

TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE HIGUERILLA CRUDO UTILIZANDO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS - ESTUDIO PRELIMINAR

TRANSESTERIFICATION OF CRUDE CASTOR OIL BY HETEROGENEOUS CATALYSTS - PRELIMINARY STUDY

GINA HINCAPIÉ

Química, Universidad de Antioquia, gmhincapie@gmail.com

ANDRÉS MORENO

PhD, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia, amoreno.udea@gmail.com

DIANA LÓPEZ

PhD, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia, dplope@gmail.com

Recibido para revisar Febrero 25 de 2011, aceptado Junio 26 de 2011, versión final Julio 22 de 2011

RESUMEN: Se estudió la producción de biodiesel mediante transesterificación de aceite de higuera cruda con etanol y metanol usando catalizadores heterogéneos. Los catalizadores utilizados fueron el óxido de calcio, carbonato de sodio y de potasio y un silicato de zinc con estructura tipo hemimorfita. La formación de alquil-ésteres fue cuantificada mediante cromatografía de gases. Las mayores conversiones fueron obtenidas con carbonato de potasio en etanol y con la hemimorfita en metanol a una concentración de 3% con respecto al peso de aceite, usando una relación molar de alcohol a aceite de 60 y luego de la pre-esterificación del aceite crudo. Bajo estas condiciones la conversión con carbonato de potasio fue 74.9% y con la hemimorfita fue 66.2%.

PALABRAS CLAVE: Aceite de higuera, catalizadores heterogéneos, hemimorfita.

ABSTRACT: In the present study, biodiesel production through transesterification from crude castor oil with ethanol and methanol by heterogeneous catalysts was studied. Calcium oxide, sodium and potassium carbonate and a zinc silicate with a hemimorphite structure were used as catalysts. The formation of alkyl esters was quantified by gas chromatography. The highest conversions were obtained with potassium carbonate in ethanol and hemimorphite in methanol in a concentration of 3% wt. to oil weight, using a molar ratio of alcohol to oil of 60 and after pre-esterification of crude oil. Under these conditions the conversion with potassium carbonate was 74.9% and with hemimorphite was 66.2%.

KEYWORDS: Castor oil, heterogeneous catalysts, hemimorphite.

1. INTRODUCCIÓN

El uso de derivados de aceites vegetales como combustibles alternativos ha tomado un amplio interés debido al aumento en los precios del petróleo y a los problemas ambientales que ocasiona la combustión de combustibles fósiles [1,2]. Entre dichos combustibles alternativos se encuentra el biodiesel, el cual es obtenido mediante la reacción de transesterificación de aceites vegetales o grasas animales; esta reacción consiste en transformar triglicéridos en alquil-ésteres en presencia de un alcohol de bajo peso molecular como metanol o etanol y un catalizador como hidróxido de sodio (NaOH) o de potasio (KOH), obteniéndose glicerol como co-producto [3] (Figura 1).

La aplicación de este tipo de catalizadores de carácter básico para promover la reacción de transesterificación requiere el uso de aceites refinados que no contengan más de 0.5% de ácidos grasos libres (FFA), dado que estas sustancias favorecen la formación de jabones con dichos catalizadores, disminuyendo el rendimiento a biodiesel. Se requiere además que las condiciones del sistema sean anhidras dado que el agua favorece la formación de FFA por hidrólisis de los triglicéridos. Por otro lado, es necesaria la neutralización de los catalizadores básicos con ácidos minerales, lo cual produce una glicerina de baja calidad que requiere de procesos de purificación bastante costosos. Debido a estas razones, no es posible procesar aceites o grasas

de baja calidad mediante el uso de los catalizadores convencionales, lo cual aumenta los costos de producción del biodiesel [4].

