)

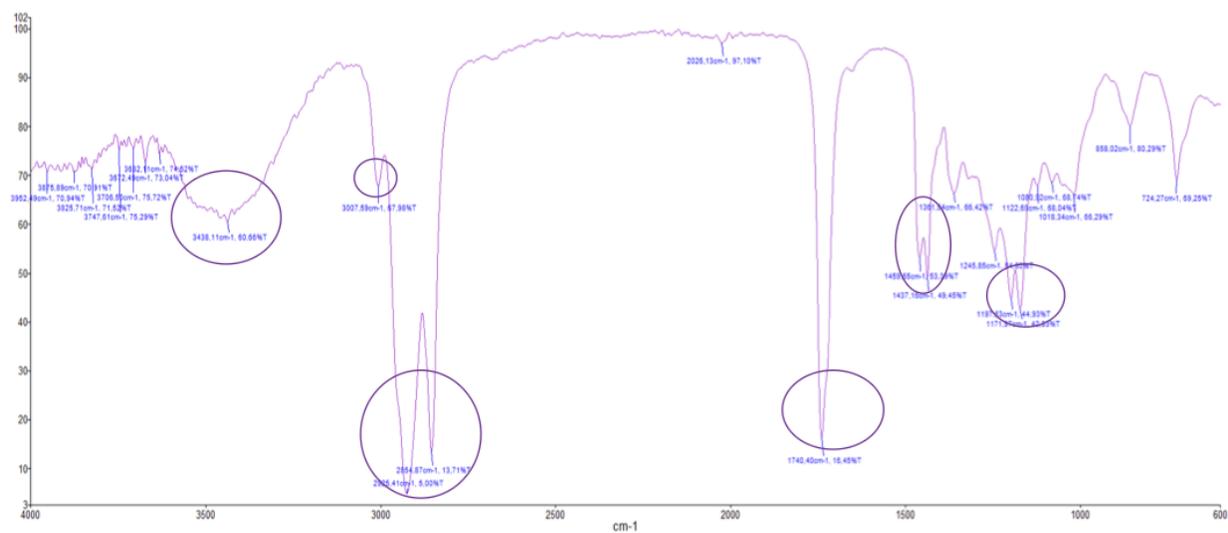


Figura 47. Espectro IR de Metil éster (COLOFONIA Y ZSM-5)

El espectro del alcohol metílico fue determinado por el software del equipo haciendo una comparación con la base de datos, también posee el pico característico de los alcoholes $3750 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ que pertenece a O-H. El espectro del metil éster se determinó en el software del equipo y se verificó que el espectro es parecido al del apartado 4.2.1. también con las bandas características, el color turquesa que presenta se debe a que pasa por mangueras de color azul pertenecientes al sistema de la bomba. El espectro del heptaldehído se comparó con la base de datos y se pudo verificar que es el compuesto, también posee las bandas significativas del aldehído: 3000 a 2700 cm^{-1} en la que se encuentra el $-C-H$ de alargamiento, en 2720 cm^{-1} se encuentra una intensidad de banda débil y representa a $-CH=O$ y entre $1740 - 1720 \text{ cm}^{-1}$ existe una intensidad de banda fuerte que representa al aldehído saturado. El residuo del calderín fue analizado obteniendo un espectro parecido al del metil éster.

4.4.2. Resultados de la pirolisis catalítica

Después de determinar a qué compuesto pertenece cada corriente de productos se procedió a calcular los rendimientos del heptanal de cada uno de los experimentos con la ecuación 12, los resultados se muestran a continuación en la tabla 18.

Tabla 18

Rendimientos de heptanal

Corrida	Presión Atm	Proporción de catalizador %	Catalizador	Rendimiento De heptanal %
1	0,4224	0,50	COLOFONIA	7,09

CONTINÚA 

2	0,4224	0,50	ZSM-5	4,31
3	0,4224	0,75	COLOFONIA	3,60
4	0,4224	0,75	ZSM-5	6,21
5	0,4224	1,00	COLOFONIA	3,61
6	0,4224	1,00	ZSM-5	35,55
7	0,7184	0,50	COLOFONIA	12,02
8	0,7184	0,50	ZSM-5	32,74
9	0,7184	0,75	COLOFONIA	17,11
10	0,7184	0,75	ZSM-5	8,47
11	0,7184	1,00	COLOFONIA	5,04
12	0,7184	1,00	ZSM-5	14,71
13	1,0140	0,50	COLOFONIA	1,14
14	1,0140	0,50	ZSM-5	17,06
15	1,0140	0,75	COLOFONIA	1,21
16	1,0140	0,75	ZSM-5	13,30
17	1,0140	1,00	COLOFONIA	0,71
18	1,0140	1,00	ZSM-5	4,39

Las experimentaciones que presentan los mejores rendimientos son: la corrida 9 con colofonia y la corrida 6 con ZSM-5 con rendimientos de 17,11 % y 35,55% respectivamente, las cuales determinaron las mejores condiciones de reacción que son:

- Para un rendimiento de heptanal de 17,11 % se utiliza 0,7184 atm de presión y 0,75 % de colofonia.

- Para un rendimiento de heptanal del 35,55 % se utiliza 0,4224 atm de presión y 1,00% de ZSM-5.

4.4.3. Influencia del catalizador y la presión

El uso del catalizador es una de las variables de más influencia en la reacción de pirólisis catalítica, se hace la comparación de los rendimientos obtenidos en los diferentes tratamientos con los dos catalizadores representados en la figura 48.

