



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**Uso y caracterización del zirconato de sodio (Na_2ZrO_3)
como posible catalizador en la producción de
biocombustibles**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

NICOLAS SANTIAGO TORRES



MÉXICO, D.F.

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: JAIME PIO NORIEGA BERNECHEA

VOCAL: CARLOS GUZMAN DE LAS CASAS

SECRETARIO: HERIBERTO PFEIFFER PEREA

1er. SUPLENTE: TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA

2° SUPLENTE: JUVENAL FLORES DE LA ROSA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Heriberto Pfeiffer Perea

SUPERVISOR TÉCNICO

Issis Claudette Romero Ibarra

SUSTENTANTE (S):

Nicolas Santiago Torres

CONTENIDO

Resumen	9
CAPÍTULO 1	10
Introducción.....	10
1.1 Planteamiento del problema	10
1.2 Aceites vegetales	11
1.3 Reacción de transesterificación	15
1.4 Sistemas homogéneos.....	16
1.4.1 Reacción de transesterificación ácida.....	16
1.4.2 Reacción de transesterificación básica.....	17
1.4.3 Reacción de saponificación	18
1.5 Sistemas heterogéneos	19
1.5.1 Síntesis de materiales cerámicos.	19
1.5.2 Zirconato de sodio	22
1.6 Situación actual.....	22
1.7 Métodos de purificación del biodiésel	26
Hipótesis.....	27
Objetivo general	27
Objetivos particulares.....	27
CAPÍTULO 2	28
Método experimental.....	28
2.1 Síntesis del Na_2ZrO_3	28
2.2 Caracterización de los reactivos	29
2.2.1 Espectroscopía infrarroja (IR).....	29
2.2.2 Resonancia magnética nuclear (RMN)	31

2.3 Caracterización del catalizador	34
2.3.1 Difracción de rayos X (DRX).....	34
2.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	36
2.3.3 Adsorción volumétrica de nitrógeno.....	38
2.4 Caracterización de productos	41
2.4.1 Cromatografía de gases acoplada a masas (CG-EM).....	42
2.5 Reactores por lotes	44
2.5.1 Montaje de los reactores.....	44
2.5.2 Relación molar aceite/metanol.....	45
2.5.3 Variaciones catalizador/aceite	45
2.5.4 Variación del tiempo: Obtención de datos cinéticos	45
2.5.5 Variación de la temperatura.....	46
2.5.6 Reutilización del catalizador	46
CAPÍTULO 3	47
Resultados y discusión.....	47
3.1 Síntesis del Na_2ZrO_3	47
3.1.1 Difracción de rayos X.....	47
3.1.2 Microscopía electrónica de barrido	48
3.1.3 Determinación del área superficial.....	50
3.2 Reactores por lotes con agitación	51
3.2.1 Efecto de la concentración aceite/metanol	54
3.2.2 Variaciones de la cantidad del catalizador.....	57
3.2.3 Interpretación cualitativa de los datos cinéticos.....	59
3.2.3.1 Rendimiento máximo alcanzado con el 3% de Na_2ZrO_3	59
3.2.3.2 Rendimiento máximo alcanzado con el 5% de Na_2ZrO_3	68

3.2.3.3 Rendimiento máximo alcanzado con el 10% de Na ₂ ZrO ₃	74
3.2.3.4 Conversión máxima obtenida	79
3.2.4 <i>Efecto de la temperatura</i>	81
3.2.5 <i>Reutilización del catalizador</i>	86
CAPÍTULO 4	88
Conclusiones.....	88
ANEXO	90
Referencias	92

Índice de figuras

Figura 1.1	Porcentaje de ácidos grasos saturados presentes en aceites vegetales	11
Figura 1.2	Estructura química de un ácido saturado	12
Figura 1.3	Porcentaje de ácidos grasos monoinsaturados presentes en aceites vegetales	12
Figura 1.4	Estructura química del ácido oléico	13
Figura 1.5	Porcentaje de ácidos grasos poliinsaturados presentes en aceites vegetales	13
Figura 1.6	Estructura química del ácido alfa linolénico.	13
Figura 1.7	Análisis del aceite de soya (marca Nutrioli) por la PROFECO	14
Figura 1.8	Reacción de saponificación	19
Figura 1.9	Situación actual sobre el frijol de soya y las semillas de cártamo	23
Figura 1.10	Volumen y costos de producción del biodiésel en diferentes países	25
Figura 2.1	Equipo de espectroscopía infrarroja (IR)	29
Figura 2.2	Equipo de resonancia magnética nuclear (RMN)	31
Figura 2.3	Diagrama de un espectrómetro de RMN	32
Figura 2.4	Equipo de difracción de rayos X (DRX)	34
Figura 2.5	Equipo de microscopía electrónica de barrido (MEB)	36
Figura 2.6	Funcionamiento del MEB	37
Figura 2.7	Equipo de adsorción volumétrica de N ₂	38
Figura 2.8	Tipos de isothermas de adsorción	40
Figura 2.9	Equipo de cromatografía de gases acoplado a masas (CG-EM)	42
Figura 2.10	Diagrama del cromatógrafo de gases acoplado a masas	43
Figura 2.11	Sistema montado con un reactor por lotes	44
Figura 3.1	DRX. Espectro del zirconato de sodio (Na ₂ ZrO ₃)	47

Figura 3.2.	MEB. Na ₂ ZrO ₃ a 1,000 ampliaciones	48
Figura 3.3	MEB. Na ₂ ZrO ₃ a 10 000 ampliaciones	49
Figura 3.4	MEB. Na ₂ ZrO ₃ a 50 000 ampliaciones	49
Figura 3.5	IR. Espectro del metanol	52
Figura 3.6	IR. Espectro del aceite de soya	53
Figura 3.7	IR. Variaciones molares entre el metanol y el aceite de soya	54
Figura 3.8	IR. Espectro teórico del biodiésel	56
Figura 3.9	IR. Espectros característicos de productos utilizando una relación molar de 3:1 y 30:1 (metanol/aceite)	56
Figura 3.10	IR. Comparación entre los espectros del biodiésel con 3%, 5 % y 10% de Na ₂ ZrO ₃	58
Figura 3.11	IR. Espectros del biodiésel producido con 3% del Na ₂ ZrO ₃ .	60
Figura 3.12.	RMN ¹ H. Espectro teórico del biodiésel	61
Figura 3.13	RMN ¹ H. Espectro del aceite de soya	62
Figura 3.14	RMN ¹ H. Espectro del biodiésel a tres horas de reacción con 3% de Na ₂ ZrO ₃ .	63
Figura 3.15	CG-EM. Espectro del biodiésel a tres horas de reacción con 3% de Na ₂ ZrO ₃ .	65
Figura 3.16	CG-EM. Éster característico del biodiésel a los 5.4 minutos de reacción con 3% de catalizador.	66
Figura 3.17	CG-EM. Éster característico del biodiésel a los 6.2 minutos de reacción con 3% de catalizador.	66
Figura 3.18	CG-EM. Éster característico del biodiésel a los 6.5 minutos de reacción con 3% de catalizador.	66
Figura 3.19	IR. Espectros del biodiésel producido con 5% de Na ₂ ZrO ₃ .	69
Figura 3.20	RMN ¹ H. Espectro del biodiésel a tres horas de reacción con 5% de Na ₂ ZrO ₃ .	70
Figura 3.21	RMN ¹ H. Comparación de los desplazamientos químicos usando 3% y 5% del catalizador	71
Figura 3.22	CG-EM. Espectro del biodiésel a tres horas de reacción con 5% de Na ₂ ZrO ₃ .	72

Figura 3.23	IR. Espectros del biodiésel producido con 10% del Na_2ZrO_3	74
Figura 3.24	RMN ^1H . Espectro del biodiésel a tres horas de reacción con 10% de Na_2ZrO_3	75
Figura 3.25	RMN ^1H . Comparación de los desplazamientos químicos usando 10, 5 y 3% del catalizador	76
Figura 3.26	CG-EM. Espectro del biodiésel a tres horas de reacción con 10% de Na_2ZrO_3 .	77
Figura 3.27	IR. Espectros del biodiésel producido con diferentes temperaturas	82

Índice de Tablas

Tabla 1.1.	Catalizadores heterogéneos usados en la producción de biodiésel	21
Tabla 2.1	Propiedades físicas de reactivos y productos	28
Tabla 3.1	Área superficial del Na_2ZrO_3 .	51
Tabla 3.2	Asignación del tipo de vibración del metanol	52
Tabla 3.3	Asignación del tipo de vibración del aceite de soya	53
Tabla 3.4	Asignación del tipo de vibración de la relación molar metanol/aceite	55
Tabla 3.5	Asignación del tipo de vibración de espectros IR con relación molar 3:1 y 30:1	57
Tabla 3.6	Rendimientos obtenidos con ocho horas de reacción	58
Tabla 3.7	Desplazamientos químicos de RMN ^1H del B100	61
Tabla 3.8	Desplazamientos químicos de RMN ^1H obtenidos con el 3% Na_2ZrO_3	63
Tabla 3.9	Rendimientos obtenidos con el 3% de Na_2ZrO_3	67
Tabla 3.10	Rendimientos obtenidos con el 5% de Na_2ZrO_3	73
Tabla 3.11	Rendimientos obtenidos con el 10% de Na_2ZrO_3	78
Tabla 3.12	Rendimientos obtenidos con el 2 y 1% de Na_2ZrO_3	79
Tabla 3.13	Rendimientos obtenidos con tres horas de reacción	80
Tabla 3.14.	Producción de biodiésel a diferentes temperaturas	83
Tabla 3.15	Constantes de rapidez a diferentes temperaturas	84
Tabla 3.16	Energías de activación en la producción de biodiésel.	85
Tabla 3.17	Rendimientos obtenidos reutilizando el 3% de zirconato de sodio	86
Tabla 3.18	Condiciones óptimas para producir biodiésel con Na_2ZrO_3	87

Índice de ecuaciones y gráficas

Ecuación 1.1	Reacción de transesterificación catalizada para la obtención de biodiésel	15
Ecuaciones 1.2, 1.3 y 1.4	Reacciones de transesterificación por diferentes medios.	15
Ecuación 2.1	Síntesis del Na_2ZrO_3	28
Ecuación 2.2	Ecuación lineal BET	39
Ecuación 2.3	Cálculo del área superficial	39
Ecuación 3.1	Forma logarítmica de la ecuación de Arrhenius	83
Gráfica 3.1	Isoterma de adsorción-desorción del Na_2ZrO_3	50
Grafica 3.2	Rendimiento máximo obtenido con el 3% de Na_2ZrO_3 en función del tiempo	68
Gráfica 3.3	Rendimiento máximo obtenido con el 5% de Na_2ZrO_3 en función del tiempo	73
Grafica 3.4	Rendimiento máximo obtenido con el 10% de Na_2ZrO_3 en función del tiempo	78
Grafica 3.5	Rendimientos obtenidos con diferentes porcentajes de Na_2ZrO_3 .	80
Grafica 3.6	Cantidad necesaria de Na_2ZrO_3 para producir biodiésel	81
Grafica 3.7	Energía de activación	85

Resumen

En este trabajo se propone al zirconato de sodio (Na_2ZrO_3) como posible catalizador para producir un biocombustible a partir de la reacción de transesterificación del aceite de soya y el metanol. Este catalizador se obtiene de la reacción en estado sólido entre el óxido de zirconio (ZrO_2) y el carbonato de sodio (Na_2CO_3) a una temperatura de 900°C durante 4 horas.

Con el 3% de este catalizador, con respecto al aceite, se obtuvo una conversión del 98% del biocombustible. Los experimentos se realizaron a una temperatura de 65°C con un tiempo de operación de 3 horas aproximadamente.

Lo anterior se obtiene a partir de diferentes experimentos realizados para identificar las condiciones de operación óptimas para producir el biocombustible variando la relación molar de 3:1 y 30:1 metanol/aceite, el tiempo de operación del equipo y el porcentaje de catalizador agregado.

Para caracterizar los productos obtenidos se usaron las siguientes técnicas de análisis: En el caso del catalizador se utilizó difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y adsorción volumétrica de nitrógeno. Para el biodiésel y el glicerol se usó el equipo de espectroscopía infrarroja (IR) y resonancia magnética nuclear (RMN). Estas técnicas de análisis ayudaron a comprobar las condiciones de operación ya descritas anteriormente.

También se realizaron ciclos de producción de biodiésel con el zirconato de sodio para determinar si este catalizador se puede reutilizar después de la primera corrida. Todos los análisis realizados a los productos fueron cualitativos y las conversiones se obtuvieron gravimétricamente.

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1 Planteamiento del problema

El uso de los combustibles actualmente es fundamental para llevar a cabo actividades cotidianas como transportarse de un lado a otro, en la operación de una máquina, en la producción de alimentos y otras necesidades básicas. Por esta razón, en varias partes del mundo se pretende mejorar y/o generar nuevas técnicas para elaborar combustibles alternativos como es el caso del biodiésel y el bioetanol.

De acuerdo a la definición de la American Society for Testing and Materials (ASTM), el biodiésel está compuesto de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga, derivados de aceites vegetales o grasas animales. Es decir, un combustible alternativo de combustión limpia hecho con grasas animales o aceites (entre los que se encuentran el de soya, cártamo, maíz y jatropha) que se han sometido a un proceso químico (reacción de transesterificación) ^[1].

El término biodiésel alude al combustible puro denominado “**B100**” que ha sido designado como combustible alternativo por los Departamentos de Energía y de Transporte de los EE.UU. El B100 puede usarse en estado puro, pero se usa con mayor frecuencia como aditivo para el combustible diésel convencional ^[1].

Con el uso del biodiésel como combustible se obtienen varios beneficios, sabiendo que el biodiésel es derivado de biomasa, este combustible tiene la capacidad de renovarse ya que representa un ciclo de CO₂ en gran parte cerrado (aproximadamente del 78%), es decir, no agrega nuevo carbono a la atmósfera ^[2]. Otros beneficios que presenta el uso del biodiésel son la reducción de emisiones contaminantes de gas invernadero y otras emisiones reguladas, una menor dependencia en combustibles derivados del petróleo y puede usarse en motores diésel sin tener que modificarlos ^[1].

1.2 Aceites vegetales

El uso de aceites vegetales residuales para la producción de biodiésel no solo resuelve un grave problema de contaminación de los sistemas de drenaje municipal, sino que además representa una oportunidad para utilizar la energía disponible de los compuestos orgánicos desechados, compuestos ricos en carbono e hidrógeno que transformados en biodiésel son factibles de ser utilizados como biocombustible [3].

Los aceites puros están constituidos de tres tipos de ácidos grasos: saturados, monoinsaturados y poliinsaturados. La figura 1.1 muestra la media de ácidos grasos que contienen los aceites comestibles puros más populares [4].

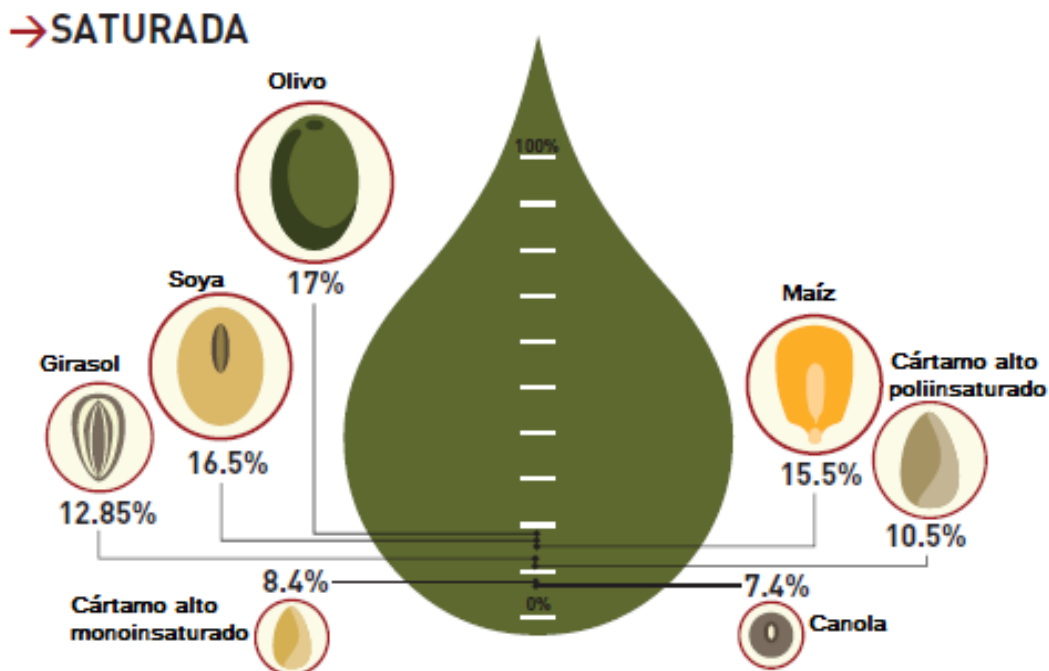


Figura 1.1 Porcentaje de ácidos grasos saturados presentes en aceites vegetales.

Las grasas saturadas, también conocidas como dañinas, se caracterizan por ser sólidas y por encontrarse principalmente en las grasas de origen animal (mantecas, mantequillas, sebos, etc.), sin embargo, los aceites de palma, coco y cacao presentan grandes proporciones de estas grasas, a tal punto que son conocidas como mantecas. En la figura 1.1 se muestra que las grasas saturadas aparecen en menor cantidad en los aceites puros analizados (Nutrioli, Canoil, La

Gloria, Oléico, etc.) [4]. La química farmacéutica bióloga María Eugenia Corona comentó: “Estas grasas son perjudiciales para la salud porque son muy densas y tapan las arterias, lo cual crea complicaciones cardiovasculares”.

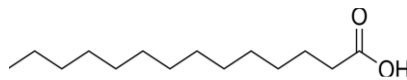


Figura 1.2 Estructura química de un ácido saturado.

Los ácidos saturados son generalmente de cadena lineal como se muestra en la figura 1.2 (ácido mirístico) y tienen un número par de átomos de carbono. Se clasifican de acuerdo con la longitud de la cadena: corta con menos de 6 carbonos, media entre 6 a 10 carbonos y larga igual a 12 carbonos o mayor [5].

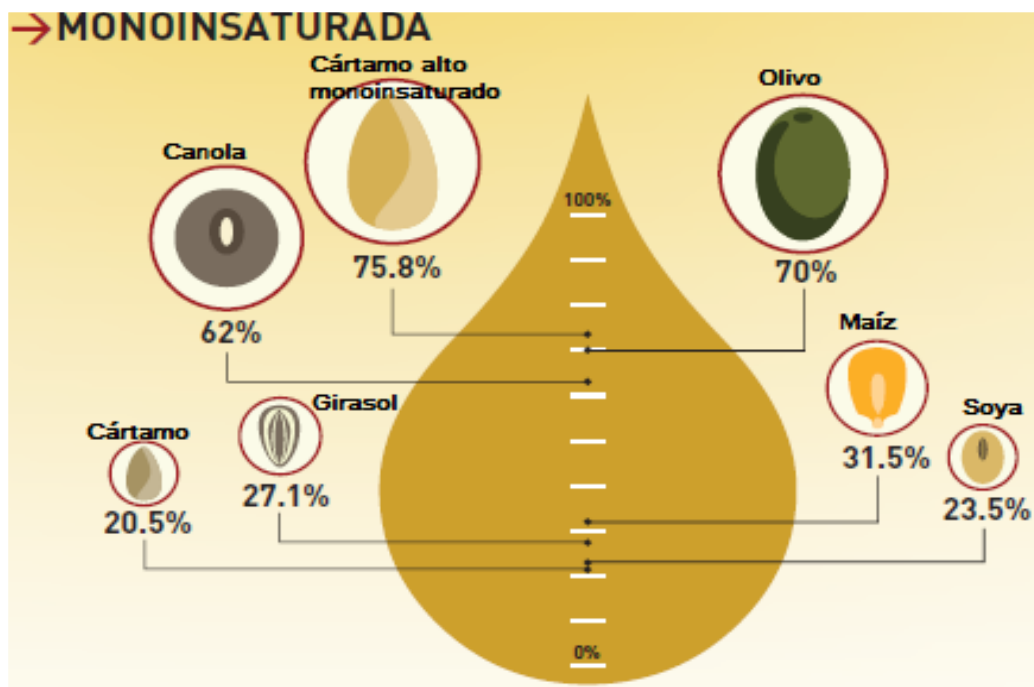


Figura 1.3 Porcentaje de ácidos grasos monoinsaturados presentes en aceites vegetales.

En la figura 1.3 se observa que la grasa monoinsaturada se encuentra en mayor proporción en los aceites de oliva, canola, cártamo alto monoinsaturado y girasol alto monoinsaturado [4]. Los ácidos monoinsaturados se caracterizan por poseer una sola insaturación en su estructura, es decir poseen un solo doble enlace carbono-carbono, por ejemplo el ácido oleico [5].

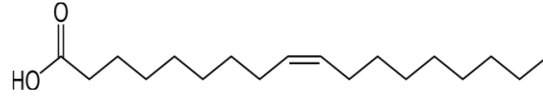


Figura 1.4 Estructura química del ácido oleico.

El ácido oleico mostrado en la figura 1.4 es un ácido monoinsaturado con el doble enlace en la posición 9 contando desde el extremo metilo de la molécula [6].

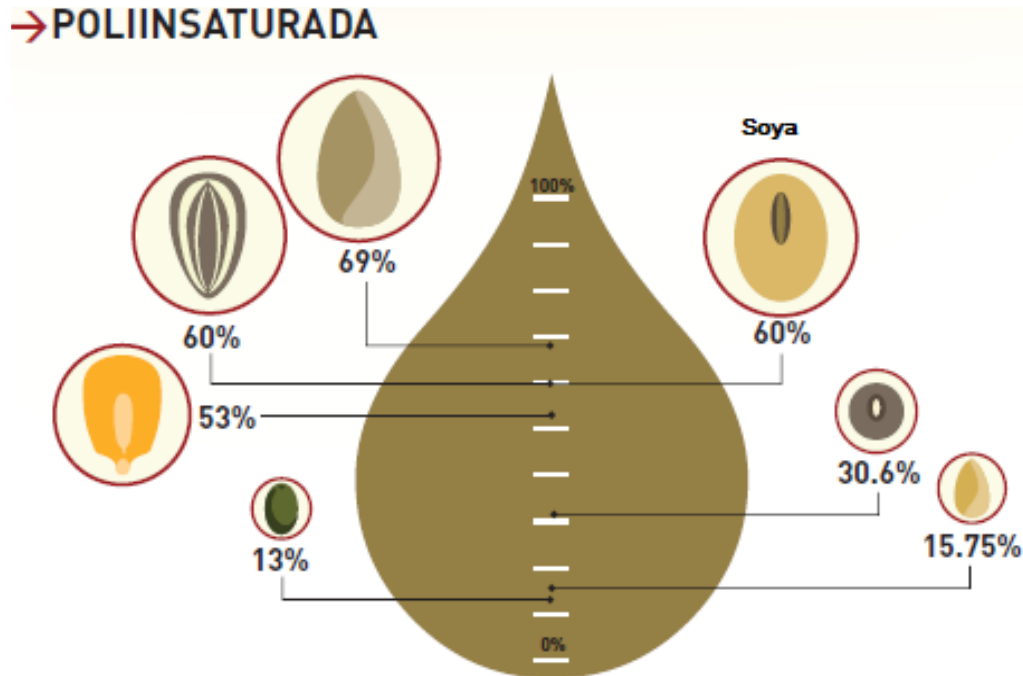


Figura 1.5 Porcentaje de ácidos grasos poliinsaturados presentes en aceites vegetales.

En la figura 1.5 se muestra que los ácidos grasos poliinsaturados predominan en los aceites de soya, maíz, linaza, cártamo alto poliinsaturado y girasol. Estos ácidos contribuyen a proteger las arterias del corazón de la acumulación de grasa, con lo que previenen riesgos de enfermedades cardiovasculares. Entre estos se encuentran los tan famosos omega 3 (ácido alfa linolénico) y el omega 6 (ácido linoléico) [4].

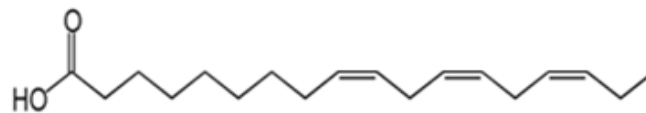


Figura 1.6 Estructura química del ácido alfa linolénico.

Los ácidos poliinsaturados como el alfa linolénico mostrado en la figura 1.6 tienen más de un doble enlace. A este grupo pertenecen los ácidos linoléico con dos dobles enlaces y el alfa linolénico con tres dobles enlaces [5].

Los aceites más utilizados en México por los consumidores son los de soya y canola [4]. El aceite de soya es el de mayor producción en el mundo. Es un aceite poliinsaturado, saludable, que contiene ácido linoleico (omega 6) y ácido linolénico (omega 3).

La QFB María Eugenia Corona realizó estudios a los principales aceites comestibles para verificar la calidad de estos [4].

