



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLE A
PARTIR DE ACEITE DE SOYA MEDIANTE
EL EMPLEO DE CUPRATO DE LITIO
(Li_2CuO_2) COMO CATALIZADOR
HETEROGÉNEO BÁSICO**

**TESIS
PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

VICTOR MANUEL BONILLA REYES



.CIUDAD.UNIVERSITARIA,.CD..MX..

2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



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: Ana Adela Sánchez Mendoza

VOCAL: Nuria Esturau Escofet

SECRETARIO: Heriberto Pfeiffer Perea

1ER. SUPLENTE: Luis Alejandro Díaz Flores

2DO. SUPLENTE: Tania Adriana García Mejía

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO DE FISICOQUÍMICA Y REACTIVIDAD DE SUPERFICIES
(LAFReS) INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

ASESOR DEL TEMA:

Dr. HERIBERTO PFEIFFER PEREA

SUSTENTANTE:

VICTOR MANUEL BONILLA REYES

AGRADECIMIENTOS

- Inicialmente agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México, por brindarme una formación profesional y de excelencia. Me siento muy feliz y orgulloso de formar parte de la comunidad universitaria, del mismo modo, le agradezco a la universidad el permitirme vivir la mejor etapa de mi vida.
- Al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea por abrirme las puertas para trabajar dentro de su grupo de investigación. Le agradezco su tiempo, paciencia y consejos, además de su asesoría con la cual fue posible el desarrollo del presente proyecto.
- A CONACyT, por el apoyo económico de Ayudante de Investigador SNI.
- Al proyecto PAPIIT-UNAM (IN-101916) por el apoyo financiero para el desarrollo del proyecto de tesis.
- A la M.C. Adriana Tejeda, al M.C. Gerardo Cedillo y al Dr. Omar Novelo por sus asesorías técnicas dentro del Instituto de Investigaciones en Materiales.

ÍNDICE

Resumen.....	1
Capítulo 1. Antecedentes.....	3
1.1. Problemática ambiental.....	3
1.2. El biodiésel como combustible alternativo.....	5
1.2.1. ¿Qué es el biodiésel?.....	5
1.2.2. Síntesis del biodiésel.....	5
1.2.3. Propiedades del biodiésel.....	7
1.2.4. Materias primas.....	10
1.3. Catalizadores para la producción del biodiésel.....	13
1.3.1. Catalizadores homogéneos.....	14
Catálisis ácida.....	14
Catálisis básica.....	15
1.3.2. Catalizadores heterogéneos.....	17
Catalizadores ácidos.....	17
Catalizadores básicos.....	18
1.3.3. Catalizadores enzimáticos.....	19
1.4. El cuprato de litio (Li_2CuO_2) como catalizador heterogéneo básico....	20
1.4.1 Síntesis del cuprato de litio (Li_2CuO_2) por estado sólido.....	21
Capítulo 2. Hipótesis y objetivos.....	23
2.1. Hipótesis.....	23
2.2. Objetivo general.....	23
2.3. Objetivos particulares.....	23

Capítulo 3. Metodologías.....	24
3.1. Síntesis del cuprato de litio (Li_2CuO_2).....	24
3.2. Caracterización del cuprato de litio (Li_2CuO_2).....	25
3.2.1. Difracción de rayos X de polvos (DRX).....	25
3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	27
3.2.3. Adsorción de nitrógeno.....	29
Modelo BET.....	31
3.3. Producción del biodiésel.....	34
3.3.1. Variaciones en las condiciones de reacción.....	34
3.3.2. Montaje del sistema.....	35
3.4. Análisis del biodiésel.....	36
3.4.1. Espectroscopía de infrarrojo (ATR-FTIR).....	36
3.4.2. Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM).....	40
3.4.3. Resonancia magnética nuclear de hidrógeno ($\text{RMN-}^1\text{H}$).....	42
Capítulo 4. Resultados y discusión.....	46
4.1. Síntesis y caracterización del cuprato de litio (Li_2CuO_2).....	46
4.1.1. Difracción de rayos X de polvos (DRX).....	46
4.1.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	48
4.1.3. Adsorción de nitrógeno.....	49
4.2. Caracterización del biodiésel.....	50
4.2.1. Espectroscopía de infrarrojo (ATR-FTIR).....	51
4.2.2. Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG-EM).....	52
4.2.3. Resonancia magnética nuclear de hidrógeno ($\text{RMN-}^1\text{H}$).....	56

4.3. Análisis de la producción del biodiésel.....	58
4.3.1. Producción del biodiésel usando 0.5 % m/m de catalizador y variando el tiempo de reacción.....	59
4.3.2. Producción del biodiésel variando la proporción aceite:metanol.....	64
4.3.3. Producción del biodiésel variando la temperatura de reacción.....	69
4.4. Recaracterización del cuprato de litio (Li₂CuO₂) después del proceso catalítico.....	74
Capítulo 5. Conclusiones.....	77
5.1. Síntesis y caracterización del cuprato de litio (Li₂CuO₂).....	77
5.2. Producción del biodiésel.....	77
5.3. Recaracterización del Li₂CuO₂ después del proceso catalítico.....	78
Capítulo 6. Referencias.....	79
Capítulo 7. Anexo.....	83
7.1. Producción del biodiésel variando el tiempo de reacción y manteniendo 1.0 % de catalizador.....	83
7.2. Producción del biodiésel variando el tiempo de reacción y manteniendo 2.0 % de catalizador.....	85
7.3. Producción del biodiésel variando el tiempo de reacción y manteniendo 3.0 % de catalizador.....	88
7.4. Producción del biodiésel variando el tiempo de reacción y manteniendo 6.0 % de catalizador.....	90

RESUMEN

Desde que se emplearon los primeros motores de combustión interna el uso de combustible de origen fósil fue indispensable para el desarrollo humano, al facilitar algunas actividades cotidianas como transporte, hogar, reducir costos de producción en cualquier tipo de industria, generación de energía eléctrica, etc. Sin embargo, se predice que en menos de 5 décadas el petróleo se agotará, generando una gran problemática global por lo que el empleo de energías renovables sería una posible solución. Una de las alternativas es el empleo del biodiésel que promete disminuir el uso de los combustibles de origen fósil.

La producción del biodiésel se realiza a base de aceites vegetales y/o grasas animales, ya sean procesados o no, que mediante la reacción de transesterificación catalizada vía ácida, básica, homogénea, heterogénea o enzimática, da como productos glicerol y ésteres monoalquílicos de ácidos grasos con cadena larga, siendo este último el denominado biodiésel. El biodiésel tiene una gran similitud al diésel del petróleo crudo presentando ventajas como: fácil degradación, utilización en motores de diésel sin modificarlos y la disminución de gases de efecto invernadero. Por ejemplo, el biodiésel puro en comparación del diésel puede reducir la emisión de CO₂ en 46.7 %, por lo que lo hace menos agresivo ambientalmente. Por otro lado, el diésel tiene un contenido energético de entre el 88 % y 95 % en comparación con el diésel de origen fósil.

La producción del biodiésel tiende a no ser de gran uso debido a sus elevados precios en el mercado frente a los combustibles de origen fósil. Por tal motivo, se busca la optimización de procesos de producción o una ruta sintética continua que reduzca el costo de producción, disminuyendo el precio global del biodiésel haciéndolo más competitivo a largo plazo frente a los combustibles de origen fósil, lo que le permitirá ser una fuente de energía renovable que ayude a mitigar el impacto ambiental.

La producción del biodiésel en medio ácido por catálisis homogénea se realiza con ácido sulfúrico (H_2SO_4), el cual es muy corrosivo, perjudicial para el medio ambiente y al no poder separarse completamente del biodiésel puede causar graves fallas en los pistones de los motores al adherirse en forma de sales.

Existen catalizadores heterogéneos ácidos los cuales tienen la ventaja de que se pueden separar eficientemente del biodiésel y reciclarlos, la desventaja de estos catalizadores radica en que su actividad es relativamente baja, y por lo tanto no se utilizan. Por otro lado, la catálisis básica heterogénea con KOH o NaOH es mucho más activa que la producida por ácidos, por ello su preferencia en la industria, además de su alta disponibilidad y bajo costo. En este caso existe la formación de subproductos durante la reacción y al igual que los ácidos es difícil separarlos del biodiésel provocando con el tiempo fallas mecánicas por la acumulación de sales básicas. Sin embargo, el uso de catalizadores heterogéneos básicos tiende a poseer una actividad similar que los catalizadores básicos homogéneos con las ventajas de garantizar una separación y purificación sencilla, son selectivos, ambientalmente amigables y pueden reutilizarse resultando ser más prometedores que el resto de los catalizadores.

La propuesta de esta tesis es utilizar cuprato de litio (Li_2CuO_2) como catalizador básico heterogéneo en la reacción de transesterificación de aceite de soya (usado como aceite de referencia) y metanol, en espera de una catálisis con alto rendimiento y la separación sencilla de los productos.

El cuprato de litio ha sido evaluado como captor de CO_2 debido a sus características básicas, obteniendo buenos resultados en dicho proceso. Por lo tanto, se espera que sea un material versátil y ser una alternativa a la problemática ambiental, usando al cuprato de litio como catalizador heterogéneo básico en la producción del biodiésel

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1. Problemática ambiental

A la fecha, el uso de los hidrocarburos ha sido esencial para el desarrollo humano en sus diversas actividades como transporte, industria, hogar y producción de energía eléctrica. El empleo de hidrocarburos representa un 80.8 % de la energía primaria utilizada en el mundo, de esto se destaca que el 57.7 % es usada en transporte, según la “International Energy Agency (IEA)” en la evaluación correspondiente al 2014. Por otro lado, “The World Energy Forum” predice que el petróleo se agotará en menos de 50 años mientras que el gas natural en menos de 40 años, la disminución de esta fuente de energía se debe al rápido crecimiento de la población y la industrialización global [1, 2].

Se entiende como combustibles de origen fósil a aquellos químicamente formados a partir de organismos, microorganismos y plantas depositadas en el subsuelo desde hace millones de años, como lo es el petróleo, el gas natural y el carbón. Debido a la alta demanda de estos recursos utilizados para la vida cotidiana, los combustibles ahora presentan altos precios ya que los yacimientos se agotan rápidamente y acceder a nuevos yacimientos resulta cada vez más difícil y costoso. Por lo que resulta urgente encontrar nuevas formas de energía renovable para garantizar la seguridad energética en todo el mundo [1, 2].

La energía nuclear dio una prórroga al problema, debido a que esta forma de energía es la segunda más usada después de los hidrocarburos, lamentablemente tampoco es un recurso renovable, además de ser riesgosa. En los últimos 10 años se ha destacado el uso de energías renovables, con la finalidad de reemplazar el uso del petróleo, especialmente en transporte. La “International Energy Agency (IEA)” informó que al 2008 las fuentes de energía renovable representan el 10.1 % de la energía total utilizada en el mundo, dentro de las cuales los biocombustibles representaron el 5.8 %, la energía hidroeléctrica con 2.2 % y otros en 2.1 %

(geotérmica, eólica, solar, etc.). Por lo tanto, se predice que las fuentes de energía renovable son una vía factible en producción de nuevos combustibles tales como biodiésel y bioetanol (figura 1.1) [2].

Por otro lado, se estima que las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) por la quema de combustibles de origen fósil equivalen al 93.1 % del total de las

emisiones de GEI, siendo un 89.9 % de CO₂ de la quema de hidrocarburos, provocando el aumento de este gas a niveles nunca antes vistos. Al año se emiten alrededor de 24×10^{12} Kg de CO₂ liberados hacia la atmósfera junto con otros gases como metano (CH₄), equivalente al 7.3 %, óxidos de nitrógeno y azufre (NO_x y SO_x en un 2.8 %), que ocasionan lluvia ácida además de ser altamente tóxicos para la salud y medio ambiente. Cabe mencionar que los SO_x se producen a causa de los compuestos azufrados (Mercaptanos H-S-R, Sulfuros R-S-R y polisulfuros R-S-S-R) contenidos en el petróleo, mientras que los NO_x son producidos por efecto del nitrógeno (N₂), la mezcla de aire (N₂, O₂, CO₂, etc.) utilizada en los motores de combustión interna [3, 4].

De acuerdo con el "Protocolo de Kioto", se propone usar diferentes tipos de energía renovable, cambiar nuestros combustibles y tomar medidas de eficiencia energética para mitigar el impacto ambiental. Por lo tanto, es necesario desarrollar nuevas tecnologías que ayuden a controlar, reducir o eliminar uno o diferentes tipos de emisiones contaminantes [5].

Producción de energía en el 2015

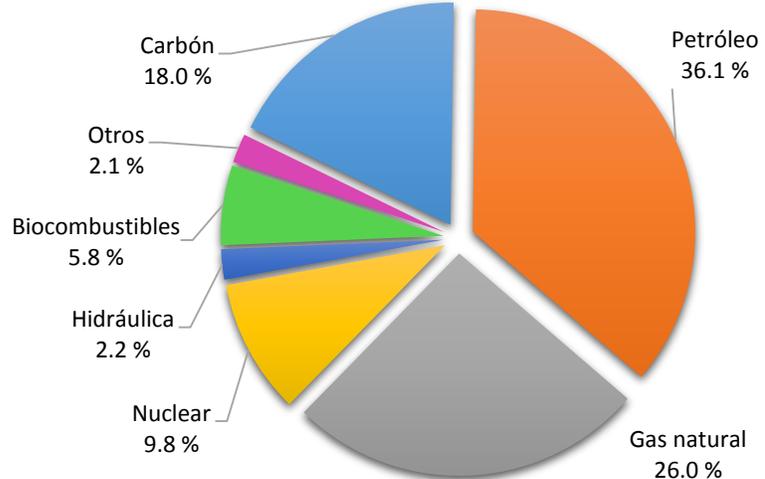


Figura 1.1. Suministro total mundial de energía por combustible (Mtep) en el año 2008 (excluyendo electricidad y calor). Total: 11.741 millones de toneladas de petróleo equivalente (Mtep) [2].

1.2. El biodiésel como combustible alternativo

1.2.1. ¿Qué es el biodiésel?

El biodiésel está definido químicamente como una mezcla de ésteres de metilo de ácidos grasos (FAME por sus siglas en inglés, Fatty Acid Metyl Ester) o bien ésteres de etilo de ácidos grasos (FAEE por sus siglas en inglés, Fatty Acid Ethyl Ester). A diferencia de los combustibles de origen fósil, el biodiésel es considerado un combustible renovable, ya que es obtenido de la biomasa, específicamente de lípidos naturales de cadena larga, como aceites vegetales o grasas animales, limpias o usadas [2, 6, 7].

Debido a la escasez de combustibles de origen fósil, el biodiésel se ha planteado como una solución a este problema, puesto que este biocombustible presenta similitudes al diésel obtenido del petróleo al ser un líquido altamente energético. Hoy en día se ha invertido en el uso de biocombustibles en el mundo, el principal productor de este es la Unión Europea, seguido de los Estados Unidos y dentro de otros se coloca a Brasil, China, India, etc., tal y como se muestra en la figura 1.2 [2].

Producción de biodiésel en el mundo al 2010

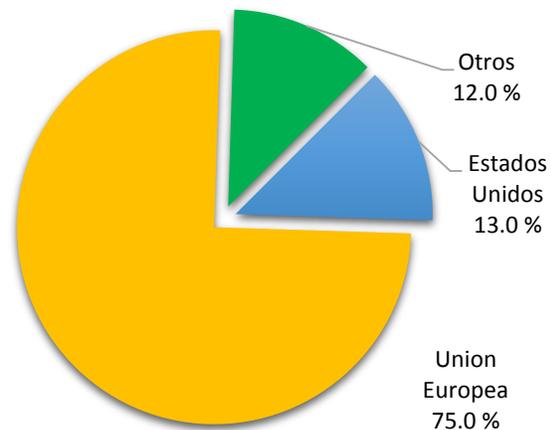


Figura 1.2. Producción del biodiésel en el año 2006. Producción total: 6,5 billones de litros [2].