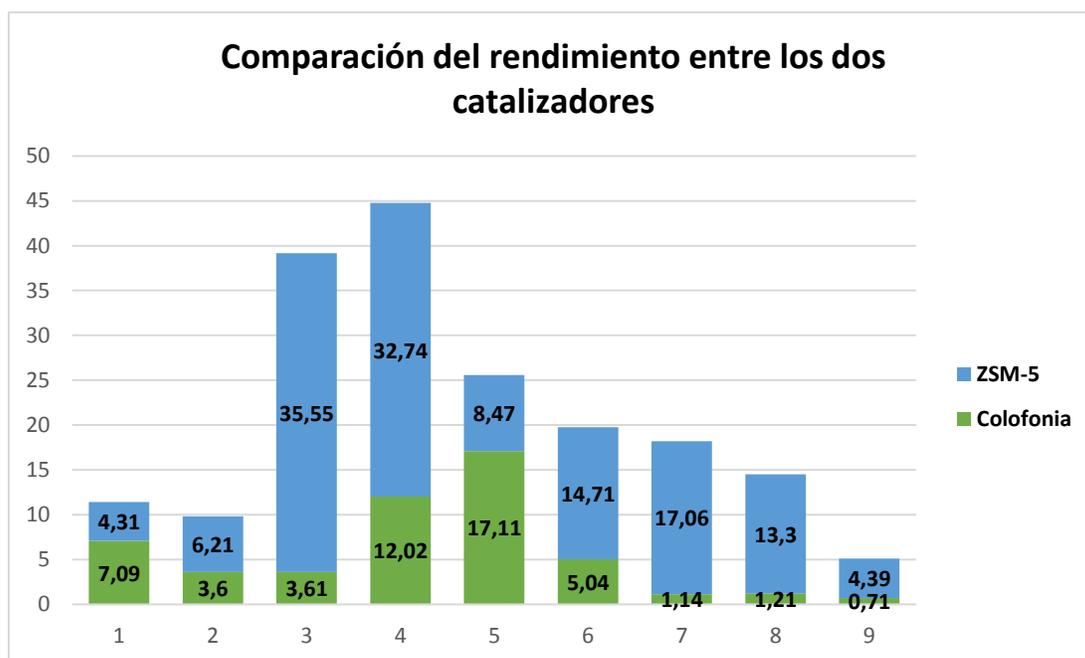


Figura 48. Comparación de los rendimientos entre los dos catalizadores

Las condiciones a las que pertenece cada barra de rendimientos son las que se presentan en la tabla 19:

Tabla 19

Condiciones para la comparación de rendimientos entre los dos catalizadores

Análisis	Presión Atm	% Catalizador
1	0,4224	0,5
2	0,4224	0,75
3	0,4224	1

CONTINÚA



4	0,7184	0,5
5	0,7184	0,75
6	0,7184	1
7	1,014	0,5
8	1,014	0,75
9	1,014	1

Se puede ver que la Zeolita ZSM-5 posee gran influencia en la producción de heptanal teniendo los mayores rendimientos de las experimentaciones, excepto en la barra 1 y 5 donde se puede observar que la colofonia tiene más altos rendimientos que la Zeolita, en estos casos tiene mucho que ver las condiciones a las que se produjo la reacción.

Manteniendo una presión constante de 0,4224 se puede analizar la influencia de cada catalizador y su proporción como se muestra en la figura 49. Claramente se observa que el mejor rendimiento se lo obtiene con 1 % de Zeolita ZSM-5 obteniendo un rendimiento de 35,55 % el comportamiento observado es a más porcentaje de catalizador mejora los rendimientos, mientras que con la colofonia el mejor rendimiento fue 7,09 % con 0,5 % de catalizador y muestra que a menos porcentaje de catalizador se obtiene mejores rendimientos.

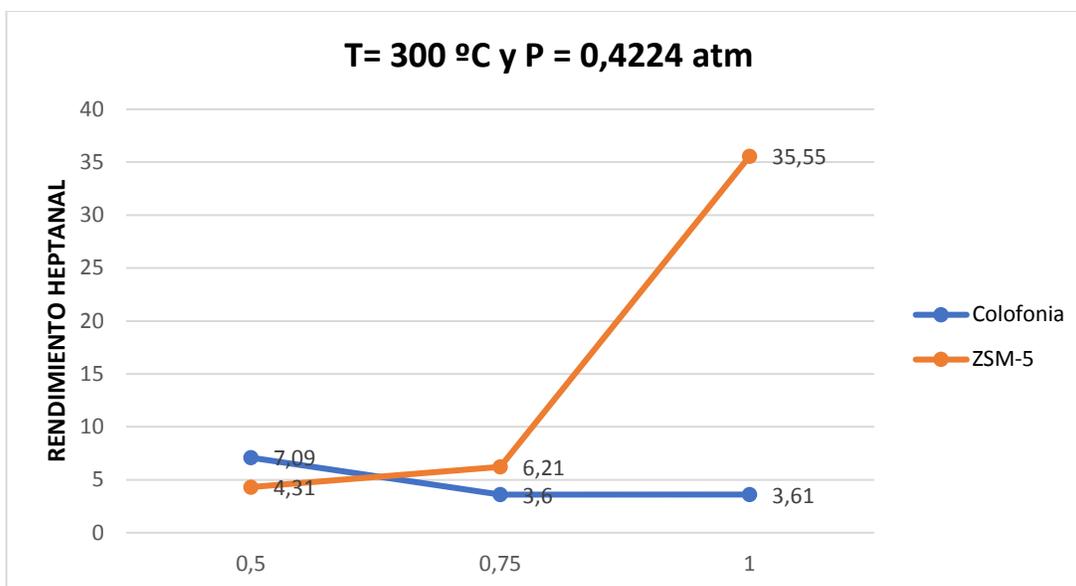


Figura 49. Influencia del porcentaje de catalizador a 0,4224 atm

Con una presión constante de 0,7184 (figura 50) se puede observar que el mejor rendimiento de heptanal es 32,74 % se obtiene con la Zeolita ZSM-5 a 0,5 % de catalizador, mientras que para la colofonia se obtiene un rendimiento de heptanal del 17,11% a 0,75% de catalizador.

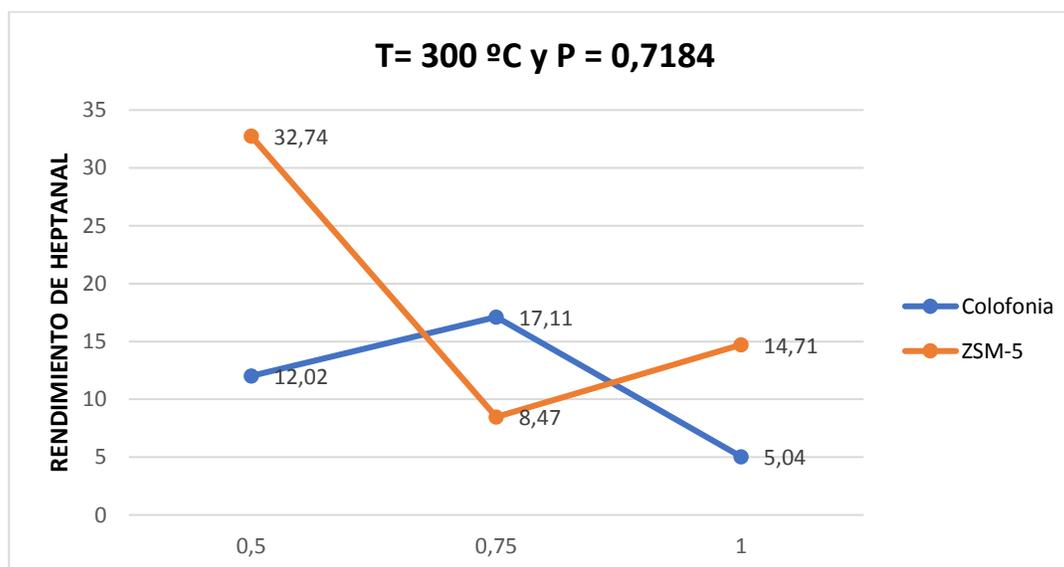


Figura 50. Influencia del porcentaje de catalizador a 0,7184 atm

Para una presión de 1,014 (figura 51) se ve el más alto rendimientos de heptanal con la Zeolita ZSM-5 de 17,06 % con 0,5 % de catalizador, mientras que para la colofonia los rendimientos son bajos reportandose el mejor como 1,21 % con 0,75 % de catalizador. Es notable que los rendimientos con colofonia a casi presión atmosférica caen significativamente.