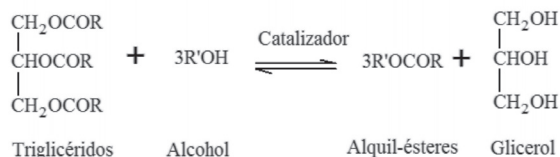


Figura 1. Esquema general de la reacción de transesterificación

Una alternativa para superar estas limitaciones es el uso de catalizadores en fase heterogénea que no presenten los inconvenientes de los catalizadores homogéneos. Los catalizadores heterogéneos podrían disminuir el costo de producción de biodiesel debido a que pueden recuperarse fácilmente de los productos de reacción mediante filtración, lo que conlleva a que no se requieran procesos de purificación y o neutralización, y además los catalizadores se podrían reutilizar [5-7]. Recientemente el Instituto Francés del Petróleo desarrolló un catalizador heterogéneo de zinc y aluminio para ser utilizado en la producción de biodiesel en una planta ubicada en Sète-Francia cuya capacidad es de 160000 ton/año [4].

Para la producción de biodiesel se han utilizado aceites comestibles como soya, palma, girasol, etc. Sin embargo, en los últimos años hay una gran preocupación por el uso de este tipo de aceites para propósitos de transporte [2]. Para superar este inconveniente, existen otras especies que pueden usarse para la producción de biodiesel considerando que el aceite que generan no es apto para consumo humano; entre éstas se encuentra el *Ricinus communis* de cuyas semillas se extrae el aceite de higuera, que está constituido por ácido ricinoléico (ca. 90%, ácido 12-hidroxi-*cis*-octadec-9-enóico, Figura 2), ácido linoléico (3-6%), ácido oléico (2-4%) y ácidos saturados (1-5%). Debido a su composición química, el aceite de higuera posee ciertas propiedades químicas y físicas particulares, que son aprovechadas en diversos procesos en la industria química; por ejemplo en la elaboración de pinturas, recubrimientos, lubricantes, cosméticos, resinas, etc [8,9]. Actualmente, el Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural y Corpoica adelantan estudios que buscan fomentar y desarrollar el cultivo de esta especie y sus aplicaciones industriales en Colombia, por tanto, los estudios que se adelanten sobre ella son pertinentes [10].

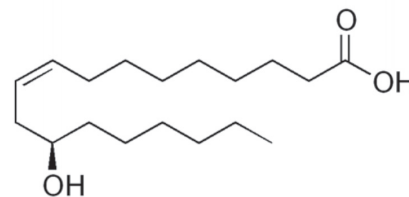


Figura 2. Estructura del ácido ricinoléico

En la actualidad se han reportado una amplia variedad de catalizadores heterogéneos usados en el proceso de transesterificación, tales como óxidos de metales [11], zeolitas [12], lipasas [13], etc.

En este trabajo se presenta un estudio preliminar sobre el proceso de transesterificación a partir de aceite de higuera crudo utilizando diferentes catalizadores heterogéneos, con el fin de cuantificar la conversión a alquil-ésteres (biodiesel) y determinar la viabilidad de la reacción bajo estas condiciones.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Reactivos y materiales

Se emplearon como catalizadores óxido de calcio, carbonato de potasio y carbonato de sodio anhidro. Se utilizó hidróxido de potasio y ácido sulfúrico grado analítico.

Para la síntesis del silicato de zinc tipo hemimorfita, se siguió un procedimiento reportado en la literatura [14]; los precursores fueron nitrato de zinc tetrahidratado, silicato de sodio en solución e hidróxido de sodio.

Se empleó isopropanol grado analítico para la extracción del aceite y se utilizó metanol analítico y etanol anhidro para las reacciones de transesterificación. Todos los reactivos fueron suministrados por Merck excepto el etanol anhidro que fue suministrado por JT Baker. Las semillas de higuera (Variedad BRS-149 Nordeste) de las cuales se extrajo el aceite fueron donadas por Colombiana de Biocombustibles S.A.

Para la cuantificación de los productos mediante cromatografía de gases se empleó isopropanol grado analítico (Merck) como solvente y tetradecano grado analítico (Merck) como estándar interno. Etil y metil ricinoleato, etil y metil linoleato, etil y metil

oleato grado cromatográfico (Sigma-Aldrich) como estándares de referencia.

2.2 Metodología

2.2.1 Extracción del aceite y determinación del índice de acidez

Las semillas de higuerilla se maceraron y se sometieron a extracción Soxhlet por ocho horas con isopropanol como solvente. Las muestras se secaron a 85°C a presión reducida para eliminar el solvente. El índice de acidez de las muestras de aceite se determinó mediante titulaciones con una solución estándar de KOH 0.5 N siguiendo la norma ASTM D974-06.