1.2.2. Síntesis del biodiésel

Este biocombustible se obtiene por la reacción de transesterificación de triglicéridos de cadena larga y un alcohol de cadena corta (principalmente metanol y etanol) empleando un catalizador homogéneo o heterogéneo los cuales pueden ser ácidos

o básicos, en el caso de la bioquímica se ha desarrollado por catálisis enzimática. Puesto que la reacción es reversible se usa un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio (por principio de Le Châtelier) a la producción de ésteres. Comúnmente, se emplea metanol gracias a su bajo costo y por un requerimiento energético menor en comparación con otros alcoholes usados (Etanol y Propanol) [2, 6, 7]. En la figura 1.3 se muestra la reacción de transesterificación desglosada, en la cual se involucran 3 semireacciones, pasando de triglicérido a diglicérido, de diglicérido a monoglicérido y de monoglicérido a glicerol, obteniendo en cada etapa una molécula diferente de un metil éster [8].

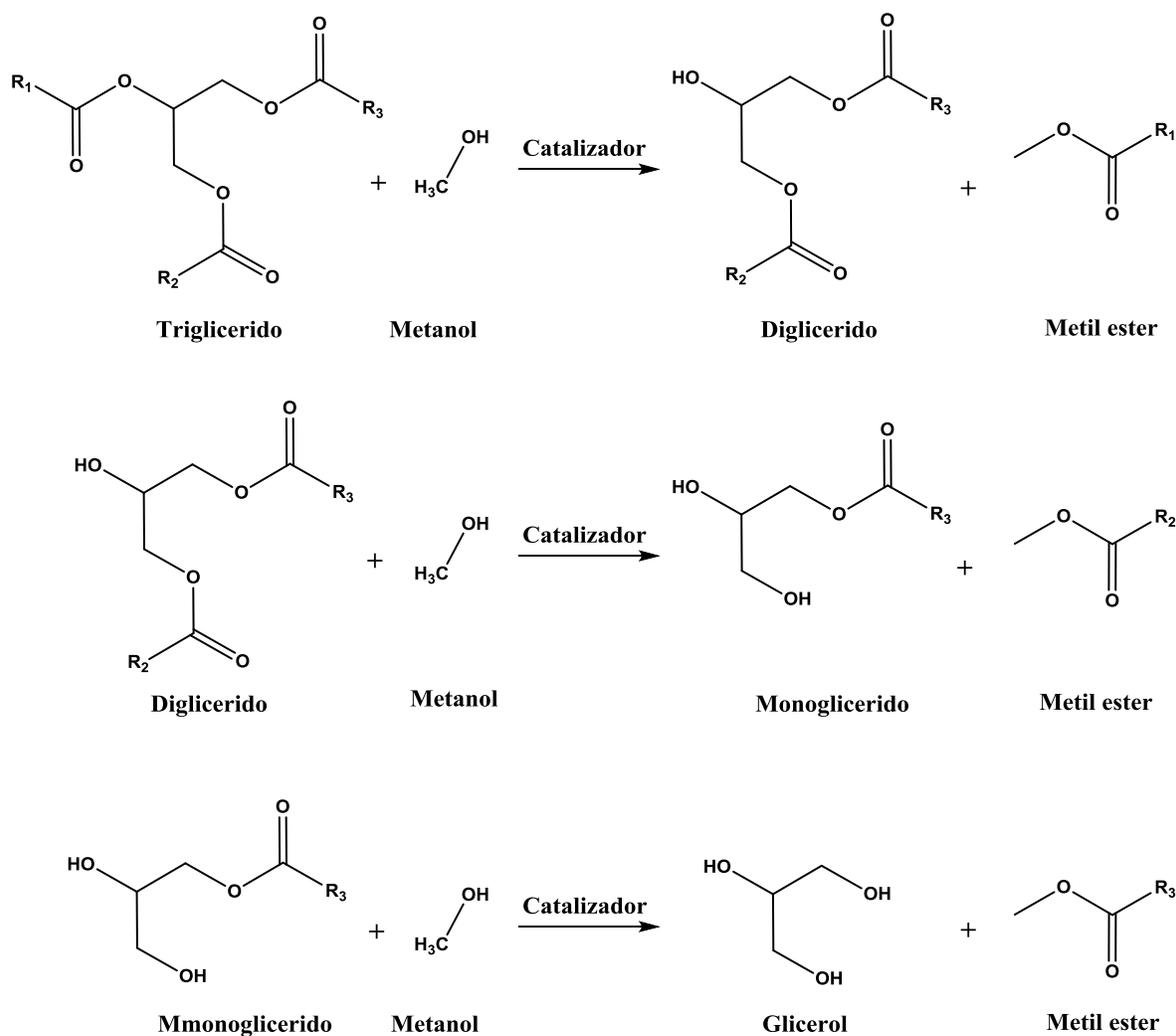


Figura 1.3. Transesterificación de triglicéridos para la producción del biodiésel. R1, R2, R3 representan las diferentes cadenas hidrocarbonadas de los ácidos grasos [8].

1.2.3. Propiedades del biodiésel

El biodiésel sustituye a los derivados del petróleo como combustible limpio y renovable, tiene un contenido energético equivalente entre 88 % y 95 % del diésel de origen fósil, con la ventaja ecológica de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, no contiene azufre ni compuestos aromáticos, es menos tóxico que el diésel del petróleo, es biodegradable (80 % en 28 días), su contenido de oxígeno favorece su capacidad de combustión, tiene propiedades lubricantes en porcentajes de hasta 20 % comparado con el diésel del petróleo, funciona en motores de diésel sin la necesidad de ser modificados, elimina las emisiones de SO_x, reduce las emisiones de NO_x, favorece el ciclo cerrado del CO₂ (figura 1.4) y tiene un punto de inflamación alto, confiriéndole ser menos volátil que el diésel del petróleo y permitiendo que su distribución sea más sencilla [2, 7, 8].



Figura 1.4. Ciclo del biodiésel en el cual se parte de la biomasa para obtener aceites o grasas que son sometidas a la reacción de transesterificación para obtener biodiésel y glicerol, el biodiésel es usado en motores, posteriormente este genera energía y CO₂, este último es usado por las plantas, cerrándose así el ciclo [15].

Las propiedades del biodiésel dependerán de la materia prima usada. En muchas ocasiones se suele mezclar el biodiésel con diésel, ya que el primero al ser un combustible oxigenado ayuda a que se genere una combustión completa. Por otro

lado, se sabe que la mezcla de ambos combustibles reducen las emisiones de GEI [2,7]. El biodiésel puro se abrevia como B100, mientras que al mezclar ambos combustibles, la abreviatura cambia en el valor numérico de acuerdo a la proporción que contenga del biodiésel en la mezcla (B5, B30, B50...) [2, 7, 8, 9]. En la tabla 1.1 se muestran propiedades del diésel del petróleo y del biodiésel de las cuales destacan:

- El número de cetano, el cual se refiere al tiempo que transcurre desde la inyección del combustible hasta el inicio de la combustión, es un buen indicador de la calidad de un combustible, ya que entre menor sea el tiempo, mayor el número y mejor el combustible. El número es mayor en cuanto crece la longitud de la cadena hidrocarbonada y menor sea el número de insaturaciones. Por lo tanto, esta característica es mejor en el biodiésel [9].
- Mientras que el calor de combustión se refiere a la energía térmica que se libera durante la combustión. El principal factor es el contenido de oxígeno que contenga ya sea en la molécula del combustible o en la mezcla. Al aumentar la longitud de la cadena hidrocarbonada, siendo mayor la relación carbono/oxígeno, mayor calor de combustión habrá. De manera similar si la relación carbono/hidrógeno es menor, es decir mayor contenido de hidrógeno, habrá mayor contenido energético, esto se ve reflejado en las insaturaciones de las cadenas hidrocarbonadas si estas son menores [9].
- Lubricación del combustible, tiende a ser mayor en el biodiésel debido a las cadenas hidrocarbonadas [9].
- Viscosidad cinemática, es el cociente de la viscosidad dinámica y la densidad del fluido. Esta característica depende únicamente de la fuerza de gravedad y no de fuerzas externas. La viscosidad cinemática de los aceites tiende a ser más alta que la del biodiésel y ésta a su vez es más alta que la del diésel común. Cabe mencionar que si la viscosidad cinemática es muy alta, ésta tiende a

acumularse en los motores. Por otra parte, para que el biodiésel presente una viscosidad cinemática menor, este debe contener cadenas hidrocarbonadas más cortas y mayor número de insaturaciones en la misma cadena [9].

- Las normas que se aplican de acuerdo a estos combustibles están dadas por la “American Society for Testing and Materials” (ASTM) [9].

Tabla 1.1. Comparación de las propiedades del biodiésel y del diésel (HC se refiere a hidrocarburos y FAME a ácidos grasos de metil ésteres) [9].

Propiedad	Diésel	Biodiésel
Norma	ASTM D975	ASTM D6751
Composición	HC (C10-C21 HC)	FAME (C12-C22)
Metil Ésteres	No contiene	95.5 % a >98 %
Poder calorífico inferior (MJ/Kg)	30.4 - 58.5	27.9 – 72.1
Número de cetano	40 – 55	47 – 65
Agua (%Vol)	0.05	Trazas
Carbono (%m)	87	77
Hidrógeno (%m)	13	12
Oxígeno (%m)	0	11
Azufre (%m)	0.05	0.0 – 0.0024
Residuos de carbono (%m)	0.05	0.05
Densidad (Kg/L a 25°C)	845	875-900
Punto de ebullición	188 °C a 343 °C	315 °C a 350 °C
Punto de inflamación	60 C a 80 °C	130 – 170 °C
Gravedad específica (Kg/L a 60°C)	0.85	0.88
Viscosidad cinemática (mm²/s 40°C)	1.3 – 4.1	1.9 – 6.0

Normalmente el precio del biocombustible varía de acuerdo a la reserva del mismo, al área geográfica, variabilidad en la producción de la cosecha, estación del año, precio del petróleo crudo, entre otras cosas, pero principalmente a la materia prima, el proceso de producción y la calidad requerida [8, 9].

1.2.4. Materias primas

El biodiésel puede producirse a partir de una gran variedad de lípidos (triglicéridos) como: aceites vegetales, grasas animales, de los cuales pueden ser comestibles, no comestibles o reciclados (tabla 1.2) [2, 7].

Tabla 1.2. Tipos de aceites para la producción del biodiésel.

Aceites comestibles	Aceites no comestibles	Otros
Soya, canola, girasol, palma, cacahuate, maíz, sésamo, algodón y calabaza.	Jatropha, pongamia pinnata, sebo y tilapia del Nilo.	Aceites usados

En la reacción de transesterificación se parte de un triglicérido y un alcohol, los cuales están en relación estequiométrica teórica 1:3, produciendo 3 moles de ésteres metil alquílicos y una mol de glicerol (ver figura 3), esto debido a que el triglicérido tiene tres cadenas hidrocarbonadas distintas, conocidas individualmente como ácidos grasos, estos últimos variarán en su composición de acuerdo al aceite usado en la reacción (tablas 1.3 y 1.4) [2, 11].

Tabla 1.3. Composición (%) típica de ácidos grasos para aceites comestibles comunes [2, 14].

Ácido Graso	Soya	Semilla de algodón	Palma	Manteca de cerdo	Sebo	Coco
Láurico	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	46.5
Mirístico	0.1	0.7	0.1	1.4	0.8	19.2
Palmítico	0.2	20.1	42.8	23.6	23.3	9.8
Estearico	3.7	2.6	4.5	14.2	19.4	3.0
Oleico	22.8	19.2	40.5	44.2	42.4	6.9
Linoleico	53.7	55.2	10.1	10.7	10.7	2.2
Linolénico	8.6	0.6	0.2	0.4	0.4	0.0

Tabla 1.4. Composición química de los ácidos grasos de ésteres metílicos (FAME) más comunes [2, 14].

Éster metílico del	Fórmula	Carbono e instauraciones	Peso molecular	Punto de ebullición (°C) de los ésteres.
Ácido Láurico	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	C12:0	214.39	299
Ácido Mirístico	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	C14:0	242.45	250
Ácido palmítico	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	C16:0	270.46	351
Ácido esteárico	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	C18:0	298.51	361
Ácido oleico	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	C18:1	296.50	360
Ácido linoleico	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	C18:2	294.48	230
Ácido linolénico	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	C18:3	292.46	-

Las estructuras de los éster metil alquílicos que se obtienen de la reacción de transesterificación se presentan en la figura 1.5.

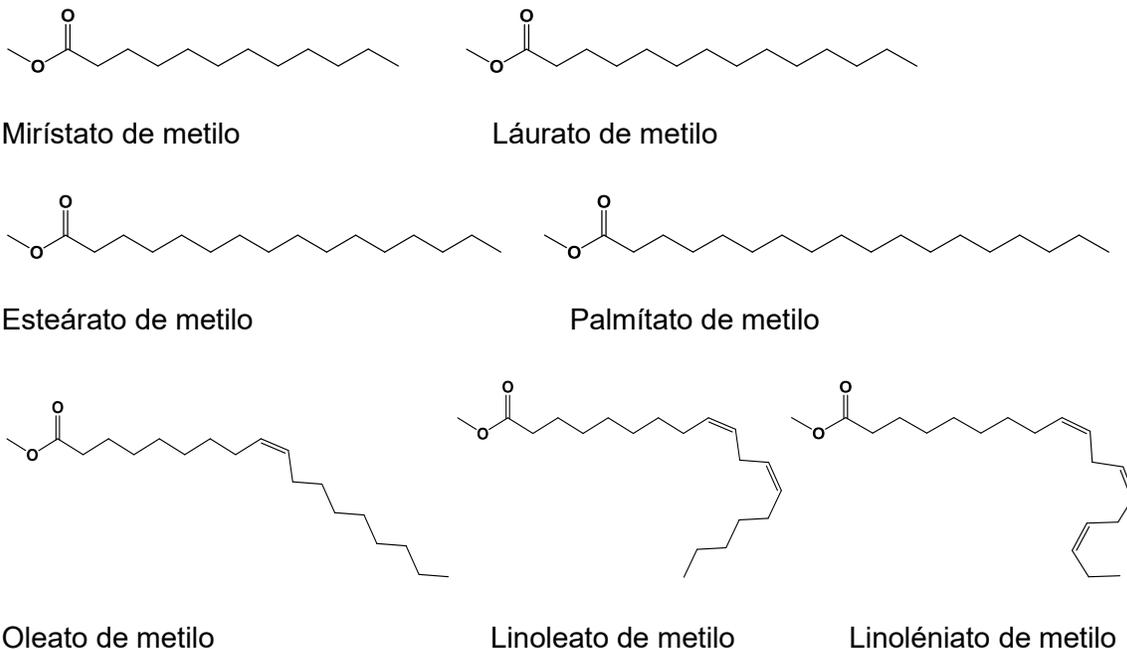


Figura 1.5. Estructuras de los ésteres metílicos del biodiésel [2, 7, 14].

Cabe mencionar que en la producción del biodiésel existen 3 clasificaciones de acuerdo al aceite empleado (tabla 2). Si se parte de biomasa, que puede ser usado para alimentación de población humana o ganado (aceites comestibles), se

denominan biocombustibles de primera generación (1G); si provienen de biomasa procedente de residuos (aceites usados) se conocen como biocombustibles de segunda generación (2G); o si provienen de biomasa creada específicamente para tal desempeño (aceites no comestibles), sin que entre en conflicto con los inconvenientes de los biocombustibles de 1G, son los de tercera generación (3G) [16].

Hoy en día las fuentes principales del biodiésel, provienen del aceite de soya y palma. Esto ha generado un conflicto ético, ya que se genera la pregunta de ¿los cultivos se destinarán a la alimentación o a la producción de combustibles? Por otro lado, se destinan grandes cantidades de tierra para cultivar lo que puede ocasionar la disminución de la biodiversidad (bosques y selvas), el uso de fertilizante natural y agua utilizados para otro tipo de cultivos. Es por ello que en primera instancia se proponen usar combustibles de segunda generación para reutilizar los aceites quemados o sebo animal que contamina al subsuelo. Para poder producir mayor cantidad de biocombustible, sin usar aceites comestibles, se plantea el uso de aceites no comestibles para biocombustible de tercera generación, los cuales no tendrían un impacto directo en la alimentación. Algunos ejemplos son los aceites procedentes de algas y microalgas que tienen un crecimiento relativamente rápido y pueden ser modificados genéticamente para producir más aceite, una segunda opción es el aceite derivado de la jatropha. Este tipo de planta puede crecer en lugares áridos y no intervenir con las cosechas para consumo humano. Por otro lado, también pueden ser modificadas genéticamente para tener un crecimiento rápido y una producción de aceite mayor a la normal [7, 14, 16].