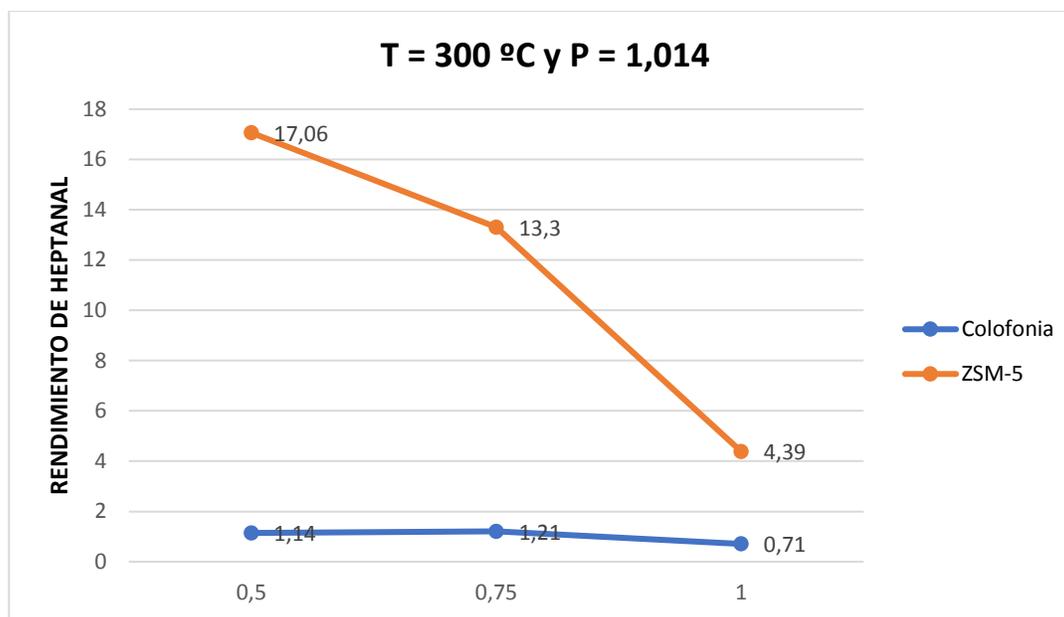


Figura 51. Influencia del porcentaje de catalizador a 1,014 atm

Se analizó también como influye la presión en cada tratamiento y para un porcentaje de catalizador de 0,5 % se observó que para la Zeolita ZSM-5 el mayor rendimiento de heptanal es 32,74 % a 0.7184 atm de presión, en el caso de las experimentaciones el mayor rendimiento de heptanal es 12,02 % a 0,7184 atm como se observa en la figura 52.

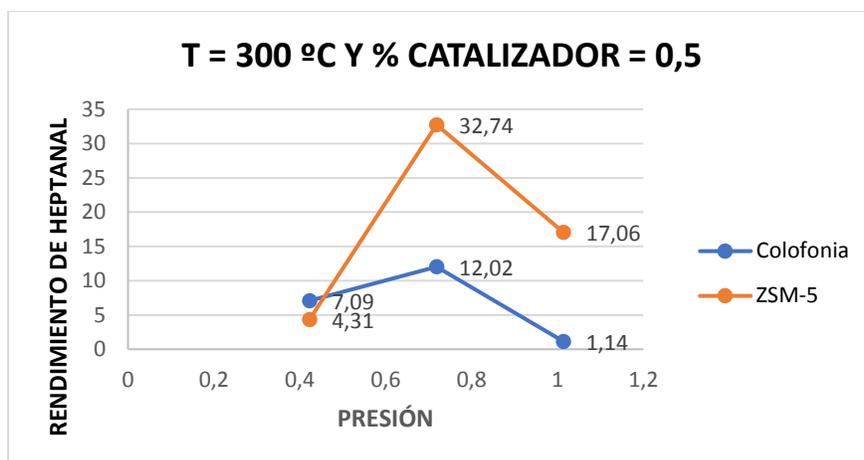


Figura 52. Influencia de la presión utilizando 0,5 % de cada catalizador

Con 0,75 % de catalizador se puede observar en la figura 53 que la zeolita ZSM-5 posee el mejor rendimiento de heptanal de 13,3% a 1,014 atm, la curva presentada por este catalizador es a menos presión se obtiene rendimiento inferiores; cuando se utilizó colofonia se obtuvo el mejor rendimiento de heptanal de 17,11 % a 0,7184 atm.

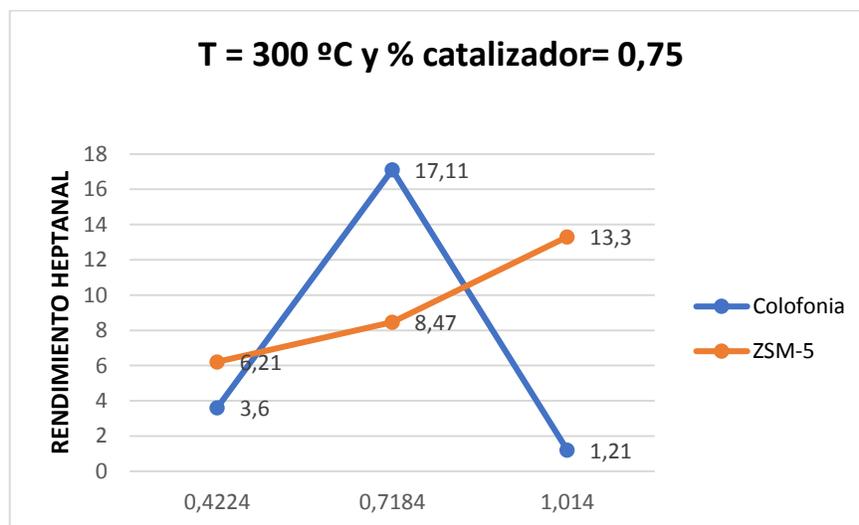


Figura 53. Influencia de la presión utilizando 0,75 % de cada catalizador

En la figura 54 se observa que para un porcentaje de catalizador de 1 % el mejor rendimiento de heptanal calculado utilizando zeolita ZSM-5 fue de 35,55 % a 0,4224 atm, la curva del catalizador muestra que mientras va aumentando la presión, el

rendimiento disminuye; mientras que con la colofonia se obtuvo el mejor rendimiento de heptanal 6,04 % a 0,7184 atm.