		Aceite comestible puro de soya Nutrioli	
EL LABORATORIO PROFECO REPORTA	Presentación	946 ml	
	Composición de ácidos grasos (por porción de 14 g)	Saturadas	2.11 g
		Monoinsaturadas	2.83 g
		Poliinsaturadas	8.70 g
Información al consumidor			
	Resistencia a la rancidez	15 horas	
	Temperatura de humeo	233°C	
	Costo por 100 ml	\$2.70	

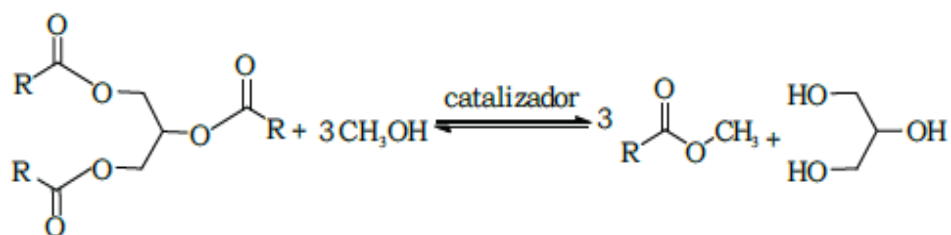
Figura 1.7 Análisis del aceite de soya (marca Nutrioli) por la PROFECO

La figura 1.7 muestra que el aceite de soya utilizado en este trabajo (Nutrioli) cumple con lo especificado en su cuadro nutrimental (NOM-051-SCFI-SSA1-2010). Con esto se tiene la seguridad de que se ocupó solo aceite de soya y no mezclas de otros aceites identificados en diferentes marcas analizadas.

Para evitar el uso de estos aceites en la producción del biodiésel y ayudar a que suban sus precios por altas demandas, las empresas productoras de biodiésel proponen el uso de aceites no comestibles como el de *Jatropha*, proveniente de las semillas del piñón o piñoncillo [7] y el de Higuera, un aceite derivado de las semillas de ricino o también llamado higuera infernal por su toxicidad [8].

1.3 Reacción de transesterificación

El método más común para la obtención de biodiésel es la transesterificación de triglicéridos de aceite vegetal con un alcohol (por ejemplo el metanol) ocupando catalizadores ácidos y/o básicos para producir glicerol como subproducto, como se muestra en la ecuación 1.1 [2].

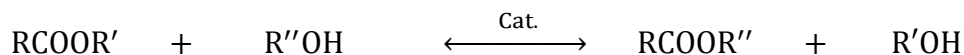


Ecuación 1.1 Reacción de transesterificación catalizada para la obtención de biodiésel

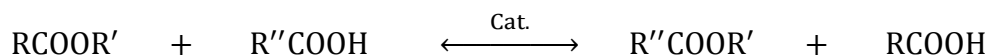
La reacción de transesterificación mostrada en la ecuación 1.1 implica tres grupos diferentes de reacciones: la reacción de un éster con un alcohol (alcoholísis), con un ácido carboxílico (acidólisis) o con otro éster (interesterificación) [9].

Ecuaciones 1.2-1.4 Reacciones de transesterificación por diferentes medios.

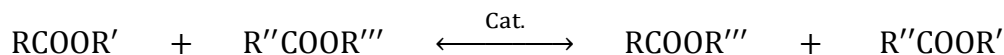
1.2 Alcoholísis



1.3 Acidólisis:



1.4 Interesterificación:



Las ecuaciones 1.2-1.4 muestran los esquemas generales de las reacciones descritas [9].

1.2 La alcoholólisis implica la sustitución del grupo alquilo del éster por otro grupo alquilo, a través de la reacción del éster con un alcohol. Las reacciones se describen en términos del alcohol reaccionante: metanolólisis, etanolólisis, glicerólisis, etc.

1.3 La acidólisis es la reacción entre un éster y un ácido carboxílico, implicando el intercambio o sustitución del grupo acilo del éster.

1.4 La interesterificación es el intercambio entre los grupos acilo y alquilo de dos ésteres diferentes.

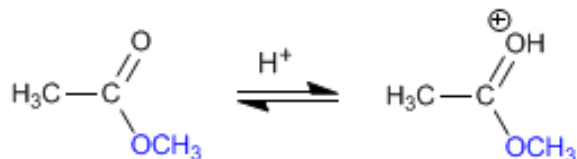
1.4 Sistemas homogéneos

1.4.1 Reacción de transesterificación ácida

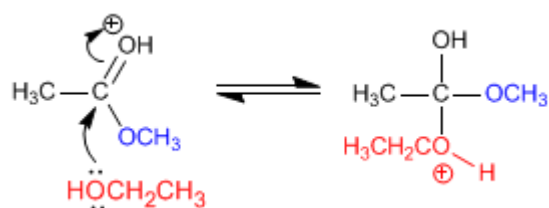
Entre los catalizadores ácidos que se ocupan principalmente está el ácido sulfúrico (H_2SO_4), el ácido sulfuroso (H_2SO_3) y el ácido clorhídrico anhidro (HCl). A pesar de que se tiene la ventaja de que estos catalizadores no producen jabón (reacción de saponificación), su uso conlleva a obtener bajas conversiones y necesitar temperaturas mayores de 100°C .

La transesterificación ácida transcurre en las etapas siguientes:

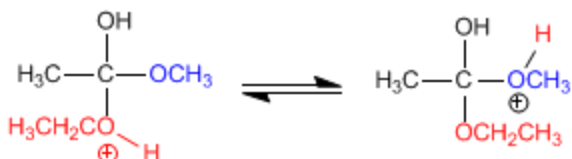
- Etapa 1. Protonación del éster.



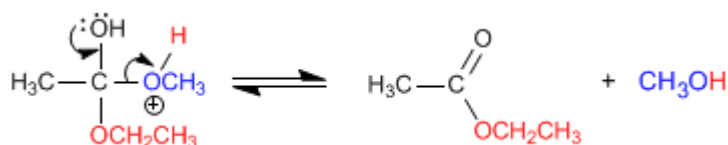
- Etapa 2. Adición nucleófila del alcohol al carbonilo.



- Etapa 3. Equilibrio ácido-base, que transforma el metóxido en metanol.



- Etapa 4. Eliminación del metanol.

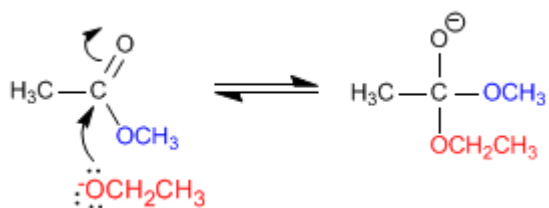


1.4.2 Reacción de transesterificación básica

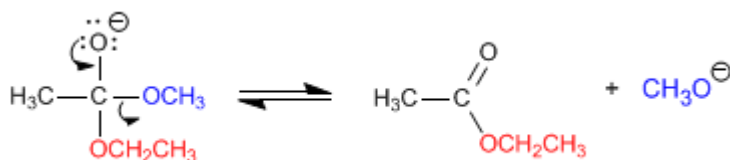
Algunos de los catalizadores con comportamiento básico son el hidróxido de sodio (NaOH) comúnmente llamado sosa y el hidróxido de potasio (KOH) llamado potasa que son sustancias que actualmente cumplen con este propósito (producción de biodiésel) alcanzando rendimientos mayores al compararse con los de carácter ácido. Otras ventajas observadas al usar estos catalizadores son las temperaturas bajas de reacción, la reacción de transesterificación es 4000 veces más rápida que la catalizada por ácidos, los tiempos cortos y además son disponibles y económicos [2].

El mecanismo de la transesterificación básica transcurre en las etapas siguientes:

- Etapa 1. Adición nucleófila del agua al carbonilo.



- Etapa 2. Eliminación del metanol.



Existen otros mecanismos de transesterificación utilizando materiales organometálicos y enzimas. Sin embargo, el objetivo de este trabajo fue proponer un catalizador con carácter básico para realizar la transesterificación.

Ocasionalmente, parte del catalizador termina en los productos principalmente en el biodiésel. En Europa se está controlando la cantidad de sosa y potasa presente en el biodiésel, debido a algunos problemas que ocasionan a los motores diésel la presencia de residuos de sosa y potasa. Por esta razón se están proponiendo diversos tipos de materiales que sirvan como aceleradores en la producción de estos biocombustibles.

El glicerol también contiene impurezas del aceite puro, fracciones mínimas del catalizador y restos del alcohol utilizado para producir biodiésel. Con el objeto de venderlo en el mercado debe ser refinado para llegar a la calidad del glicerol técnico o, con una posterior destilación, a la del glicerol medicinal (99.8%) [10].

1.4.3 Reacción de saponificación

En el proceso de producción de biodiésel, la reacción de saponificación se produce cuando el triglicérido reacciona con el catalizador básico en presencia de agua.

La saponificación está favorecida cuando se utiliza el hidróxido de sodio o de potasio, ya que sus moléculas contienen los grupos OH responsables de esta reacción. Por ello cuando se utilizan catalizadores básicos, se debe tener precaución con las condiciones de reacción, especialmente la temperatura y la cantidad del catalizador básico, para reducir al máximo la saponificación [11].

Algunos aceites presentan altos contenidos de humedad, en estos casos, es necesario eliminar el agua mediante evaporación antes de consumarse la reacción de transesterificación.

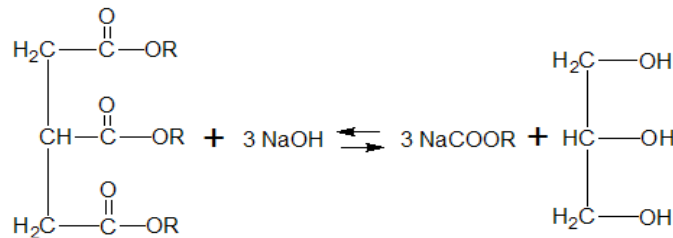


Figura 1.8 Reacción de saponificación

En la figura 1.8 se muestra la reacción de saponificación que no es más que la reacción de hidrólisis alcalina de un éster (Triglicérido) [12].

Para el caso de los catalizadores sólidos, aun siendo básicos, no se produce jabón porque no poseen el grupo OH necesario para promover la reacción de saponificación.

1.5 Sistemas heterogéneos

Los catalizadores sólidos utilizados en sistemas heterogéneos tienen la ventaja de ser ambientalmente amigables al no ser corrosivos y al poder reciclarlos, además estos materiales se pueden eliminar con menor problema, la separación de los productos es fácil, se obtiene una mayor selectividad y el tiempo de vida útil del catalizador es mayor [13].

1.5.1 Síntesis de materiales cerámicos.

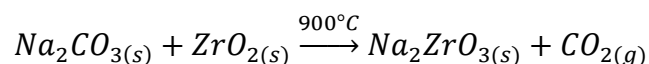
Los materiales cerámicos pueden definirse como materiales inorgánicos consistentes en elementos metálicos y no metálicos cuyas propiedades dependen de la manera en que estos elementos estén enlazados. Estos enlaces pueden ser iónicos, covalentes o mezcla de ambos.

La fabricación de los nuevos componentes cerámicos conlleva a la síntesis del polvo, la mezcla y al tratamiento térmico en el que se produce la sinterización bien por difusión en el estado sólido o por formación de fase líquida intergranular.

Los materiales cerámicos más prometedores son los que están basados en ZrO_2 , SiC y Si_3N_4 debido a las altas temperaturas y tensiones que soportan estos materiales provocando una mínima deformación en su estructura, a comparación de los cerámicos tradicionales, basados en arcillas (silicatos y aluminosilicatos), que son porosos y tienen un gran contenido de impurezas, motivo por el cual no pueden ofrecer la resistencia y refractoriedad necesaria [14].

La reacción de estado sólido es la técnica más importante en la preparación de estos materiales, tanto en forma de polvos como en sólidos densificados mediante reacción directa de una mezcla de materiales de partida (reactivos) sólidos.

El mejor ejemplo es el zirconato de sodio utilizado en este proyecto.



La reacción química se efectúa al poner en contacto los reactivos, pero no está completa hasta después de someter la mezcla durante 4 horas a $900^\circ C$ [15].

Estos materiales cerámicos son usados principalmente en la industria como refractarios, sin embargo, al analizar sus cualidades de adsorción de CO_2 se han usado para disminuir las cantidades de contaminantes de la atmósfera.

En diferentes procesos industriales como en la Industria química y petroquímica se han ocupado materiales cerámicos como catalizadores heterogéneos mostrando su rentabilidad en la manufactura de sus productos. También hacen que el proceso sea conveniente para el medio ambiente, tales como los óxidos de cobre y aluminio empleados en la producción de 1-acetil-2-metoxinaftaleno [16]. Muchos investigadores han estudiado estos catalizadores por ser amigables con el ambiente al usarlos [17][18].

Basándose en la tabla 1.1 donde se muestran los catalizadores usados y las conversiones alcanzadas al producir el biodiésel, se comprueba que los materiales sólidos son excelentes catalizadores de la reacción de transesterificación.

Tabla 1.1 Catalizadores heterogéneos usados en la producción de biodiésel [19].

Catalizador	Preparación del catalizador	Materia prima	Condiciones de operación	Conversión Energía de activación
CaO [20]	Sintetizado a 1000°C	Aceite de girasol	T= 60°C, t= 100 min, alcohol/aceite = 13/1, cantidad de catalizador = 3%	94 %
CaO [21]	Tratamiento con carbonato de amonio y sintetizado a 900°C	Aceite de jatropa	T= 70°C, t= 150 min, alcohol/aceite = 9/1, cantidad de catalizador = 1.5 %	93 %, 18.96 kcal/mol
Li/CaO	Impregnado con 1.5 % en peso de litio y calentado a 120 °C por 24 h.	Aceite de semilla de algodón con 15% en peso de humedad.	T= 65°C, t= 150 min, alcohol/aceite = 12/1, cantidad de catalizador = 5 %	> 99 %
Li/CaO	Impregnado con 1.75 % en peso de litio y calentado a 120 °C por 24 h.	Aceite de Karanja con 3.4 % en peso de ácidos grasos libres	T= 65°C, t= 60 min, alcohol/aceite = 12/1, cantidad de catalizador = 5 %	> 99 %
Li/CaO	Impregnado con 1.75 % en peso de litio y calentado a 120 °C por 24 h.	Aceite de jatropa con 8.3 % en peso de ácidos grasos libres	T= 65°C, t= 120 min, alcohol/aceite = 12/1, cantidad de catalizador = 5 %	> 99 %
Li/MgO [22]	Li/Mg con una proporción molar de 0.08 y calcinado a 550 °C por 10 h. con un flujo de helio	Aceite de soya	T= 60°C, t= 120 min, alcohol/aceite = 12/1, cantidad de catalizador = 9 %	93.9 %
Li₄SiO₄ [23]	Li/Si rel. molar de 4 y calcinado a 900 °C por 4 h.	Aceite de soya	T= 66 °C, t= 120 min, alcohol/aceite = 18/1, cantidad de catalizador = 6 %	98 %, 79.1 kcal/mol

Los catalizadores reportados en la tabla 1.1 muestran condiciones de operación similares entre ellos, con temperaturas bajas (60-70 °C), variando las relaciones molares entre el alcohol y el aceite (9 a 18:1). Lo más sobresaliente es la pequeña cantidad del catalizador que se ocupa, lo que hace más barata la producción del biodiésel [19].

1.5.2 Zirconato de sodio

La información publicada en la tabla 1.1 es importante porque en este trabajo de tesis se propone un material cerámico (zirconato de sodio (Na_2ZrO_3)) como posible catalizador para producir el biodiésel; hasta ahora, este es el único zirconato que se ha estudiado para cumplir este propósito. Es posible ocupar este tipo de materiales (zirconatos) por su grado de basicidad similar al de los hidróxidos.

Se propone el zirconato de sodio porque es resistente a temperaturas altas, el área de contacto se puede variar, se encuentra en una sola fase, tiene una estructura cristalina uniforme y su pureza es alta. Los materiales cerámicos son utilizados principalmente en revestimientos, refractarios, aislantes, en la industria aeroespacial, de automatismo, biomédica, óptica, electrónica, energética, etc. El zirconato de sodio es utilizado en una mezcla con zirconato de litio como absorbente y adsorbente de CO_2 a altas temperaturas y en la producción de hidrógeno ^[24]. También es utilizado de forma individual en la captura del CO_2 y los efectos de la adición de vapor de agua produciendo el bicarbonato de sodio como producto principal ^[25]. Además, se ha estudiado la influencia de nanopartículas de zirconato de sodio sobre las características estructurales y las propiedades eléctricas de películas de nanocompuestos. ^[26]

En este trabajo se le da una nueva aplicación al zirconato de sodio como catalizador en la producción de biodiésel.

1.6 Situación actual

Según el Consejo Nacional de Biodiésel (U. S. National Biodiesel Board), más de 170 empresas en los EE. UU están promocionando intensamente el biodiésel y construyendo fábricas con una capacidad potencial de producción de aproximadamente 2.24 mil millones de galones por año ^[1].

El objetivo del gobierno federal en México es que después del 2012 se pueda sustituir del 2% al 5% del diésel por biodiésel. Para lograr esta meta es necesario instalar 10 plantas industriales con capacidad de 100,000 toneladas al año de este

biocombustible cada una o más de 140 plantas pequeñas con capacidad de 5,000 toneladas de biodiésel cada una [27].

Las inversiones estimadas para llegar al escenario de 5% de biodiésel (B-5) alcanzan \$3,100 millones de pesos, ya que cada planta industrial de gran escala tiene un costo unitario de \$311 millones de pesos. El gobierno mexicano consideró la materia prima necesaria para la elaboración del biocombustible observando que si se utilizan solo semillas de soya y canola es necesario el desarrollo agrícola para su cultivo. [27]

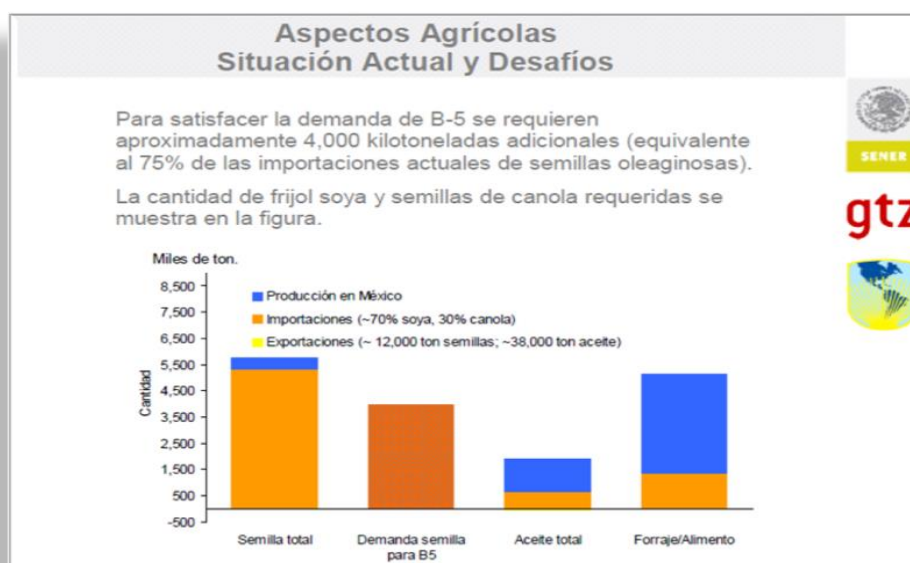


Figura 1.9 Situación actual sobre el frijol de soya y las semillas de cártamo

En la figura 1.9 se muestra que el 30% de las semillas de canola y 70% del frijol de soya que se ocupan en México son provenientes de otros países, de tal forma que para cumplir el objetivo del B-5 (diésel con 5% de biodiésel) o B-15 (diésel con 15% de biodiésel) son necesarias importaciones mayores o que se exporte menos materia prima.

De las 10 plantas productoras de biodiésel que se requieren para lograr el objetivo de utilizar B-5 en el transporte de México, no se ha avanzado en lo absoluto y solo se tienen dos que pueden ser consideradas productivas, una en Chiapas y otra en

Michoacán. También algunas universidades cuentan con plantas piloto pero su producción no es considerable ^[28].

La planta que se encuentra en Chiapas produce 1.6 millones de galones por año extrayendo el aceite de palma, piñón, jatropha, higuera y otros residuos, ^[28] y se utiliza principalmente un porcentaje de 5% de biodiésel para el transporte público creado por el mismo gobierno del estado de Chiapas. Actualmente esta planta no está funcionando porque tuvieron inconvenientes con el cultivo de la jatropha curcas y debido a que la densidad del biodiésel provocó taponamientos en el motor, lo que elevó los costos en el mantenimiento, obligándolos a dejar de utilizar este biocombustible.

En Michoacán existe otra de estas plantas con una producción de 125 mil galones de biodiésel al año obteniendo el aceite vegetal a partir de semillas de higuera y jatropha ^[29].

El negocio del biodiésel en México está siendo frenado no solo por el gobierno sino también por empresas que si bien están interesadas en producir el B-100, se limitan porque las inversiones iniciales son muy grandes para poder obtener mayores cantidades del biocombustible. Tal es el caso del Grupo Energéticos, una empresa regiomontana de las pocas que apostaron a la investigación y a la producción de biocombustibles, que destinó 70 millones de pesos para transformar una planta que producía biodiésel en dos unidades de producción, una de combustible para flama abierta y otra de asfalto ^[29].

Los precios del biodiésel son altos y se vende a un precio de \$17 pesos (1.2 US\$) por litro en comparación del diésel obtenido del petróleo que se vende a \$11 pesos (0.8 US\$). Si observamos la figura 1.10 nos damos cuenta que todavía falta mucho para que México pueda compararse con otros países que también producen biodiésel. Sin embargo, es hora de hacer algo al respecto teniendo en cuenta que cada vez se tienen menos reservas de petróleo y que las normas en cuestión ambiental son cada vez más rigurosas con respecto a las emisiones que cada empresa otorga al medio ambiente ^[30].

País	Volumen (millones de litros)	Costo de producción (USD por litro)
Malasia	14,540	0.53
Indonesia	7595	0.49
Argentina	5255	0.62
EUA	3212	0.7
Brasil	2567	0.62
Holanda	2496	0.75
Alemania	2024	0.79
Filipinas	1234	0.53
Bélgica	1213	0.78
España	1073	1.71

Figura 1.10 Volumen y costos de producción del biodiésel en diferentes países
México: No existe producción industrial cuantificable

En la figura 1.10 se muestra la cantidad del biodiésel producido en varios países del mundo y los costos que esto involucra.

Una limitante para que las empresas decidan invertir en la producción de biodiésel es que se obtiene glicerina y para que ésta aporte ganancias se tiene que llevar un proceso extra de purificación y separación del biodiésel ^[30]. El mercado de la glicerina es muy limitado (cosméticos y farmacéutico) ^[31]. Algunos métodos de purificación y separación de los productos obtenidos son tan costosos que representan entre en 60 y el 80% del costo de todo el proceso (ver subtema 1.7) ^[30].

Si la separación y purificación del biodiésel no se lleva a cabo de la manera correcta esta mezcla puede causar problemas graves para los motores diésel como el taponamiento de filtros, coque en los inyectores, más depósitos de carbono, el desgaste excesivo del motor, el golpeteo del motor, el espesamiento y la gelificación del aceite lubricante ^[30].

La mayoría de los investigadores están de acuerdo en que la producción del biodiésel altamente puro, es decir el B-100 puede ser viable si se emplea un proceso adecuado para su separación y purificación ^[30]. Existen diferentes procesos para separar el biodiésel como la sedimentación, tomando en cuenta

que el biodiésel y el glicerol tienen diferentes densidades (0.88 g/mL el biodiésel y 1.05 g/mL o más para el glicerol); además de la centrifugación [32].

Para la producción del biodiésel se recomienda el uso del metanol porque implica una purificación más sencilla de los productos de transesterificación, además, la reacción se consolida en menor tiempo. Este proceso es más respetuoso con el medio ambiente y se requiere menor consumo de energía en comparación con los productos obtenidos con otros alcoholes como el etanol y el mismo metanol obtenido de biomasa [32].

1.7 Métodos de purificación del biodiésel

Un proceso para purificar el biodiésel es el uso de agua destilada para remover jabón, algunos catalizadores, metanol y otros contaminantes. También, se pueden agregar ácidos para llevar a cabo la neutralización y la descomposición de jabón formado, eliminando contaminantes como catalizador, metanol y glicerol libre.

El método de membranas de separación tiene ciertas ventajas sobre los procesos convencionales, como la minimización del costo de capital y otros costos relacionados con la producción, y proporcionar alta área específica de transferencia de masa. Estos equipos se hacen generalmente de membranas cerámicas microporosas inorgánicas y tienen una gran cantidad de aplicaciones en biotecnología. Estas membranas han logrado mantener la esperanza en su uso para biocombustibles. Algunos de los dispositivos más eficaces para la separación y purificación del biodiésel incluyen: reactor de membrana y membrana cerámica de separación [30].

Aunque en este trabajo de tesis no se realizó la purificación de ambos productos es importante destacar que muchos de los problemas mencionados son causados por el catalizador que llega a contaminar al producto requerido. Los estudios del Na_2ZrO_3 como catalizador en la producción de biodiésel son nuevos y son reportados en este trabajo.

Hipótesis Por el carácter básico que presenta el zirconato de sodio (Na_2ZrO_3) se pueden esperar altos rendimientos en la obtención del biocombustible a partir de una reacción de transesterificación entre el aceite de soya y el metanol.

Objetivo general

El objetivo del presente proyecto es realizar la síntesis, la caracterización y evaluación del zirconato de sodio (Na_2ZrO_3) como posible catalizador en la reacción de transesterificación del aceite de soya en biodiésel.

Objetivos particulares

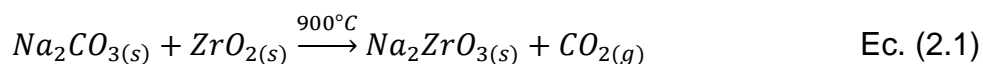
- Realizar la síntesis y caracterización del Na_2ZrO_3 .
- Evaluar las propiedades catalíticas del Na_2ZrO_3 en la conversión a biodiésel del aceite de soya en presencia del metanol.
- Determinación volumétrica y gravimétrica de la eficiencia de reacción.
- Caracterizar la estabilidad del Na_2ZrO_3 como catalizador.
- Comprobar que el catalizador se puede reutilizar para producir biodiésel.