Generalmente, cuando se prueban nuevos catalizadores se toma como referencia al aceite de soya, para comprobar que se obtiene el producto deseado y poder comparar con otros trabajos la efectividad del catalizador. Esto no significa que se quiera usar aceites comestibles para la producción de dicho combustible. Es por ello que en el presente proyecto se emplea aceite de soya [16].

1.3. Catalizadores para la producción del biodiésel

Existen diversos factores que afectan la reacción de transesterificación para la producción del biodiésel, dentro de los cuales se tiene el tipo de alcohol que se use, las proporciones molares entre alcohol y aceite, el tiempo de reacción, la temperatura de reacción, el catalizador empleado y la cantidad que se use de este último. Los catalizadores pueden ser enzimáticos, homogéneos o heterogéneos. Estos últimos pueden ser ácidos o básicos [7, 9, 10].

Los catalizadores son compuestos que le permiten a una reacción disminuir su energía de activación (ver figura 1.6), permitiendo que se lleven a cabo las reacciones con mayor velocidad y en condiciones de reacción suaves (a temperaturas moderadas). Algunas características de los catalizadores son que no deben reaccionar con reactivos ni productos, deben ser eficientes, usarse en pequeñas cantidades y recuperar el catalizador al final de la reacción [9, 11].

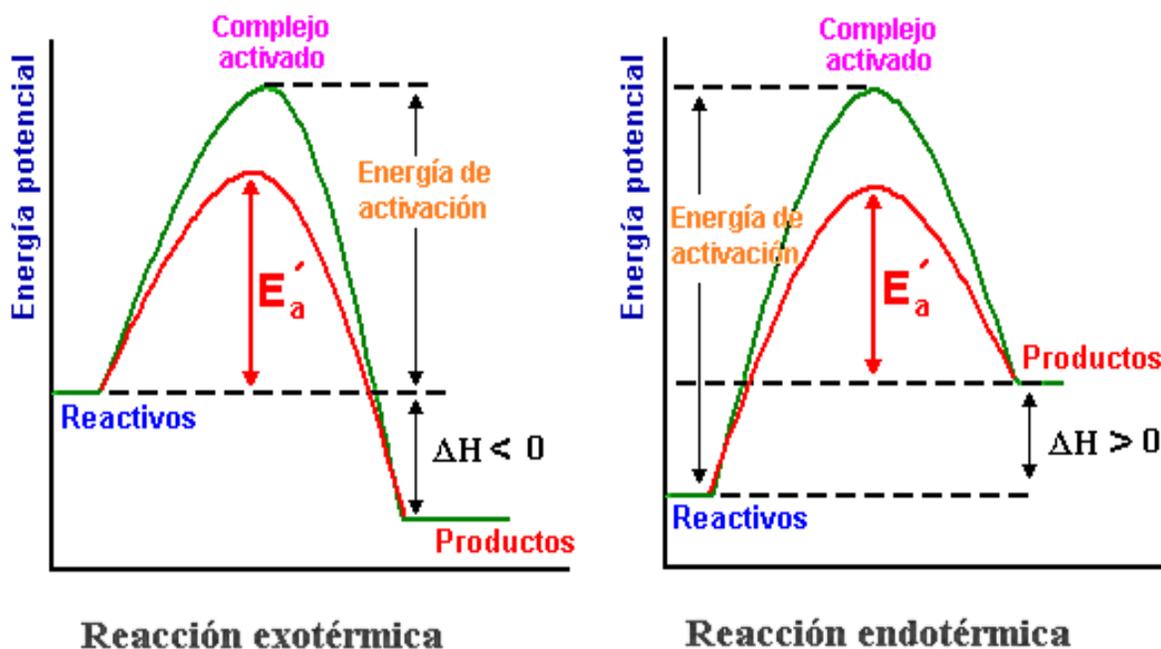


Figura 1.6. Energías de activación catalizadas y no catalizadas para una reacción exotérmica y una reacción endotérmica [17].

1.3.1. Catalizadores homogéneos

En este caso, el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos, permitiendo al catalizador estar en contacto directo con el seno de la reacción [7, 9].

Catálisis ácida

En las reacciones con catalizadores homogéneos ácidos es usado un ácido de Brönsted-Lowry como H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl , entre otros, que son altamente corrosivos. Cabe destacar que estos catalizadores deben ser utilizados en concentraciones altas. El ácido empleado, al final de la reacción, es de difícil separación. Por otro lado, es muy corrosivo para los reactores, motores, y en algunos casos tienden a tener bajos rendimientos. Es por ello que no es muy empleado a nivel industrial. No obstante se debe trabajar en condiciones relativamente extremas de temperatura (arriba de $100^\circ C$), tiempos de reacción largos y presiones altas. Algunos ejemplos se muestran en la tabla 1.5 [2, 7, 11]. Por otro lado, al emplear aceites o grasas, los ácidos grasos del triglicérido son estables con el catalizador, por lo tanto no hay reacción de saponificación (formación de jabón) [11].

Tabla 1.5. Condiciones de reacción y rendimientos de catalizadores homogéneos ácidos [2, 7, 10, 11].

Catalizador	Temperatura ($^\circ C$)	Alcohol (Relación alcohol:aceite)	Cantidad de catalizador (%m)	Tiempo de reacción (hrs)	Rendimiento (%)
H_2SO_4	95	Metano (20:1)	4	20.0	90.0
H_2SO_4	70	Metanol (245:1)	41	4.0	99.0
H_2SO_4	65	Metanol (30:1)	1	69.0	99.0
HCl	60	Metanol (6:1)	2.5	2.0	87.9
$AlCl_3$	60	Metanol (6:1)	2.5	2.0	87.9
CH_3SO_3H	130	Metanol (3:1)	0.1	1.0	91.0
H_3PO_4	130	Metanol(3:1)	0.1	1.0	50.0

Las reacciones sometidas a la reacción de transesterificación con catalizadores homogéneos ácidos siguen el mecanismo de reacción de la figura 1.7 [1, 2].

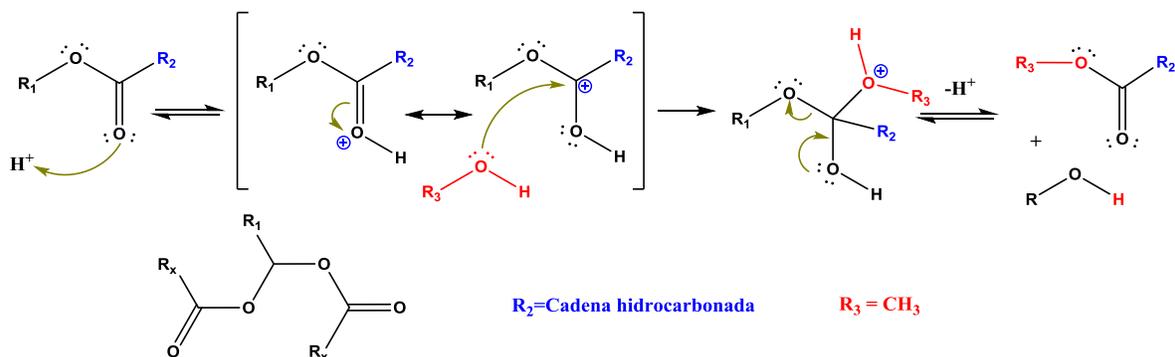


Figura 1.7. Mecanismo de reacción para la reacción de transesterificación en medio ácido [1, 2].

Catálisis básica

Los catalizadores homogéneos básicos tienden a ser más activos que los ácidos, siendo 400 veces más rápidos que la catálisis ácida y alcanzando rendimientos superiores. Con la virtud de necesitar condiciones de reacción más suaves, como presión y temperaturas bajas (menores a 100 °C) y tiempos de reacción más cortos. Industrialmente se prefiere el uso de NaOH y KOH por su amplia disponibilidad y bajo costo. Además de otros catalizadores mostrados en la tabla 1.6, cabe mencionar que no es necesario usar aceites puros [2, 7,11].

Tabla 1.6. Condiciones de reacción y rendimientos de catalizadores homogéneos básicos. La última reacción NaOCH₃ se realiza en micro ondas (MW) [2, 7, 10, 11].

Catalizador	Temperatura (°C)	Alcohol (Relación Alcohol:aceite)	Cantidad de catalizador (%m)	Tiempo de reacción (hrs)	Rendimiento (%)
NaOH	60	Metano (7:1)	1.1	0.3	88.8
KOH	87	Metanol (9:1)	6.0	2.0	87.0
NaOCH₃	60	Metanol (6:1)	0.6	1.0	97.0
NaOH	60	Metanol (6:1)	0.6	1.0	97.0
KOH	65	Metanol (6:1)	1.0	3.0	97.1
NaOCH₃	750 W (MW)	Metanol (6:1)	0.75	0.1	97.9

El mecanismo de reacción que sigue la transesterificación, mediante un catalizador homogéneo básico se muestra en la figura 1.8 [1, 2, 10].

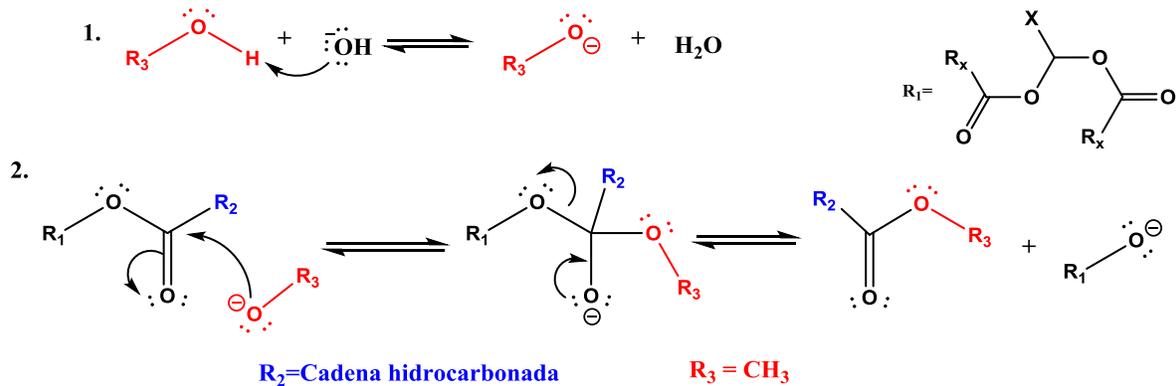


Figura 1.8. Mecanismo de reacción para la reacción de transesterificación en medio básico, la cual se desarrolla en dos pasos, el primero es la activación del alcohol, y la segunda es la reacción de transesterificación [1, 2].

Las desventajas de los catalizadores homogéneos básicos son que el catalizador normalmente termina en el biodiésel (dificultad para separarlos), problemas de corrosión que puede causar fallas en los motores, y que el catalizador no puede ser reutilizado al reaccionar con algunos triglicéridos. Mientras que el glicerol recuperado contiene impurezas de aceite, fracciones de catalizador, alcohol, sales y jabón, se debe refinar en un 99.8 % de pureza para poder usarlo como glicerol técnico, involucrando un costo adicional [5, 7,8]. En cuanto a la reacción de saponificación (figura 1.9) puede generarse en cantidades mayores al 2 %, debido a que el catalizador tiende a reaccionar con los ácidos grasos del triglicérido, afectando el rendimiento [2, 7, 10].

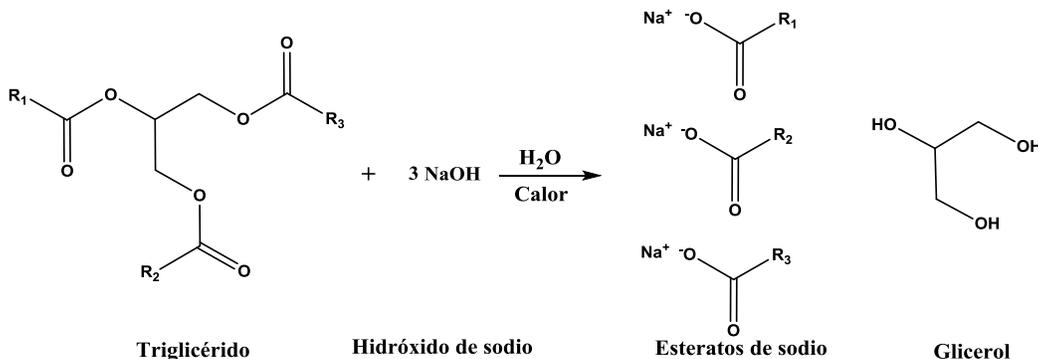


Figura 1.9. Reacción de saponificación que ocurre entre el catalizador homogéneo básico y el triglicérido [7].

1.3.2. Catalizadores heterogéneos

El catalizador se encuentra en una fase distinta a la que están los reactivos. Se utiliza mucho en procesos industriales y su mecanismo más común está basado en la adsorción de las moléculas reaccionantes en la superficie del catalizador, es por ello que este tipo de catalizadores tienen áreas superficiales de hasta dos y tres órdenes de magnitud en metros cuadrados por gramo (m^2/g) de catalizador.

Catalizadores ácidos

Los catalizadores heterogéneos ácidos existentes (ver tabla 1.7) tienen la ventaja de ser ambientalmente amigables, puesto que no son corrosivos, hay mayor selectividad al formar los productos deseados (no se promueve la reacción de saponificación), se puede trabajar en condiciones de reacción suaves, la esterificación y transesterificación ocurren simultáneamente, es posible reutilizarlos ya que es sencillo retirarlos del seno de la reacción aumentando el tiempo de vida útil del catalizador y así facilitando la separación de los productos, obteniendo glicerol y biodiésel puro [2, 7, 11].

Tabla 1.7. Condiciones de reacción y rendimientos de catalizadores heterogéneos ácidos [2, 11,14].

Catalizador	Temperatura (°C)	Alcohol (Relación Alcohol:aceite)	Cantidad de catalizador (%m)	Tiempo de reacción (hrs)	Rendimiento (%)
WO_3/ZrO_2	75	Metanol (19:1)	-	20.0	85.0
Zeolita Y (Y756)	460	Metanol (6:1)	-	0.4	26.6
$H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ (PW_{12})	65	Metanol (70:1)	3.7	14.0	87.0
$Zr_{0.7}H_{0.2}PW_{12}O_{40}$ (ZrHPW)	65	Metanol (20:1)	2.1	8.0	98.9
SO_4^{2-}/TiO_2-SiO_2	200	Metanol (9:1)	3.0	4.0	90.0
SO_4^{2-}/SnO_2-SiO_2	150	Metanol (15:1)	3.0	3.0	92.3

Dentro de las desventajas se tiene que la preparación del catalizador suele ser complicada y muy costosa, suelen usarse cantidades de alcohol muy grandes, tiempos de reacción relativamente largos y el catalizador tiende a lixiviarse (envenenamiento del catalizador) [2, 7, 11].

Catalizadores básicos

Este tipo de catalizadores conciben la característica de ser muy selectivos, produciendo glicerol y biodiésel puro. Por otro lado, no es necesario usar aceites puros, no hay reacción de saponificación, no hay que neutralizar ni hacer lavados, el catalizador es de fácil separación y en algunos casos pueden reusarse, presentan velocidades de reacción altas y se puede llevar a cabo en condiciones de reacción suaves, algunos ejemplos se muestran en la tabla 1.8 [7, 9, 11].