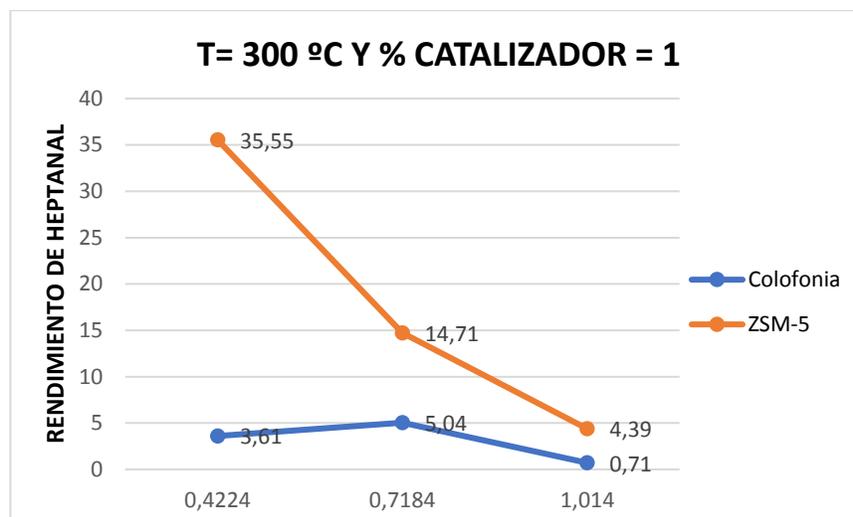


Figura 54. Influencia de la presión utilizando 1 % de cada catalizador

4.4.4. Influencia del glicerol en la reacción

Las mejores condiciones reportadas en el apartado 4.2.3 se replicaron utilizando aceite como alimentación para la pirólisis, los experimentos se realizaron para ver cómo influye el glicerol en la reacción y se obtuvo los siguientes resultados.

Tabla 20.

Rendimiento de heptanal utilizando aceite de ricino

Corrida	Presión Atm	Proporción de catalizador %	Catalizador	Rendimiento De heptanal %
1	0,7184	0,75	COLOFONIA	2,13%
2	0,4224	0,50	ZSM-5	0,38%

La primera experimentación utilizando colofonia se sometió a purificación obteniéndose dos corrientes las cuales la fracción de destilado se analizó y su espectro es heptanal como se muestra en la figura 55, mientras que la segunda experimentación utilizando ZSM-5 no generó un volumen considerable para la purificación por lo que se decidió analizar esa fracción de producto, resultando ser heptanal figura 56.

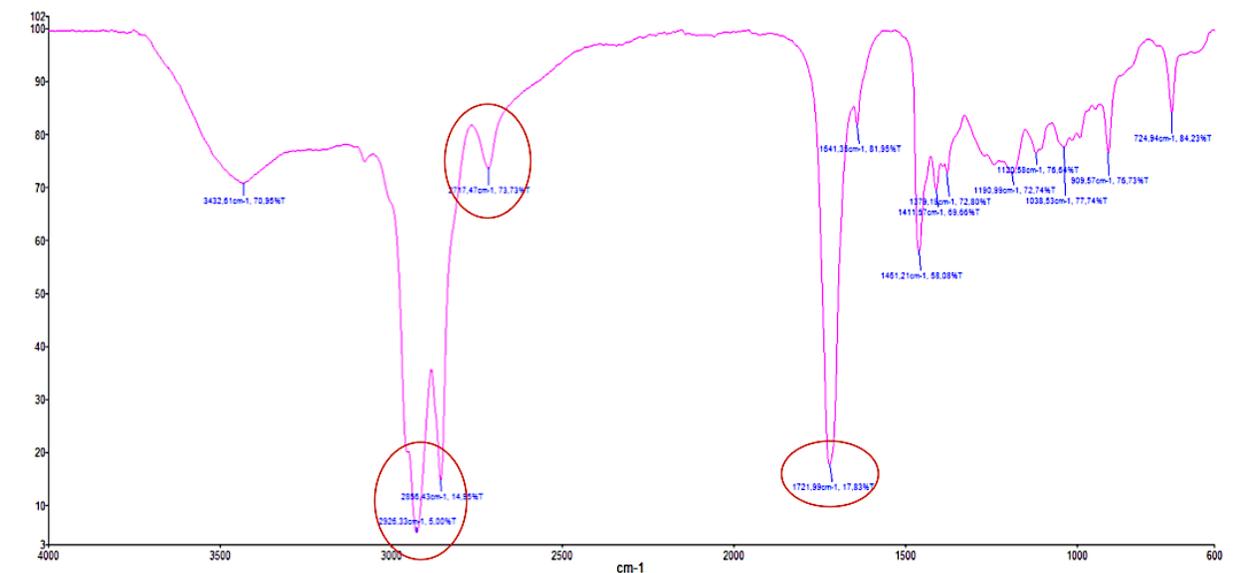


Figura 55. Espectro IR de heptanal sin pretratamiento (colofonia)