2.2.2 Transesterificación

El aceite de higuerilla, extraído como se describió anteriormente, fue sometido a la reacción de transesterificación sin ningún proceso de purificación previo, con cada uno de los catalizadores bajo estudio en balones de vidrio de 100 mL acoplados a un sistema de reflujo. Los balones se sumergieron en baños de aceite mineral bajo agitación magnética (500 rpm).

2.2.3 Reacciones con óxido de calcio

Se realizaron tres reacciones con este catalizador, todas ellas utilizando etanol como solvente. En la Tabla 1 se especifican las condiciones de reacción empleadas. El aceite (5g) se calentó a la temperatura de reacción y sobre él se adicionó la suspensión de etanol-catalizador. Las reacciones enumeradas como 1 y 2 se realizaron con el CaO sin un tratamiento previo; por el contrario, la tercera reacción se llevó a cabo con CaO luego de realizarle un tratamiento térmico a 800°C por una hora en atmósfera inerte. La reacción de transesterificación se detiene sumergiendo el balón en un baño de agua fría, se separan las fases de biodiesel y glicerina y se purifica la de biodiesel con lavados con agua caliente y secado con Na₂SO₄ anhidro.

Tabla 1. Condiciones de reacción con el óxido de calcio

Nº reacción	CaO (%wt)	T (°C)	Tiempo (h)	Relación molar aceite-etanol
1	1	60	2	1:50
2	2	60	4	1:50
3	2	80	4	1:60

2.2.4 Reacciones con carbonato de sodio y de potasio

El aceite (5g) se calentó a la temperatura de reacción y sobre éste se agregó una solución de H₂SO₄ (1.5% basado en el peso de aceite) en etanol. Este procedimiento, que corresponde al proceso de pre-esterificación se llevó a cabo por una hora con una relación molar de aceite-etanol de 1:40. Posteriormente se agregó la suspensión de etanol-catalizador, se agregó una cantidad de carbonato suficiente para neutralizar el H₂SO₄ y para catalizar la reacción de transesterificación, el etanol se adicionó en una cantidad tal que completara una relación molar aceite-alcohol de 1:60; la reacción de transesterificación se llevó a cabo por una hora. En la Tabla 2 se especifican las condiciones de reacción empleadas. La reacción se detuvo y se realizó la purificación de la fase de biodiesel como se indicó antes.

Tabla 2. Condiciones de reacción con los carbonatos de sodio y potasio

Reacción	Catalizador (% wt)	T (°C)	Relación molar aceite-etanol
Na ₂ CO ₃	2	65	1:60
K ₂ CO ₃	3	90	1:60

2.2.5 Reacción con silicato de zinc tipo hemimorfita

El aceite (5g) se calentó a la temperatura de reacción y sobre éste se agregó una solución de H₂SO₄ (1.5% basado en el peso de aceite) en metanol; se decidió realizar esta reacción con metanol debido a algunos estudios reportados acerca de la activación de éste alcohol sobre la superficie de la hemimorfita [15]. La pre-esterificación con H₂SO₄ se llevó a cabo por una hora con una relación molar de aceite-metanol de 1:40 y a una temperatura de 90°C. A continuación se neutralizó el H₂SO₄ por 30 minutos con KOH. Posteriormente se agregó la hemimorfita 3%wt suspendida en metanol; el metanol se adicionó en una cantidad tal que completara una relación molar aceite-metanol de 1:60, la reacción de transesterificación se llevó a cabo por cuatro horas a 90°C. La reacción se detuvo y se realizó la purificación de la fase de biodiesel como se indicó anteriormente.