Tabla 1.8. Condiciones de reacción y rendimientos de catalizadores heterogéneos básicos. [1, 11,13, 14]

<i>Catalizador</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Alcohol (Relación Alcohol:aceite)</i>	<i>Cantidad de catalizador (%m)</i>	<i>Tiempo de reacción (hrs)</i>	<i>Rendimiento (%)</i>
CaO	60 - 65	Metanol (12:1)	0.85	1	66.0
K₃PO₄	60	Metanol (6:1)	4	2	97.3
MgO	70 - 130	Metanol (55:1)	5	7	82.0
Na₂ZrO₃	65	Metanol (30:1)	3	3	98.3
SrO	65	Metanol (12:1)	3	0.5	95.0
Zirconita-Al₂O₃	65	Metanol (12:1)	-	0.5	90.0
CaO/Al₂O₃	64	Metanol (12:1)	5.97	5	98.64

Dentro de las desventajas que presentan estos catalizadores son que el catalizador puede ser de difícil preparación y costosos. En algunos casos se utilizan grandes cantidades de alcohol y tiempos de reacción largos, puede haber lixiviación del catalizador (envenenamiento) al exponerlo al ambiente.

1.3.3. Catalizadores enzimáticos

Una síntesis alternativa dentro de la bioquímica es la catálisis enzimática en la que se emplean lipasas (enzimas) que presenta buena conversión de aceite a biodiésel, con la ventaja de que requieren menos etapas de reacción, consumen menos energía, menos tiempo de reacción y menor temperatura (temperatura fisiológica). El glicerol puede ser removido sin procesos complejos, mientras que los triglicéridos tienden a convertirse completamente en biodiésel. Desgraciadamente, esta síntesis no es usada por sus elevados costos por la obtención de la enzima, aún más que cualquier catálisis ácida o básica, en algunos casos el alcohol puede desactivar a la enzima. Algunos ejemplos se muestran en la tabla 1.9. [2, 7]

Tabla 1.9. Condiciones de reacción y rendimientos de catalizadores enzimáticos.

Catalizador	Temperatura (°C)	Alcohol (Relación Alcohol:aceite)	Cantidad de catalizador (%m)	Tiempo de reacción (hrs)	Rendimiento
<i>Pseudomonas</i>	38.4	Etanol (6.6:1)	13.7	2.47	96 %
<i>Candida antarctica</i>	30	Metanol (3:1)	4	50	90.4 %
<i>Novozym 435</i>	30	Metanol (3:1)	4	50	90.9 %
<i>Novozym 435</i>	40	Metanol (4:1)	4	12	88 %
<i>Bacillus subtilis</i>	40	Metanol (1:1)	3	72	90 %
<i>Rhizopus oryzae</i>	40	Metanol (4:1)	30	30	88-90 %
<i>Penicillina inmovilizada en resina</i>	35	Metanol (1:1)	-	7	92.8 %

1.4. El cuprato de litio (Li_2CuO_2) como catalizador heterogéneo básico

En el grupo de trabajo del Laboratorio de Fisicoquímica y Reactividad de superficies (LaFReS) se han estudiado distintos cerámicos para la producción del biodiésel, como lo son el zirconato de sodio y zirconato de sodio dopado con cesio (Na_2ZrO_3 y $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$) con rendimientos alrededor del 100 % [1], silicatos de sodio y litio (Na_2SiO_3 , Li_2SiO_3) con rendimientos por arriba del 90 % y aluminato de litio (Li_5AlO_4) con rendimientos de hasta el 75 %.

Algunos problemas como ya se han mencionado, son que el aluminato de litio tiende a formar jabón (reacción de saponificación) y no se obtienen rendimientos óptimos. Para el caso del zirconato de sodio y el zirconato de sodio dopado con cesio se tienen rendimientos excelentes y pueden ser reutilizados [1] al igual que los silicatos de sodio y litio. Cabe mencionar que dentro del grupo de trabajo de LaFReS uno de los objetivos es la búsqueda de materiales cerámicos versátiles, que ayuden a mitigar la contaminación, por lo cual se busca que sean buenos captores de CO_2 y que a su vez puedan funcionar en la catálisis para la producción de biocombustibles, como lo es el caso del zirconato de sodio [1]. Es por ello que para esta tesis se plantea trabajar con el cuprato de litio (Li_2CuO_2) como catalizador heterogéneo básico para la producción del biodiésel, debido a las propiedades que ha tenido como captor de CO_2 y comprobar la versatilidad que éste pueda poseer [19-21].

El Li_2CuO_2 se comenzó a investigar por sus propiedades electroquímicas, puesto que resultaba ser una opción para utilizarlo como electrodo en baterías de litio. El Li_2CuO_2 se ha caracterizado por poseer una gran estabilidad térmica (mayor a 800 °C), y por sus propiedades superconductoras y magnéticas. La estructura cristalina del Li_2CuO_2 fue determinada por Hoppe y Riek en 1970, la cual presenta una estructura de capas bidimensionales de tetraóxido de cobre (CuO_4) (cadenas unidimensionales de unidades planares y cuadradas) unidas por los bordes, mientras que el litio ocupa sitios octaédricos en espacios interlaminares (ver figura 1.10). El Li_2CuO_2 forma una red de manera ortorrómbica con parámetros de red de

$a = 3.655 \text{ \AA}$, $b = 2.860 \text{ \AA}$, $c = 9.377 \text{ \AA}$ y $Z = 2$. Esta conformación le permite al litio alta movilidad iónica en el cerámico, lo que le da la propiedad de captar CO_2 y se espera que esta misma propiedad le permita interactuar como catalizador heterogéneo básico [18,19].

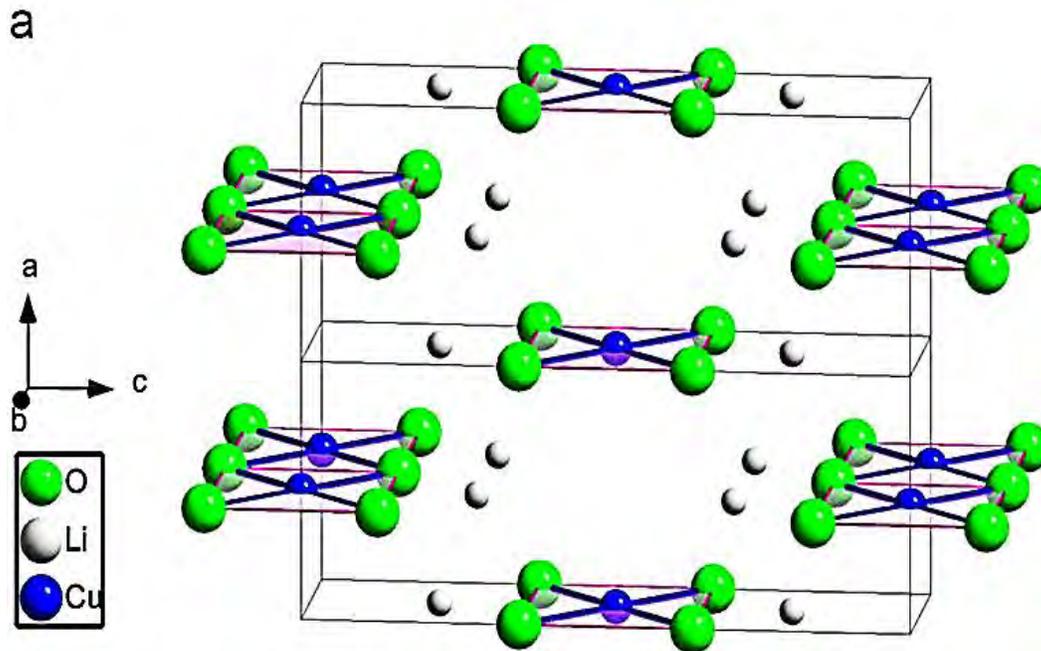


Figura 1.10. Vista esquemática del cuprato de litio (Li_2CuO_2) [18].

1.5. Síntesis y caracterización del cuprato de litio (Li_2CuO_2)

Síntesis por estado sólido

La síntesis por química del estado sólido es la técnica más empleada en la producción de cerámicos, se basa en la reacción de dos o más sólidos (iónicos y/o covalentes) mezclados mecánicamente en cantidades equimolares, obteniendo así una mezcla homogénea de partículas uniformes. Posteriormente, la mezcla es colocada en un crisol y llevada a calcinación en una mufla [22, 23].

Si tomamos como referencia a dos reactivos sólidos, sean $X_{(s)}$ y $Y_{(s)}$, los cuales son mezclados y pulverizados, pretendiendo que ambos reactivos estén en estrecho contacto para después ser llevados a tratamiento térmico. Se sabe que la reacción comienza en la interfase de $X_{(s)}$ y $Y_{(s)}$, en la cual se da la formación de los primeros núcleos de producto, a este proceso se le conoce como nucleación. Una vez que ha reaccionado en la capa superficial de ambos reactivos, la reacción debe continuar por difusión a través del producto $Z_{(s)}$, se conoce que el proceso de difusión es el paso limitante de la reacción, es por ello que se emplean temperaturas altas para aumentar y facilitar la movilidad de los iones a través del producto formado. Este proceso es ilustrado en la figura 1.11. Una regla no escrita sugiere que un calentamiento a una temperatura de dos tercios de la temperatura de fusión



Figura 1.11. Reacción por química del estado sólido, en donde se observa el proceso de nucleación [24].

de uno de los reactivos (el reactivo con mayor temperatura de fusión) es suficiente para promover la difusión con tiempos de reacción relativamente razonables.

Cabe decir que para favorecer el proceso de nucleación debe haber similitud estructural entre el producto y al menos uno de los reactivos, lo cual implica que el grado de reorganización estructural en la formación de nuevos núcleos es menor. Por otro lado, los reactivos deben poseer distancias interatómicas similares para asegurar que haya un buen contacto entre uno y otro para favorecer dicho proceso.

Finalmente, una vez formado el producto y debido

a la temperatura, se lleva a cabo un proceso en el cual hay disminución del área superficial, las partículas de producto formado se fusionan obteniendo un sólido denso. Este proceso es conocido como sinterización o densificación y ocurre porque el sistema trata de disminuir su energía libre superficial mediante el transporte de masa, ya sea en estado sólido, líquido y/o vapor, obteniendo sólidos densos, no porosos y con áreas superficiales bajas [25,26].

CAPÍTULO 2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1. Hipótesis

Dadas las propiedades básicas del cuprato de litio (Li_2CuO_2), se espera que funcione como catalizador básico heterogéneo en la reacción de transesterificación de aceite de soya y metanol para producir biodiésel.

2.2. Objetivo general

Estudiar la actividad del cuprato de litio (Li_2CuO_2) como catalizador heterogéneo básico en la reacción de transesterificación del aceite de soya con metanol para la producción del biodiésel y glicerol.

2.3. Objetivos particulares

- Sintetizar cuprato de litio (Li_2CuO_2) por química del estado sólido usando como materia prima óxido cuproso (CuO) y óxido de litio (Li_2O).
- Caracterización estructural (fases cristalinas), microestructural (forma y tamaño de partícula) y textural (área superficial y porosidad) del cuprato de litio (Li_2CuO_2) por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y adsorción-desorción de N_2 .
- Llevar a cabo la reacción de transesterificación entre aceite de soya y metanol mediante catálisis básica heterogénea; modificando la cantidad de catalizador, la proporción de aceite y metanol, la temperatura y el tiempo de reacción para poder optimizar la síntesis.
- Caracterizar al biodiésel por espectroscopía de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear de hidrógeno ($\text{RMN-}^1\text{H}$) y cromatografía de gases acoplada a un detector de espectrometría de masas (CG-EM).

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍAS

3.1. Síntesis del cuprato de litio (Li_2CuO_2)

Para la síntesis del cuprato de litio se tomó como punto de referencia los trabajos previos realizados dentro del grupo de trabajo de LaFReS. [20, 21]

Se ha reportado que la síntesis del Li_2CuO_2 se realiza preferentemente por química del estado sólido por la alta pureza que presenta. Para la preparación del cerámico se parte de CuO al 99 % y Li_2O al 97 % ambos de “Sigma-Aldrich”, los cuales deben mezclarse usando proporciones equimolares, homogeneizando la mezcla mecánicamente en un mortero de ágata. Cabe mencionar que se debe usar un exceso del 10 % de Li_2O , debido a que el Li_2O sublima a las condiciones de trabajo que se emplean, así se garantiza que el CuO reaccione completamente, de lo contrario el CuO formará parte del producto final (Li_2CuO_2) y este no podrá ser purificado. La síntesis se muestra en la ecuación 3.1.



Una vez obtenida la mezcla es colocada en un crisol y llevada a la mufla programada con una rampa de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar $800 \text{ }^\circ\text{C}$, esta temperatura se mantiene por 6 horas. Finalizado el tratamiento térmico, se deja enfriar la muestra a temperatura ambiente para así poder ser pulverizada en un mortero. Este debe almacenarse en desecador al vacío para evitar que la muestra se descomponga con el aire y forme Li_2CO_3 y CuO_2 los cuales se muestran en la ecuación 3.2. [20, 21]



3.2. Caracterización del cuprato de litio (Li_2CuO_2)

3.2.1. Difracción de rayos X de polvos (DRX)

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética con una longitud de onda de entre 10 a 0.01 nm. Este tipo de radiación es producida cuando se aplica una diferencia (ΔV) de potencial alta a un filamento metálico incandescente (cobre, molibdeno, etc.), por el cual se hace pasar una corriente (i). Desde el filamento incandescente (cargado negativamente) saltan electrones hacia el ánodo (cargado positivamente) provocando en los átomos del metal una reorganización electrónica en sus niveles de energía. Este último fenómeno ocurre cuando un electrón de alta energía pasa cerca del núcleo metálico, provocando que un electrón de baja energía (orbital interno) salga. La vacante producida es ocupada por un electrón de alta energía (orbital externo), esa diferencia de energía entre niveles es convertida en radiación (rayos X). La longitud de onda dependerá del metal empleado [23, 29].

Además de la medicina, la difracción de rayos X es utilizada en la investigación como una técnica cristalográfica utilizada en la identificación de distintas fases cristalinas en un sólido, lo que a su vez, nos permite conocer de manera precisa las posiciones de los átomos y moléculas dentro de una estructura periódica tridimensional (cristal) [23].

El fenómeno de difracción es ocasionado cuando un haz de rayos X es emitido hacia un sólido cristalino, en el cual el haz puede difractar o no, debido a que la onda interactúa con los electrones en las capas exteriores de los átomos del material y estos reemiten la radiación con la misma frecuencia. En algunas ocasiones la onda se desfasa ligeramente, lo que provoca fenómenos de interferencia destructiva de la onda. Cuando existe interferencia constructiva, las ondas en los átomos son reemitidas de manera simultánea, de manera que el material difracta la onda debido a una interferencia constructiva, la cual puede ser captada por un detector de rayos X. En cuanto a la interferencia destructiva, no puede ser captada ya que las ondas se contrarrestan, por lo tanto, no existe señal de ella, este fenómeno se puede apreciar en la figura 3.1 [23, 24].

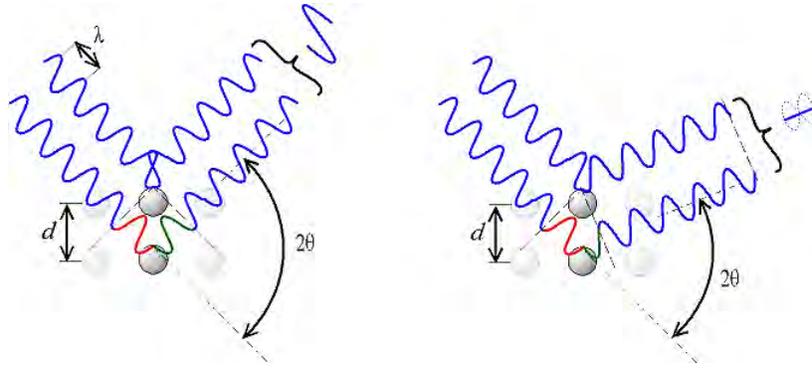


Figura 3.1. Interferencia constructiva (izquierda) e interferencia destructiva (derecha) [27].