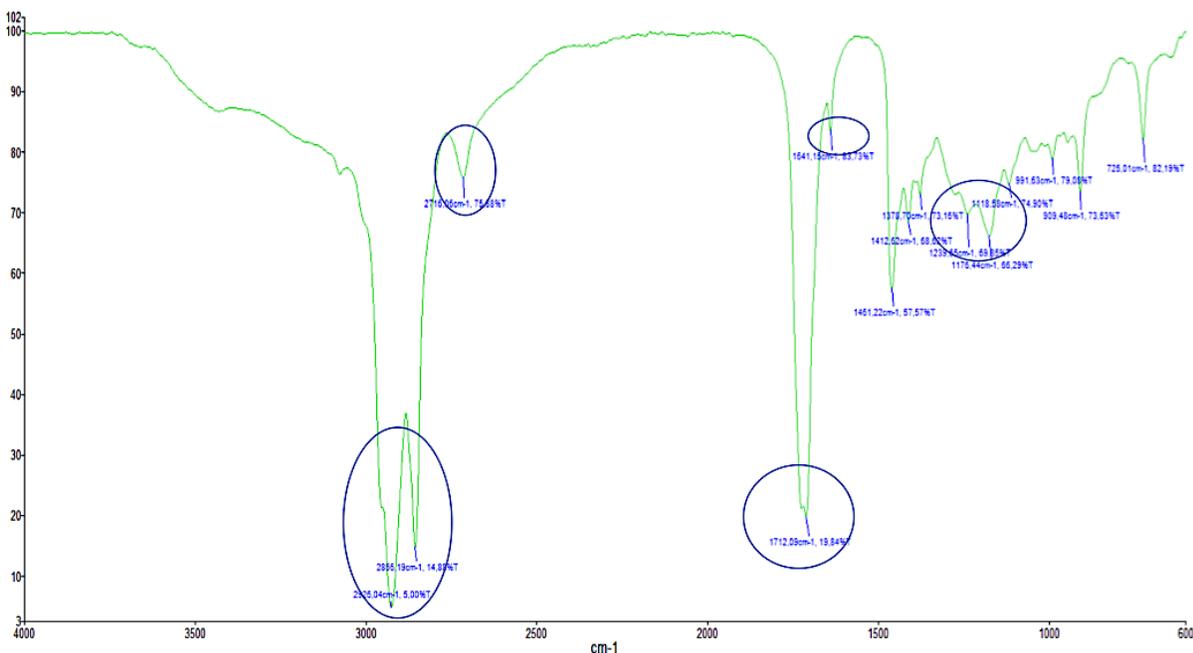


Figura 56. Espectro IR de heptanal sin Pretratamiento (ZSM-5)

Hay que resaltar que en la primera corrida con colofonia la fracción que no se convirtió en producto había cambiado su apariencia física, aumentando su viscosidad, a una forma de chicle como se ve en la figura 57 a, lo que podemos determinar que se formaron reacciones secundarias, en el caso de la segunda experimentación con ZSM-5 la fracción que no reacciono del aceite es metil éster, como se ve en la figura 57.

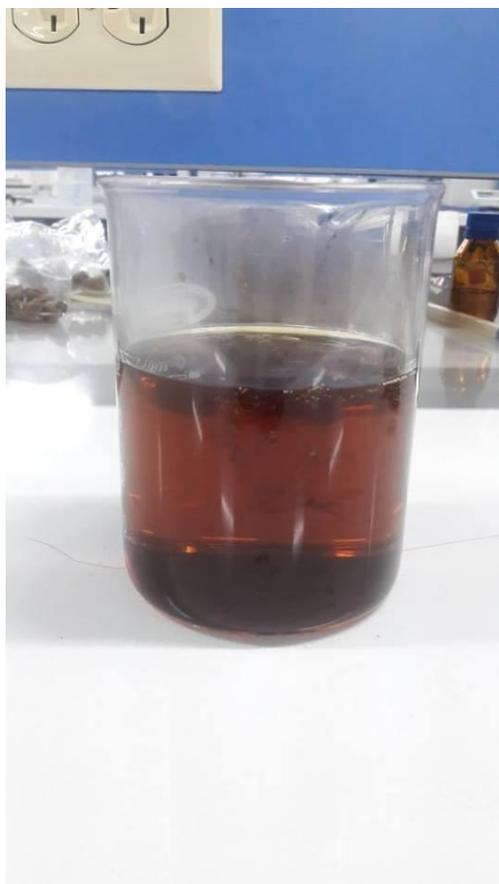
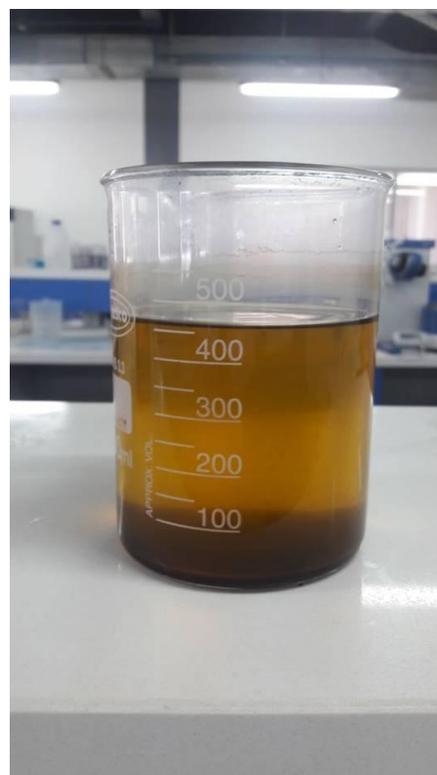
**(a)****(b)**

Figura 57. Fracción que no reaccionó en el calderín: (a) con colofonia, (b) con ZSM-5

Como se puede ver en la tabla 20 los rendimientos que generaron los experimentos son relativamente bajos utilizando directamente el aceite de ricino, lo que permitió demostrar que el glicerol influye en la formación de reacciones secundarias aparte de que genera rendimientos bajos a estas condiciones.

En el trabajo de Das y colaboradores (1989) se puede mencionar que trabajan directamente con aceite de ricino y la única experimentación que hace utilizando colofonia obtiene un rendimiento de heptanal de 8,2% a 320 °C y 20 mmHg (0,0013 atm), este valor si lo comparamos con las experimentaciones que se realizó con metil éster de ricino no es alto demostrando que el pretratamiento que se realizó en el

presente trabajo utilizando menos temperatura y menos vacío tiene un efecto significativo y ayuda a elevar el rendimiento de heptanal.

4.4.5. Comparación entre la pirólisis térmica y la pirólisis catalítica

Se puede hacer una comparación con dos estudios de producción de heptanal, Das y colaboradores (1989) como se mencionó anteriormente trabajó directamente con aceite de ricino, pero realizó experimentaciones no solo con catalizador sino solo usando temperatura constantes y cambios de presión, como se ve en la figura 58.