2.2.6 Caracterización de la materia prima y de los productos de reacción

El aceite de higuerilla extraído fue caracterizado por cromatografía de gases en un equipo AGILENT 7890A

con un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar DB5-HT (15 m x 0.25 mm x 0.1 µm). La relación de split fue de 60:1. Se utilizó helio como gas de arrastre a un flujo de 3 mL/min. El programa de temperatura consistió en estabilizar el horno a 80°C por 1 min y luego calentar a 15°C/min hasta 380°C donde permanece por 4 min. El detector se encontraba a una temperatura de 390°C. La composición en ácidos grasos se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3. Composición en ácidos grasos del aceite de higuera extraído

Ácido graso	Composición (%)
Ácido ricinoléico	89
Ácido linoléico	5
Ácido oléico	3
Ácido palmítico	1
Ácido esteárico	1
Ácido linolénico	1

Los productos de reacción fueron caracterizados por cromatografía de gases en un el mismo equipo mencionado anteriormente utilizando una columna capilar HP-INNOWAX (30 m x 0.32 mm x 0.25 µm). La relación de split fue de 60:1. Se utilizó helio como gas de arrastre a un flujo de 2 mL/min. El programa de temperatura consistió en estabilizar el horno a 100°C por 1 min y luego calentar a 10°C/min hasta 250°C donde permanece por 5 min. El detector se encontraba a una temperatura de 300°C.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Extracción del aceite

El porcentaje promedio de aceite contenido en las semillas de higuera variedad Nordestina fue de 50% en masa. El índice de acidez del aceite recién extraído fue de 1.2 mg KOH/g muestra; sin embargo, después de almacenamiento por 20 semanas y previo a las reacciones de transesterificación se determinó un índice de acidez de 7.9 mg KOH/g muestra. Este incremento en el índice de acidez es debida a la hidrólisis parcial de los triglicéridos, y su respectiva transformación en ácidos grasos libres (FFA). En la literatura se reporta [16, 17], que no es conveniente realizar la reacción de transesterificación con aceites con un contenido de FFA mayor a 2 mg KOH/g muestra dado que podrían dar paso a la formación de jabones cuando se trabaja con

catalizadores básicos; debido a esto, se decidió realizar pre-esterificación en algunos casos, para garantizar que todos los FFA fueran convertidos a ésteres.

3.2 Reacciones con óxido de calcio

Las conversiones obtenidas para las reacciones que se realizaron con este catalizador se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Conversiones obtenidas para los sistemas con CaO

Nº reacción	CaO (%)	Conversión (%)
1	1	0.9
2	2	0.9
3	2	11.4

Al analizar los resultados que se encuentran en la Tabla 4 y observar las condiciones a las cuales se realizó cada reacción es posible discutir que la conversión a biodiesel no se ve afectada por el aumento en la concentración del CaO; sin embargo, dicha conversión si se ve afectada por el tratamiento térmico realizado a este catalizador. Al tratar el CaO a 800°C en una atmósfera inerte la conversión aumentó en un factor de diez con respecto al material que no tiene tratamiento; sin embargo, dicha conversión sigue siendo bastante baja y no es muy significativa al compararse con los catalizadores homogéneos convencionales como NaOH o KOH [18], esto puede deberse a que al exponer el CaO al aire, los sitios básicos activos adsorben CO₂ o humedad, lo que los desactiva [19]; es decir, esta baja conversión puede ser atribuida a que, aunque el tratamiento térmico se realizó en atmósfera inerte, la reacción de transesterificación se realizó en atmósfera de aire; probablemente la interacción continua del catalizador con esta atmósfera mientras se desarrollaba la reacción produjo su desactivación. Es necesario por tanto, además de calcinar el catalizador, realizar la reacción de transesterificación en una atmósfera inerte para obtener una buena conversión y considerando la basicidad del catalizador, probablemente sea necesario un período de activación del alcohol sobre la superficie del material.