Debido a que las ondas generadas por interferencias constructivas son las que son difractadas por el material, es generado un patrón de ondas, este fenómeno es descrito por la ley de Bragg (ecuación 3.3) y se ilustra en la figura 3.2.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (3.3)$$

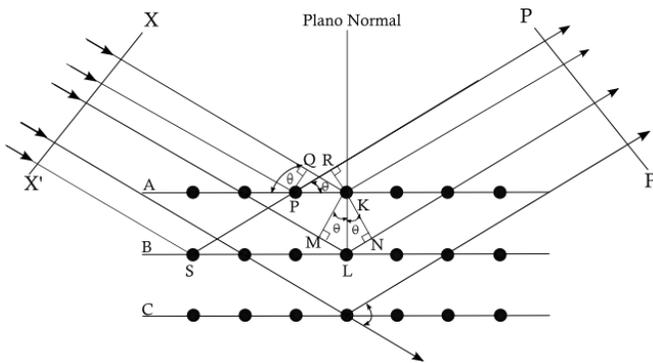


Figura 3.2. Difracción de rayos X en un material sólido cristalino [27].

Donde n es un número entero ($n = 1$ si se cumple la ley de Bragg), λ es la longitud de onda de los rayos X y este dependerá del metal empleado, d es la distancia interplanar de la red cristalina, hkl son los índices de Miller y θ es el ángulo de incidencia [24].

En específico, la difracción de rayos X de polvos es una técnica para estudiar la difracción de rayos X de una muestra sólida cristalina. Se debe tener la muestra pulverizada, con el objetivo de que los cristales estén distribuidos aleatoriamente en todas las orientaciones posibles ya que al incidir el haz de rayos X, éste pueda abarcar todos los planos cristalinos como le sea posible. Cabe destacar que el uso de esta técnica conlleva a la identificación de fases cristalinas, determinación del tamaño del cristal y análisis cuantitativo, entre otros, obteniendo de un análisis estructural del material en estudio [23, 24].

Para la caracterización estructural se utilizó un difractómetro de rayos X “Siemens” D5000” (figura 3.3), el cual se mantiene a 30 kV y 30 mA. Inicialmente se utilizó un ánodo de cobalto ($\lambda_{Co} = 1.7903 \text{ \AA}$), posteriormente el ánodo se cambió a uno de molibdeno ($\lambda_{Mo} = 0.7108 \text{ \AA}$) de manera que los resultados obtenidos con ánodo de molibdeno tuvieron que ajustarse a los del ánodo de cobre con ayuda de la ley de Bragg.

El análisis se realizó con ayuda del software “XRD Comander”, con el cual se programa al equipo para realizar en 2 theta un escaneo desde 5° a 70° , debido a que en ese intervalo es donde aparecen las señales para el Li_2CuO_2 . Posteriormente, los resultados son analizados con el software “Evaluation”, en donde se comparan las señales obtenidas con un banco de cartas del “Archivo de Difracción de Polvos” (Powder Difraccion File) publicado por el “JCPDS” (Joint Commitee on Powder Difraccion Standarts por sus siglas en inglés), para poder identificar las fases cristalinas en el producto.



Figura 3.3. Difractómetro de rayos X Siemens D5000.

3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB o SEM por sus siglas en inglés) es una técnica que nos permite conocer la topografía y composición de compuestos ya sean orgánicos o inorgánicos. Esto es posible debido a que los electrones de alta energía son bombardeados sobre la superficie de una muestra. Los electrones realizan un barrido sobre el material, esto emite señales que al ser captadas por detectores, generan imágenes [25].

El funcionamiento del microscopio electrónico consiste en la emisión de un haz de electrones de alta energía, los cuales son emitidos por un filamento generalmente de tungsteno que se mantiene a una diferencia de potencial de entre 1 y 50 kV del cátodo al ánodo del cañón, el diámetro del haz de electrones puede variar hasta máximo 200 nm, esto con ayuda de lentes magnéticas. Al incidir los electrones con la muestra, se generan distintas señales, las cuales pueden ser captadas por los distintos detectores del equipo. En la figura 3.4 se muestra un esquema del microscopio electrónico de barrido.

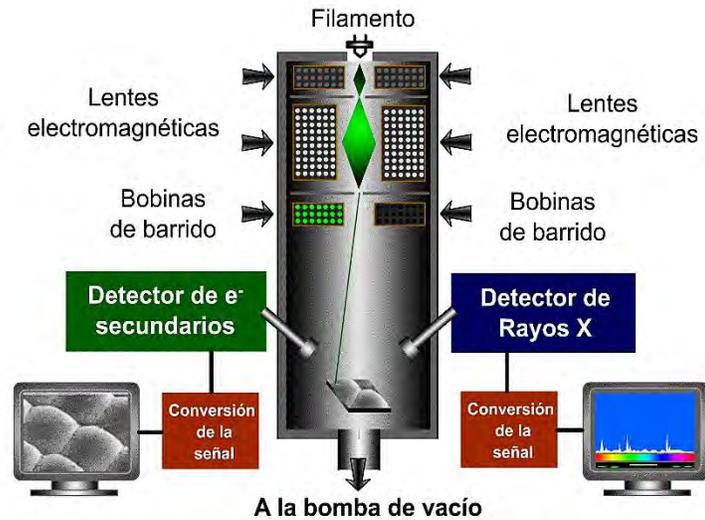


Figura 3.4. Esquema de microscopio electrónico de barrido [30].

El detector de electrones secundarios SEI (Secondary Electron Image) nos permite detectar electrones de baja energía que son emitidos por la colisión del haz de electrones con los electrones de las capas externas de los átomos del material en cuestión, obteniendo imágenes en blanco y negro de alta resolución. Por otro lado, el detector de electrones retodispersados BSEI (Backscattered Electron Image) permite captar a los electrones que son reflejados por los átomos del material en estudio, los electrones reflejados variarán de acuerdo a los distintos átomos en una muestra, esto permite observar imágenes de la composición y topografía con baja resolución. Por último, el detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite captar a los rayos X generados por la muestra y el haz de electrones, debido a que cada elemento emite rayos X a distintas longitudes de onda, este último detector permite hacer un análisis elemental de la muestra [23,24]. Para que se lleve a cabo el análisis es necesario que haya vacío en el sistema a analizar, puesto que las moléculas del aire interferirían con el estudio. Por otra parte, los materiales que conducen la electricidad facilitan el proceso, gracias a que la

circulación de los electrones ayudan a la generación de carga, mientras que los materiales que no son conductores necesitan un material que les ayude a generar carga, es por ello que se emplean cintas de carbono de doble cara. [24]



Figura 3.5. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7600F.

Para analizar la morfología del compuesto se utilizó un microscopio electrónico de barrido “JEOL JSM-7600F”, el cual se muestra en la figura 3.5. Puesto que el Li_2CuO_2 no es un material conductor, se utilizó cinta de carbono con el fin de que pudiera ser observado por el microscopio. Cabe decir que sólo se obtuvieron los resultados de los electrones secundarios y retrodispersados, debido a que se conocía la composición del Li_2CuO_2 . Por esa razón no se hizo análisis elementales de los rayos X emitidos.

3.2.3. Adsorción de nitrógeno

El término adsorción fue introducido por Kaiser en 1881 para connotar la condensación de gases en superficies libres, a diferencia de la absorción en donde las moléculas de gas penetran a un sólido. La adsorción ha sido definida por la IUPAC como el enriquecimiento (adsorción positiva) o el vaciamiento (adsorción negativa) de uno o más componentes en una interfase. En 1909, McBain propuso el término sorción para abarcar tres tipos de fenómenos: la adsorción sobre las superficies, la absorción dentro del sólido y la condensación capilar que ocurre en el interior de los poros.

Una isoterma de adsorción representa a un sólido poroso que adsorbe un gas en su superficie. Por ejemplo, cuando el carbón es expuesto en un sistema cerrado a un gas a una presión dada, el sólido comienza a adsorber al gas. El proceso es acompañado de un aumento en el peso del sólido y una disminución de la presión. Lo anterior continúa hasta que luego de un tiempo la presión se estabiliza y el peso del sólido alcanza un valor máximo. A partir de la caída de presión, conociendo los volúmenes de la muestra, el recipiente y utilizando la ley del gas ideal podemos determinar la cantidad de gas adsorbido. En esta clase de pruebas el material realmente adsorbido por el sólido (el adsorbente) es llamado adsorbato, dicho proceso se muestra en la figura 3.6. La adsorción se produce por fuerzas intermoleculares del sólido y las moléculas del gas, estas fuerzas son de dos clases: físicas y químicas, lo que da lugar a la fisisorción y a la quimisorción respectivamente. En la adsorción

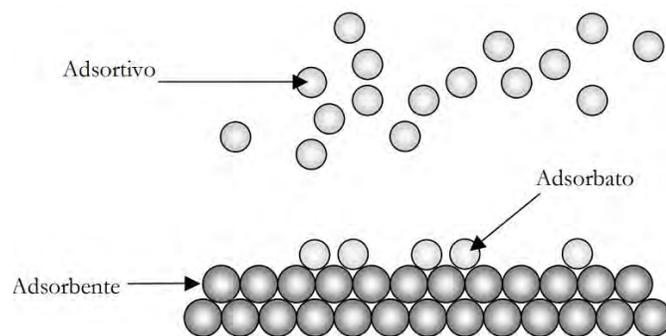


Figura 3.6. Adsorción de un gas, sobre una superficie sólida [31].

física las interacciones predominantes son de tipo van der Waals

Los materiales porosos son clasificados por la IUPAC en tres clasificaciones: microporosos con diámetros debajo de 2 nm, mesoporosos con diámetro de entre 2 y 50 nm, y macroporosos con diámetros por arriba de 50 nm. Por la variedad de materiales se obtienen distintas isothermas, las cuales son el resultado de graficar el

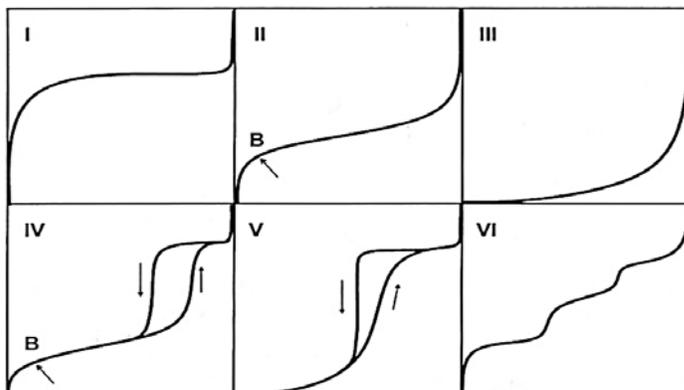


Figura 3.7. Isothermas de adsorción de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [31].

volumen adsorbido contra la presión relativa, se pueden obtener seis clases de isothermas según la clasificación de la IUPAC, esto se muestra en la figura 3.7. Debido a que en esta tesis se conoce el material, sólo se trabajará con la isoterma tipo II, la cual describe que a

bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa, luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Este tipo de isoterma es interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión, se asume que en el punto B se ha completado la formación de una monocapa y empieza la formación de multicapas. Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos [31].

Modelo BET

Este modelo describe la adsorción de un gas sobre un sólido, el cual fue propuesto por Irving Langmuir en 1918. Posteriormente en 1938, el modelo fue concretado por Brunauer, Emmett y Teller (BET). Langmuir propone que:

- Existe la formación de una monocapa de adsorbato sobre el adsorbente.
- El gas tiene un comportamiento ideal.
- Los sitios de adsorción en la superficie son iguales y no hay interacción entre adsorbente y adsorbato.

El modelo de Langmuir propone que los sólidos constan de sitios activos en donde se adsorbe el gas, el cual está en equilibrio con el gas libre, esto aplicaría si el fenómeno que ocurre es una quimisorción, pero no explica la fisisorción, en donde existe la formación de multicapas. Es por ello que Brunauer, Emmett y Teller al proponer la formación de multicapas, pudieron hacer modificaciones al modelo de Langmuir añadiendo otras premisas, las cuales dicen que:

- Cada molécula adsorbida proporciona un nuevo sitio para la adsorción de otra molécula en la capa superior.
- Hay adsorción en capas superiores sin haberse completado las inferiores.
- Cuando la presión tiene el valor de la presión de saturación, el número de capas tiende al infinito.
- A partir de la segunda capa, la energía de adsorción se toma como la energía de condensación [32].

De acuerdo a estas premisas, se tiene que la ecuación que describe este proceso se escribe como (ecuación 3.4):

$$v_a = \frac{v_m C P}{(P_0 - P)[1 + (C - 1)(P/P_0)]} \quad (3.4)$$

Donde v_a es el volumen de la monocapa, P es la presión del gas, P_0 es la presión de saturación del gas, y C es una constante, la cual se define por la ecuación 3.5:

$$C \propto e^{\frac{q_1 - q_L}{RT}} \quad (3.5)$$

Donde q_1 es la energía de adsorción de la monocapa, q_L es la energía de licuefacción del adsorbato, R es la constante de los gases y T es la temperatura.

Linealizando la ecuación 3.4 del modelo BET se obtiene (ecuación 3.6):

$$\frac{P}{v_a(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m C} + \left(\frac{C - 1}{v_m C}\right) \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (3.6)$$

$$y = b + m x$$

Lo anterior es graficado de manera que con los valores de la pendiente (m) y la ordenada al origen (b), puede ser calculado v_m , de esta manera se puede calcular el área superficial A_s (ecuación 3.7):

$$A_s = \frac{v_m N_a \sigma}{m v_0} \quad (3.7)$$

Donde N_a es el número de Avogadro, σ es el área que ocupa una molécula de gas en la superficie, m es la masa de la muestra de adsorbente y v_0 es el volumen de gas. Cabe mencionar que en el gráfico del modelo BET linealizado, normalmente se obtiene una recta en el intervalo de 0.05 y 0.3 con respecto a P/P_0 , usando N_2 como adsorbente [32].

En el análisis textural primero se llevó a la muestra a un tratamiento de desgasificación por vacío en el equipo “Bel prep II vac” (figura 3.8), posteriormente se realiza el análisis superficial mediante la técnica de adsorción-desorción de N_2 en el equipo “Bel Japan Minisorp II” (figura 3.8).



Figura 3.8. Equipos Bel Japan Minisorp II (izquierda) y Bel prep II vac (derecha).

Además, es importante mencionar que para la óptima desgasificación de la muestra es necesario llevar a vacío y mantenerlo por 24 hrs, esto con el objetivo de retirar el gas y el agua que haya adsorbido del ambiente. Una vez desgasificada, la muestra es colocada en celdas de cuarzo previamente pesadas, de esta manera se coloca la muestra y es pesada, obteniendo el peso por diferencia de masas, después es llevada a vacío y enfriada con baño de N_2 en el equipo Bel Japan Minisorp II, el cual suministra cantidades conocidas de N_2 . Debido a que el equipo tiene control sobre la presión del sistema es posible conocer el volumen de gas adsorbido con ayuda de una isoterma de adsorción, al cual se le realiza el modelo BET para así conocer el área superficial y el tamaño de poro.

3.3. Producción del biodiésel

En la reacción de transesterificación se usa un aceite vegetal o una grasa animal y un alcohol, se sugiere el uso de metanol anhidro (al 99.8 %, marca Sigma-Aldrich) para producir una mezcla de ésteres metílicos y glicerol. Se usará aceite de soya comestible marca Nutrioli® considerado como un estándar, además del Li_2CuO_2 como catalizador heterogéneo básico, esperando que la energía de activación sea óptima en la reacción de transesterificación que se muestra en la figura 3.9.