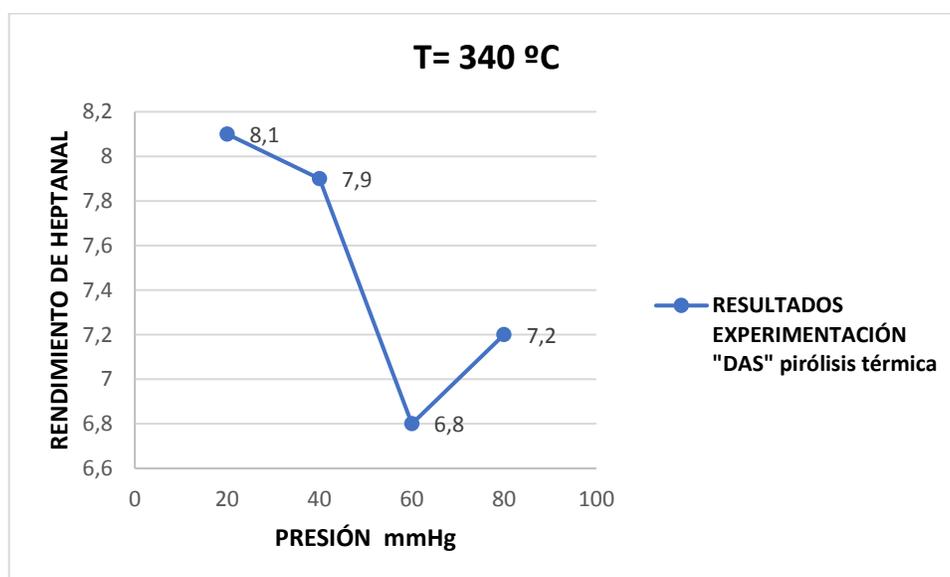


Figura 58. Rendimientos de heptanal en pirólisis térmica "Das y colaboradores (1989)"

El autor utiliza una temperatura constante de 340 °C y juega con las presiones que van entre 20 – 80 mmHg (0,026 – 0,105 atm) obteniendo el mejor rendimiento de heptanal de 8.1 % a 20 mmHg (0,026 atm). El comportamiento de la curva presentada en la figura tiene un punto de inflexión mínimo a 60 mmHg (0,078 atm), antes y después de ese punto los rendimientos empiezan a incrementarse.

Otro estudio con el que se puede comparar los rendimientos de heptanal es el desarrollado por Vandeleira y colaboradores (2016), el cual trabaja con temperaturas de

475 a 525 °C de manera continua y obtiene el mejor rendimiento de 17,7 % como se muestra en la figura 59. Se ve en este estudio que el rendimiento aumenta junto con la presión.

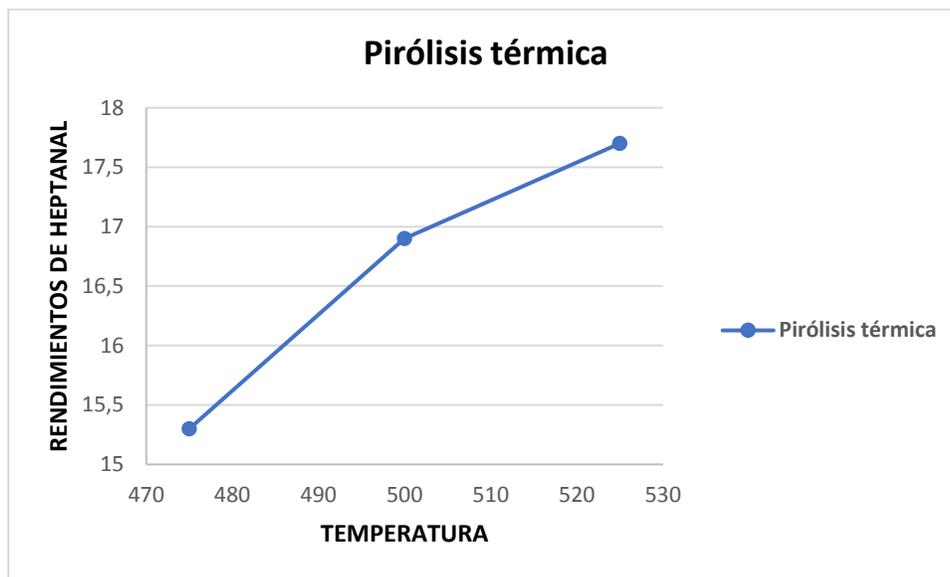


Figura 59. Rendimientos de pirólisis térmica "Vandeleira y colaboradores (2016)"

CAPÍTULO V

5.1. Conclusiones

- La pirólisis catalítica de metil ésteres de aceite de ricino se realizó a diferentes condiciones de presión y proporción de catalizador a 300 °C utilizando una columna de craqueo, y se evaluó la selectividad de dos tipos de catalizadores: Zeolita ZSM - 5 y colofonia, lo que dio lugar a rendimientos de heptanal de 35,55 % a 0,4224 atm , 1% de ZSM - 5 y 17,11 % a 0,7184 atm , 0,75 % de colofonia. Por lo tanto se verificó que la pirolisis catalítica podría ser un buen proceso para la obtención de precursores para la industria de sabores, cosmética, farmacéutica, perfumería y polímeros.
- Se replicó las mejores condiciones obtenidas con cada catalizador utilizando únicamente aceite de ricino como alimentación en la pirolisis catalítica y se obtuvo rendimientos de heptanal de 2,13 % con colofonia y 0,38 % con Zeolita ZSM – 5. El rendimiento de heptanal con colofonia fue inferior comparado con el rendimiento obtenido en el trabajo de Das y colaboradores (1989) que fue de 8,2 % a 320 °C y 20 mm Hg (0,026 atm). Se demostró que el glicerol genera reacciones secundarias e influye directamente en el rendimiento de heptanal, por lo que si es necesario un realizar un pretratamiento para la eliminación del glicerol.
- El uso de un catalizador resultó ser más beneficioso que utilizar solo temperaturas altas, ya que el mismo aceleró el proceso de obtención de heptanal y mejoró los rendimientos con una temperatura moderada. El rendimiento con cada uno de los catalizadores es superior al rendimiento obtenido en el estudio

de Das y colaboradores (1989) donde se obtuvo el más alto rendimiento en la pirolisis térmica de 8,1 % a 340 °C y 20 mm Hg (0,026 atm), en el estudio de Vandeleira y colaboradores (2016) se obtiene un rendimiento parecido al rendimiento obtenido con la colofonia de 17,7 % a 525 °C bajo un proceso continuo.

- Se determinó que la presión fue uno de los factores más significantes que tuvo las experimentaciones, ya que a más presión de vacío se obtuvo mayores rendimientos, a esto se le agrega el efecto del catalizador y su selectividad.