CAPÍTULO 2

Método experimental

2.1 Síntesis del Na₂ZrO₃

El catalizador se produce a partir de la reacción de estado sólido entre el óxido de zirconio y el carbonato de sodio como se muestra en la ecuación 2.1.



La síntesis del zirconato de sodio (Na₂ZrO₃) mostrada en la ecuación 2.1 consistió en realizar una mezcla mecánica del carbonato de sodio y el óxido de zirconio y después se realizó un tratamiento térmico utilizando una mufla, con una rapidez de calentamiento de 5°C por minuto. Al llegar a la temperatura de 900°C se mantuvo durante 4 horas [15]. Las muestras del zirconato de sodio son preparadas con un exceso de 5% en peso del carbonato de sodio.

Por medidas de seguridad y para realizar operaciones necesarias durante el proyecto fue necesario prestar atención a ciertas propiedades físicas de los reactivos y productos.

Tabla 2.1 Propiedades físicas de reactivos y productos

Propiedades físicas	Reactivos		Productos	
	Aceite	Metanol [33]	Biodiésel ASTM D975	Glicerol [34]
Estado de agregación	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido
Apariencia	Claro y brillante	Incoloro	Amarillo claro (obtiene un color similar al del aceite usado)	Incoloro (Purificado)
Peso molecular (g/mol)	874 [35]	32.04	292.2	92.09
Densidad (g/mL) a 25°C	0.92	0.79	0.88	1.26
Punto de fusión	-10 a -16	-97.8	—	18
Punto de ebullición (°C)	Punto de humo 232	64.7	182-338	290

Las propiedades físicas de los reactivos y productos mostrados en la tabla 2.1 fueron obtenidos de diferentes fuentes.

2.2 Caracterización de los reactivos

El material utilizado para la producción del biodiésel en estos sistemas es el aceite soya marca Nutrioli y el metanol anhidro de Aldrich Química, S.A. de C.V.

Las condiciones iniciales empleadas en este trabajo fueron adquiridas de un proyecto similar, ^[36] en donde se utilizó metasilicato de litio como catalizador obteniéndose una conversión del 96%. Para poder comparar el zirconato de sodio con el metasilicato de litio fue necesario trabajar con aceite de soya y metanol.

El aceite de soya, al igual que el metanol, fue caracterizado por espectroscopía infrarroja (IR) y resonancia magnética nuclear (RMN) para obtener un espectro vibracional que lo represente y de esta manera poder identificarlo en los análisis realizados al producto.

2.2.1 Espectroscopía infrarroja (IR)



Figura 2.1 Equipo de espectroscopía infrarroja (IR)

La espectroscopía infrarroja fue realizada en el equipo Nicolet 6700 FT-IR con ATR de la marca Thermo Scientific mostrado en la figura 2.1 y se utilizó en este

trabajo de tesis con el propósito de conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular del aceite de soya, metanol y del biodiésel.

Esta información se obtiene a partir del espectro de absorción de dicho compuesto al haberlo sometido a la acción de la radiación infrarroja en el espectrofotómetro [6].

La espectroscopía infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias a las cuales rotan y vibran.

El ATR (Attenuated Total Reflection) es una técnica de muestreo utilizada en el IR, la cual se produce cuando una radiación infrarroja entra en un cristal ATR transmisor y de alto índice de refracción. El cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo del analito. [37]

Los espectrómetros infrarrojos normales trabajan a longitudes de onda entre 2.5×10^{-4} cm y 25×10^{-4} cm que corresponde a energías desde 1.1 hasta 11 kcal (4.6 hasta 46 kJ) por mol [38].

Los espectrómetros infrarrojos son una de las herramientas más importantes para observar espectros vibracionales. Las características más relevantes de esta espectroscopía son las siguientes: [39]

1. Si dos moléculas están constituidas por átomos distintos, o tienen distinta distribución isotópica, o configuración, o se encuentran en ambientes distintos, los espectros infrarrojos serán distintos.
2. Una sustancia definida puede identificarse por su espectro infrarrojo. Estos espectros pueden ser considerados como las huellas digitales de dicha sustancia.
3. Los espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos

4. A partir de los espectros se pueden inferir las estructuras moleculares. Para ello se requiere un modelo en el cual basar los cálculos.
5. Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla, son generalmente proporcionales a las concentraciones de las componentes individuales. Por lo tanto, es posible determinar la concentración de una sustancia y realizar análisis de muestras con varias componentes.
6. Es posible, mediante el uso de dispositivos experimentales adecuados, obtener espectros infrarrojos sin alteración de la muestra, lo que constituye a esta espectroscopía como una herramienta de análisis no destructiva.
7. El tiempo necesario para obtener y almacenar un espectro infrarrojo es del orden de minutos.

La espectroscopía infrarroja se utilizó para identificar fracciones del aceite de soya y metanol en los productos. Con la misma finalidad, se analizó una muestra de los reactivos (aceite y metanol) por resonancia magnética nuclear.

2.2.2 Resonancia magnética nuclear (RMN)



Figura 2.2 Equipo de resonancia magnética nuclear (RMN)

El equipo mostrado en la figura 2.2 fue de la marca Bruker modelo 400 UltraShield.

En este trabajo de tesis se empleó la RMN de protón (^1H) porque es, la técnica más potente de determinación estructural de compuestos orgánicos en fase líquida.

Como la espectroscopía infrarroja, la resonancia magnética nuclear se puede emplear con una muestra muy pequeña sin alterarla. El espectro de resonancia magnética nuclear da una gran cantidad de información acerca de la estructura del compuesto, y se pueden determinar algunas estructuras tan solo con el empleo del espectro de RMN. Sin embargo con frecuencia este espectro se emplea en conjunto con otras formas de espectroscopía y con el análisis químico para determinar las estructuras de moléculas orgánicas complicadas.

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear se emplea para estudiar una gran variedad de núcleos, incluyendo al ^1H (ocupado en este proyecto), ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , y ^{31}P . Como el carbono y el hidrógeno son los componentes principales de las moléculas orgánicas, para los químicos son muy útiles el protón (^1H) y el carbono (^{13}C) [38].

El tipo más simple de espectrómetro de resonancia magnética nuclear consiste en cuatro partes.

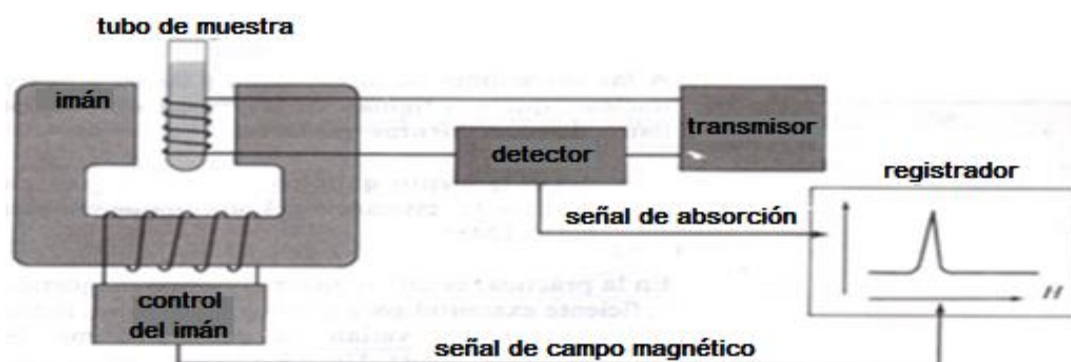


Figura 2.3 Diagrama de un espectrómetro de resonancia magnética nuclear.

La figura 2.3 muestra las cuatro partes de un espectrómetro de RMN:

1. Un imán estable, con un controlador sensible que produce un campo magnético preciso.
2. Un transmisor de radiofrecuencia, capaz de emitir frecuencias precisas.
3. Un detector para medir la absorción, de energía de radiofrecuencia por la muestra.
4. Un registrador para graficar la señal del detector, como función del campo magnético aplicado.

La RMN estudia los núcleos atómicos al alinearlos a un campo magnético constante para posteriormente perturbar este alineamiento con el uso de un campo magnético alterno, de orientación ortogonal ^[40]. A las variaciones causadas por esta perturbación se les llama desplazamientos químicos. Los desplazamientos químicos se miden en parte por millón (ppm), que es una fracción adimensional del campo total aplicado ^[38].

El desplazamiento químico (en ppm) de un protón dado es el mismo, independientemente del campo donde se trabaja y de la frecuencia del espectrómetro ^[38].

Con la desalineación de los espines, es decir, la recuperación natural de la dirección y sentido de éstos una vez sometidos a la radiación electromagnética, se generarán unas emisiones a consecuencia de la liberación energética los cuales serán captados por la antena receptora del escáner. Una vez finalizada toda la extracción de datos se procederá al trato de las mismas en el dominio de la frecuencia mediante el empleo de la transformada de Fourier, la cual nos facilitará la reconstrucción de la imagen final por pantalla ^[40].

Con las técnicas analíticas descritas (IR y RMN) se obtuvieron espectros de IR y de RMN característicos del aceite de soya y del metanol, que sirvieron para identificar a estos reactivos en los productos.

También, se realizaron pruebas analíticas al catalizador para identificar las fases del zirconato de sodio, área superficial del catalizador, así como su tamaño y forma.

2.3 Caracterización del catalizador

El catalizador se caracterizó por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y adsorción volumétrica de nitrógeno.

Las técnicas utilizadas para la caracterización del catalizador cerámico (Na_2ZrO_3) y para el análisis de los resultados fueron:

2.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Las mediciones de difracción de rayos X se analizaron en un equipo Bruker AXS Advance D8.

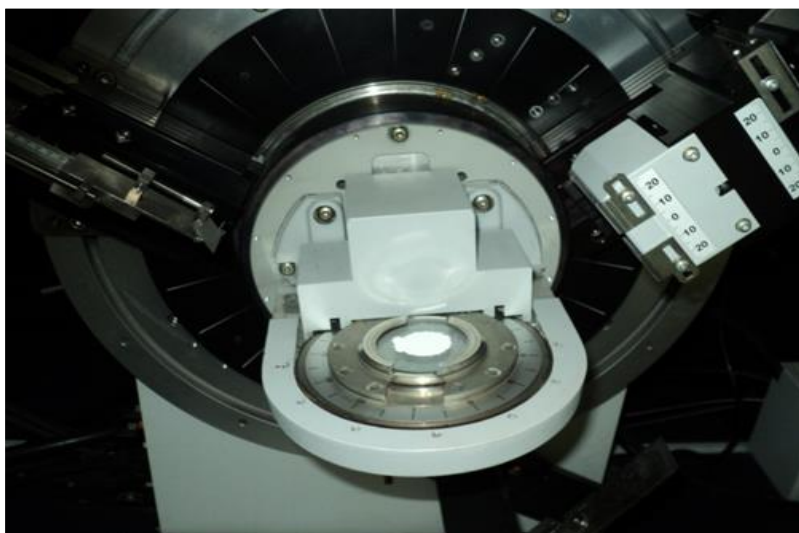


Figura 2.4 Equipo de difracción de rayos X (DRX)

En la figura 2.4 se observa la muestra del zirconato de sodio colocada en el equipo de DRX.

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la

radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio ^[41].

El fenómeno de la difracción puede describirse con la **Ley de Bragg**, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta$$

Donde

- n es un número entero,
- λ es la longitud de onda de los rayos X,
- d es la distancia entre los planos de la red cristalina y,
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

La difracción de rayos en muestra policristalina permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X ^[41].

La difracción de rayos X realizada al catalizador sirvió para comprobar que se formó la fase característica del zirconato de sodio. Para observar la forma del catalizador fue necesario realizar una micrografía a una muestra del zirconato de sodio.

2.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

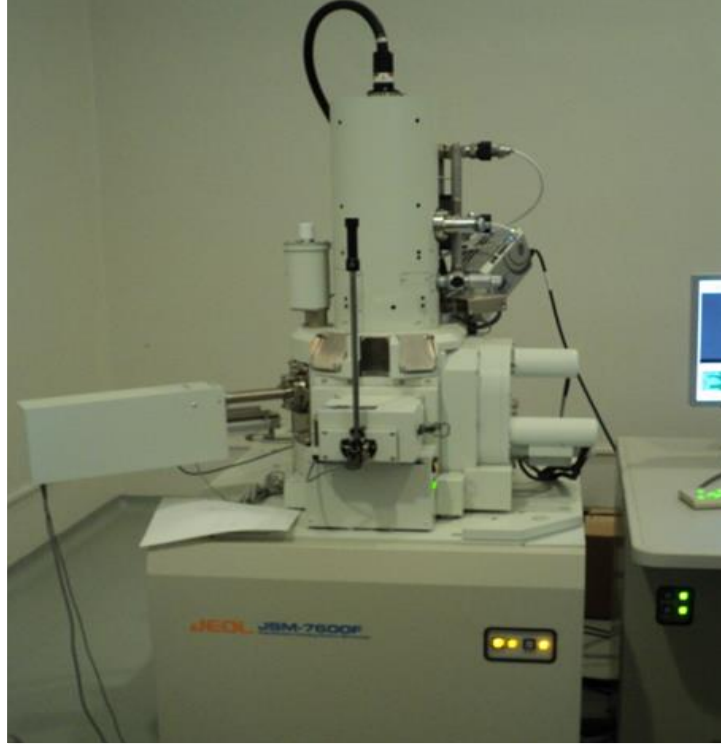
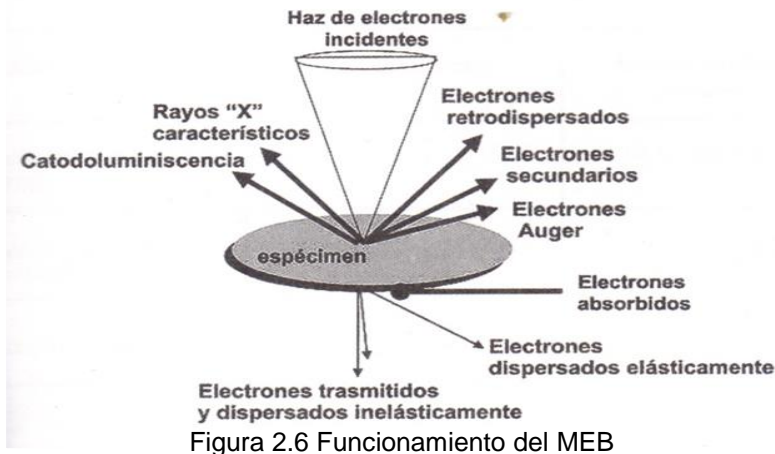


Figura 2.5 Microscopio Electrónico de Barrido

El microscopio electrónico de barrido mostrado en la figura 2.5 es el JEOL JSM - 7600F, este MEB convencional es un instrumento cuyo funcionamiento se basa en el barrido de la superficie de un espécimen (figura 5) por medio de un haz de electrones cuyo diámetro es disminuido (entre 4 nm y 200 nm), por lentes electromagnéticas formadas por el paso de corriente a través de solenoides (bobinas). Después de que el haz de electrones interacciona con la muestra, se generan varios tipos de señales, las cuales son colectadas por un detector específico para cada una de ellas. Finalmente, se produce una imagen en el monitor de TV que puede ser almacenada en una placa fotográfica o digitalmente [42].



La figura 2.6 expone el funcionamiento del MEB mostrando que en la interacción de los electrones del haz primario con el espécimen, unos generan varios tipos de señales (electrones secundarios, retrodispersados, Auger, rayos X, catodoluminiscencia, etc.); mientras que otros electrones son absorbidos, transmitidos y difractados (estos dos últimos se usan en el microscopio electrónico de transmisión MET) [42].

El MEB puede proporcionar aumentos de la superficie de un material, mayores a los que podrían ser observados en un microscopio de luz, lo cual ayuda a simplificar la interpretación de imágenes.

El MEB convencional tiene una resolución con un rango de 3-4 nm y tiene un aumento mínimo de 10 X y máximo de 300 000 X. en este trabajo se usaron aumentos máximos de 25 000 X [42].

Las aplicaciones del microscopio electrónico de barrido son muy variadas, y van desde la industria petroquímica o la metalurgia hasta la medicina forense. Sus análisis proporcionan datos como textura, tamaño y forma de la muestra [42].

El estudio de materiales se ocupa principalmente, en la caracterización microestructural de materiales, Identificación, análisis de fases cristalinas y transiciones de fases en diversos materiales, tales como metales, materiales cerámicos, materiales compuestos, semiconductores, polímeros y minerales. También se utiliza para identificar la composición de superficies y tamaño de

grano, así como, valorar el deterioro de materiales, determinar el grado de cristalinidad y presencia de defectos y en la identificación del tipo de degradación: fatiga, corrosión, fragilización, etc. [43].

Una vez que se identificó la fase del catalizador por medio de DRX, además, de identificar el tamaño del Na_2ZrO_3 y las aglomeraciones que éste forma, fue necesario calcular el área superficial del catalizador por medio de la adsorción volumétrica de nitrógeno.

2.3.3 Adsorción volumétrica de nitrógeno



Figura 2.7 Equipo de adsorción volumétrica de N_2 .

El área superficial fue obtenida del análisis de una muestra del catalizador en el equipo de adsorción volumétrica de N_2 BELSORP – mini II de BEL JAPAN, INC., mostrado en la figura 2.7. Antes de introducir la muestra en el equipo de adsorción se necesitó un pretratamiento donde se practicó vacío a la muestra para eliminar ciertas impurezas que pueda tener.

El volumen adsorbido se mide a partir del cambio de la presión del gas en el interior del sistema de medición por medio de una ecuación de estado. [44]

El área superficial de un material es una propiedad importante ya que controla la interacción química entre sólidos y líquidos o gases. Influye, por ejemplo, en la rapidez con que un sólido se quema, cómo una sustancia en polvo se disuelve en

un solvente, de qué manera los materiales de construcción resisten el clima, en qué grado un catalizador promueve una reacción química, o con qué efectividad un adsorbente remueve una sustancia contaminante.

Para la determinación de áreas superficiales, el método BET (por sus creadores Brunauer, Emmett y Teller) es ampliamente utilizado, aunque presenta grandes limitaciones principalmente en los sólidos microporosos. Esta teoría permite estimar el área de la superficie de la muestra a partir del volumen de la monocapa adsorbida. Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa (V_m) se utilizan los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones parciales de adsorbato (N_2 en una mezcla N_2/He) comprendidas entre 5 y 20% [45].

La ecuación 2.2 es la ecuación BET en su forma lineal. Esta ecuación debe generar una línea que intercepta en $1/V_m C$ con pendiente $(C-1)/V_m C$.

Representando P/P_s frente a $P/[V(P_s-P)]$ a partir de un ajuste lineal y teniendo en cuenta la ecuación 2.2 se obtiene la pendiente $(C-1)/(V_m C)$ y la ordenada en el origen, $1/V_m C$.

De esta forma quedan determinados los valores de C y V_m .

$$\frac{P}{[V(P_s-P)]} = \frac{1}{(V_m C)} + \frac{(C-1)}{V_m C} * \frac{P}{P_s} \quad \text{Ec. (2.2)}$$

En la ecuación 2.2 V es el volumen de gas adsorbido (en condiciones normales) a una presión parcial P de adsorbato, V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa (en condiciones normales), P_s es la presión de saturación de nitrógeno a 77 k y C es una constante relacionada con la energía de adsorción (Paredes, 2010).

Con este método se determina el V_m (volumen o capacidad de la monocapa), con el que se podrá calcular el área superficial (A_s) de la muestra (área BET) ($m^2 g^{-1}$) a partir de la ecuación 2.3.

$$A_s(BET) = \frac{(V_m N_A a_m)}{M} \quad \text{Ec. (2.3)}$$

En esta ecuación 2.3 N_A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y a_m es el área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida (0.162 nm^2). [45]

Generalmente, las isothermas pueden seguir una de las seis formas existentes, según se muestra en la figura 2.8. Las cinco primeras fueron asignadas por Brunauer y la sexta es la más reciente. Todas ellas informan del volumen adsorbido a una determinada presión, y permiten calcular el área superficial (método BET), el tamaño de poro (método BJH), etc. Las isothermas constan de un proceso de adsorción y un proceso de desorción, produciéndose histéresis cuando la isoterma de adsorción no coincide con la de desorción.

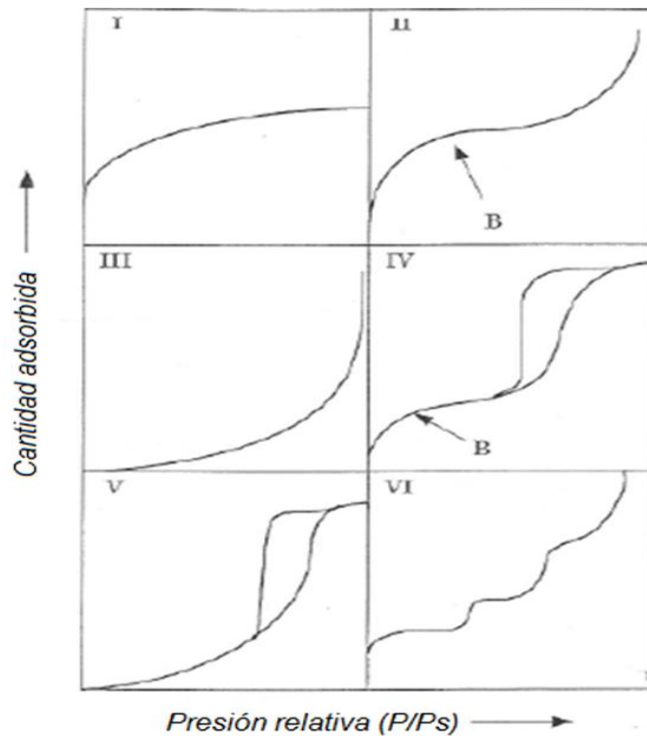


Figura 2.8 Tipos de isothermas de adsorción [45]

Las isothermas mostradas en la figura 2.8 tienen diferentes características:

- La isoterma del tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas, característica de los sólidos microporosos con una superficie externa muy pequeña. El volumen de gas adsorbido está limitado a la accesibilidad de los microporos.

- La isoterma del tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como el grafito. Se define un punto B en la isoterma, que señala el momento en que la monocapa está completa y empieza la adsorción en multicapa.
- La isoterma del tipo III nos indica que en el sistema existe una interacción de adsorbato-adsorbato más fuerte que de adsorbato-adsorbente, por lo que no se refleja una porción lineal de la formación de la monocapa.
- La isoterma del tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.
- La isoterma del tipo V al igual que la tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.
- La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa.

Hasta ahora se han caracterizado el aceite y el catalizador, sin embargo, el metanol también fue caracterizado por IR y RMN.

2.4 Caracterización de productos

Los productos obtenidos de la reacción de transesterificación son el biodiésel y el glicerol y se caracterizaron por las técnicas ya mencionadas: espectroscopía infrarroja (subtema 2.2.1) y resonancia magnética nuclear (subtema 2.2.2). Otra técnica empleada fue la cromatografía de gases acoplada a masas (CG-EM), para identificar los pesos moleculares de los ésteres característicos del biodiésel.

2.4.1 Cromatografía de gases acoplada a masas (CG-EM)



Figura 2.9 Equipo de cromatografía de gases acoplado a masas (CG-EM)

La figura 2.9 muestra el CG-EM que fue empleado para identificar los ésteres producidos durante la reacción de transesterificación (el biodiésel es una mezcla de ésteres), de las muestras del biodiésel obtenido con el 3, 5 y 10% del catalizador, así como, los ciclos 4 y 5 reportados en la reutilización del catalizador. El cromatógrafo utilizado fue el Mass Selective Detector de la marca Hewlett Packard, modelo 6890 series.

La espectroscopía de masas es una herramienta poderosa para la identificación de compuestos puros, pero normalmente no es capaz de identificar los componentes individuales en mezclas, incluso de las más simples sin separar previamente sus componentes, debido a la extrema complejidad del espectro obtenido por superposición de los espectros particulares de cada componente ^[46].

La cromatografía de gases es una técnica separativa que permite la separación de mezclas muy complejas. Pero una vez separados, detectados, e incluso cuantificados todos los componentes individuales de una muestra problema, el único dato de que disponemos para la identificación de cada uno de ellos es el tiempo de retención de los correspondientes picos cromatográficos. Este dato no es suficiente para una identificación inequívoca, sobre todo cuando analizamos muestras con un número elevado de componentes ^[46].

Por esta razón, se asociaron dos técnicas, cromatografía de gases (CG) y espectrometría de masas (EM). Esta técnica combinada CG-EM permite la separación e identificación de mezclas complejas.

La cromatografía de gases tiene una amplia aplicación en la identificación y cuantificación de moléculas orgánicas volátiles.

En la industria se enfoca principalmente a evaluar la pureza de reactantes y productos de reacción o bien a seguir la secuencia de reacción. En la industria del petróleo juega una función primordial, por medio de la cromatografía se puede analizar constituyentes de las gasolinas, las mezclas de gases de refinería, gases de combustión, etc.

Esta técnica es también utilizada en estudios de contaminantes en aguas como insecticidas, pesticidas, etc. En investigación, también se utiliza para la identificación de un compuesto, o un fragmento del mismo mediante su espectro de masas por comparación con librerías [47].