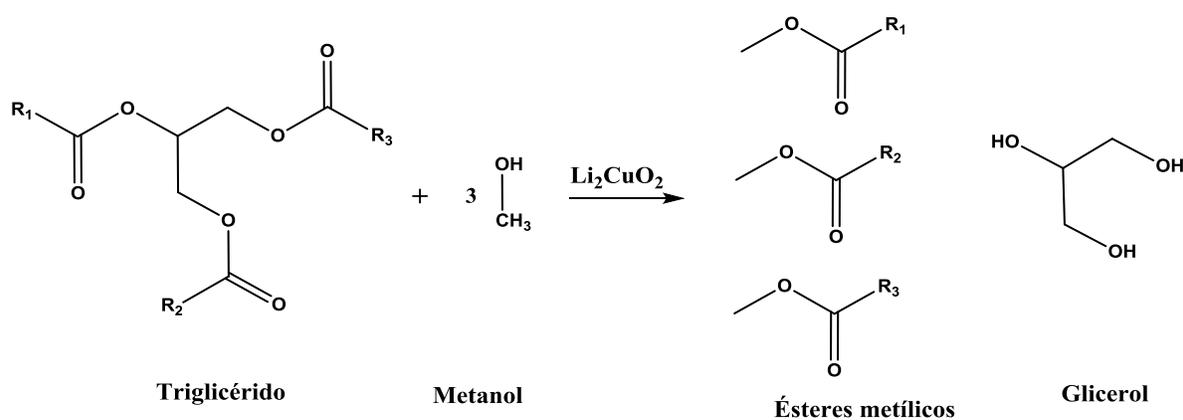


Figura 3.9. Reacción de transesterificación en donde se utiliza un triglicérido y metanol, para producir ésteres metil alquílicos y glicerol.

3.3.1. Variaciones en las condiciones de reacción

Efectuar distintas reacciones de transesterificación variando el tiempo y temperatura de reacción, el porcentaje de catalizador y la proporción de metanol:aceite como se muestra en la tabla 3.1, con la finalidad de determinar las mejores condiciones de reacción. Para cada uno de los eventos se toman las siguientes condiciones de reacción: proporción metanol:aceite 30:1, 65 °C de temperatura de reacción, 2 horas de reacción y 3 % de catalizador, considerando que en cada una de las pruebas se varia uno de ellos y los demás deben mantenerse constantes. Esto se realiza tomando como referencia sistemas similares probados dentro del grupo de trabajo de LaFReS por Torres-Rodríguez [1].

Tabla 3.1. Variaciones a realizar en la síntesis del biodiésel.

Variación	Intervalo de trabajo
<i>Porcentaje de Catalizador (%Cat)</i>	0.5, 1.0, 2.0, 3.0 y 6.0
<i>Proporción molar aceite:metanol</i>	1:10 ; 1:20 , 1:30
<i>Temperatura de reacción (°C)</i>	25, 45 , 65 , 85
<i>Tiempo de reacción (hrs)</i>	0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0

3.3.2. Montaje del sistema

Inicialmente se introduce el catalizador previamente pesado en un matraz bola de dos bocas seguido de la cantidad de aceite requerido. Una vez tapado el sistema es agregado el volumen de metanol anhidro, extraído cuidadosamente con ayuda de una jeringa para evitar contacto con el medio ambiente. La mezcla de reacción se calienta a temperatura determinada bajo reflujo y agitación magnética durante el tiempo establecido. El montaje del sistema se puede apreciar en la figura 3.10.



Figura 3.10. Montaje del sistema para la reacción de transesterificación.

Una vez efectuada la reacción se procede a separar las fases líquidas (biodiésel y glicerol) del catalizador mediante decantación, en algunos casos es necesario utilizar una centrifuga para sedimentar completamente el catalizador y poder llevar acabo la separación.

Puesto que el biodiésel y el glicerol son inmiscibles y presentan densidades alrededor de 0.88 g/mL y 1.26 g/mL, respectivamente, estos logran separarse usando un embudo de separación, o bien, extrayendo el biodiésel que se encuentra en la parte superior con ayuda de una pipeta pasteur. Una vez separado el biodiésel se procede a su caracterización.

3.4. Análisis del biodiésel

3.4.1. Espectroscopía de infrarrojo (ATR-FTIR)

Los métodos espectroscópicos son aquellos en los que existe intercambio de energía entre la radiación electromagnética y la materia. Se basa en la medición de la intensidad de fotones en función de la longitud de onda de la energía radiante (espectros) generada por estados de energía característica de los componentes de la muestra de la cual puede ser de absorción o emisión. En la adsorción la muestra es sometida a una radiación, la cual es llevada de un estado basal a un estado excitado de alta energía de la cual se determina la cantidad de radiación absorbida.

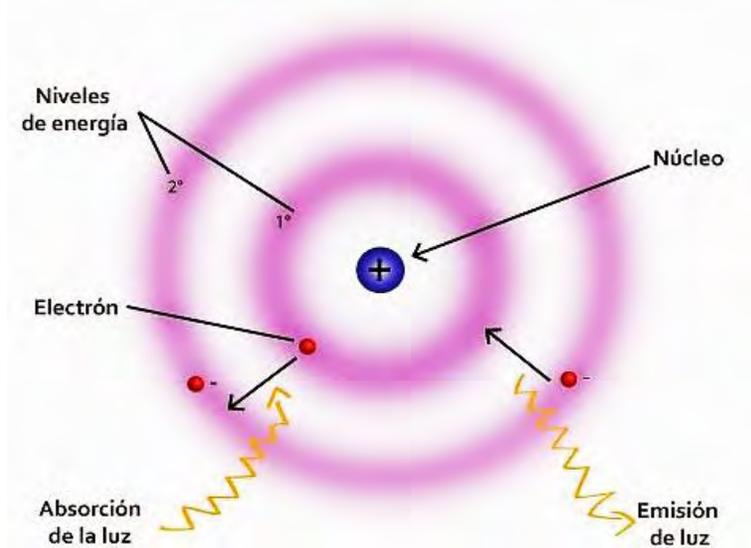


Figura 3.11. Interacción de la energía electromagnética en un átomo, en el cual se presentan los fenómenos de absorción y emisión [35].

Mientras que en la emisión las partículas de la muestra se encuentran en un estado excitado de alta energía, cuando las partículas se relajan pasan a estados de menor energía, el resultado de esto es la emisión de energía en forma de fotones. Ambos fenómenos se ilustran en la figura 3.11 [33, 34].

La radiación infrarroja se encuentra en un intervalo de longitud de onda entre 0.78 a 1000 μm . Normalmente se trabaja con números de onda por lo que haciendo la conversión se obtiene el intervalo de 12800 a 10 cm^{-1} . De esta manera la región del infrarrojo se divide en tres regiones: cercano, medio y lejano. La primera abarca de 12800 a 4000 cm^{-1} , la segunda de 4000 a 200 cm^{-1} y la tercera de 200 a 10 cm^{-1} . La región que se utiliza para la determinación cualitativa de una muestra es el infrarrojo medio, ya que en ese intervalo se obtienen las señales al graficar el espectro [36-38].

La absorción por radiación infrarroja produce cambios en las vibraciones de los enlaces químicos de una molécula. Los enlaces que unen a los átomos de las moléculas están en constante vibración. Al incidir radiación infrarroja se generan modos vibracionales que son característicos de cada enlace, por lo tanto, cada vibración se asocia a un tipo particular de enlace. Cuando una molécula posee distintos tipos de enlaces en su estructura se presentan diferentes tipos de vibraciones. Estas distintas señales están vinculadas a los grupos funcionales que puedan presentarse en dicha molécula.

La espectroscopía de infrarrojo por reflexión total atenuada o ATR (por sus siglas en inglés Attenuated Total Reflection), ocurre cuando la radiación pasa por un medio con mayor índice de refracción a uno con menor índice. Esta se refleja completamente en la interfase de ambos medios y se crea una onda evanescente que penetra al medio con menor índice de refracción. A este fenómeno se le conoce como reflexión total interna. En este tipo de espectroscopía se coloca un cristal con un índice de refracción alto, el cual debe estar en estrecho contacto con la muestra para permitir una reflexión total interna. La intensidad de la onda evanescente producida es atenuada en las regiones del infrarrojo medio para que la muestra absorba. Para poder medir todas las señales a la vez se utiliza un equipo con transformada de Fourier (FTIR), de esta manera es posible obtener un espectro de transmitancia o absorbancia, indicando a qué longitudes de onda absorbe la muestra, de modo que se puedan determinar los grupos funcionales [36-38]. En la figura 3.12 se muestra el esquema de un espectrofotómetro de infrarrojo.

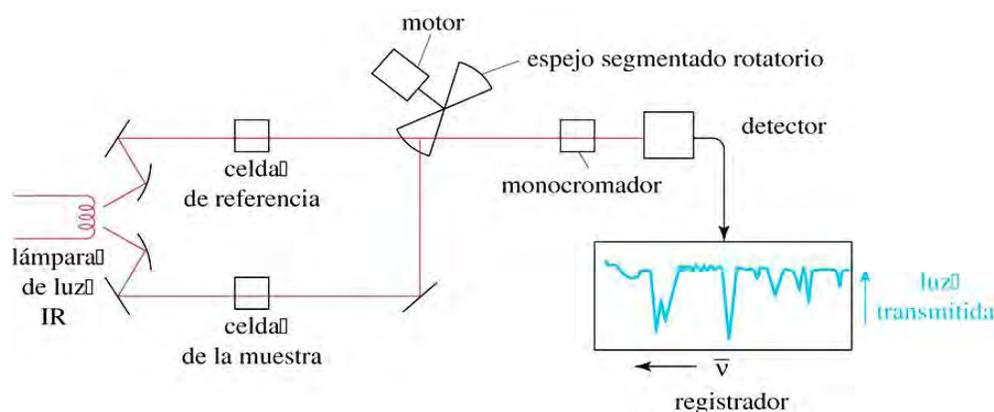


Figura 3.12. Esquema de espectrofotómetro de infrarrojo [39].



Figura 3.13. Espectrofotómetro Bruker FT-IR ALPHA-Platinum.

El análisis por espectroscopía de infrarrojo se realizó con ayuda de un espectrofotómetro “Bruker FT-IR ALPHA-Platinum” (figura 3.13) con transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) con la técnica de reflectancia total atenuada (ATR por sus siglas en inglés) en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} y 34 escaneos con el objetivo de identificar los grupos funcionales del aceite, biodiésel y glicerol.

3.4.2. Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM).

La cromatografía es un método que permite la separación, identificación y determinación de los distintos componentes de mezclas. Para que la separación se lleve a cabo es necesario contar con dos fases, una móvil (un fluido) y una estacionaria (sustancia fijada químicamente en el interior de una columna cromatográfica). El fluido (también llamado eluyente) es inyectado junto con la muestra en una columna cromatográfica, con ayuda de temperatura y el flujo del eluyente es repartido a través de la columna (elución). Es necesario utilizar una columna cromatográfica para los distintos tipos de muestra, debido a que el analito en cuestión debe tener afinidad por el tipo de compuesto fijado en la columna, por lo cual se utilizan distintos materiales, de esta manera se realiza la separación de los compuestos de la muestra.

La cromatografía de gases es utilizada para separar muestras líquidas, las cuales puedan ser volatilizadas. Esto se lleva a cabo mediante inyector, los cuales se encuentran a una temperatura necesaria para dicho proceso. En esta técnica se emplea como eluyente un gas inerte (He) que sólo tiene la función de acarrear a la

muestra a través de la fase estacionaria, la cual está fijada en una columna capilar, la que a su vez se encuentra dentro de un horno a temperatura programada. La velocidad de elución de la muestra dependerá del flujo del gas acarreador y de la afinidad que tenga la muestra por la columna, de modo que si la muestra es muy afín a la fase estacionaria, se moverá con menor fluidez, mientras que si la muestra posee poca afinidad, esta se moverá con mayor fluidez. Este fenómeno es conocido como retención (tiempo de retención) y se refleja en el tiempo que transcurre desde que la muestra es inyectada hasta que uno de los componentes de la muestra es detectado. Por lo tanto, a tiempos de retención largos, existe mayor afinidad de un componente a la columna y viceversa. Así, se logra la separación de los componentes de la muestra, que son identificados por un detector (ionización de flama, espectrómetro de masas, etc.), posteriormente puede realizarse el análisis cuantitativo y cualitativo. Cabe mencionar que los inyectoros suelen ser de tipo Split y Split-less, el primero sólo inyecta una pequeña cantidad de la muestra desechando el resto, mientras que el segundo inyecta toda la muestra a la columna permitiendo un mejor análisis de componentes en trazas. En la figura 3.14, se ilustra de manera sencilla un cromatógrafo de gases [36, 40].

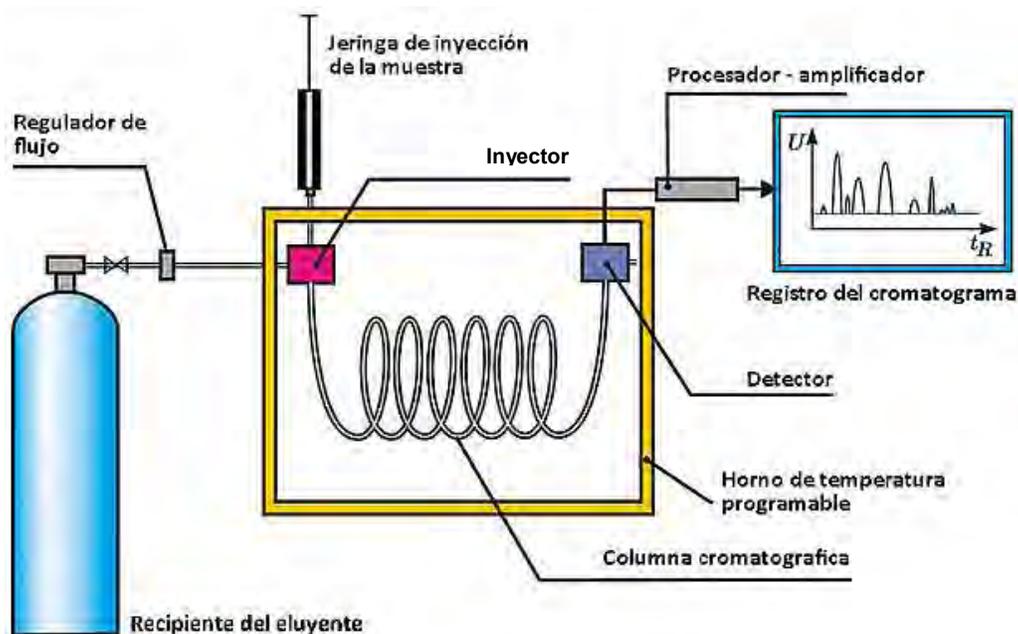


Figura 3.14. Esquema de un cromatógrafo de gases [41].

Espectrometría de masas (EM)

La espectrometría de masas es una técnica que permite hacer la identificación estructural de una molécula. Esta técnica estudia a las masas de los átomos, las moléculas y los fragmentos de moléculas, además de la abundancia isotópica de la molécula en cuestión. Esta técnica es utilizada como el detector por excelencia en cromatógrafos de gases, debido a la información que proporciona. Cabe aclarar que esta técnica siempre se ve acompañada de la espectroscopía de infrarrojo y resonancia magnética nuclear, para la determinación exacta de una molécula (normalmente moléculas orgánicas).

A diferencia de las espectroscopías en donde la muestra puede ser recuperada, la espectrometría es una técnica destructiva, ya que las moléculas son fragmentadas para su análisis. El espectrómetro de masas ioniza las moléculas en alto vacío, por lo que las moléculas deben estar en fase gaseosa. La ionización se realiza por impacto de electrones de alta energía y los electrones son acelerados e impactados contra la muestra. Cuando un electrón es incidido sobre una molécula neutra, la molécula puede ionizarse desprendiendo un electrón adicional al ya incidido, este proceso se muestra en la siguiente ecuación química 3.8.



De esta manera se forma un ion con carga positiva, el cual es denominado ion molecular y se asocia a la masa total de la molécula. Además de ionizar las moléculas, el impacto de electrones de alta energía puede romper a la molécula (fragmentación). Este proceso de fragmentación da lugar a cationes característicos de acuerdo a cada molécula. El espectrómetro de masas acelera los iones hacia un campo magnético, el cual los separa de acuerdo a su relación m/z (m/z) y de menor a mayor masa. El sistema al estar en alto vacío permite que los iones no colisionen con moléculas del aire. El campo magnético dirige a los iones hacia un detector multiplicador de electrones, y con ayuda de dínodos multiplica el número de

electrones por 10^5 (para amplificar la señal) antes de llegar al ánodo, en donde se mide la corriente en función de m/z . En caso de que los fragmentos tengan carga negativa el dinodo libera iones positivos para así ser medidos de la misma manera [37, 40]. En la figura 3.15 se ilustra el funcionamiento de un espectrómetro de masas.