3.3 Reacciones con carbonato de sodio y de potasio

Durante la reacción con carbonato de sodio se observó la formación de un material gelatinoso, lo que sugiere que se presentó la reacción de saponificación, incluso

después de realizar pre-esterificación; esto puede deberse a que para esta reacción particular, luego de la transesterificación, se neutralizó el carbonato de sodio con ácido sulfúrico y esto pudo producir una hidrólisis de los ésteres ya formados, generando FFA que en presencia del carbonato restante generaron jabones. Este procedimiento no se realizó con el carbonato de potasio, con lo que se consiguió obtener una buena conversión a biodiesel, de 74.9%. A pesar de este resultado existen dos inconvenientes con el uso de carbonatos como catalizadores: el primero de ellos es que el anión carbonato es una base débil, lo que se traduce en menores concentraciones de la especie activa $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$, lo que conlleva a menores velocidades de reacción y a la necesidad de usar mayores cantidades de catalizador para obtener altas conversiones comparadas con aquellas obtenidas con los catalizadores convencionales NaOH ó KOH [20]. El segundo inconveniente está asociado con la incertidumbre sobre el comportamiento heterogéneo u homogéneo de este tipo de catalizadores; respecto a esto, puede decirse que estos compuestos tienen una solubilidad apreciable en alcoholes (6.4 g K_2CO_3 /100g metanol), con lo que no puede afirmarse que tienen un carácter completamente heterogéneo [20, 21].

3.4 Reacción con silicato de zinc tipo hemimorfita

La hemimorfita es un silicato de zinc, cuya fórmula molecular es $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la relación molar de Zn/Si es de 2; en su estructura cristalina, la hemimorfita está compuesta de anillos, en donde el zinc y el silicio se encuentran en coordinación tetraedral [22]. En dicho compuesto, se considera que la parte activa para iniciar la catálisis en la transesterificación, son los grupos silanol libres y un átomo de zinc que tiene una vacancia en su coordinación. Estos grupos activan el metanol formando el grupo metóxido que queda libre para iniciar la reacción de transesterificación. Utilizando este catalizador, se obtuvo una conversión de 66.2% y la totalidad del catalizador pudo recuperarse luego de la reacción. Este valor de conversión es prometedor e indica que si se mejoran las condiciones de reacción, ya sea aumentando la temperatura, la concentración de catalizador, etc., puede aumentarse dicha conversión. La recuperabilidad del catalizador es importante dado que reduciría los costos de producción asociados a la pérdida del catalizador homogéneo luego de la reacción. El interés en este tipo de óxidos mixtos se basa en el hecho

de que, actualmente, existe un proceso industrial para la producción de biodiesel, en donde se utiliza un catalizador heterogéneo del tipo óxido mixto de zinc y aluminio, obteniéndose un biodiesel con un 98.3% de pureza [23], esto convierte a la hemimorfita en un material promisorio para obtener un biodiesel de alta pureza.

4. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados es posible concluir que de los materiales investigados, el catalizador heterogéneo más promisorio para la producción de biodiesel a partir de aceite de higuera es el silicato de zinc tipo hemimorfita dada la alta conversión que se obtuvo con este material y su facilidad de recuperación; cabe anotar además, que la conversión (66.2%) alcanzada con este catalizador es significativamente alta considerando que se trabajó con un aceite crudo de baja calidad, cuyo único pre-tratamiento fue la pre-esterificación de los FFA. También es posible concluir que, a pesar de la buena conversión obtenida con el carbonato de potasio, no puede asegurarse que la reacción haya sido completamente heterogénea, para mejorar este aspecto podría soportarse dicho carbonato en algún material con el fin de aumentar su carácter heterogéneo. Con respecto al óxido de calcio, puede decirse que este catalizador podría convertirse en un material promisorio si se controlan de manera estricta las condiciones de reacción, sobre todo aquellas relacionadas con la desactivación del catalizador por acción del aire. Es necesario continuar con el estudio de este tipo de materiales en la reacción de transesterificación con el fin de desarrollar catalizadores heterogéneos con actividad catalítica similar o superior a los sistemas homogéneos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Colciencias por la financiación del proyecto 1115-452-21119. A la Universidad de Antioquia por el apoyo financiero a través del Programa Sostenibilidad 2010-2011. A Corpoica y Colombiana de Biocombustibles S.A. por la donación de las semillas. G.H. agradece a Colciencias su beca doctoral.

REFERENCIAS

- [1] Chen, H., Peng, B., Wang, D. and Wang, J., Biodiesel production by the transesterification of cottonseed oil by solid acid catalysts. *Front. Chem. Eng. China*, 1, pp. 11-15, 2007.