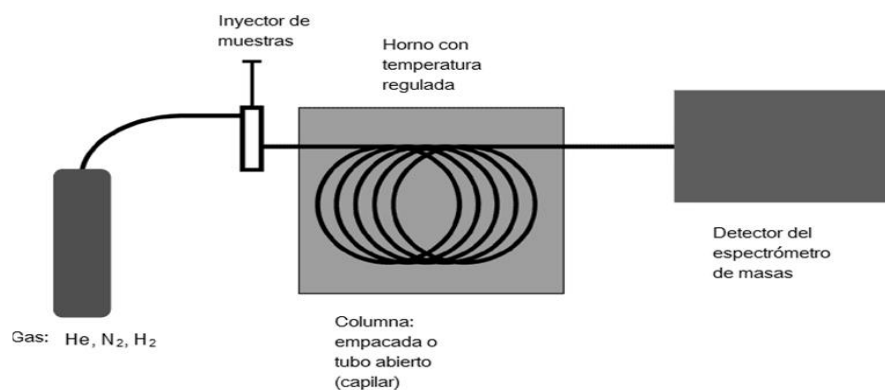


Figura 2.10 Diagrama del cromatógrafo de gases acoplado a masas

En el CG-EM (figura 2.10) se inyecta la muestra del biodiésel en el inyector que contiene Helio (He) vaporizándola. En fase gas, los distintos componentes de la muestra del biodiésel pasan a través de la columna separándose en bandas que pueden analizarse tanto cualitativa como cuantitativamente mediante el empleo de los detectores del espectrómetro de masas [48].

2.5 Reactores por lotes

2.5.1 Montaje de los reactores

Los sistemas utilizados cumplen la función de un reactor por lotes con agitación utilizando zirconato de sodio como catalizador sólido. Se utilizaron agitadores magnéticos en cruz para aumentar el contacto entre el catalizador y los reactivos.

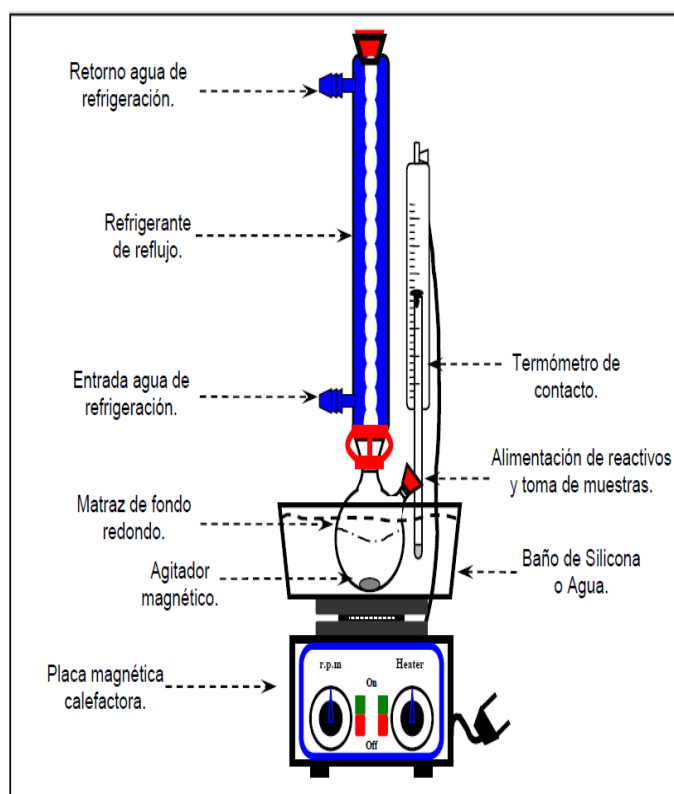


Figura 2.11 Sistema montado con un reactor por lotes ^[9]

Los reactores montados de la forma mostrada en la figura 2.11 fueron colocados sobre una parrilla de calentamiento con agitación para mantener la temperatura relativamente constante. El catalizador fue colocado al principio para evitar pérdidas del mismo por tratarse de un polvo. El metanol por tratarse de un alcohol fue introducido con una jeringa porque se procuró que este no se pusiera en contacto con el aire o humedad.

Los termómetros midieron la temperatura del baño de agua, suponiendo que la temperatura interna fue la misma que la del baño. El agua del refrigerante fue

recirculada con una bomba de pecera, para no desperdiciarla, tomando en cuenta que los sistemas funcionaron desde media hora hasta ocho horas. También se agregó hielo para mantener fría el agua de la recirculación. Los agitadores magnéticos tenían forma de cruz para que la agitación fuera mayor que con los agitadores convencionales.

2.5.2 Relación molar aceite/metanol

Se realizaron variaciones de las relaciones molares entre el metanol y el aceite, para identificar en un equipo de IR los picos característicos de la reacción metanol/aceite y de esta forma tener una referencia para comparar con los demás experimentos.

También se analizaron por IR muestras del aceite y del metanol para identificarlos en los productos (biodiésel y glicerol).

2.5.3 Variaciones catalizador/aceite

Se inició trabajando con el 10% del zirconato de sodio con respecto al aceite de soya durante ocho horas, para determinar las características obtenidas considerando que en ese tiempo la reacción llegó a un equilibrio ^[36].

Para cumplir los objetivos de este proyecto, fue necesario variar la cantidad del catalizador disminuyéndolo de 10 al 5 y 3% para observar el comportamiento de la calidad de los productos con respecto a la cantidad del catalizador.

Posteriormente se disminuyó la cantidad del catalizador a 2 y 1% del zirconato de sodio por la conducta que éste tuvo con los rendimientos obtenidos.

2.5.4 Variación del tiempo: Obtención de datos cinéticos

Para optimizar el proceso de producción de biodiésel fue necesario realizar mediciones de los productos a diferentes tiempos de reacción. Con la información obtenida de los experimentos a diferentes horas fue posible interpretar cualitativamente los datos cinéticos y observar el comportamiento de la reacción de transesterificación con respecto al tiempo.

2.5.5 Variación de la temperatura

La temperatura se varió a tres diferentes temperaturas (45, 65 y 85 °C) por dos motivos, el primero fue disminuir la temperatura de reacción para obtener el mismo o un mayor rendimiento. El segundo motivo fue aumentar la temperatura para calcular la energía de activación característica de esta reacción.

2.5.6 Reutilización del catalizador

La reutilización del Na_2ZrO_3 fue considerada por tratarse de un catalizador sólido. Esto fue posible al separar el catalizador de los productos para llevar a cabo una nueva reacción de transesterificación. El objetivo de hacer esta serie de ciclos utilizando el mismo catalizador fue para garantizar la efectividad del zirconato de sodio como catalizador en la producción del biodiésel. Con esta información se puede definir si el proyecto es económicamente comparable con los sistemas que utilizan catalizadores homogéneos y comprobar si la producción del biodiésel es mejor utilizando materiales heterogéneos.

La reacción se efectuó con 3% de Na_2ZrO_3 , 65°C y tres horas de reacción.

Después de que la reacción de transesterificación terminó, se caracterizaron los productos llamados biodiésel y glicerol para determinar si la reacción en realidad terminó al no mostrar fracciones de los reactivos, o si la reacción requiere de un mayor tiempo para que se lleve a cabo.

CAPÍTULO 3

Resultados y discusión

3.1 Síntesis del Na_2ZrO_3

Se sintetizó el zirconato de sodio por medio de una reacción de estado sólido. La muestra obtenida de dicha reacción se analizó en los equipos de DRX, MEB, y adsorción volumétrica de nitrógeno.

3.1.1 Difracción de rayos X

En el difractograma obtenido se muestra la fase característica del zirconato de sodio. El equipo de difracción de rayos X utiliza la base de datos de estándares de difracción JCPDS (por sus siglas en inglés, Joint Committee Powder Diffraction Standards). En este caso el difractograma se ajustó a la tarjeta JCPDS no. 35-0770 que concuerda con el estándar correspondiente de Na_2ZrO_3 (figura 3.1).

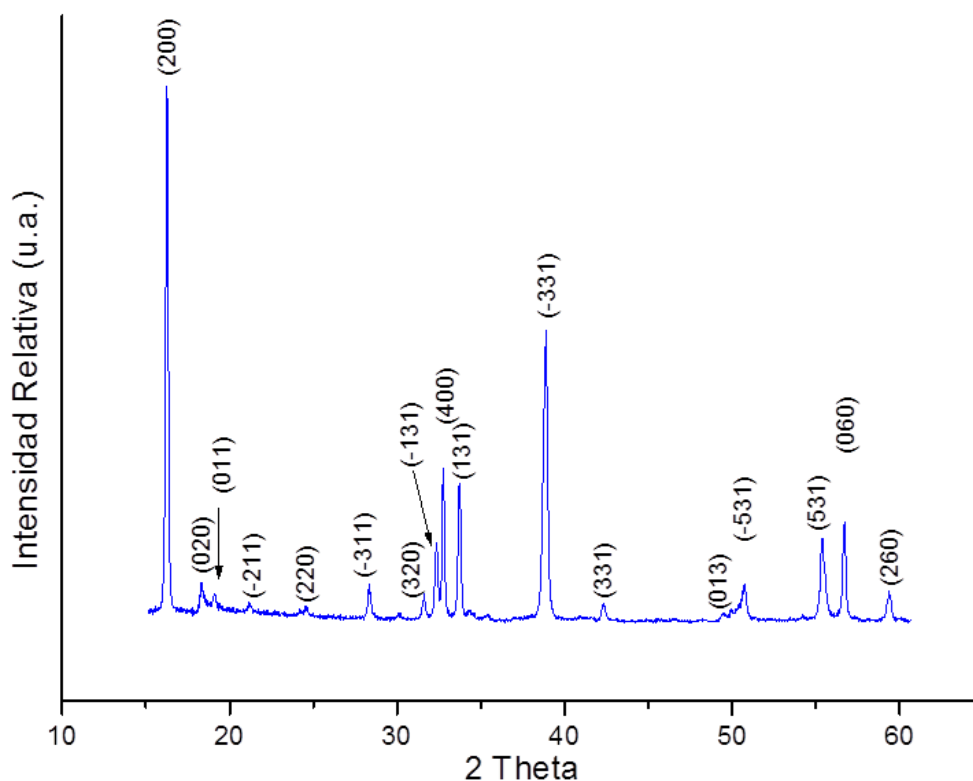


Figura 3.1 DRX. Espectro del zirconato de sodio (Na_2ZrO_3)

Con los resultados obtenidos del análisis de difracción de rayos X del Na_2ZrO_3 (figura 3.1) se comprobó la existencia de la fase del catalizador. Para conocer algunas características microestructurales sobre el zirconato de sodio fue necesario analizar una muestra del catalizador por MEB y adsorción de Nitrógeno.

3.1.2 Microscopia electrónica de barrido

El equipo de microscopia electrónica de barrido, fue utilizado para identificar la morfología de los catalizadores, así como, la caracterización microestructural de los materiales cerámicos. Lo anterior se cumplió, con varias ampliaciones realizadas al zirconato de sodio, mostradas de la figura 3.2 a la 3.4.

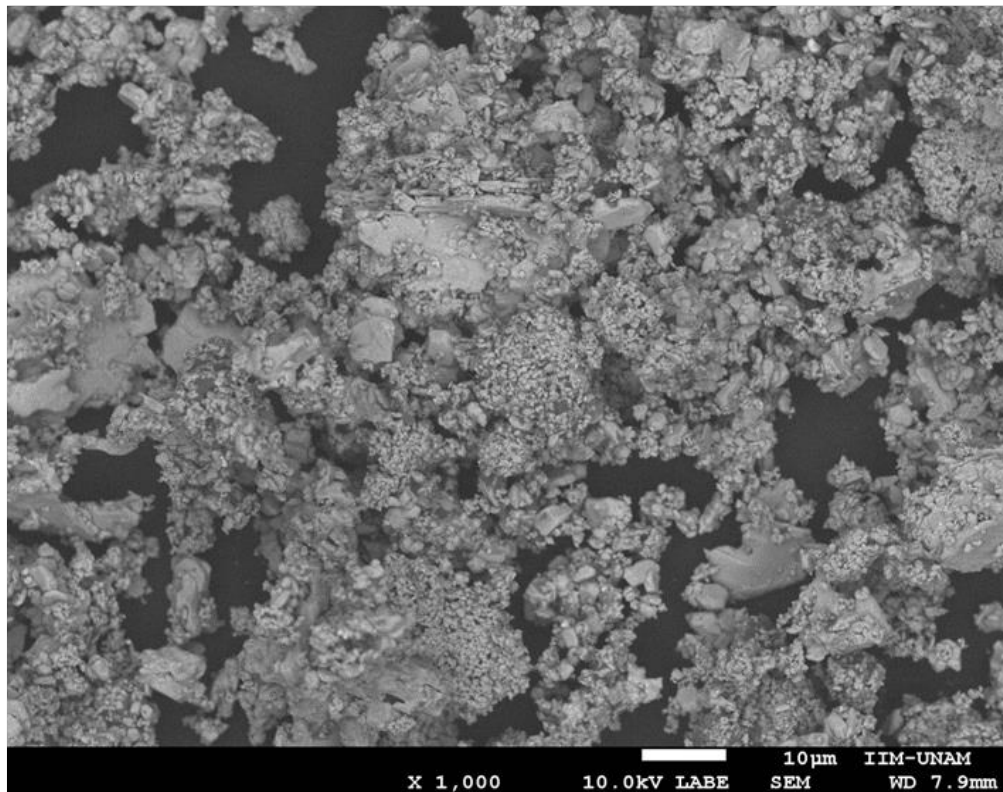


Figura 3.2 MEB. Na_2ZrO_3 a 1,000 ampliaciones.

En la figura 3.2 se observan diferentes aglomeraciones del zirconato de sodio, las cuales presentan una dimensión entre 30 y 40 μm .

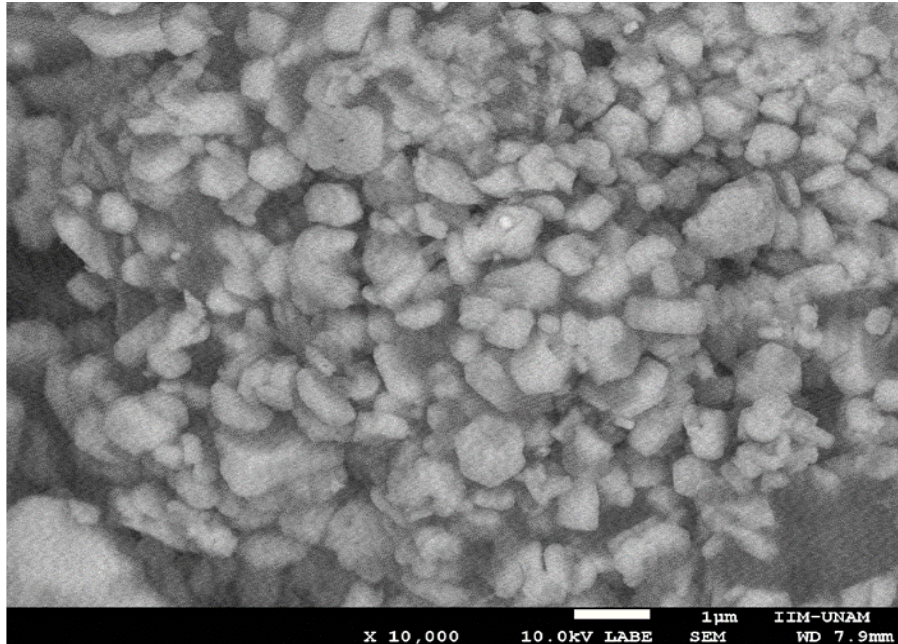


Figura 3.3 MEB. Na_2ZrO_3 a 10 000 ampliaciones.

La figura 3.3 muestra una imagen del zirconato de sodio aumentando su tamaño 10,000 veces, observando que los sólidos tienen tamaños aproximados de 0.5 a 1 μm .

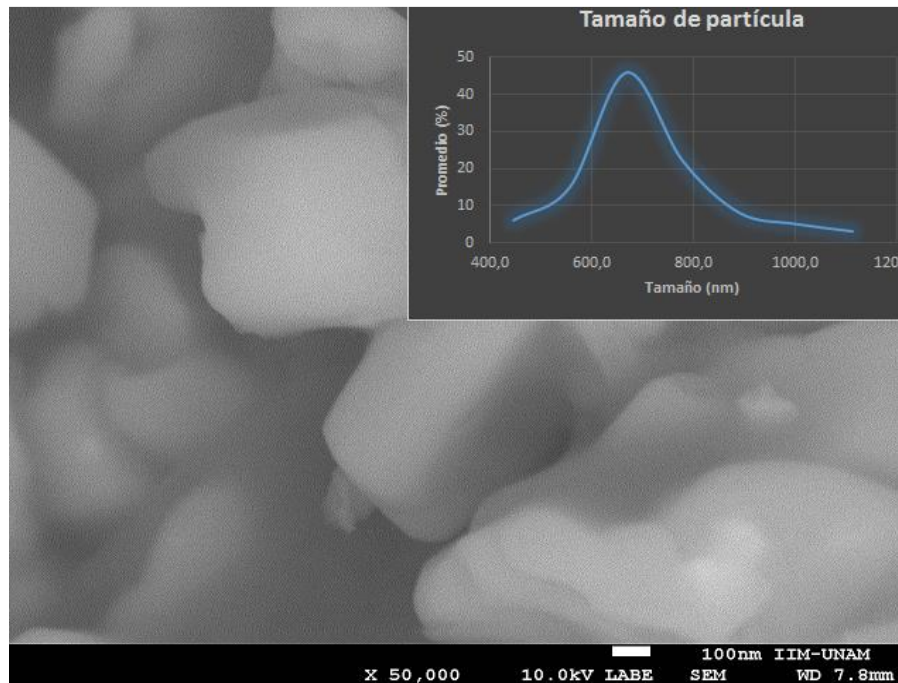


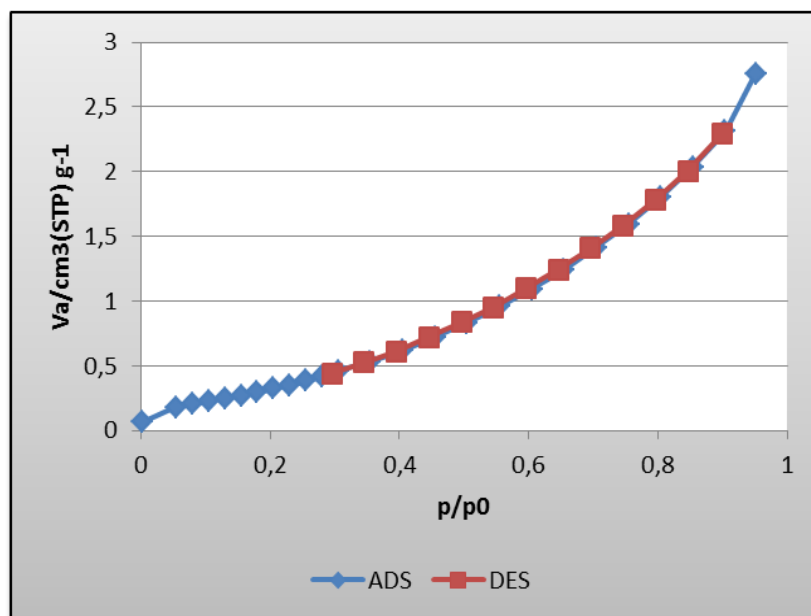
Figura 3.4 MEB. Na_2ZrO_3 a 50 000 ampliaciones.

Con la imagen de la figura 3.4 se puede observar de mejor forma (50, 000 aumentos) los sólidos del zirconato de sodio y a su vez se pueden medir mejor las partículas que tienen tamaños entre 600 y 700 nm (ver histograma).

Con la microscopía realizada a las muestras se puede concluir que, las partículas del zirconato de sodio tienen el mismo aspecto y tamaño, tanto en los aglomerados que forma (figura 3.2), como en el acercamiento mostrado en la figura 3.4. Con estas microscopías realizadas al zirconato de sodio, se pueden observar claramente las partículas del catalizador.

3.1.3 Determinación del área superficial

Para determinar el área superficial de una muestra del catalizador cerámico, fue necesario ocupar un equipo de adsorción volumétrica de N_2 (figura 2.7). Este equipo determinó el área superficial del catalizador por el método BET (subtema 2.3.3) demostrando que el Na_2ZrO_3 cumple las características necesarias (sólido no poroso o macroporoso) para clasificarse como una isoterma de tipo II según Brunauer (figura 2.8).



Gráfica 3.1 Isotherma de adsorción-desorción del Na_2ZrO_3

Al comparar la figura 2.8 con la gráfica 3.1, se comprueba que la isoterma de adsorción del zirconato de sodio es de tipo II. El valor de la presión relativa de 0.29 representa al punto “B” mostrado en la figura 2.8. Cuando la presión relativa llega a éste valor la monocapa se completa y empieza la adsorción en multicapa.

Partiendo de la gráfica 3.1 y el método de BET se calcula el área superficial del Na_2ZrO_3 .

Tabla 3.1 Área superficial del Na_2ZrO_3 .

Características del catalizador	Valor	Unidades
Coefficiente de correlación	0.9996	
V_m (volumen de la monocapa)	0.3117	[cm ³ (STP) g ⁻¹]
a_{s,BET} (área superficial)	1.3568	[m ² g ⁻¹]
C (constante del sistema)	15.406	

El área superficial del catalizador mostrada en la tabla 3.1, es pequeña (1.3 m²/g), sin embargo, esta puede alterarse al pulverizar la muestra o produciendo una pastilla. Después de analizar muestras del Na_2ZrO_3 por diferentes métodos analíticos, se obtuvieron las bases necesarias para decir que el zirconato de sodio ocupado en este trabajo de tesis para producir biodiésel fue producido de la manera correcta.

3.2 Reactores por lotes con agitación

Se realizaron los experimentos en diferentes sistemas de reactores por lotes (figura 2.11). Se ocuparon 15 mL totales para cada muestra de reacción.

De la misma forma en la que se evaluó el catalizador, se analizaron muestras de los reactivos (metanol y aceite de soya) para identificarlos en los productos

(biodiésel y glicerol). El metanol y el aceite fueron analizados por espectroscopía infrarroja y resonancia magnética nuclear.

Las señales de IR y RMN se asignaron a los espectros partiendo de tablas reportadas en la bibliografía. ^{[49][50]}

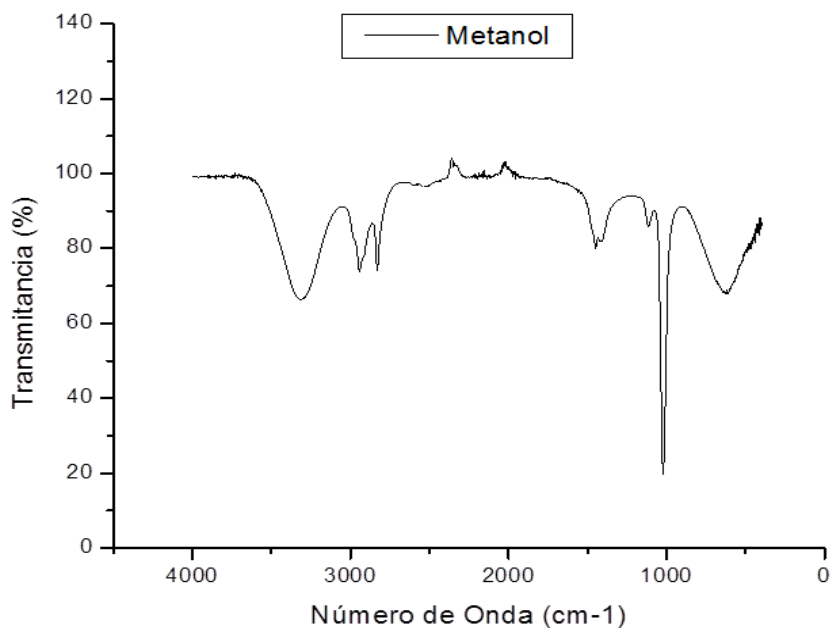


Figura 3.5 IR. Espectro del metanol

Los picos más sobresalientes del espectro IR del metanol (figura 3.5) están presentes en 3200 - 3600 cm^{-1} y en 1050 cm^{-1} .

Tabla 3.2 Asignación del tipo de vibración del metanol

Número de Onda (cm^{-1})	Tipo de vibración
1050	CH_3 -
1050-1400	C=O
2850-3000	C-H alcanos
3200-3600	O-H

El espectro de IR característico del metanol (figura 3.5) se identifica rápidamente por tratarse de un alcohol, esto al saber que este contiene en su estructura al grupo funcional O-H que se muestra entre 3200 y 3650 cm^{-1} mostrado en la tabla 3.2. En 1050 cm^{-1} se identifica al metilo (CH_3) y al enlace C=O entre 1050 y 1400 cm^{-1} , entre 2850 y 3000 cm^{-1} se presenta un pico característico de un alcano (C-H).