5.2. Recomendaciones

- Investigar la pirólisis catalítica de ácido ricinoleico con pretratamiento utilizando ZSM-5 como catalizador pero a otras condiciones de operación para poder conocer la influencia del catalizador con más experimentaciones.
- Repetir el diseño experimental utilizando un catalizador más para analizar las diferentes combinaciones de los efectos.
- Utilizar otro método de obtención de metil éster que sea rápido y eficiente.
- Realizar pruebas de análisis donde se obtenga una cuantificación del heptanal y con ello saber si falta purificar más la sustancia.
- Se debe realizar la purificación del metil éster a condiciones más severas para poder eliminar el alcohol del metil éster y obtener un compuesto más puro.
- Tratar el residuo del calderín en la pirolisis catalítica puede y luego hacer pruebas para ver si es factible utilizar como biocombustible para motores de automoción en proporciones B-5 y B-10 ó en motores eléctricos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aldara, C., & Otavio, M. (2010). *Biodiesel production from castor oil in Brazil: A difficult reality*. *Energy Policy*, 4031-4039.
- Amezquita, F., & Mendoza, D. (2001). *Apendice IR*. Guadalajara: Universidad de Guanajuato, Facultad de Química.
- Andesia Químicos. (2009). *Hoja de Seguridad Colofonia*. FUJIAN SHAN S.A.
- Atkins, P. (2006). *Química Física*. Portland: Medica Panamericana.
- Banco Central del Ecuador. (2015). *Exportaciones productos derivados del petróleo 2015*. Ecuador.
- Banco Central del Ecuador. (2017). *Exportaciones, importaciones y balanzas comerciales por área económica*. Ecuador.
- Bankovic´Ilic´, I., Stamenkovic´, O., & Veljkovic, V. (2012). *Biodiesel production from non-edible plant oils*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 3621–3647.
- Batidas, O. (2009). *Microprocesos aplicados a la producción de biodiesel*. México D.F: Universidad Nacional autónoma de México.
- Benjumea, P., Agudelo, J., & Ríos, L. (2009). *Biodiesel: producción calidad y caracterización*. Medellín: Universidad de Antioquia.
- Berenguer, M., & Alonso, R. (2007). *Colofonia. Riesgos asociados a su utilización*. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el trabajo.
- Bolaños, V. (2003). *Química Analítica Cualitativa*. México D.F.
- Botanicals . (2017). *Resina Colofonia*. Recuperado el 12 del 12 de 2017, Obtenido de Cosmética casera: <https://www.botanicals.es/conservantes-y-regular-ph/236-resina-colofonia.html>.
- Bulla, E. (2014). *Diseño del proceso de producción del biodiesel a partir de aceites de fritura*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- Burdock, & George. (1967). *Food and Color Additives*. CRC Press.
- Castells, X., & Velo, E. (2012). *La Pirólisis*. Madrid: Díaz de Santos.
- Cavitch, S. (2003). *Guía práctica para hacer jabón*. Barcelona: paidotribo.
- Celec ep termopichincha . (2017). *CELEC EP Termopichincha artículos*. Recuperado el 06 del 07 de 2018, de

[https://www.celec.gob.ec/termopichincha/index.php/component\(content/category/12-retos-empresariales](https://www.celec.gob.ec/termopichincha/index.php/component(content/category/12-retos-empresariales).

- Chacón Molina, L. J. (2017). *Estudio de los parámetros de reacción para la producción de biodiesel en condiciones no convencionales a partir del aceite de palma*. Latacunga: Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE Extensión Latacunga. Carrera de Ingeniería en Petroquímica.
- Claramunt, R., Santos, S., & Pérez, M. (2013). *Principales compuestos químicos*. Madrid.
- Das, G., Trivedi, R., & Vasishtha, A. (1989). *Heptaldehyde and Undecylenic Acid From Castor Oil*. Harcourt Butler Technological Institut, 938-941.
- Delmás, D., Muñoz, P., & Lizardo, J. (2009). *Síntesis de ZSM-5 para uso catalítico y caracterización por DRX y FTIR*. Rev. Per. Quím., 49-53.
- Dias, J., Araujo, J., Costa, J., Alvim, M., & Almeida, M. (2013). *Biodiesel production from raw castor oil*. Energy, 58-66.
- DrugBank. (2015). *Ácido undecilénico*. Recuperado el 03 del 11 de 2018, Obtenido de <https://www.drugbank.ca/DB11117>.
- Durán, A. (1996). *Desactivación de la Zeolita ZSM-5 en la conversión de mezclas Acetona/n-Butanol en hidrocarburos*. Murcia: COMPOBELL.
- Edibon. (2014). *QCCC Columna de Craqueo controlada por PC*. Madrid.
- Fajardo, F. (2015). *Técnicas de Caracterización para el biodiesel basadas en la normatividad Internacionas ASTM*. México D.F: Universidad Autónoma de la Ciudad de México.
- Fontalvo, M., Vecino, R., & Barrios, A. (2014). *El aceite de palma africana elae guineensis: Alternativa de recurso energético para la producción de biodiesel en Colombia y su impacto ambiental*. Institución Educativa Fermín Tilano, 90-98.
- Fuentes, Castiñeiras, & Queraltó. (s.f.). *Bioquímica clínica y Patología molecular* (Vol. I). Barcelona: Reverté.
- García, T., Cruz, V., Nájera, I., & Sanchez, O. (2009). *Purificación de biodiesel obtenido del aceite de ricinus*. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, 20-23.

- Gil, R. (2017). *Producción de biodiesel a partir de aceite de girasol en una planta piloto de reacción por cavitación*. Valladolid: Universidad de Valladolid.
- Gómez, A., Klose, W., & Rincón, S. (2008). *Pirólisis de Biomasa*. Colombia: Kassel.
- Goswami, D., Sen, R., Kumar, J., & De, S. (2009). *Maximization of bioconversion of castor oil into ricinoleic acid by response surface methodology*. *Bioresource Technology*, 4067-4073.
- Gujarat Government. (2017). *Establishment of Castor Derivatives Base Perfumery Raw Materials Unit*. Gujarat.
- Gupta, a., & Aggarwal. (1954). *Ácido 10-undecilénico y heptaldehído de aceite de ricino*. *J Sci Ind Res (India)*, 277-280.
- Haim-Zada, M., Basu, A., & Hagigit, T. (2016). *Stable polyanhydride synthesized from sebacic acid and ricinoleic acid*. *Journal of Controlled Release*.
- Hernández, H., & Piñeros, F. (2017). *Evaluación del biochar producido por pirolisis lenta como medio*. bogotá.
- Incbio. (2017). *Recuperación de metanol*. Recuperado el 10 de 2018, de http://www.incbio.com/es/tecnologias_recuperacion_metanol.html.
- Instituto Ecuatoriano de Normalización, INEN. (1988). *Aceite comestible de palma africana*. Requisitos.
- Ionescu, M., Radojic, D., Wan, X., & Maha, L. (2016). *Highly functional polyols from castor oil for rigid polyurethanes*. *European Polymer Journal*.
- Kalogiannis, K., Stefanidis, S., Michailof, C., & Lappas, A. (2016). *Castor bean cake residues upgrading towards high added value products via fast catalytic pyrolysis*. *Biomass and Bioenergy*, 1-11.
- Kaur, R., Gera, P., Kumar, M., & Bhaskar, T. (2018). *Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of castor (*Ricinus communis*) residue using thermogravimetric analysis*. *Bioresource Technology*.
- Li, H., Niu, S., & Lu, C. (2017). *Basado en el método de isoconversión, El parámetro cinético de pirólisis de la energía de activación se calculó mediante los métodos de modelo libre del método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) y el método Flynn-Wall-Ozawa (FWO). Además, el orden de reacción*. *Procedia Engineering*, 3711 - 3716.