- [2] Berchmans, H. and Hirata, S., Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. *Bioresource Technol.*, 99, pp. 1716-1721, 2008.
- [3] Vasudevan, P. And Briggs, M., Biodiesel production-current state of the art and challenges. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 35, pp. 421-430, 2008.
- [4] Di Serio, M., Cozzolino, M., Giordano, M., Tesser, R., Patrono, P., et al., From homogeneous to heterogeneous catalysts in biodiesel production. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, pp. 6379-6384, 2007.
- [5] Di Serio, M., Ledda, M., Cozzolino, M., Minutillo, G., Tesser, R., et al., Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, pp. 3009-3014, 2006.
- [6] Kandedo, J., lee, K. and Bhatia, S., Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification. *Biomass & Bioenergy*, 33, pp. 271-276, 2009.
- [7] López, M., Zafra, M., Martín, D., Mariscal, R., Cabello, F., et al., Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Appl. Catal. B: Environmental*, 73, pp. 317-326. 2007.
- [8] Ogunniyi, D., Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresource Technology*, 97, pp. 1086-1091, 2006.
- [9] Meneghetti, S., Meneghetti, M., Wolf, C., Silva, E., Lima, G., et al., Ethanolysis of castor and cottonseed oil: A systematic study using classical catalysts. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 83, pp. 819-822, 2006.
- [10] Cardona, S., González, R., Franco, A., Cardeño, F. y Ríos, L., Obtención de monoglicéridos de aceite de ricino empleando glicerina refinada y cruda. Estudio de las principales variables del proceso. *Vitae*, 17, pp. 128-134, 2010.
- [11] Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S. and Piao, X., Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*, 87, pp. 216-221, 2008.
- [12] Brito, A., Borges, M. and Otero, N., Zeolite Y as a heterogeneous catalyst in biodiesel fuel production from used vegetable oil. *Energy & Fuels*, 21, pp. 3280-3283, 2007.
- [13] Bajaj, A., Lohan, P., Jha, P. and Mehrotra, R., Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: An overview. *J. Mol. Catal. B: Enzymatic*, 62, pp. 9-14. 2010.
- [14] Teles, J., Rieber, N., Breuer, K., Demuth, D., Hibst, H., et al., Addition reaction of hydroxyl-containing compounds with alkynes or allenes. US Patent. 6,060,035. 2000.
- [15] Breuer, K., Teles, J., Demuth, D., Hibst, H., Schäfer, A., et al., Zinc silicates: Very efficient heterogeneous catalysts for the addition of primary alcohols to alkynes and allenes. *Communications. Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, pp. 1401-1405, 1999.
- [16] El-Mashad, H., Zhang, R. and Avena-Bustillos, R., A two step process for biodiesel production from salmon oil. *Biosystems Eng.*, 99, pp. 220-227, 2008.
- [17] Ghadge, S. and Raheman, H., Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oi having high free fatty acids. *Biomass & Bioenergy*, 28, pp. 601-605, 2005.
- [18] López-Granados, M., Martín-Alonso, D., Alba-Rubio, A., Mariscal, R., Ojeda, M., et al. Tansesterification of triglycerides by CaO: Increase of the reaction rate by biodiesel addition. *Energy & Fuels* 23, pp. 2259-2263, 2009.
- [19] Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., Yamanaka, S., et al. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *Fuel*, 87, pp. 2798-2806, 2008.
- [20] Lotero, E., Goodwin, J. JR., Bruce, D., Suwannakarn, K., Liu, Y., et al., The catalysis of biodiesel synthesis, en: *Catalysis. The Royal Society of Chemistry*, 19, pp. 41-84, 2006.
- [21] Platonov, A., Evdokimov, A., Kurzin, A. and Maiyorova, H., Solubility of potassium carbonate and potassium hydrocarbonate in methanol. *J. Chem. Eng. Data.*, 47, pp. 1175-1176, 2002.
- [22] Ding, Z., Yin, Z., Hu, H. and Chen, Q., Comparison of thermal property and dissolution behavior of synthetic compound and natural hemimorphite. *Termochimica Acta*, 511, pp. 168-173, 2010.
- [23] Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion, G., Chodorge, J., New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. *Catalysis Today*, 106, pp. 190-192, 2005.