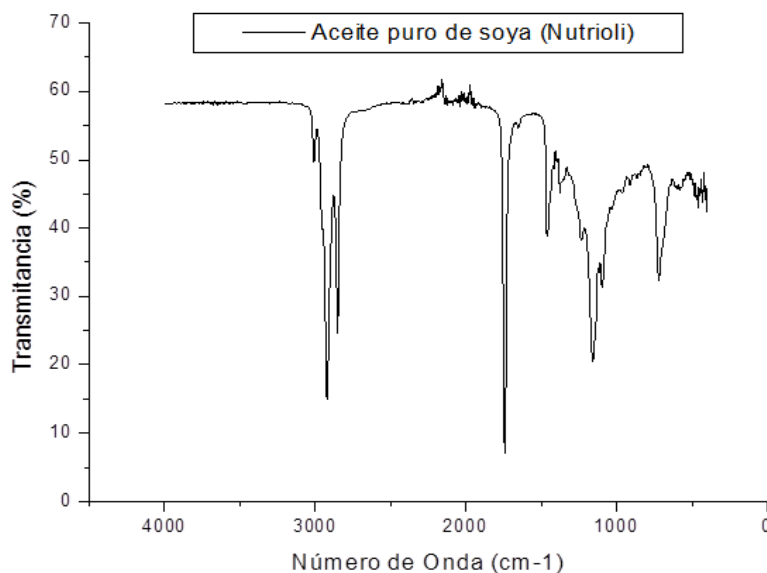


Figura 3.6 IR. Espectro IR del aceite de soja

En el espectro IR del aceite de soja (figura 3.6) se identifican picos en 720 cm^{-1} , 1050-1400 cm^{-1} , 1690 a 1750 cm^{-1} y 2800 a 3000 cm^{-1} .

Tabla 3.3 Asignación del tipo de vibración del aceite de soja

Número de Onda (cm^{-1})	Tipo de vibración
720	C-(CH_2) _n -C
1050-1400	C-O ésteres
1690-1750	C= O compuestos carbonílicos y ésteres
2800-3000	C-H

En la tabla 3.3 se asignó el tipo de vibración que describe cada pico mostrado en la figura 3.6. Se puede observar que el aceite de soya tiene el pico característico más pronunciado cerca de los 3000 cm^{-1} perteneciente al enlace C-H y en 720 cm^{-1} está presente el grupo C-(CH₂)_n-C (característico del aceite).

3.2.1 Efecto de la concentración aceite/metanol

También se realizaron variaciones molares entre el metanol y el aceite de soya para tener conocimiento sobre los posibles resultados en el análisis de los productos.

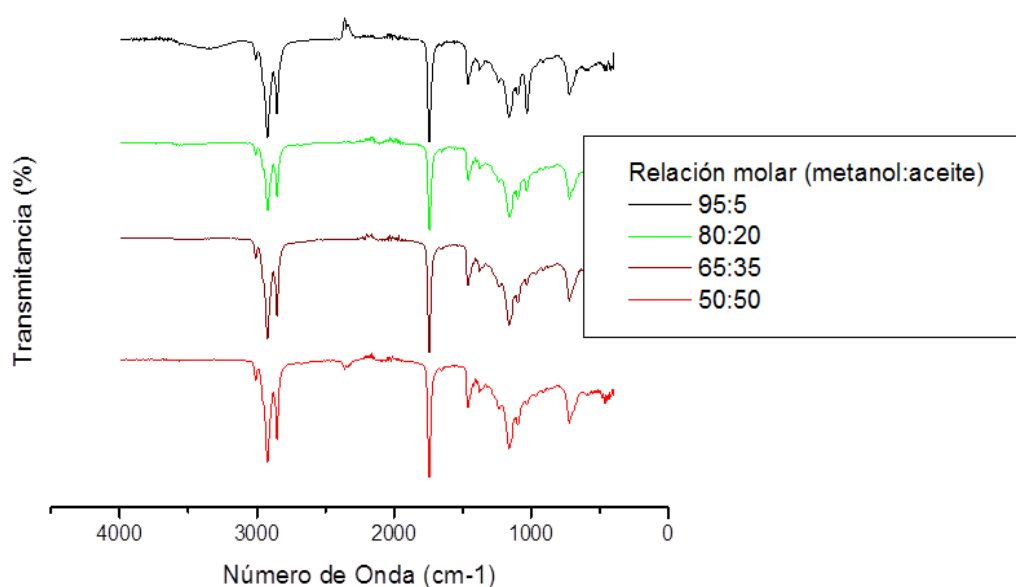


Figura 3.7 IR. Variaciones molares entre el metanol y el aceite de soya

La figura 3.7 de IR muestra algunos espectros de las relaciones molares entre el metanol y el aceite para que sea más fácil identificar éstos en los espectros de los productos.

Tabla 3.4 Asignación del tipo de vibración de la relación molar metanol/aceite

Número de Onda (cm ⁻¹)	Tipo de vibración
720	C-(CH ₂) _n -C
1050-1400	C-O ésteres
1690-1750	C= O compuestos carbonílicos y ésteres
3200-3600	O-H ROH

En la figura 3.7 se observan variaciones principalmente características del metanol entre los 3200 y 3600 cm⁻¹ (tabla 3.4). Sin embargo, en 720 cm⁻¹ se presenta el grupo funcional del C-(CH₂)_n-C (aceite). La banda en 1438 cm⁻¹ corresponde a una vibración de deformación del grupo O-CH₃ del metil éster.

Se observó en la figura 3.7 que el espectro característico de la relación molar 95:5 entre el metanol y el aceite, presenta una señal ancha entre 3200 y 3600 cm⁻¹. Con esta información, se comprobó que se requiere una cantidad mayor de metanol en comparación con el aceite para identificarlo en la espectroscopia infrarroja de los productos, y de esta manera definir si la reacción se está llevando a cabo.

Todos los productos obtenidos de la reacción de transesterificación se analizaron en el equipo de espectroscopía infrarroja. Se hicieron variaciones de la relación molar entre el metanol y el aceite de 3:1 y 30:1 respectivamente. La espectroscopía infrarroja sirvió para comparar los espectros obtenidos (figura 3.9) con el espectro teórico (figura 3.8) y así, tener la seguridad de que el producto es biodiésel.

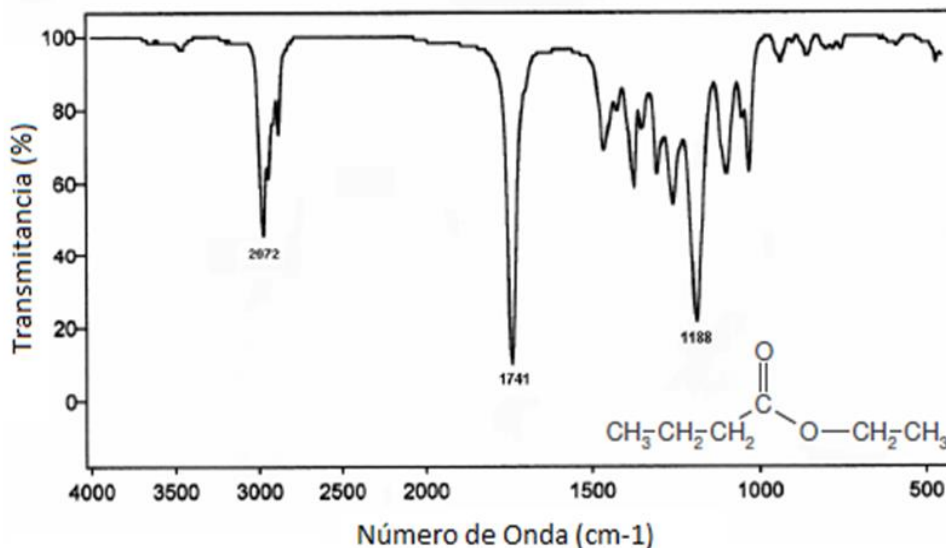


Figura 3.8 IR. Espectro teórico del biodiésel.

La figura 3.8 pertenece al espectro IR teórico de los ésteres. El espectro reportado en la literatura ^[2] es similar a los resultados obtenidos en este proyecto.

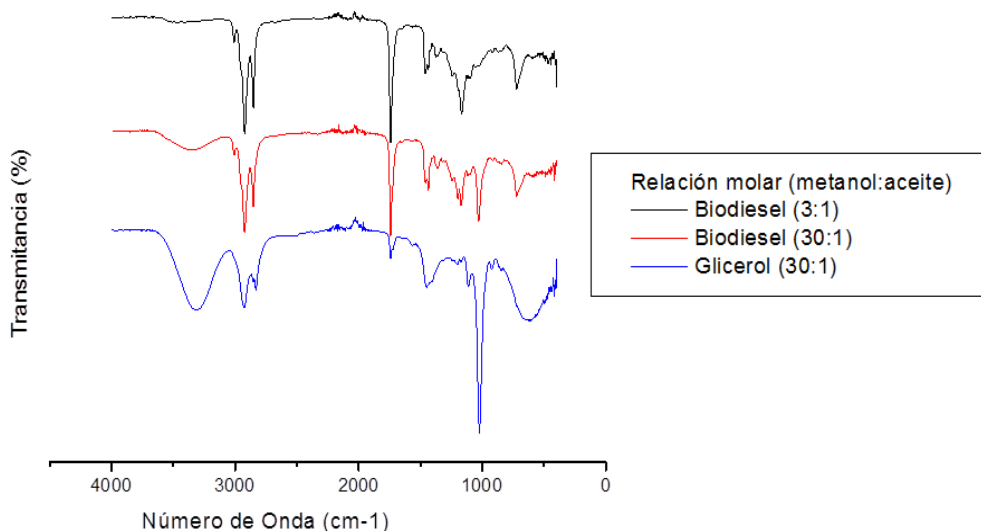


Figura 3.9 IR. IR. Espectros característicos de productos utilizando una relación molar de 3:1 y 30:1 (metanol/aceite).

En el espectro IR comparativo (figura 3.9) se presentan las muestras del biodiésel, obtenido con una relación molar de 3:1 y 30:1 (metanol/aceite), y del glicerol. En particular, el pico ubicado en el punto 1050 cm⁻¹ (CH₃) del espectro IR del glicerol es mayor que en el caso del espectro de biodiésel. Esto se debe a que el glicerol presenta bandas características de alcohol, por esta razón, se observa una banda

amplia entre los 3200 y 3600 cm^{-1} perteneciente al grupo funcional OH presente en los alcoholes.

Tabla 3.5 Asignación del tipo de vibración de espectros IR con relación molar 3:1 y 30:1

Número de Onda (cm^{-1})	Tipo de vibración (3:1)	Tipo de vibración (30:1)
1050	-----	CH ₃ alcoholes
1130-1300	C-C en ésteres, ácidos carboxílicos	C-C en ésteres, ácidos carboxílicos
1690-1750	C=O en compuestos carbonílicos y ésteres	C=O en compuestos carbonílicos y ésteres
2850-3000	C-H en alcanos	C-H en alcanos
3200-3650	O-H	O-H

En la figura 3.9 de IR y en la tabla 3.5 se exponen los resultados del análisis de una muestra de biodiésel por espectroscopía infrarroja. Esta técnica se utilizó para identificar fracciones del metanol principalmente, debido a que los ácidos grasos presentes en el aceite de soya se identifican en los mismos puntos que los ésteres producidos.

Al realizar el experimento con una relación molar de 3:1 (metanol/aceite) no se produjo glicerol, que es el subproducto que indica que la reacción se está llevando a cabo.

3.2.2 Variaciones de la cantidad del catalizador

Los resultados obtenidos fueron analizados por espectroscopía infrarroja.

Para definir la relación molar necesaria para la producción del biodiésel se realizaron los experimentos con 10 % del catalizador durante ocho horas obteniéndose un rendimiento de 86.9%. Después se decidió disminuir la cantidad

del catalizador para determinar los rendimientos de estos experimentos y así, reducir los costos de la materia prima.

Se varió la cantidad del catalizador al 3% y 5% con respecto al aceite de soya para observar si existe variación entre estos espectros IR.

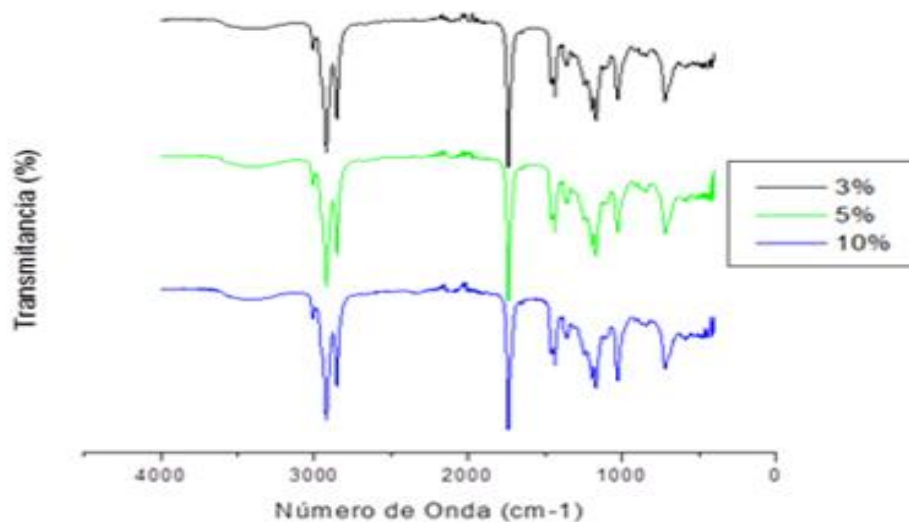


Figura 3.10 IR. Comparación entre los espectros del biodiésel con 3%, 5 % y 10% de Na_2ZrO_3

En la figura 3.10 se muestran los espectros de IR variando la cantidad del catalizador observando que con el 3% y el 5% del catalizador, se obtienen menores concentraciones de la señal característica del grupo OH, es decir, se obtuvo un mayor rendimiento en estas reacciones. Para comprobar lo anterior se hizo el cálculo del rendimiento obtenido en los experimentos mostrados en la tabla 3.6. (Véase anexo: método gravimétrico).

Tabla 3.6 Rendimientos obtenidos con ocho horas de reacción

Na_2ZrO_3		
Catalizador (%)	Densidad (g/mL)	Rendimiento (%)
10%	0.87	86.9
5%	0.87	87.5
3%	0.87	89.6

La tabla 3.6 sirve para corroborar lo descrito en la figura 3.10 en relación a los rendimientos dependientes de la cantidad del catalizador. En este caso se observa que se obtiene un mayor rendimiento con el 3% del catalizador y 8 horas de reacción.

Uno de los objetivos de este trabajo fue evaluar al zirconato de sodio y proponer las mejores condiciones para elaborar biodiésel. Para cumplir este objetivo se varió el tiempo de reacción, con la finalidad de determinar el momento en que se obtienen los mejores rendimientos.

3.2.3 Interpretación cualitativa de los datos cinéticos

La cinética química es el estudio de la rapidez y del mecanismo por medio de los cuales una especie química se transforma en otra. La rapidez es la masa en moles, de un producto formado de un reactante consumido por unidad de tiempo [51].

Por la definición anterior se realizaron experimentos con diferentes tiempos de reacción para determinar la cinética de los sistemas de reactores utilizando zirconato de sodio como catalizador. Para obtener la cinética de la reacción de transesterificación es necesario variar el tiempo de reacción utilizando el 3, 5 y 10% del catalizador.

El producto obtenido llamado biodiésel se analizó por IR, RMN y CG-EM. Se realizó un estudio gravimétrico para obtener el mayor rendimiento, el menor tiempo de reacción y la menor cantidad del catalizador posible.

3.2.3.1 Rendimiento máximo alcanzado con el 3% de Na_2ZrO_3

El porcentaje de catalizador utilizado en este experimento fue de 3% de Na_2ZrO_3 , variando el tiempo de reacción de 0.5 a 8 horas.

Los métodos ocupados para analizar a los productos de este experimento fueron: IR, RMN y CG-EM. Además de la cinética de reacción por el método gravimétrico. La RMN se aplicó a muestras de aceite y de biodiésel con 3, 5 y 10% del catalizador en reacciones de tres horas.

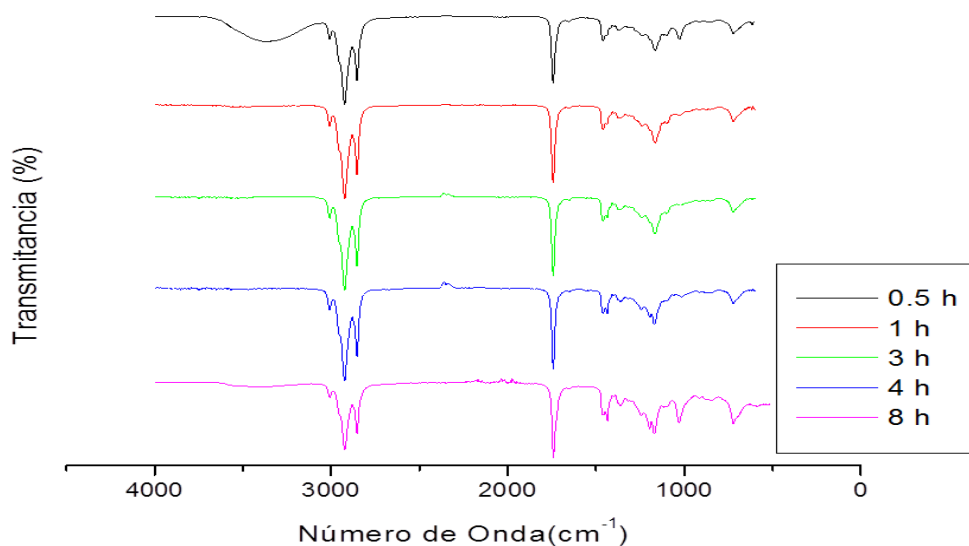


Figura 3.11 IR. Espectros del biodiésel producido con 3% del Na_2ZrO_3 .

En la figura 3.11 se exponen los espectros IR de las muestras del biodiésel obtenidas a diferentes tiempos de reacción. Se sabe que la reacción de transesterificación se lleva a cabo, cuando el pico perteneciente a la concentración de OH entre 3200 y 3650 cm^{-1} va disminuyendo. El objetivo de mostrar esta figura fue comparar los espectros IR del biodiésel, comprobando que el tiempo de reacción para obtener la mayor conversión es a las tres horas. Se analizó una muestra del biodiésel por RMN ^1H para comprobar el tiempo necesario para obtener un mayor rendimiento.

En los experimentos realizados con un tiempo de reacción de 0.5 y 8 horas, los espectros de IR muestran un pico en 1050 cm^{-1} perteneciente al metanol. En el primer caso es porque la reacción no se ha llevado a cabo en su totalidad y en el caso de ocho horas puede ser porque la reacción ha beneficiado a la producción del glicerol y la muestra analizada contiene partes de este subproducto.

De la misma forma que en la espectroscopía infrarroja, se cuenta con un espectro teórico del biodiésel, la RMN (figura 3.12) del B100 ha sido reportada en la literatura [52] [53] [54] para compararlo con los espectros obtenidos del biodiésel (figura 3.14).

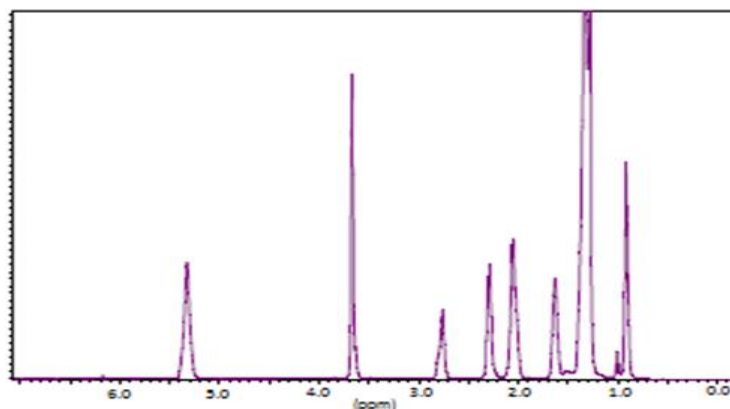


Figura 3.12 RMN ^1H . Espectro teórico del biodiésel.

Al comparar los espectros de RMN del B100 (figura 3.12) con las muestras del biodiésel se encontraron variaciones marcadas dependiendo de la cantidad del catalizador ocupado. Los desplazamientos químicos de 3.9-4.1 ppm pertenecen al aceite, mientras que las señales en 2.1 y 3.4 ppm corresponden al metanol. En la figura 3.12 no se identifican los picos característicos del aceite y el metanol por tratarse del espectro de RMN del biodiésel puro. Los picos presentes en el espectro de RMN mostrados en la figura 3.12 se describen en la tabla 3.7, asignando los desplazamientos químicos posibles para cada caso.

Tabla 3.7 Desplazamientos químicos de RMN ^1H del B100

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de protón
0.9	-CH ₃
1.2	-CH ₂ -
1.6	R ₂ C=RC-CH ₃
2 y 2.3	RCO-CH ₃
2.1	-OH
2.7	HC-C=O
3.4	CH ₃ -OH
3.6	CH ₃ -O-CO-R
5.3	R ₂ C=RC-CH ₃

Los valores de los desplazamientos químicos reportados en la tabla 3.7 del B100 fueron considerados como base para analizar los resultados de RMN de las muestras del biodiésel obtenidas en este proyecto.

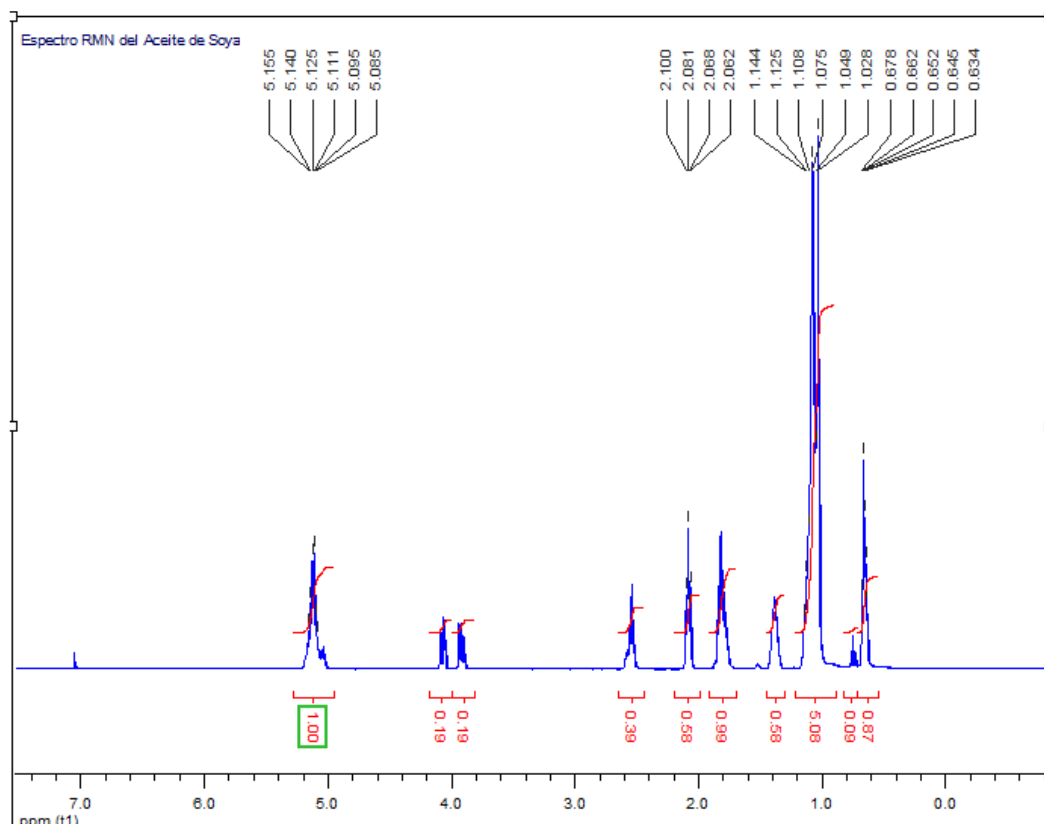


Figura 3.13 RMN ¹H. Espectro del aceite de soya

En la figura 3.12 de RMN se observan las señales del biodiésel en 2.7, 3.6 y 5.3 ppm y en la figura 3.13 se muestran los picos característicos del aceite de soya en 3.9 y 4.1 ppm. En todos los espectros de RMN se identificaron los picos característicos del aceite y del biodiésel.

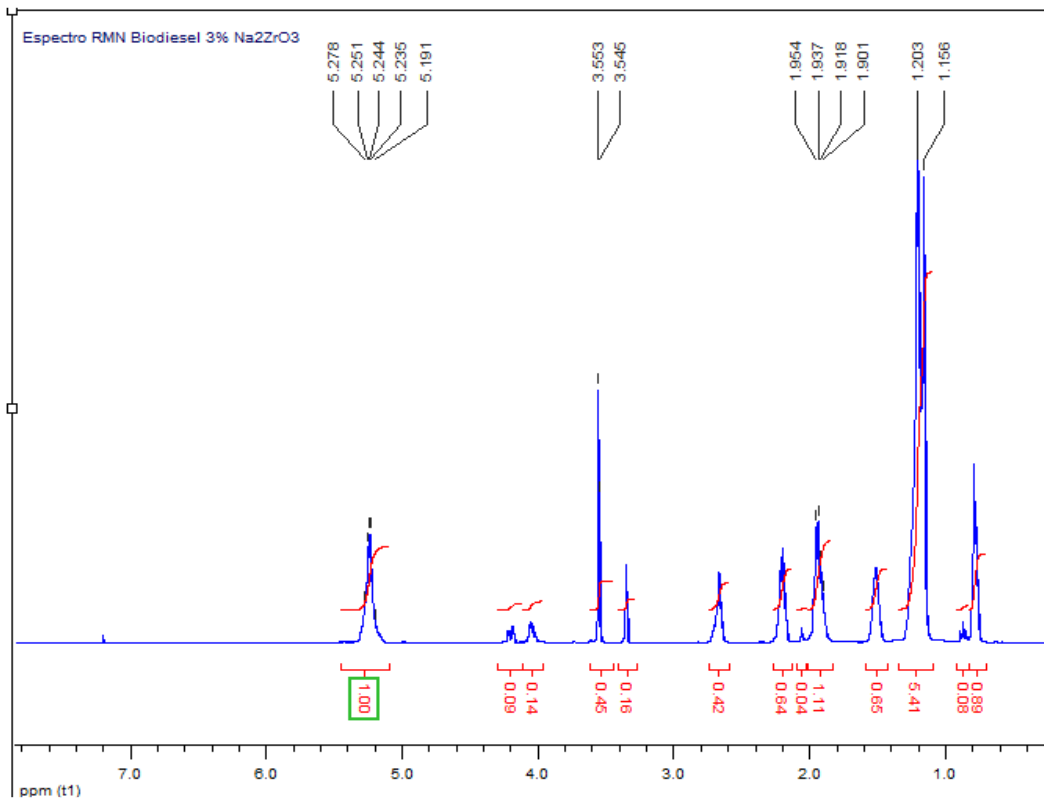


Figura 3.14 RMN ¹H. Espectro del biodiésel a tres horas de reacción con 3% de Na₂ZrO₃.