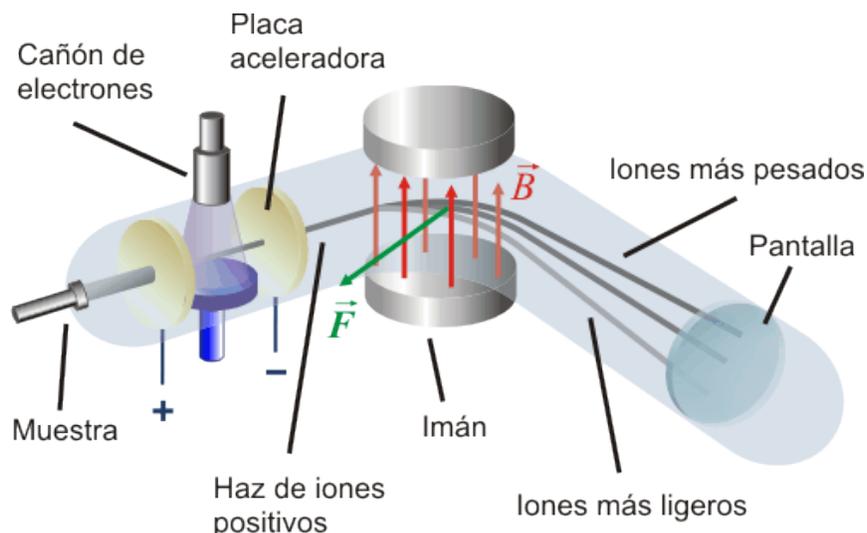


Figura 3.15. Esquema de espectrómetro de masas [42].

Para la separación e identificación de los ésteres metílicos contenidos en el biodiésel se utilizó un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de espectrometría de masas marca “SHIMADZU GCMS-QP2010” (figura 3.16), de manera que también se obtuvo la estructura de los distintos ésteres metílicos. Se utilizó He como gas acarreador a 0.9 mL/min con una columna capilar de sílice fundida “Rtx-2330” (90 % de biscianopropil / 10 % de cianopropilfenil polisiloxano) con 30 m de longitud, 0.25 mm de diámetro interno y 0.2 μm de espesor de película.

Se realizó un programa de calentamiento del horno, inicialmente (0 min) se encuentra a 30 °C manteniendo la temperatura por 2 min, seguido de una rampa de calentamiento de 19 °C/min hasta alcanzar 150 °C, se mantiene esta última temperatura por 3 min, se realiza una segunda rampa de calentamiento de 15 °C/min, alcanzados 270 °C se mantiene la temperatura por 3 min.

El inyector se mantiene a 270 °C, inyectando 1 μL de muestra la cual tiene un sistema de inyección Split. El espectrómetro de masas se mantiene a 200 °C y se programa para que detecte iones en el intervalo de 30 a 800 m/z (masa-carga).

Cabe mencionar que se cuenta con un sistema automatizado y entre cada inyección de muestra se realiza un lavado con 2 μ L de metanol anhidro.



Figura 3.16. Cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas SHIMADZU GCMS-QP2010.

Para la preparación de la muestra se utilizó etanol absoluto (>99.5 % Sigma-Aldrich). Inicialmente se inyectó metanol y etanol en proporción 1:1 para conocer los tiempos de retención, posteriormente con el fin de conocer las mejores condiciones de trabajo se realizaron diluciones del biodiésel:etanol (1:10; 1:20; 1:30; 1:40). Una vez obtenidas las mejores condiciones de trabajo se realizó el análisis para todas las muestras.

3.4.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de hidrógeno (RMN- 1 H).

La espectroscopía por resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica de identificación estructural de una molécula normalmente orgánica. La técnica se basa en que un núcleo con número atómico o un número de masa impar tienen un espín nuclear que puede ser observado por un espectrómetro de RMN. Algunos de los átomos que pueden ser estudiados son 1 H, 13 C, 15 N, 19 F y 31 P. Debido a que las moléculas orgánicas contienen en su mayoría carbono e hidrógeno, se realizan RMN para 1 H y 13 C.

Los átomos están conformados por un núcleo y una densidad electrónica que le rodea, los electrones tienen dos componentes de momento angular, el movimiento alrededor del núcleo y el espín. Este último es conocido como el giro sobre sí mismo. El movimiento de las cargas internas del núcleo genera un campo magnético. El momento magnético resultante se orienta a lo largo del eje del espín. Si se coloca un átomo en un campo magnético externo, su momento puede alinearse de dos formas, dependiendo de la mecánica cuántica, ya sea a favor o en contra al campo externo. La alineación a favor del campo es mucho más estable gracias a que se encuentra en su estado de energía más bajo (espín α), mientras que si el espín se orienta en contra al campo, se encuentra en un estado de energía más alto (espín β). Mientras que en la ausencia de un campo magnético externo, la orientación del espín se encuentra de manera aleatoria (figura 3.17).

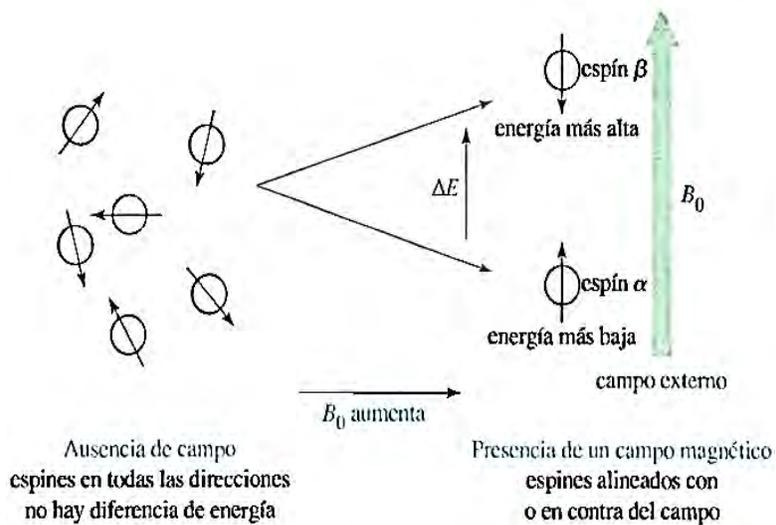


Figura 3.17. Orientación del espín de un átomo en presencia de un campo magnético externo [37].

En un campo magnético intenso la diferencia de energía entre los dos estados de espín (α y β) es mayor que en un campo más débil, de tal modo que la diferencia de energía es proporcional a la intensidad del campo magnético, esto se justifica con la ecuación 3.9:

$$\Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0 \quad (3.9)$$

Donde ΔE es la diferencia de energía entre los estados α y β , h es la constante de Planck, B_0 es la intensidad del campo magnético y γ es la relación giromagnética

($26753\text{ s}^{-1}\text{gauss}^{-1}$ para el protón ^1H). Esta última es una constante que depende del momento magnético del núcleo en estudio.

Cuando interacciona un protón con un fotón con la cantidad de energía electromagnética apropiada, el espín del átomo puede cambiar de α a β y de β a α . En otras palabras, un núcleo alineado a favor del campo externo puede absorber la energía necesaria para sufrir un salto de nivel energético y pasar a estar alineado en contra del campo. Cuando un núcleo está sometido a la combinación correcta de campo magnético y radiación electromagnética para producir un cambio en el espín, se dice que está en resonancia. Al relajarse los núcleos excitados emiten una señal de radiofrecuencia que es captada por un detector e interpretada como un espectro. En un espectro de RMN se puede detectar: la posición, la multiplicidad, la intensidad y la anchura a media altura. Esto depende del entorno molecular de los núcleos. Los equipos de RMN suelen incorporar imanes muy poderosos, de manera que el ΔE sea lo mayor posible y que sea fácilmente detectable [37, 43-45].

Un equipo de RMN de manera sencilla consta de cuatro partes (figura 3.18):

- Un imán fijo con un controlador de campo muy sensible que produzca un campo magnético preciso.
- Un transmisor de radiofrecuencia (RF) capaz de emitir a una frecuencia precisa.
- Un detector para medir la absorción de la energía de RF por parte de la muestra.
- Un registrador para representar la señal de salida del detector frente al campo magnético aplicado.

El registrador presenta un gráfico de la absorción como una función del campo magnético aplicado. Los valores más altos de campo magnético se encuentran hacia la derecha (campo alto) y los valores bajos hacia la izquierda (campo bajo) [37].

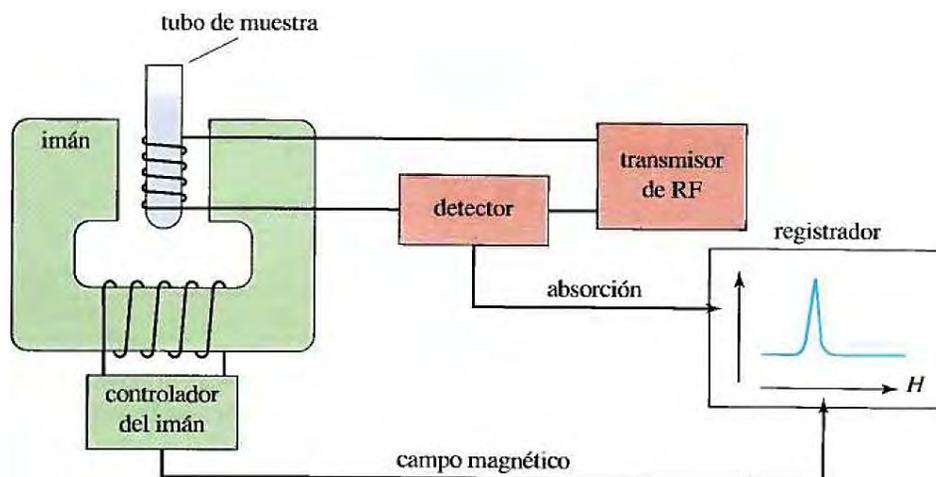


Figura 1.18. Diagrama de un espectrómetro de RMN [37].

Para esta técnica se utilizó el equipo “Bruker modelo 400 UltraShield” (figura 3.19), con el objetivo de obtener las estructuras de los distintos ésteres metílicos en el biodiésel. Se destaca que únicamente se realizó RMN para ^1H . Los espectros obtenidos fueron analizados con el Software “MestRe Nova”.



Figura 3.19. Equipo para RMN Bruker modelo 400 UltraShield.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Síntesis y caracterización del cuprato de litio (Li_2CuO_2)

Debido a la amplia variedad de pruebas para la producción del biodiésel planeada, fue necesario sintetizar dos lotes de catalizador (Li_2CuO_2 -A y Li_2CuO_2 -B) y mezclarlas para obtener una sola muestra (Li_2CuO_2 -AB), de manera que la síntesis del biocombustible proviniera del mismo catalizador. Para poder mezclar ambas muestras de catalizador, fue necesario medir sus propiedades estructurales y texturales y comprobar que fueran similares. Mediante los resultados de DRX y adsorción de N_2 del Li_2CuO_2 de las muestras individuales se comparó la similitud de sus características y así asegurar que el Li_2CuO_2 -AB mantuviera las propiedades de las muestras iniciales. Después del proceso catalítico se compararon las propiedades Li_2CuO_2 -AB y así evaluar si el catalizador conserva o no sus propiedades iniciales.

Nota: en este capítulo nos referiremos a la “difracción de rayos X de polvos” como DRX y “microscopía electrónica de barrido” como MEB.

4.1.1. Difracción de rayos X de polvos (DRX)

La figura 4.1 muestra los difractogramas del Li_2CuO_2 , en donde se aprecian las primeras dos muestras preparadas (Li_2CuO_2 -A y Li_2CuO_2 -B). En el análisis por DRX se comparó el patrón de difracción con la tarjeta 00-038-0917 de la base de datos JCPDS. De esta forma se observó que el patrón de difracción corresponde al Li_2CuO_2 en fase ortorrómbica con parámetros de red de: $a = 3.654$, $b = 2.859$ y $c = 9.374$ Å, con un volumen de celda de 97.93 Å³ y $z = 2$ (equivalentes por celda unitaria). Por este motivo, ambas muestras del Li_2CuO_2 fueron mezcladas, obteniendo el producto Li_2CuO_2 -AB y recharacterizándolo por DRX (figura 4.1), el

nuevo producto mostró las mismas propiedades que las muestras individuales. En el análisis de estas muestras se utilizó un ánodo de molibdeno ($\lambda_{Mo} = 0.7108 \text{ \AA}$).

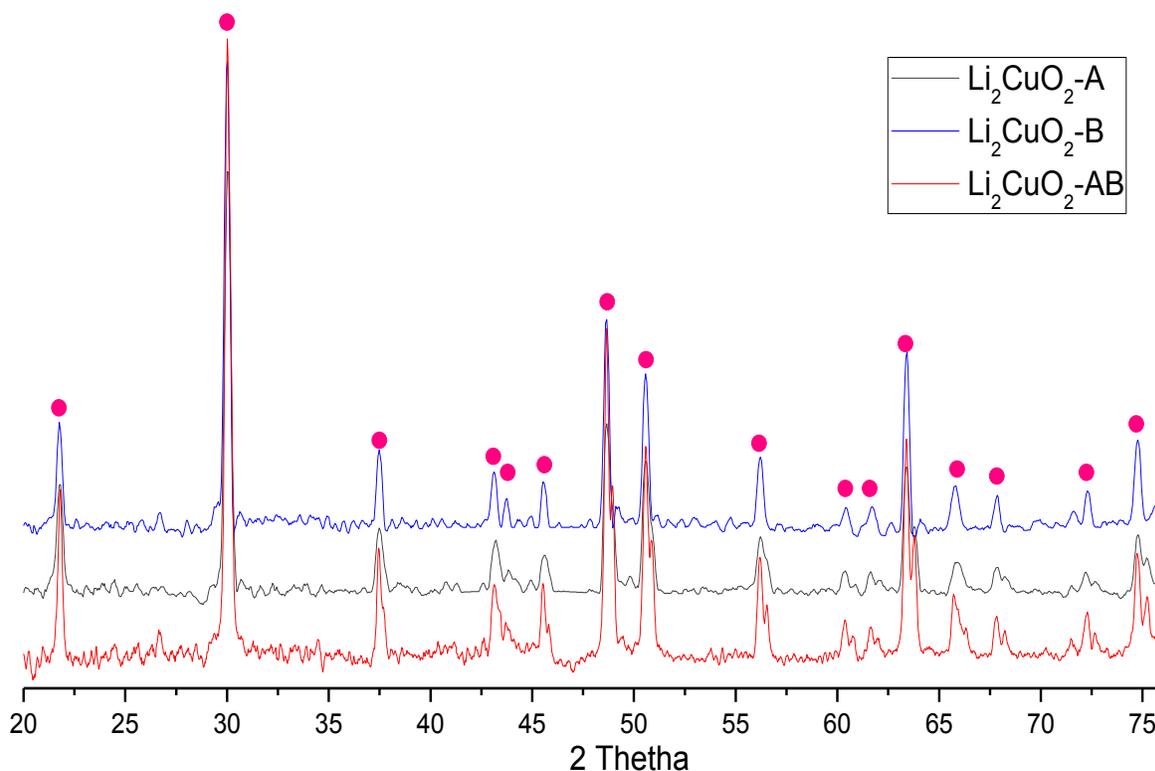


Figura 4.1. DRX de polvos del Li_2CuO_2 -A, Li_2CuO_2 -B y Li_2CuO_2 -AB comparada con la tarjeta 00-038-0917, los patrones se muestran en círculos rosas.

Comparando los difractogramas del Li_2CuO_2 -A y Li_2CuO_2 -B con el difractograma del Li_2CuO_2 -AB, es notorio que los picos del Li_2CuO_2 -AB son ligeramente más anchos que los de las muestras individuales. Dicha variación en el Li_2CuO_2 -AB se debe a que el tamaño de cristal es de menor tamaño, esto pudo deberse al mezclado de las muestras individuales, en consecuencia de un tiempo de pulverización prolongado que generó cristales más pequeños, este dato no fue calculado pero es consistente con el trabajo realizado por Lara-García [20, 21].