- Linden, D. (2009). *Densidad*.
- Liu, S., Zhu, Q., & Guan, Q. (2015). *Bio-aviation fuel production from hydroprocessing castor oil promoted by the nickel-based bifunctional catalysts*. *Bioresource Technology*, 93-100.
- Loaiza, F. (2003). *Cinética de la reacción de transesterificación del aceite de higuera en la obtención de biodiesel*. Colombia.
- Lobato, V. (2007). *Metodología para optimizar el análisis de materias primas para combustibles en los países del cono sur*. Uruguay.
- Lombeida, N. (2015). *Diseño de un reactor tipo batch para la obtención de biodiesel a partir de aceite de ricino (Ricinus communis)*. Quito: Escuela Politécnica Nacional.
- López, A. (1989). *Pirólisis de Hidrocarburos. El Proceso de Pirólisis con Vapor Modelos Cinéticos*. Murcia: Universidad de Murcia.
- Marijke, V. d., & Stevens, C. (2009). *Undecylenic Acid: A Valuable and Physiologically Active Renewable Building Block from Castor Oil*. *Chemsuschem*, 692-713.
- Molina, C. (2013). *Estudio de la composición y estabilidad de biodiesel obtenido a partir de aceites vegetales limpios y procedentes de frituras*. Universidad de la Laguna.
- Montoya, J. (2014). *Pirólisis rápida de biomasa*. Medellín.
- Mutlu, H., & Meier, M. (2010). Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 10-30.
- Naciones Unidas. (2004). *Atlas de productos básicos*. New York y Ginebra.
- Narwal, S., Saun, N., Droga, P., Chauhan, G., & Gupta, R. (2015). *Production and characterization of biodiesel using nonedible castor oil by immobilized lipase from Bacillus aerius*. *Biomed Res*.
- Naughton, F. (1974). *Production, Chemistry, and Commercial Applications of Various Chemicals from Castor Oil*. *Novel uses of agricultural oils*, 65-71.
- Naughton. (2011). Castor oil. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 1-20.
- Nayeb, F., Salahshoor, S., Afshar-Taromi, F., & Shariatinia, Z. (2011). *A Novel Topical Tissue Adhesive Composed of Urethane Prepolymer Modified with*

- Chitosan. International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 609-618.
- Nudelman, N. (2004). *Química sustentable*. Santa Fé, Argentina: UNL.
- Ogunniyi, D. (2004). Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresource Technology* , 1086-1091.
- Piqué, T., & Vasquez, A. (2012). *Uso de espectroscopía infrarroja con transformada de fourier (ftir) en el estudio de la hidratación del cemento*. México D.F.
- Polytrade. (2007). Hoja técnica del producto "COLOFONIA".
- Producción aceite de Ricino. (2012). *Producción mundial de aceite de ricino*. Recuperado el 04 del 07 de 2018, de aceite de ricino: <http://aceitericino.blogspot.com/2012/05/produccion-mundial-de-aceite-de-ricino.html>.
- Pubchem. (2019). *Acido Undecilénico*. Recuperado el 05 del 01 de 2019, de https://pubchem.ncbi.nlm.nih./undecylenic_acid.
- PumChen. (2019). *Heptanal*. Recuperado el 04 del 01 de 2019, de <https://pubchem.ncbi.nlm.nih./Heptanal>.
- Reclade, E., & Durán, J. (2008). *Cultivos energéticos alternativos*. Ecuador.
- Rincón, J., & Silva, E. (2014). *Bioenergía: Fuentes, conversión y sustentabilidad*. Bogotá: CYTED.
- Ruiz, L., Aghmiz, A., Masdeu, A., Lligadas, G., Ronda, J., Galia, M., & Cádiz, V. (2017). *Upgrading castor oil: From heptanal to non-isocyanate poly(amide-hydroxyurethane)s*. *Polymer*.
- Salimon, J., Salih, N., & Yousif, E. (2012). *Biolubricant basestocks from chemically modified ricinoleic acid*. *Journal of King Saud University – Science*, 11-17.
- Salinas, F., Ríos, L., & Montañez, J. (2013). *Producción de biodiesel de aceite de ricino mediante el uso de tecnologías no convencionales*. *CienciAcierta* .
- Uzcátegui, R. (2010). *Síntesis y Caracterización de Zeolita ZSM-5 mesoporosa*. Caracas: Universidad Central de Venezuela.
- Vanderleia, B., Torres, R., Vinicyus, R., & Dilamara, r. (2016). *Thermal cracking of methyl esters in castor oil and production of heptaldehyde and methyl undecenoate*. *Appl. Pyrolysis*.

- Verma , P., & Sharma, M. (2016). *Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 62, 1063-1071.
- Vernon, A., & Ross, H. (1936). *Algunas características del residuo del craqueo del aceite de ricino*. J. Am Chem Soc, 2430-2433.
- Vishwanadham, B., Spripathi, H., Sadasivudu, D., & Khan, A. (1995). *Pyrolysis of castor oil methylesters to 10-undecenoic acid and heptaldehyde*. Indian Journal of Chemical Technology, 119-128.

ANEXOS



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA**

CERTIFICACIÓN

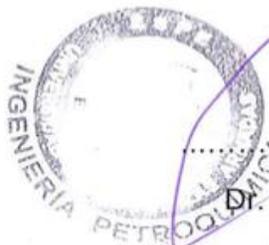
Se certifica que el presente trabajo fue desarrollado por la señorita: **CÁRDENAS COBO, EILEEN ALEJANDRA**

En la ciudad de Latacunga a los 29 días del mes de enero de 2019.

Ing. Catherine Donoso

DIRECTORA DEL PROYECTO

Aprobado por:



Dr. Rer. Nat., PhD Roman Rodriguez

DIRECTOR DE LA CARRERA



Abg. Darwin Albán

SECRETARIO ACADÉMICO