Al comparar la figura 3.14 de RMN con el espectro teórico de RMN del B100 (figura 3.12) se identificaron los picos característicos del éster en 2.7, 3.6 y 5.3 ppm. Sin embargo, en la figura 3.14 se muestran dos picos más que en el espectro teórico, pertenecientes al aceite de soya (3.9 y 4.1 ppm) y al metanol (2.1 y 3.4 ppm). Estos desplazamientos varían dependiendo de la cantidad de los reactivos (metanol y aceite) presentes en las muestras del producto.

Tabla 3.8 Desplazamientos químicos de RMN ^1H obtenidos con el 3% Na_2ZrO_3

3% de Na_2ZrO_3	
Desplazamiento químico ppm	Tipo de protón
0.9	$-\text{CH}_3$
1.2	$-\text{CH}_2-$
1.6	$\text{R}_2\text{C}=\text{RC}-\text{CH}_3$
2 y 2.2	$\text{RCO}-\text{CH}_3$
2.1	$-\text{OH}$
2.7	$\text{HC}-\text{C}=\text{O}$
3.4	CH_3-OH
3.6	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$
5.3	RCO_2-CH

En la tabla 3.8 se exponen los posibles grupos funcionales característicos de los desplazamientos químicos protónicos mostrados en la figura 3.14 de RMN. En 3.6 ppm se tiene una señal representante de un éster derivado de un ácido graso.

Al observar la figura 3.14 y la información proporcionada en la tabla 3.8, se concluye que al utilizar 3% del Na_2ZrO_3 la reacción se lleva a cabo casi en su totalidad al mostrar unos picos característicos del aceite de soya y del metanol.

El biodiésel producido en este experimento fue analizado por CG-EM para identificar a los ésteres pertenecientes del biodiésel previamente identificado por espectroscopía IR y RMN.

Con la cromatografía de gases se separaron los ésteres presentes en la mezcla (biodiésel), permitiendo su identificación en diferentes tiempos de retención (figura 3.15).

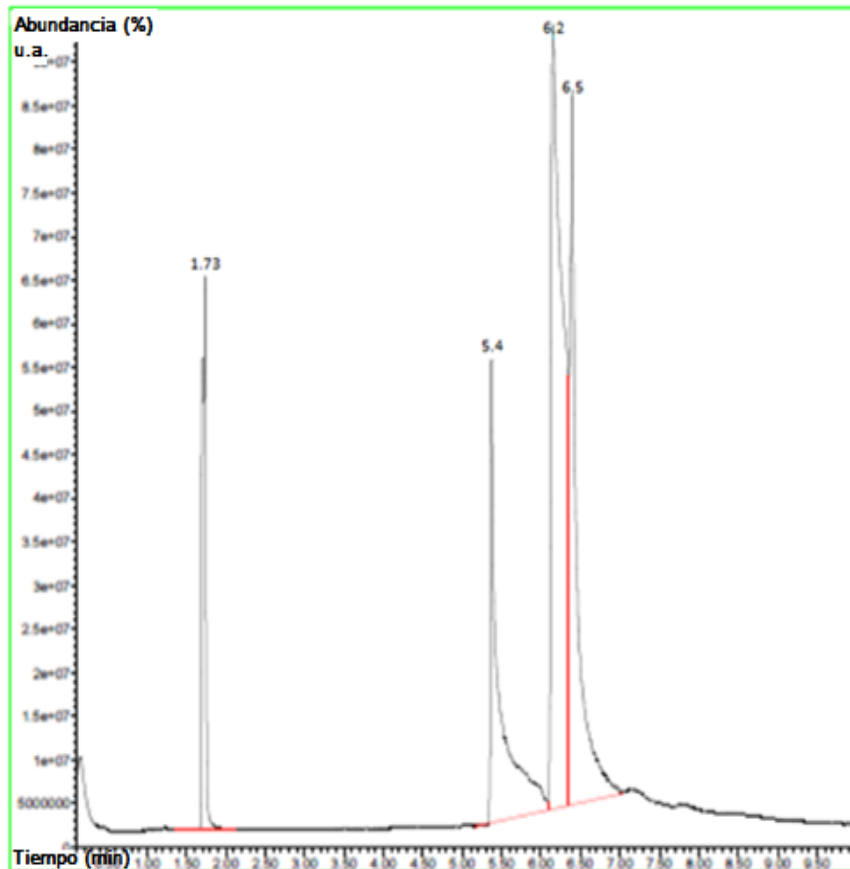


Figura 3.15 CG-EM. Espectro del biodiésel a tres horas de reacción con 3% de Na_2ZrO_3 .

El cromatograma del biodiésel mostrado en la figura 3.15 identifica a los ésteres producidos durante la reacción de transesterificación utilizando el 3% de Na_2ZrO_3 respecto al aceite. Cada tiempo de retención mostrado en la figura 3.15 pertenece a un éster característico del biodiésel (figuras 3.16 - 3.18). El pico a un tiempo de retención de 1.71 pertenece al disolvente (hexano), los otros picos son descritos en las figuras 3.16 a la 3.18.

La espectrometría de masas identificó los componentes de cada éster, separándolos de acuerdo a su masa y su carga. El espectro de masas proporciona información bidimensional que representa un parámetro relacionado con la abundancia de los diferentes tipos de iones en función de la relación masa/carga de cada uno de ellos. Casi todos los espectros de los hidrocarburos saturados lineales dan como pico base el fragmento de masa/carga 43 y cada uno puede perder y 1 ó 2 unidades de masa (-H ó -2H), por lo tanto todos los iones que

aparezcan en el espectro tendrán diferencia de 14 unidades de masa (pérdida de $-CH_2$). También se presenta la molécula del éster del ácido hexadecanoico que confirma la estructura química de un hidrocarburo saturado.

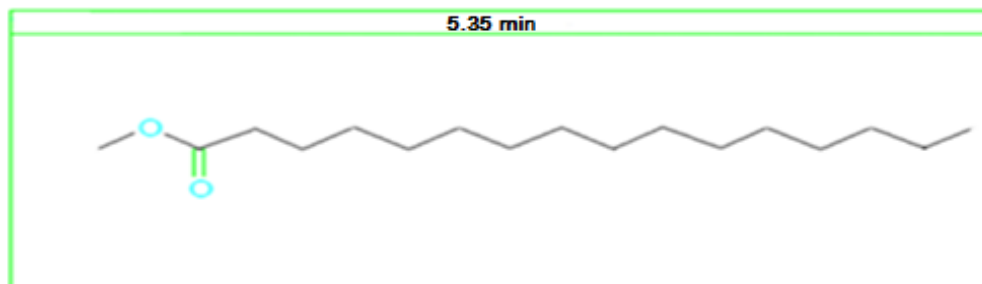


Figura 3.16 CG-EM. Éster característico del biodiésel a los 5.4 minutos de reacción con 3% de catalizador.

La figura 3.16 representa al éster del ácido hexadecanoico denominado así por la IUPAC, mejor conocido como ácido palmítico.

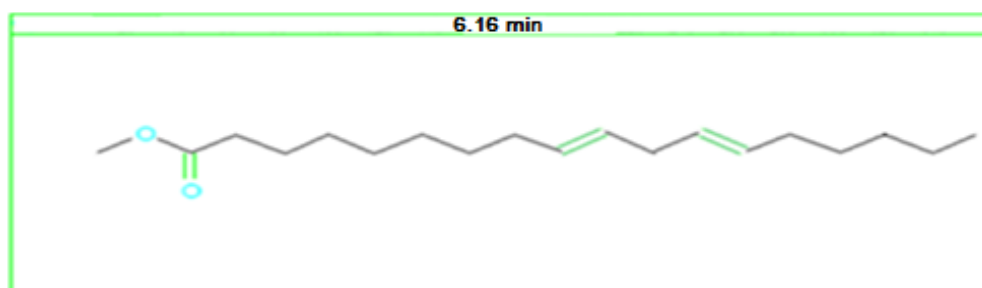


Figura 3.17 CG-EM. Éster característico del biodiésel a los 6.2 minutos de reacción con 3% de catalizador.

La figura 3.17 representa al éster derivado del ácido 9,12-Octadecadienoico mejor conocido ácido linoléico y el equipo de CG-EM lo detecta a los 6.2 minutos de haber iniciado el análisis.

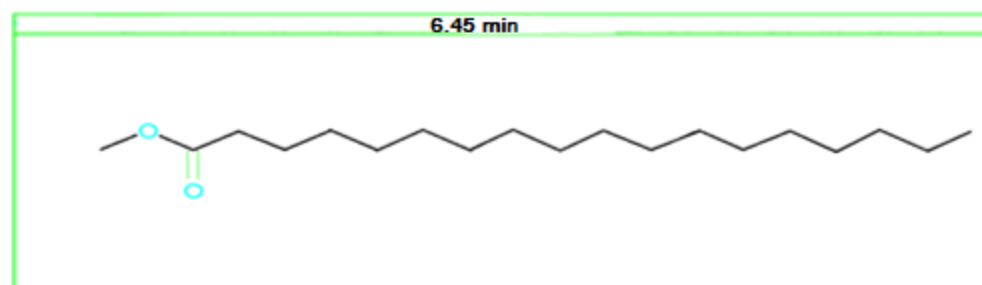


Figura 3.18 CG-EM. Éster característico del biodiésel a los 6.5 minutos de reacción con 3% de catalizador.

La figura 3.18 representa al éster del ácido octadecanoico mejor conocido como ácido esteárico y es identificado a los 6.5 minutos de haber iniciado el análisis en el cromatógrafo.

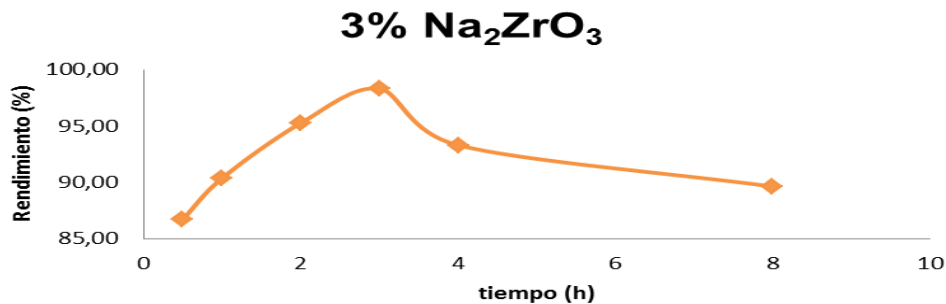
El biodiésel está compuesto de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos presentes en aceites vegetales (aceite de soya para este proyecto) (ASTM). Por esta razón al analizar las muestras del biodiésel por CG-EM se identifican los ésteres mencionados.

Después de que ya se tiene la seguridad de que el producto es biodiésel se realizaron los cálculos necesarios para determinar el máximo rendimiento obtenido en la reacción de transesterificación utilizando el 3 % de zirconato de sodio como catalizador.

Tabla 3.9 Rendimientos obtenidos con el 3% de Na_2ZrO_3

3% de Na_2ZrO_3		
Tiempo (h)	Densidad (g/mL)	Rendimiento (%)
0.5	0.87	86.7
1	0.88	90.4
2	0.89	95.2
3	0.88	98.3
4	0.83	93.3
8	0.87	89.6

La densidad promedio mostrada en la tabla 3.9 es de 0.87 g/mL y cumple con la norma ASTM D1298 que acepta un intervalo de 0.86-0.90 g/mL.



Grafica 3.2 Rendimiento máximo obtenido con el 3% de Na₂ZrO₃ en función del tiempo

En la gráfica 3.2 se muestra el máximo rendimiento obtenido a las 3 horas de haber iniciado la reacción con un 98.3%. En este experimento el rendimiento aumentó en comparación de los rendimientos reportados anteriormente.

Al realizar la cinética de la reacción se obtuvo un buen resultado tomando en cuenta que algunos datos reportados en la literatura reportan conversiones similares a la lograda en estos sistemas heterogéneos: 95%,^[56] 96%,^[57] y 96.7%.
[19]

3.2.3.2 Rendimiento máximo alcanzado con el 5% de Na₂ZrO₃

Al observar los resultados obtenidos con 3% de Na₂ZrO₃, se decidió trabajar los sistemas de reactores con 5 y 10% de catalizador. El tiempo de reacción que se le dio a estos experimentos fue el mismo que se reporta utilizando 3% de zirconato de sodio. Adicionalmente se realizó el análisis de la muestra preparada con 6 horas de reacción.

A partir del comportamiento del biodiésel producido con 3% de Na₂ZrO₃ en función de la metodología empleada para su identificación, se supone que el biodiésel producido en este experimento (5% de Na₂ZrO₃) debe ser muy similar.

Para comprobar esta hipótesis se realizaron los mismos análisis utilizados en el experimento anterior (3% de catalizador). La metodología empleada fue: IR, RMN y CG-EM.

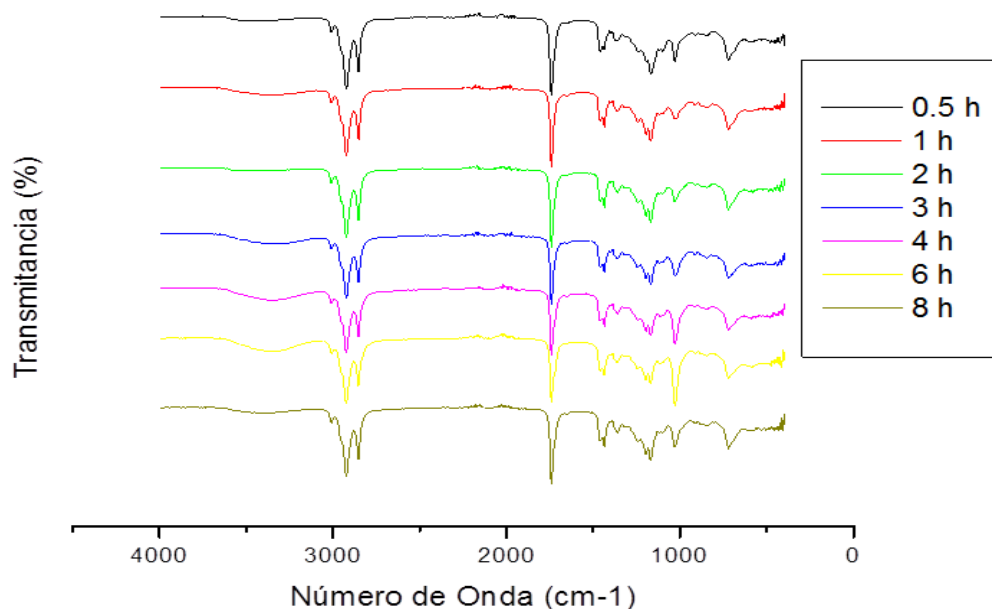


Figura 3.19 IR. Espectros del biodiésel producido con 5% de Na_2ZrO_3 .

En la figura 3.19 se ve claramente la disminución del pico característico de la concentración de OH entre 3200 y 3650 cm^{-1} . En todos los experimentos realizados con 5% del catalizador se puede observar que está presente el metanol en 1050 cm^{-1} , esto quiere decir, que la reacción no está terminada o que estas condiciones favorecen la producción del glicerol. De 1050 a 1400 cm^{-1} están presentes los picos que pertenecen al biodiésel.

Se realizó RMN a una muestra del biodiésel asumiendo que el mejor tiempo de reacción es de tres horas y de esta forma se comprobó que el producto es biodiésel.

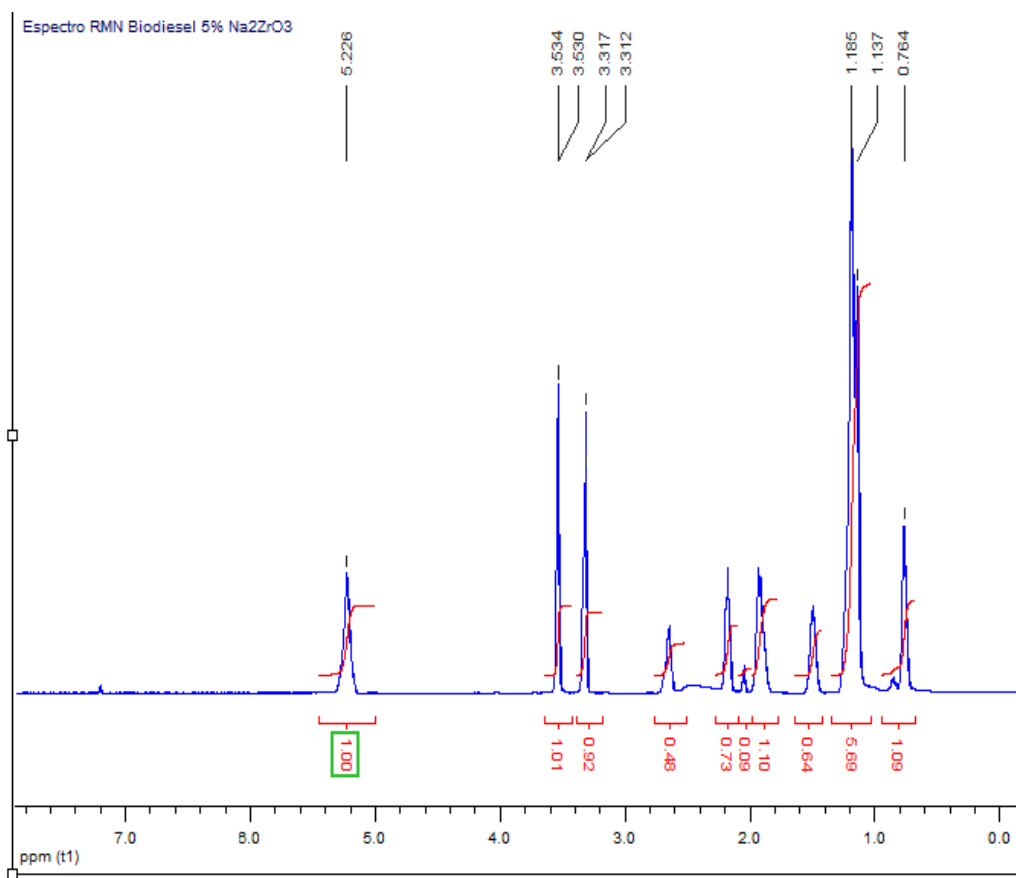


Figura 3.20 RMN ^1H . Espectro del biodiésel a tres horas de reacción con 5% de Na_2ZrO_3 .

En la figura 3.20 se muestran diferentes picos característicos de los ésteres similares a los mostrados en la figura 3.14 (2.7, 3.6 y 5.3 ppm).

Las diferencias mostradas en las figuras 3.14 y 3.20 son:

- Los picos, en la figura 3.14, presentes en 3.9 y 4.1 ppm no se encuentran en la figura 3.20. Esto se debe a que el ácido palmítico y linoléico presentes en el aceite se ha consumido en la reacción de transesterificación.
- Los picos característicos del metanol (2,1 y 3.4 ppm) aumentan su intensidad (figura 3.21).

A pesar de que el aceite se ha consumido, el rendimiento ha disminuido de 98.3% a 95.5% en este experimento (5% de Na_2ZrO_3). Esto se debe a que la reacción

está favoreciendo la producción del glicerol, por eso aumenta el pico característico del metanol en 2.1 y 3.4 ppm.

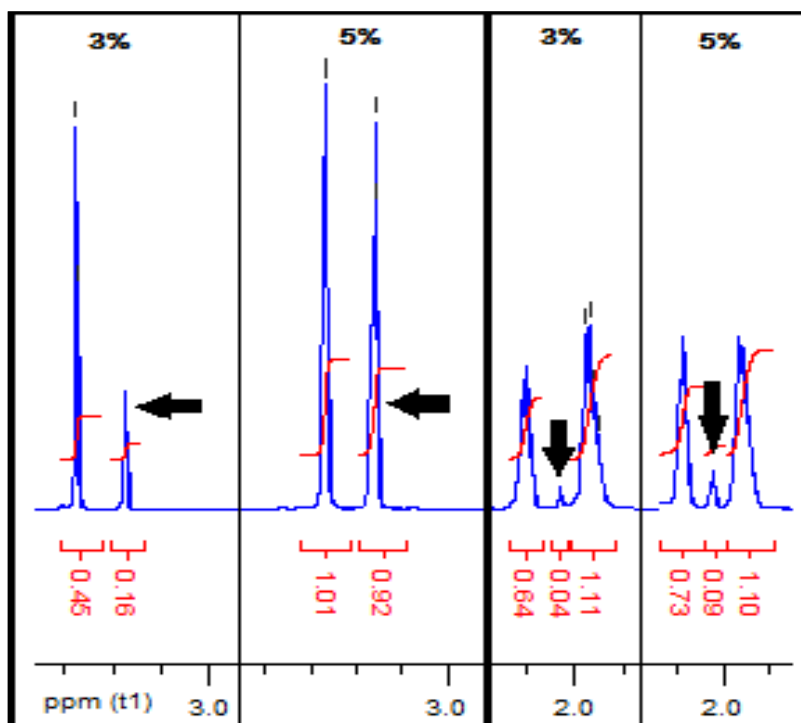


Figura 3.21 RMN ¹H. Comparación de los desplazamientos químicos usando 3% y 5% del catalizador

La figura 3.21 muestra las diferencias de tamaño entre los picos con valores de 2.1 y 3.4 ppm, pertenecientes al metanol. La disminución de estos picos depende de la reacción de transesterificación.

La reacción de transesterificación está favoreciendo la producción del biodiésel en los reactores que utilizaron 3% de zirconato de sodio.

Si se observan los valores de la integración de cada pico, se puede observar mejor lo ya descrito pues en el caso del metanol los valores de la integración varían: de 0.16 con 3% del Na₂ZrO₃ a 0.92 con 5% de Na₂ZrO₃ (en 3.4 ppm), y 0.04 con 3% de Na₂ZrO₃ a 0.09 con 5% de Na₂ZrO₃ (en 2.1 ppm).

De los espectros de RMN se concluye que se obtuvieron mejores resultados trabajando con 3% del catalizador.

Después de obtener los espectros de IR y RMN se analizó por CG-EM una muestra del biodiésel producido con 5% de Na_2ZrO_3 para comparar el cromatograma obtenido en este experimento con el mostrado en la figura 3.15.

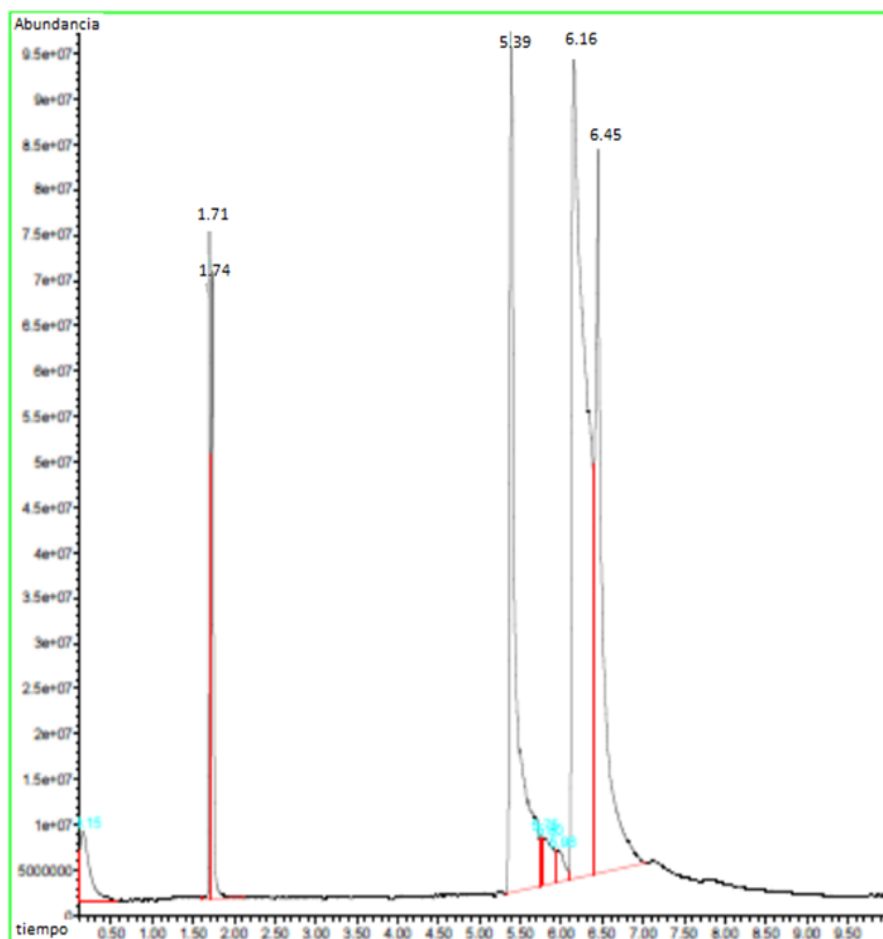


Figura 3.22 CG-EM. Espectro del biodiésel a tres horas de reacción con 5% de Na_2ZrO_3 .

El espectro de CG-EM del biodiésel mostrado en la figura 3.22 identifica a los ésteres producidos durante la reacción de transesterificación utilizando el 5% de Na_2ZrO_3 respecto al aceite. Los desplazamientos mostrados en la figura 3.22 pertenecen a un éster proveniente de los ácidos grasos presentes en el aceite de soja ocupado para producir biodiésel. Estos desplazamientos son similares a los descritos en las figuras 3.16 a la 3.18.

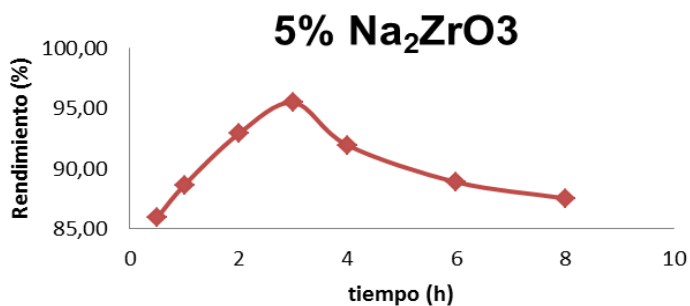
Los resultados obtenidos en cada técnica analítica indican que el rendimiento fue mejor al utilizar 3% de Na_2ZrO_3 . El análisis gravimétrico fue realizado para comprobar lo anterior y obtener el rendimiento máximo en este experimento.

Tabla 3.10 Rendimientos obtenidos con el 5% de Na_2ZrO_3

5% Na_2ZrO_3		
Tiempo (h)	Densidad (g/mL)	Rendimiento (%)
0.5	0.84	86.0
1	0.93	88.6
2	0.88	92.9
3	0.85	95.5
4	0.92	91.9
6	0.87	88.9
8	0.87	87.5

En la tabla 3.10 se presenta la densidad promedio que se obtuvo durante las reacciones de transesterificación a diferentes tiempos con 5% de Na_2ZrO_3 . La densidad para el experimento realizado durante seis horas es de 0.87 g/mL mientras que el experimento a tres horas de reacción genera un producto con una densidad de 0.85 g/mL. Estos valores son aprobados por la norma ASTM D1298.

De igual forma que al utilizar el 3% del zirconato de sodio el rendimiento máximo se obtuvo a las tres horas de que inició la reacción.



Gráfica 3.3 Rendimiento máximo obtenido con el 5% de Na_2ZrO_3 en función del tiempo.

El mejor rendimiento se obtuvo a las 3 horas de haber empezado la reacción (gráfica 3.3). Después de analizar las muestras por IR, RMN y CG-EM el rendimiento disminuyó de 95.5% con el 5% del catalizador a 98.3% con el 3% del catalizador a las mismas condiciones.

Los rendimientos obtenidos al utilizar 3 y 5% del zirconato de sodio fueron altos, comparando con el 96.7% reportado en la literatura. [36]

El primer experimento fue realizado usando las mismas condiciones que éste artículo [54] reporta para comparar los resultados obtenidos en este proyecto: 10% del catalizador, aceite de soya y metanol.

3.2.3.3 Rendimiento máximo alcanzado con el 10% de Na_2ZrO_3

El tiempo de reacción fue variado desde 0.5 horas hasta 8 horas, donde se supone que la reacción se llevó a cabo por completo, ocupando 10% del Na_2ZrO_3 .

Las muestras del biodiésel se analizaron por IR, RMN y CG-EM para la identificación de sus componentes.

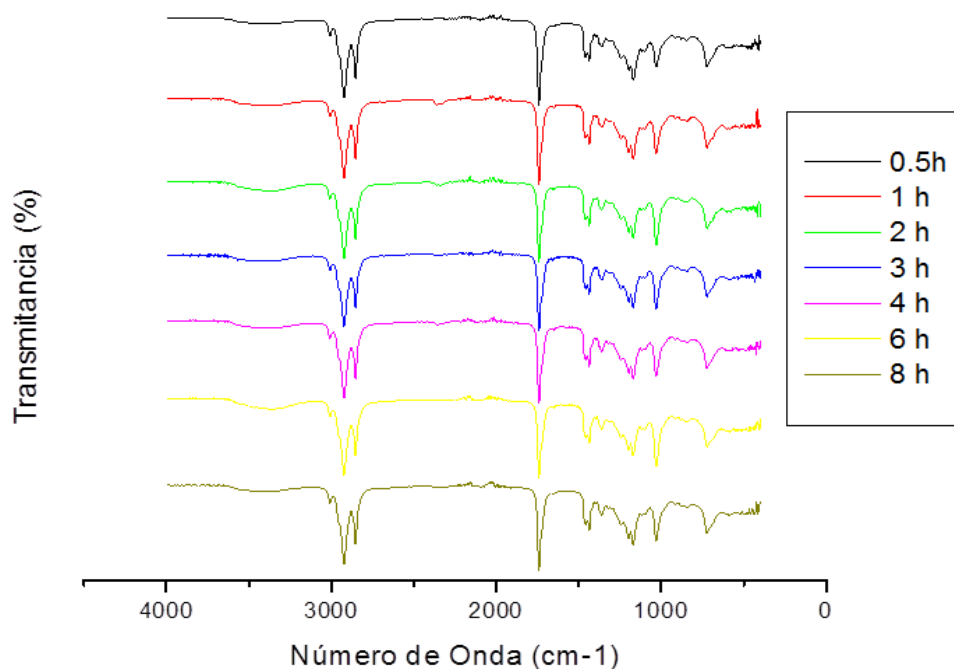


Figura 3.23 IR. Espectros del biodiésel producido con 10% del Na_2ZrO_3

Con los espectros de la figura 3.23 de IR se observó que la intensidad de la señal del grupo funcional -OH es menor a las tres horas de reacción, lo que indica un mejor rendimiento a este tiempo de reacción. Para comprobar lo anterior se hicieron análisis del producto obtenido por RMN y CG-EM, además de su estudio gravimétrico.

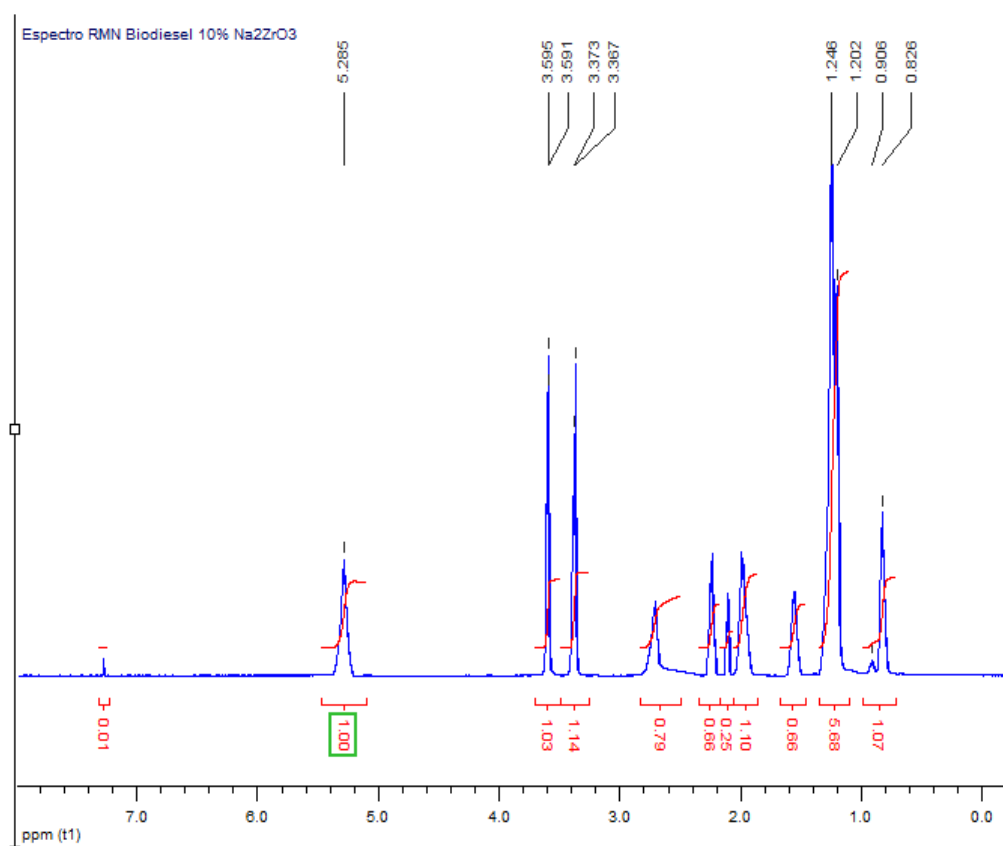


Figura 3.24 RMN ^1H . Espectro del biodiésel a tres horas de reacción con 10% de Na_2ZrO_3 .

Al comparar la figura 3.24 de RMN con los espectros obtenidos de experimentos con 3 y 5% del catalizador se puede observar el mismo comportamiento ya descrita en las figuras 3.14 y 3.20 mostrando los picos que representan al metanol en 2.1 y 3.4 ppm.

La figura 3.25 muestra la intensidad con la que se presentan estos picos en cada experimento, mostrando que al usar 3% del catalizador, la reacción favorece a la producción del biodiésel.

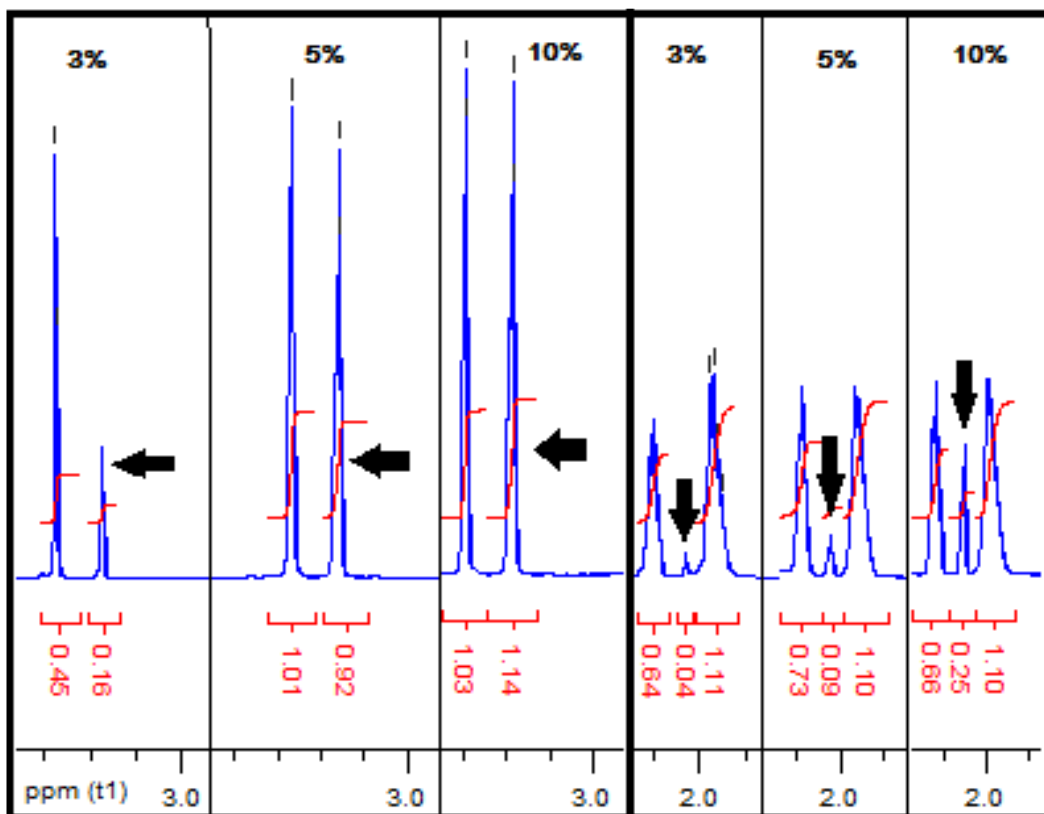


Figura 3.25 RMN ^1H . Comparación de los desplazamientos químicos usando 10, 5 y 3% del catalizador

En la figura 3.25 se puede observar que la cantidad del catalizador influye en el metanol residual presente en el biodiésel. Para el caso del 3% se nota como los picos característicos del metanol con un valor de 2.1 y 3.4 ppm han reducido su tamaño. Los valores de la integración de estos picos presentes en el biodiésel muestran claramente lo descrito: 0.25 (10% de Na_2ZrO_3), 0.09 (5% de Na_2ZrO_3) y 0.04 usando el 3% del catalizador (2.1 ppm). En 3.4 ppm, se observa el mismo comportamiento. Los valores de integración son: 1.14 usando 10%, 0.92 con 5% y 0.16 con 3% de Na_2ZrO_3 .

La RMN sirvió para determinar el comportamiento de la reacción de transesterificación mostrando que en los sistemas de reactores que ocuparon 3% de Na_2ZrO_3 fueron consumidas las especies involucradas (aceite y metanol) casi en su totalidad.

La CG-EM se utilizó para comprobar que se produjeron los ésteres del ácido palmítico, linoléico y esteárico presentes en el aceite.

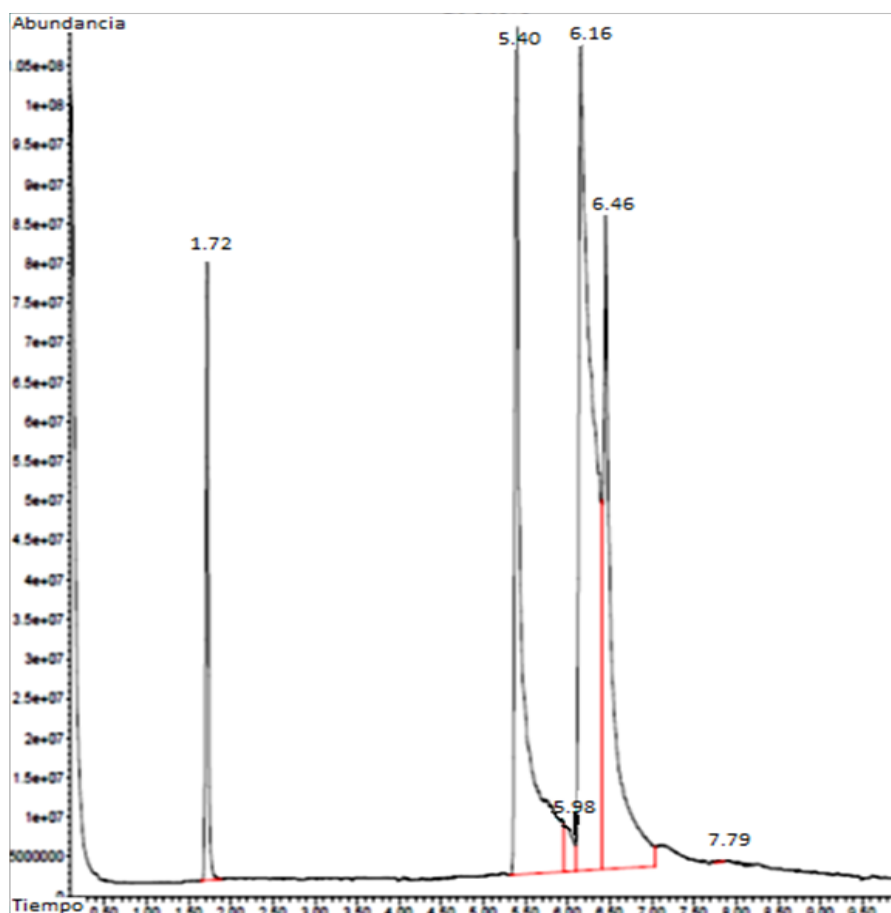


Figura 3.26 CG-EM. Espectro del biodiésel a tres horas de reacción con 10% de Na_2ZrO_3 .

En la figura 3.26 de CG-EM se identifican los ésteres producidos a partir de la reacción de transesterificación.

Los ésteres obtenidos en este experimento fueron los mismos que se identificaron por CG-EM al usar 3 y 5% de Na_2ZrO_3 descritos en las figuras 3.16 a la 3.18.

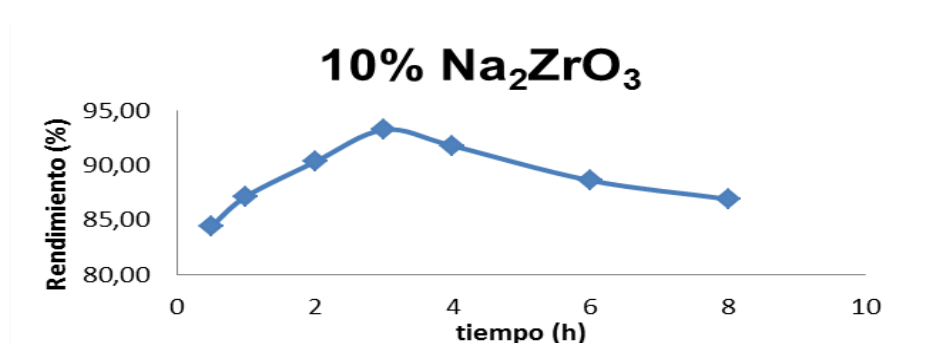
El análisis gravimétrico fue realizado para comparar los rendimientos obtenidos usando 10% de zirconato de sodio con los experimentos anteriores (3 y 5% del catalizador).

Tabla 3.11 Rendimientos obtenidos con el 10% de Na₂ZrO₃

10% Na ₂ ZrO ₃		
Tiempo (h)	Densidad (g/mL)	Rendimiento (%)
0.5	0.96	84.5
1	0.87	87.2
2	0.93	90.4
3	0.85	93.3
4	0.87	91.8
6	0.86	88.6
8	0.87	86.9

En los resultados mostrados en la tabla 3.11 se obtiene una densidad promedio de 0.89 g/mL. Este valor está en el intervalo de la norma ASTM D1298 que acepta valores entre 0.86-0.90 g/mL.

Los valores del rendimiento fueron obtenidos por el método gravimétrico (véase anexo) pues los análisis que se le realizaron con los diferentes equipos son solo cualitativos y sirvieron para identificar los espectros y cromatogramas característicos de los productos.



Gráfica 3.4 Rendimiento máximo obtenido con el 10% de Na₂ZrO₃ en función del tiempo.

La gráfica 3.4 muestra el rendimiento máximo (93.3%) logrado con 10% de zirconato de sodio como catalizador, este se logró a las 3 horas de haber empezado la reacción. Lo anterior se corroboró en la figura 3.11 de IR donde se afirmó que el máximo rendimiento se alcanzó a las 3 horas.

Algo más que se comprobó en este experimento es que a partir de las 3 horas empieza un decaimiento en la conversión y un aumento en la concentración de OH lo que significa que se favorece la producción del glicerol.

Al hacer una recopilación del subtema 3.2.3 se observa que al ocupar 3% de Na_2ZrO_3 la reacción de transesterificación obtiene un mayor rendimiento. El valor del rendimiento con respecto a la cantidad del catalizador muestra que entre menos catalizador se agrega al sistema reaccionante, el rendimiento aumenta. Por este motivo se realizaron dos experimentos más con 2 y 1% del zirconato de sodio.

Los productos obtenidos de los experimentos con 2 y 1% solo se analizaron por gravimetría.

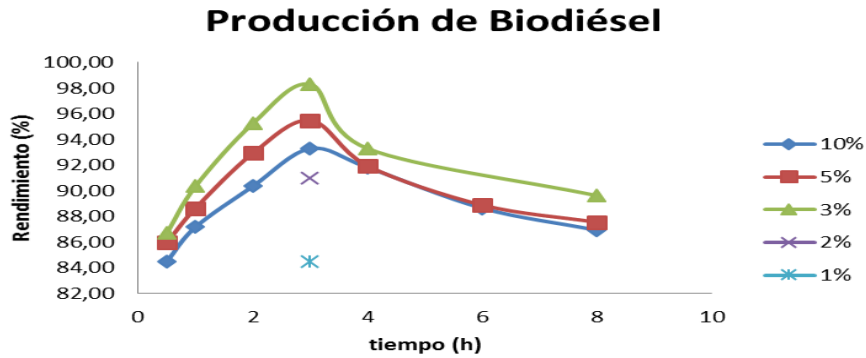
Tabla 3.12 Rendimientos obtenidos con el 2 y 1% de Na_2ZrO_3

Catalizador (%)	Densidad (g/mL)	Rendimiento (%)
2	0.87	91.0
1	0.89	84.5

En la tabla 3.12 se demuestra que el comportamiento del rendimiento mostrado en los experimentos pasados no se cumplió, pues al reducir la cantidad del catalizador la conversión también disminuyó.

3.2.3.4 Conversión máxima obtenida

A partir de los datos anteriores se comprueba que la mejor opción para la producción del biocombustible es a 3 horas y con 3% de Na_2ZrO_3 . Las cinéticas de reacción analizadas para cada porcentaje del catalizador cerámico permitieron llegar a esta conclusión además de los análisis de IR.



Gráfica 3.5 Rendimientos obtenidos con diferentes porcentajes de Na₂ZrO₃.

En la gráfica 3.5 se mostró que el rendimiento máximo se obtuvo a las tres horas de la reacción de transesterificación en todos los casos. Por otro lado, se requiere solo del 3% del zirconato de sodio para llevar a cabo la reacción de transesterificación con un rendimiento mayor.

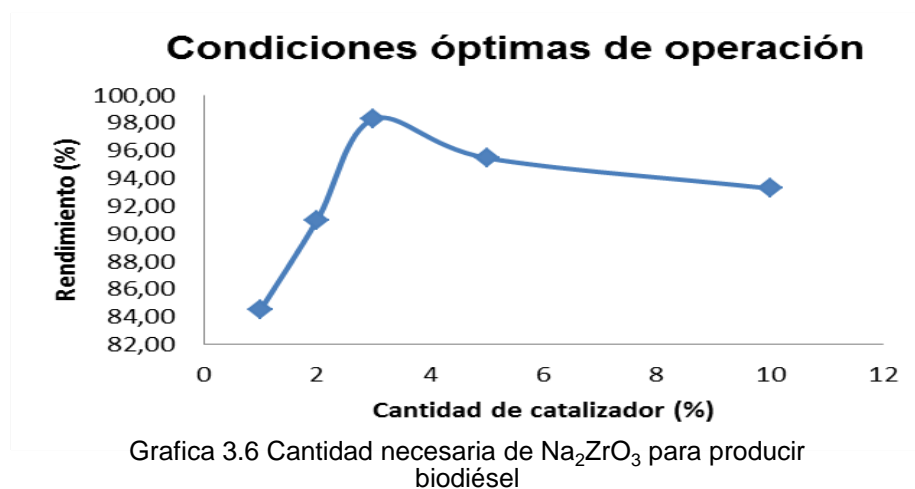
Con los primeros experimentos se observó que el tiempo necesario para obtener el mayor rendimiento es de 3 horas, por esta razón los experimentos con 2% y 1% del catalizador solo se realizaron a tres horas.

Tabla 3.13 Rendimientos obtenidos con tres horas de reacción

Catalizador (%)	Densidad (g/mL)	Rendimiento (%)
10	0.85	93.3
5	0.85	95.5
3	0.88	98.3
2	0.87	91.0
1	0.89	84.5

Al agregar 10, 5 y 3% de catalizador, el rendimiento aumentó al disminuir la cantidad del zirconato de sodio, esto se puede observar en la tabla 3.13. Sin

embargo, este comportamiento no fue el mismo al agregar el 2 y 1 % pues el rendimiento disminuyó a 91 y 84.5% respectivamente.



La gráfica 3.6 muestra claramente el comportamiento antes descrito sobre el rendimiento máximo obtenido en función de la cantidad del catalizador. Se observó que al disminuir la cantidad del catalizador (2 y 1%) no se obtuvo un mejor funcionamiento como se mostró al usar 3, 5 y 10 % de zirconato de sodio.

3.2.4 Efecto de la temperatura

El objetivo de este experimento fue obtener la energía de activación característica de la reacción de transesterificación y los productos solo fueron analizados en el equipo de espectroscopía infrarroja. Al iniciar este proyecto se informó que las condiciones iniciales fueron similares a las mencionadas en el artículo de Jian Xun Wang ^[36]; ocupando una temperatura de operación de 65°C. Como la temperatura es importante en la producción de biodiésel, se realizaron experimentos a una temperatura mayor (85°C) y otra menor (45°C) para observar el rendimiento logrado del biodiésel. Estos experimentos se realizaron con tres horas de reacción y 3% de Na_2ZrO_3 .

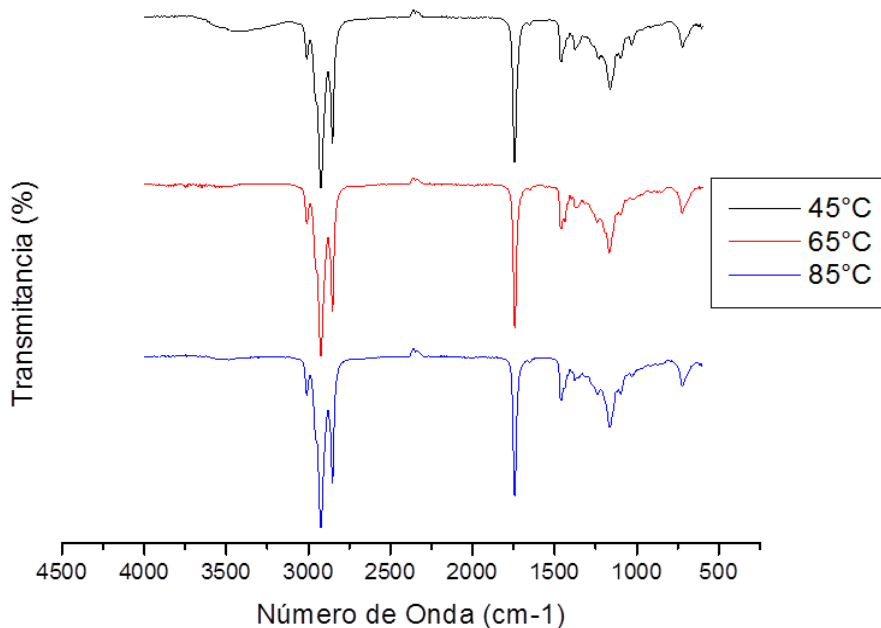


Figura 3.27 IR. Espectros del biodiésel producido con diferentes temperaturas

En la figura 3.27 se puede observar que la concentración del grupo OH ($3200\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$) varía en los 3 espectros.

Cuando se trabajó a una temperatura de 45°C el producto muestra rastros del grupo OH, esto quiere decir, que la reacción está inconclusa. Esto se ha demostrado anteriormente, ya que a lo largo del proyecto se afecta negativamente el rendimiento de la reacción. Una hipótesis sobre este experimento en especial (45°C) es que se necesita un tiempo mayor a tres horas para lograr un rendimiento mayor.

Al trabajar los sistemas a 65°C y 3% de Na_2ZrO_3 se logra un rendimiento alto (98.3%).

La densidad promedio del glicerol se ha mantenido por debajo de 0.91 g/mL en todo el proyecto.

Al usar 85°C en los sistemas, se favorece la producción del glicerol, porque éste se forma en mayor proporción y su densidad aumenta a 1.2 g/mL . Además, en el espectro mostrado en la figura 3.29 se observa una banda entre $3200\text{ y }3650\text{ cm}^{-1}$ perteneciente al metanol donde se puede identificar el grupo funcional OH.

Los rendimientos alcanzados en cada una de las isotermas muestran (tabla 3.14) que la temperatura ideal para trabajar los sistemas de reactores es la misma que se empleó en este proyecto.

Tabla 3.14. Producción de biodiésel a diferentes temperaturas

Isotermas Na₂ZrO₃		
Temperatura(°C)	Densidad (g/mL)	Rendimiento (%)
85	0.92	83.27
65	0.88	98.29
45	0.84	78.39

En la tabla 3.14 se demuestra que a 5°C se obtienen los mejores rendimientos.

Al realizar la reacción de transesterificación con diferentes temperaturas se pudo obtener la energía de activación (Ea), tomando en cuenta una reacción con un comportamiento de primer orden e irreversible.

La estequiometría de la reacción de transesterificación muestra que se requieren de 3 moles de metanol por uno de aceite para obtener 3 moles de biodiésel y 1 de metanol. La reacción de transesterificación de este proyecto fue llevada a cabo con un exceso de metanol para que el comportamiento de la reacción sea de primer orden.

Aunque la reacción de transesterificación es reversible, en este trabajo se supone irreversible al tratarse de productos inmiscibles entre ellos.

A partir de la ecuación de Arrhenius en su forma logarítmica (ecuación 3.1) se obtuvo la energía de activación ^[51].

$$\ln k = -\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A \quad \text{Ec. (3.1)}$$

Dónde:

k es la constante específica de velocidad

Ea es la energía de activación

R es la constante universal de los gases

T es la temperatura y

A es el factor de frecuencia o preexponencial.

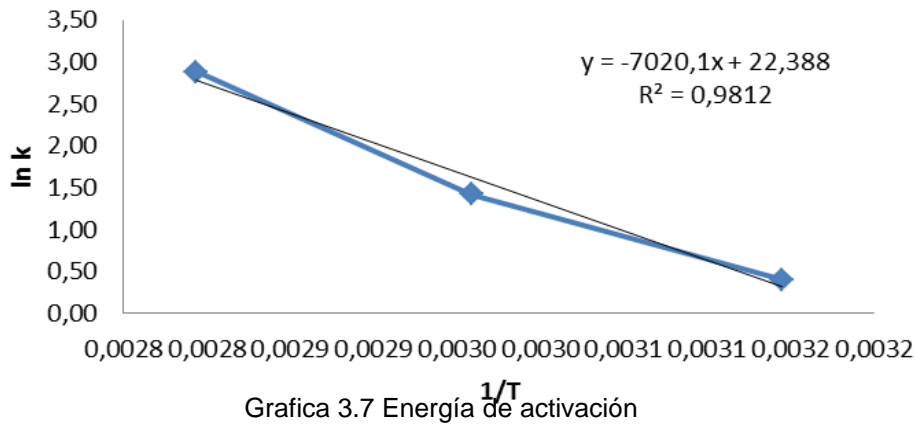
Con la ecuación de Arrhenius se obtuvo una pendiente ($-E_a/R$), que al multiplicarse por la constante universal de los gases ($R=1.987$ cal/mol) se obtiene la E_a .

Tabla 3.15 Constantes de rapidez a diferentes temperaturas

Isotermas Na₂ZrO₃				
T (°C)	T (K)	1/T (K)	k (h⁻¹)	lnk
45	318	0.0031	1.50	0.40
65	338	0.0030	4.14	1.42
85	358	0.0028	17.87	2.88

En la tabla 3.15 se observan los valores obtenidos de las constantes de velocidad a diferentes temperaturas. Con estos valores se realizó la gráfica para obtener los valores de la pendiente ($-E_a/R$).

Energía de activación



Grafica 3.7 Energía de activación

Al realizar la gráfica 3.7 se obtuvo la energía de activación y el factor preexponencial de la reacción de transesterificación utilizando zirconato de sodio como catalizador.

El valor de la pendiente ($-E_a/R$) se multiplicó por el valor de R que es 1.987 cal/mol K para obtener el valor de la energía de activación.

$E_a=13.95$ kcal/mol

$A= 22.38$ h⁻¹.

Partiendo de resultados reportados en la literatura se obtiene la tabla 3.16 la cual se usó comparar la E_a expuesta en este trabajo. También se comparó con la tabla 1.1

Tabla 3.16 Energías de activación en la producción de biodiésel.

Aceite utilizado	Catalizador	Energía de activación (kcal/mol)
Jatropha [58]	NaOH	10.79
Aceite quemado [59]	Novozym 435 (enzima C. antarctica lipase B)	11.95
Aceite de soya quemado [21]	CaO	18.86

3.2.5 Reutilización del catalizador

Este experimento se realizó para comprobar cuantas veces se puede reutilizar el catalizador y obtener buenos rendimientos, utilizando las mejores condiciones de operación obtenidas en los experimentos anteriores (3% de Na_2ZrO_3 y 3 horas). Los productos fueron analizados por IR y CG-EM.

Tabla 3.17 Rendimientos obtenidos reutilizando el 3% de zirconato de sodio

Reutilización del Na_2ZrO_3		
Ciclos (no.)	Densidad (g/mL)	Rendimiento (%)
1	0.86	98.53
2	0.84	97.92
3	0.88	92.06
4	0.76	81.32
5	0.88	84.00

Para evitar perder el catalizador al decantar los productos de la reacción, al terminar las tres horas de reacción, el matraz se colocó en un baño de hielo y se dejó reposar entre 18 y 20 horas para frenar la reacción. Cuando el catalizador se depositó en el fondo del matraz, los productos se retiraron con pipetas manteniendo la mayor cantidad del catalizador. De esta forma se puede considerar que las pérdidas del Na_2ZrO_3 fueron mínimas.

Después del cuarto ciclo se hizo un lavado al catalizador para observar si se obtenían rendimientos altos nuevamente. En la tabla 3.17 se observa que hasta el tercer ciclo se obtiene un rendimiento aceptable (92%). Después del lavado el rendimiento es de 84%, lo que lleva a la conclusión de que el catalizador después del tercer ciclo ya no es reutilizable porque el rendimiento bajó a 81.3%. El catalizador tiene otras propiedades que actualmente se estudian, como la adsorción de CO_2 , esta podría ser otra aplicación después de producir biodiésel y de esta manera darle otra tarea al catalizador.

Con los experimentos reportados hasta ahora, quedaron definidas las mejores condiciones para producir el biodiésel en este proyecto (tabla 3.18).

Tabla 3.18 Condiciones óptimas para producir biodiésel con Na_2ZrO_3

Relación molar (metanol/aceite)	30:1
Cantidad de Na_2ZrO_3 (%) respecto al aceite	3%
Temperatura (°C)	65°C
Tiempo (h)	3 horas

CAPÍTULO 4

Conclusiones

El objetivo general se cumplió porque el rendimiento obtenido con el Na_2ZrO_3 garantiza su uso como catalizador en la producción de biodiésel.

El Na_2ZrO_3 se sintetizó a las condiciones reportadas anteriormente ^[15]. El cerámico se caracterizó por difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido y adsorción de nitrógeno para determinar las propiedades estructurales y microestructurales del Na_2ZrO_3 . De acuerdo a DRX la fase se obtuvo pura y las partículas del catalizador mostraron tamaños de entre 600 y 700 nm, y formaron aglomerados de 30 y 40 μm . El área superficial obtenida fue de 1.3 m^2/g .

Para que la reacción de transesterificación se lleve a cabo utilizando el zirconato de sodio como catalizador, se agregó un exceso de metanol, independientemente de la estequiometría de la reacción.

Con la metodología utilizada se definieron las variables involucradas en la producción del biodiésel (relación molar entre el metanol y el aceite, cantidad del catalizador, tiempo de reacción y temperatura). Los resultados obtenidos con las técnicas utilizadas (IR, RMN, CG-EM) para identificar al biodiésel se ajustaron a los valores experimentales analizados por gravimetría sin que existan grandes variaciones.

Los rendimientos son bajos a tiempos de reacción cortos (0.5 a 2 horas) porque las muestras del producto presentaron fracciones de los reactivos, es decir, la reacción no terminó o se favoreció a la producción del glicerol. El mayor rendimiento (98.3%) se logró a las tres horas de reacción de transesterificación usando 3% del catalizador. Sin embargo, al aumentar el tiempo de reacción, se observó que después de cuatro horas de reacción el rendimiento volvió a disminuir porque las condiciones de la reacción favorecieron a la formación de glicerol.

Al analizar la reutilización del Na_2ZrO_3 como catalizador en la reacción de transesterificación se obtuvieron rendimientos altos (92-98%) reutilizando el catalizador hasta tres veces sin ningún tratamiento previo a la siguiente reacción de transesterificación. Después del tercer ciclo la conversión disminuyó hasta 81%. Al hacer un lavado del catalizador, se recobró de forma parcial la eficiencia catalítica hasta 84 %.

Por lo tanto, se puede establecer que el zirconato de sodio puede llegar a funcionar como un excelente catalizador en la producción de biodiésel con aceite de soya y metanol. Las principales ventajas de este material como catalizador son:

- El Na_2ZrO_3 no contamina al biodiésel porque la separación del catalizador con los productos es fácil.
- Al usar Na_2ZrO_3 como catalizador se evita la reacción de saponificación con la cual se produce jabón y es un catalizador que puede ser usado en una reacción expuesta al aire.
- El zirconato de sodio es ambientalmente amigable al no tratarse de un material corrosivo y al poder reciclarse en la producción del biodiésel.
- El Na_2ZrO_3 , por tratarse de un sistema heterogéneo, se puede eliminar con menor problema en comparación con catalizadores ácidos y básicos comúnmente utilizados en la producción de biodiésel.
- El Na_2ZrO_3 se puede reutilizar (sin tratamiento) logrando altos rendimientos ($\geq 92\%$).
- Al utilizar el Na_2ZrO_3 se obtiene una mayor selectividad.

ANEXO

La reacción de transesterificación se produjo con aceite de soya (Nutrioli) y metanol (Sigma-Aldrich) en presencia del zirconato de sodio (sintetizado a partir de una reacción de estado sólido) como catalizador.

Análisis Gravimétrico

El porcentaje del rendimiento de los ésteres convertidos del aceite fue calculado por la ecuación [2]:

$$\% \text{ de Rendimiento} = \frac{\text{Peso de producto}, w_1}{\text{Peso de aceite usado en la reacción}, w_2} \times 100 \quad \text{Ec. (A-1)}$$

La reacción de transesterificación en este proyecto fue tomada como orden uno e irreversible por las siguientes razones:

- La relación molar entre el metanol y el aceite fue de 30:1, por esta razón, el cambio de la concentración del metanol puede ser considerada constante durante la reacción.
- Se ha reportado este comportamiento en diversos artículos [21] [60] [61].
- Se define a la reacción de transesterificación como irreversible porque los productos obtenidos tienen diferentes densidades y no son miscibles entre ellos.

Las constantes de rapidez se calcularon conociendo las siguientes ecuaciones:

Reactor por lotes:

$$t = \frac{C_{A0}}{r_A} X_A \quad \text{Ec. (A-2)}$$

De esta ecuación se despeja la r_A

$$r_A = \frac{C_{A0}}{t} X_A \quad \text{Ec (A-3)}$$

Se tienen datos de C_{A0} , tiempo y el rendimiento calculado por gravimetría.

De la ecuación cinética de primer orden:

$$r_A = kC_A \quad \text{Ec. (A-4)}$$

Se desarrolla en función de rendimiento.

$$r_A = kC_{A0}(1 - X_A) \quad \text{Ec. (A-5)}$$

Las constantes de rapidez fueron definidas por la ecuación:

$$k = \frac{r_A}{[C_{A0}(1 - X_A)]} \quad \text{Ec. (A-6)}$$

La energía de activación se obtuvo por medio de la ecuación 3.1 de Arrhenius (pp. 84).

Referencias

- 1) Nelson, K. (2009). ASTM establece las normas para el biodiesel, de ASTM International:
http://www.astm.org/SNEWS/SPANISH/SPJF09/nelson_spjf09.html.
Recuperado el 20 de Septiembre de 2012.
- 2) Ortíz, J. R. (2011). Obtención de biodiesel con aceite de maíz usado en frituras y metacaolinita como catalizador. *Acta universitaria*, 19-26.
- 3) Montero, G. (2009). Biodiesel: una opción para recuperar energía de vegetales residuales y grasas bovinas. Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos, 1-7.
- 4) PROFECO. (2010). Estudio de calidad: aceites vegetales comestibles. *Revista del consumidor*, 36-48.
- 5) Velásquez, G. (2006). *Fundamentos de alimentación saludable*. Colombia: Universidad de Antioquia.
- 6) McMurry, J. (2008). *Química orgánica*. México: Cengage Learning.
- 7) López M.R. (2008). Potencial de producción de semilla de *jatropha curcas* en Sinaloa. Centro de geociencias. México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- 8) Benavides, A., Benjumea, P., Pashova, V. (2007). El biodiesel de aceite de higuerilla como combustible alternativo para motores diésel. *Universidad Nacional de Colombia*. 141-150.

- 9) Montero, R. A. (2003). Estudio de la transesterificación de aceite vegetal con metanol. Madrid: Universidad Rey Juan Carlos.
- 10)Loaiza, R. F. (2003). Cinética de la reacción de transesterificación del aceite de higuera en la obtención de biodiesel. Facultad de Ingeniería y Arquitectura (Universidad Nacional de Colombia).
- 11)Francisco, J. (2009). Reacción de saponificación de No biodiesel: <http://nobiodiesel.blogspot.mx/2009/11/reaccion-de-saponificacion.html> . Recuperado el 11 de diciembre de 2012.
- 12)Geissman, T. A. (1974). Principios de química orgánica. Barcelona: reverté S.A.
- 13)Endalew, A.K., Kiros, Y., Zanzi, R. (2011). Inorganic heterogeneous catalyst for biodiesel production from vegetable oils. Biomass and Bioenergy. 3787-3809.
- 14)Romero, F.J. (1992). Síntesis de materiales cerámicos estructurales (SiC, Si₃N₄, SiAlON). Facultad de Ciencias, Universidad de Alicante.
- 15)Martínez, L., Pfeiffer, H. (2012). Microstructural Thermal Evolution of the Na₂CO₃ Phase Produced during a Na₂ZrO₃ –CO₂ Chemisorption Process. The Journal of Physical Chemistry C, 1-9.
- 16)Blanco, M.N. (2011). Sólidos ácidos para su uso en reacciones catalizadas heterogéneamente como coadyuvantes del cuidado del medio ambiente . La Plata, Buenos Aires, Argentina. Obtenido de Centro de investigación y desarrollo en ciencias aplicadas.

- 17) Lee D.W. (2009). Heterogeneous base catalysts for transesterification in biodiesel synthesis. *Catalyst Surveys from Asia*, 63-77.
- 18) Canakci, M., Sanli H. (2008). Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. 431-441.
- 19) Wang, J.X., Chen, K.T., Wu, J.S., Wang, P.H., Huang, S.T., Chen, C.C. (2012). Production of biodiesel through transesterification of soybean oil using lithium orthosilicate solid catalyst. *Fuel Processing Technology*, 167-173.
- 20) López, G.M. (2007). Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Applied Catalysis*, 317-326.
- 21) Birla, A., Singh, B., Upadhyay, S. N., Sharma, Y. C. (2012). Kinetics studies of synthesis of biodiesel from waste frying oil using a heterogeneous catalyst derived from snail Shell. *Bioresource Technology*. 95-100.
- 22) Zhenzhong Wen, X. Y. (2010). Synthesis of biodiesel from vegetable oil with methanol catalyzed by Li-doped magnesium oxide catalyst. *Applied Energy*, 743-748.
- 23) Cruz, D. Bulbulian, S., Lima, E., Pfeiffer, H. (2006). kinetic analysis of the thermal stability of lithium silicates. *Journal of Solid State Chemistry*. 909-916.
- 24) Guzmán, V., Velderrain, D. (2007). Zirconato de litio dopado con sodio como material absorbente de CO₂ en el proceso de producción de hidrogeno. VII Congreso de la Sociedad Mexicana del Hidrogeno y las III Jornadas Iberoamericanas de Pilas de Combustible e Hidrógeno .

- 25) Santillán, R. G., Pfeiffer, H. (2011). Analysis of the CO₂ capture in sodium zirconate (Na₂ZrO₃). Effect of the water vapor addition. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 1624-1629.
- 26) Chandrakala, H.N., Ramaraj, B., Shivakumaraiah, G.M. (2013). Investigation on the influence of sodium zirconate nanoparticles on the structural characteristics and electrical properties of polyvinyl alcohol nanocomposite films. *Journal of Alloys and Compounds*. 531-538.
- 27) SENER. (2007). Potenciales y viabilidad del uso de bioetanol y biodiesel para el transporte en México. Secretaria de energía SENER, 1-38.
- 28) Quintero. (2011). Planta de biodiesel en Chiapas, permitirá programa de bioenergía consistente y formal en el país: UNAM. de Informativo Quinteros: <http://www.informativoquinteros.com/?p=3215>. Recuperado el 20 de septiembre de 2012.
- 29) León, G. G. (2007). Inauguran hoy la planta de biodiesel en Lázaro Cárdenas de la jornada Michoacán: <http://archivo.lajornadamichoacan.com.mx/2007/09/27/index.php?section=finanzas&article=011n2fin>. Recuperado el 20 de septiembre de 2012
- 30) Atadashi, I.M., Aroua, M.K., Aziz, A.A. (2011). Biodiesel separation and purification: A review. *Renewable Energy*. 437-443.
- 31) Eliche, E., Martínez, S., Pérez, L., Iglesias, F. (2011). Valorization of biodiesel production residues in making porous clay brick. *Fuel Processing Technology*. 1-8.

- 32) Berrios, M., Martín, M., Chica, A., Martín A. (2011). Purification of biodiesel from used cooking oils. *Applied Energy*, 3625–3631.
- 33) Sigma-Aldrich. (2011). Ficha de datos de seguridad del Metanol.
- 34) Castellanos, Ma. G. (2009). Estudio para la generación de datos a nivel de laboratorio del sistema ternario glicerol-biodiesel-agua en equilibrio líquido-líquido a dos temperaturas y 640 mmHg, para una muestra de biodiesel elaborado con aceites usados de restaurantes de comida rápida. Facultad de Ingeniería (Universidad de San Carlos de Guatemala).
- 35) Lugo, M. L. (2009). Transesterificación de aceite vegetal para la producción de biodiesel usando la zeolita USY como catalizador. Sociedad Venezolana de Catálisis.
- 36) Wang, J.X., Chen, K.T., Huang, S.T., Chen, C.C. (2011). Application of Li_2SiO_3 as a heterogeneous catalyst in the production of biodiesel from soybean oil. *Chinese Chemical Letters*, 1363–1366.
- 37) CCIQS. (2012). Espectroscopía de IR/ATR. Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM: http://www.cciqs.uaemex.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=113&Itemid=96 . Recuperado el 22 de enero de 2013.
- 38) Wade, L.G. (1993). *Química orgánica*. México: Prentice-Hall.
- 39) Murillo, R. G. (1996). Unam. de espectroscopía infrarroja: <http://sistemas.fcencias.unam.mx/~fam/Infrarroja.pdf>. Recuperado el 19 de diciembre de 2012.

- 40) USC. (2013). Unidad de Resonancia Magnética (sección RMN). Universidad de Santiago de Compostela: <http://desoft03.usc.es/rmnweb/rmnespect2.html>. Recuperado el 22 de enero de 2013.
- 41) Vasco, U. D. (2006). Técnicas a utilizar. Portal de la universidad del país vasco: <http://www.ehu.es/imacris/PIE06/web/DRXP.htm>. Recuperado el 19 de diciembre de 2012.
- 42) González, M. G. (2009). Principios de Microscopia Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X Característicos. México: Facultad de Química UNAM.
- 43) Grágeda, Z.M. (2008). Aplicaciones de microscopia electronica de barrido (SEM) y analisis de fractura de una aleacion de Cu – 10 Al. Universidad de Chile, 1-10.
- 44) Test, P. (2007). BELsorp.mini II. Particle test. The particle technology specialists: <http://www.particletest.com.au/bel/mini2.html>. Recuperado el 19 de diciembre de 2012.
- 45) Paredes, A. U. (2010). Reducción catalítica de Óxidos de Nitrógeno (NOx) en corrientes gaseosas. Mérida / Valencia: Universidad Politécnica de Valencia departamento de ingeniería química y nuclear.
- 46) Douglas, A. y Skoog, F. J. (2008). Principios de análisis instrumental. Mexico D.F.: CENGAGE Learning.
- 47) Gallego, M. L. (2011). Técnicas de unidad de espectroscopía de masas. Servicios centrales de apoyo a la investigación:

<http://www.scai.uma.es/servicios/aqcm/ems/ems.html> Recuperado el 20 de diciembre de 2012.

- 48)Gutiérrez, M. C. (2002). La cromatografía de gases y la espectroscopía de masas: identificación de compuestos causantes del mal olor. Boletín intexter (U.P.C.), 35-41.
- 49)Arias, J. Tablas espectroscopia infrarroja. Universidad Central del Ecuador. Facultad de ciencias químicas.
- 50)Universidad de Buenos Aires. Departamento de química orgánica. Tablas RMN: [http://www.qo.fcen.uba.ar/quimor/wp-content/uploads/Tablas%20RMN\(1\).pdf](http://www.qo.fcen.uba.ar/quimor/wp-content/uploads/Tablas%20RMN(1).pdf). Recuperado el 10 de diciembre de 2012.
- 51)Smith, J. M. (1991). Ingeniería de la cinética química. Compañía editorial continental S.A. de C.V. Tercera edición. 26.
- 52)Monteiro, R.M. (2009). ^1H NMR and Multivariate Calibration for the Prediction of Biodiesel Concentration in Diesel Blends. Journal of the American Oil Chemistry Society, 581-589.
- 53)Knothe, G. (2006). Analysis of oxidized biodiesel by ^1H -NMR and effect of contact area with air. National center for agricultural utilization research, Agricultural Research Service, 493-500.
- 54)García C., W. L. (2009). Caracterización de biodiesel y sus mezclas por resonancia magnética nuclear. Instituto Nacional de Tecnología Industrial, INTI-Química.
- 55)Química, F. d. (2008). Guía de cromatografía. Caracas: Universidad Central de Venezuela.

- 56) Singh, A.P., Sarma, A.K. (2011). Modern heterogeneous catalyst for biodiesel production: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 4378-4399.
- 57) Sharma, Y., Singh, B., Korstad, J. (2011). Latest developments on application of heterogeneous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review. *Fuel*, 1309–1324.
- 58) Chen, C., Chen, W., Chang, C., Lai, C., Tu, C. Biodiesel production from supercritical carbon dioxide extracted *Jatropha* oil using subcritical hydrolysis and supercritical methylation. *The Journal of Supercritical Fluids*. 228-234.
- 59) Dean, M., Chesterfield, P. L., Rogers, E. O., Al-Zaini, A. A. (2012). Production of biodiesel via ethanolysis of waste cooking oil using immobilised lipase. *Chemical Engineering Journal*. 701-710.
- 60) Manzano, M., Plaza, F., Reyes, I. (2004). Tesis. Desarrollo de tecnología para la producción de biodiesel. Universidad Autónoma Metropolitana. 68.
- 61) Siddharth, J., Sharma, M.P. (2012). Application of thermogravimetric analysis for thermal stability of *jatropha curcas* biodiesel. *Fuel*. 252-257.