El uso de un ánodo de molibdeno genera ruido en el difractograma, esto dificulta la identificación de algunas señales. Aun así los difractogramas presentan los mismos patrones, por lo que podemos afirmar que se obtuvo Li_2CuO_2 puro.

4.1.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Mediante MEB (figura 4.2) se obtuvieron datos de la microestructura, el tamaño de grano y partícula del $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-AB}$. Se consiguieron micrográficas desde x500 a x25000. Las técnicas utilizadas fueron SEI (electrones secundarios), con lo que se obtuvieron imágenes de alta resolución, y BSEI (electrones retrodispersados) para conocer la composición y topografía del compuesto. Con BSEI la composición será cualitativa de modo que los compuestos con mayor numero atomico promedio (\bar{z}) y que poseen menor cantidad de electrones se verán más sombreados, caso contrario con los compuestos que poseen una densidad electrónica alta, estos se observarán con mayor brillo.

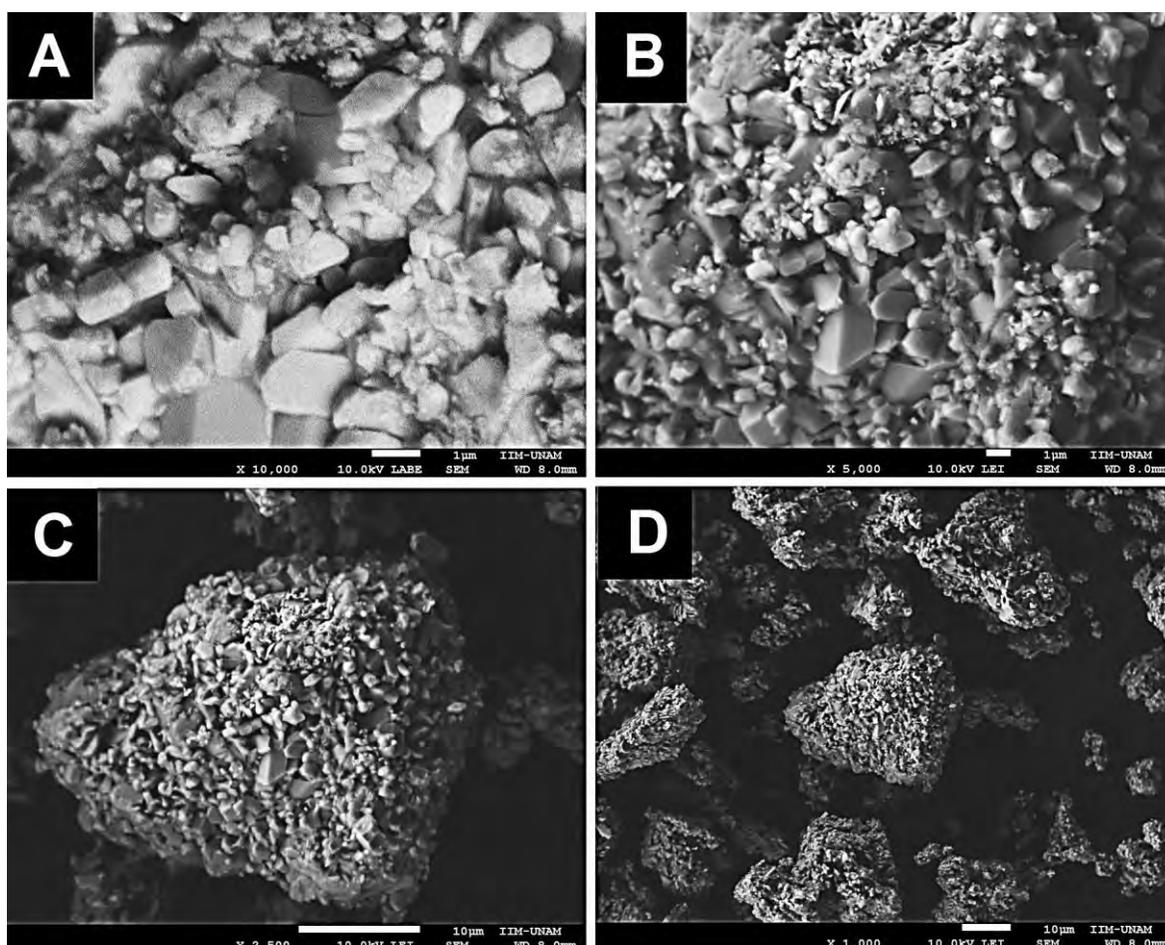


Figura 4.2. MEB del $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-AB}$ a distintas escalas. A, imagen generada por electrones retrodispersados. B, C y D obtenidas por electrones secundarios.

El Li_2CuO_2 -AB presenta tamaños de partícula de entre 0.2 a 2.7 μm , tamaños de grano de 3.3 a 41.3 μm . Las partículas presentan una geometría poliédrica. En la imagen A (figura 4.2) captada por el método BSEI sobresalen partículas brillosas asociadas al Li_2CuO_2 , mientras que las zonas oscuras son alusivas a los carbonatos (Li_2CO_3) formados, lo que nos indica su nula presencia, esto se debe a que las micrografías fueron tomadas al poco tiempo de haber sintetizado el compuesto. Por tal motivo, la MEB es consistente con la DRX, donde sólo se obtiene la fase del Li_2CuO_2 .

4.1.3. Adsorción de nitrógeno

Por esta técnica se obtuvieron las isothermas de adsorción de N_2 (figura 4.3) para el Li_2CuO_2 -A, B y AB, las cuales corresponden a isothermas tipo II, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, estas isothermas son típicas para materiales no porosos y con agregados de partículas densas. A presiones parciales de 0.3 se encuentra un punto de inflexión en la isoterma que se asocia a la saturación de la monocapa, de esta manera es posible calcular el área superficial del material mediante el modelo BET (figura 4.3), el cual toma el intervalo de presiones parciales entre 0.05 a 0.3, ajustando los valores a una línea recta [31, 32].

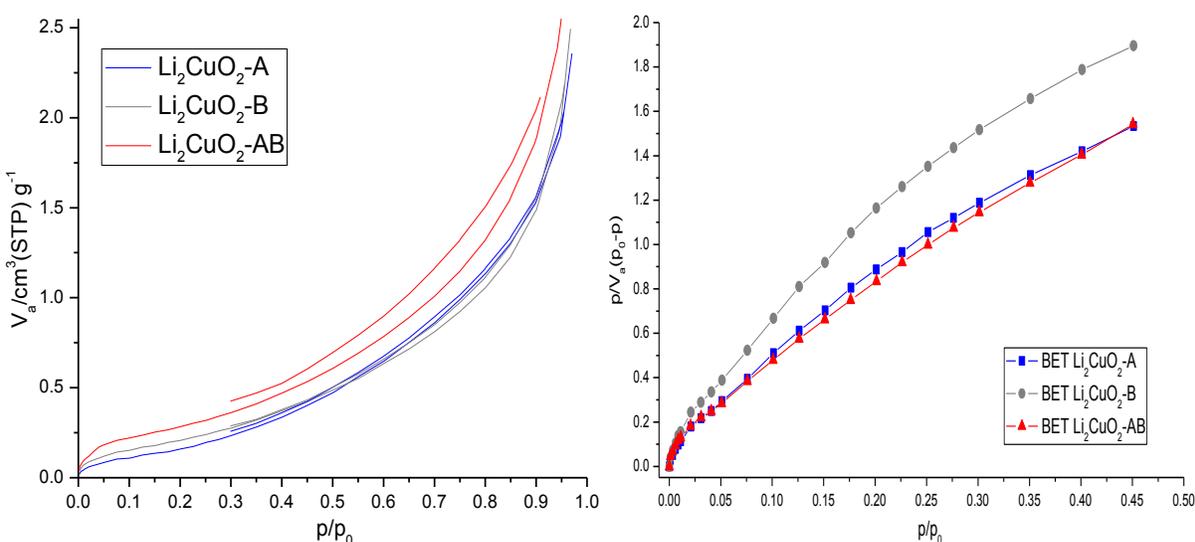


Figura 4.3 Isotherma de adsorción (izquierda) y análisis BET (derecha) del Li_2CuO_2 -A, B y AB.

En la tabla 4.1 se observan los datos obtenidos del análisis BET del Li_2CuO_2 -A, B y AB. Los resultados revelan que el material posee un área superficial cien veces más pequeña que los catalizadores heterogéneos reportados (tabla 1.7 y 1.8). El área superficial del Li_2CuO_2 al hallarse en el mismo orden de magnitud, se considera que el tamaño es similar, lo mismo sucede con el tamaño de poro, pero este último al ser casi nulo, es clasificado como material no poroso. Es preciso señalar que en todos los casos se mantiene la linealidad.

Tabla 4.1 Datos del análisis BET del Li_2CuO_2 -A, B y AB.

Li_2CuO_2	$a_{s, \text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{Total de Poro}} (\text{cm}^3/\text{g})$	R^2
A	0.8	0.0040	0.998
B	0.8	0.0038	0.996
AB	1.0	0.0042	0.998

4.2. Caracterización del biodiésel

El biodiésel obtenido fue pesado y medido su volumen, tanto antes como después de evaporar el metanol en exceso. Con los datos obtenidos después de evaporar el metanol se calculó la densidad de cada muestra para poder compararla con la densidad teórica del biodiésel y así tener una estimación cuantitativa de la producción del biocombustible. Del mismo modo se calculó el rendimiento en porcentaje molar y masa, utilizando la masa molar teórica del biodiésel.

Se realizaron distintas series de la producción del biocombustible. Inicialmente se varió el tiempo de reacción desde 0.5 hasta 8 hrs con 6.0 % de catalizador, 65 °C, y proporción aceite:metanol 1:30, al comprobar la presencia del biodiésel mediante espectroscopía de infrarrojo (IR), se realizó la síntesis variando el porcentaje de catalizador en 3, 2, 1, y 0.5 % respectivamente. Al realizar cromatografía de gases (CG-EM) y RMN- ^1H se comprobó que había conversión total del biodiésel, siendo las pruebas con 0.5 % de catalizador, en donde hubo variaciones. Por esta razón sólo se presentarán dichos datos en este capítulo, el resto de los resultados se

presentan en el “Capítulo 7. Anexo”. Por otro lado, también se realizaron pruebas variando la temperatura y la proporción aceite:metanol que se mostrarán en este capítulo.

4.2.1. Espectroscopía de infrarrojo por reflectancia difusa (ATR-FTIR)

Mediante la técnica de ATR-FTIR se identificaron los grupos funcionales que diferían entre el aceite de soya, biodiésel y glicerol producido, de manera que esta técnica nos indica la existencia del biodiésel en los productos. El biodiésel al ser obtenido del aceite de soya tiene estructuras similares en sus moléculas, por lo tanto, el espectro de FTIR de aceite de soya será similar al del biodiésel. Es por este motivo que se compararon los espectros de aceite y biodiésel, así como el glicerol obtenido con glicerol puro. En la figura 4.4 se muestran los principales grupos funcionales del aceite de soya, biodiésel y glicerol.

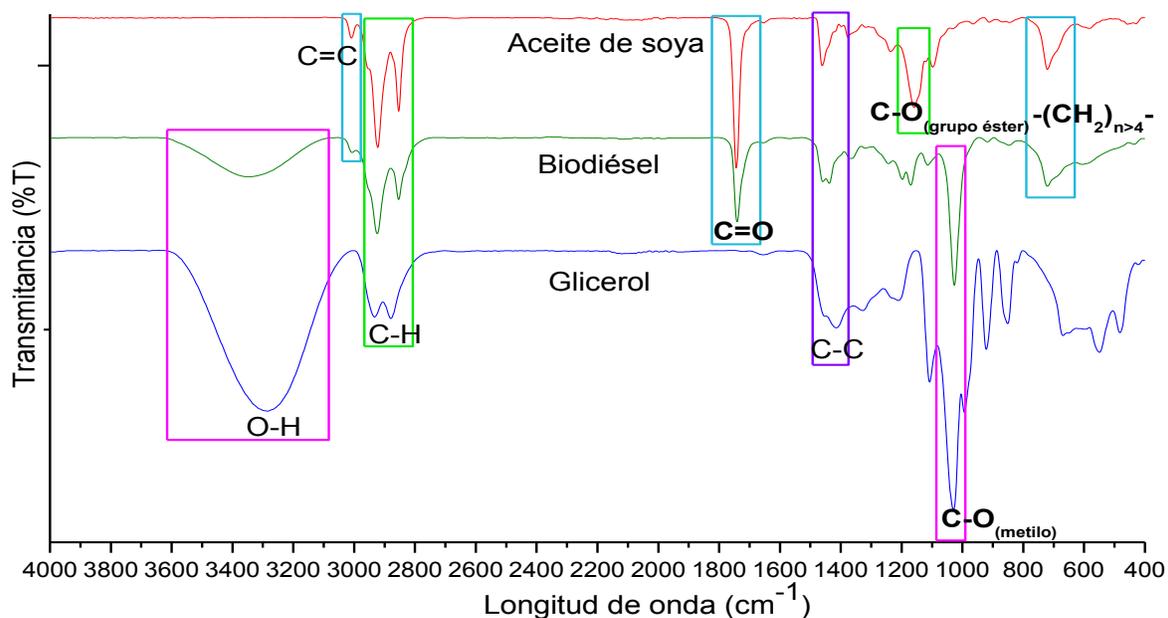


Figura 4.4. Espectro de ART-FTIR de aceite de soya, biodiésel y glicerol con sus principales grupos funcionales.

El espectro de FTIR del aceite de soya presenta señales de los grupos funcionales correspondientes a los triglicéridos que lo conforman. Entre las vibraciones

características se encuentra la señal entre 2970 a 2860 cm^{-1} asignada a la tensión del C-H, entre 1365 a 1470 cm^{-1} corresponde a la flexión del C-H de los del metilo ($-\text{CH}_3$) y metileno ($-\text{CH}_2-$), la banda en 1700 y 1750 cm^{-1} corresponde al estiramiento del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), de 1180 a 1350 cm^{-1} la vibración del C-O ambos correspondientes al éster y finalmente entre 710 a 730 cm^{-1} vibración de una cadena larga de metilenos $-(\text{CH}_2)_{n>4}-$. El biodiésel al ser similar al aceite de soya diferirá en la señal ubicada en 1050 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión del enlace C-O del metil éster (R-CO-O-CH_3) [47].

El espectro de metanol presenta una señal ancha muy característica para los alcoholes correspondiente a la tensión del grupo $-\text{OH}$, ubicada entre 3200 a 3500 cm^{-1} , mientras que el grupo metilo ($-\text{CH}_3$) presenta dos señales en el espectro, la primera se ubica entre 2860 y 2970 cm^{-1} que corresponde a la tensión, mientras que la segunda se encuentra entre 1365 y 1470 cm^{-1} asignada a la flexión, ambas del C-H. Por último, el metanol presenta una señal similar a la del biodiésel, y esta es la vibración del C-O del alcohol primario, situada en 1050 cm^{-1} . El glicerol siendo un alcohol presenta la señal característica, sólo que tiende a ser más intensa ya que el glicerol contiene tres grupos $-\text{OH}$ en su estructura. Además de presentar vibraciones de C-C en 1500 cm^{-1} y las señales del C-O de los alcoholes en 1050 cm^{-1} para los alcoholes primarios y 1100 cm^{-1} para los alcoholes secundarios [47].

4.2.2. Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG-EM)

Se realizó el análisis de cromatografía de gases para la separación de los distintos ésteres metílicos del biodiésel, así como su identificación por espectrometría de masas.

Inicialmente se inyectó metanol y etanol para conocer el intervalo de tiempo en el que eluyen y son detectados por el espectrómetro de masas (EM), obteniendo los cromatogramas correspondientes (figura 4.5). Puesto que el etanol es el disolvente

para realizar las diluciones del biodiésel, y estar en exceso, tiende a saturar al detector de EM, haciendo que los compuestos detectados después del etanol, no puedan ser detectados de manera confiable. Lo mismo sucede con el metanol al ser inyectado en el CG-EM para hacer una purga del sistema, preparando al sistema para la siguiente medición.

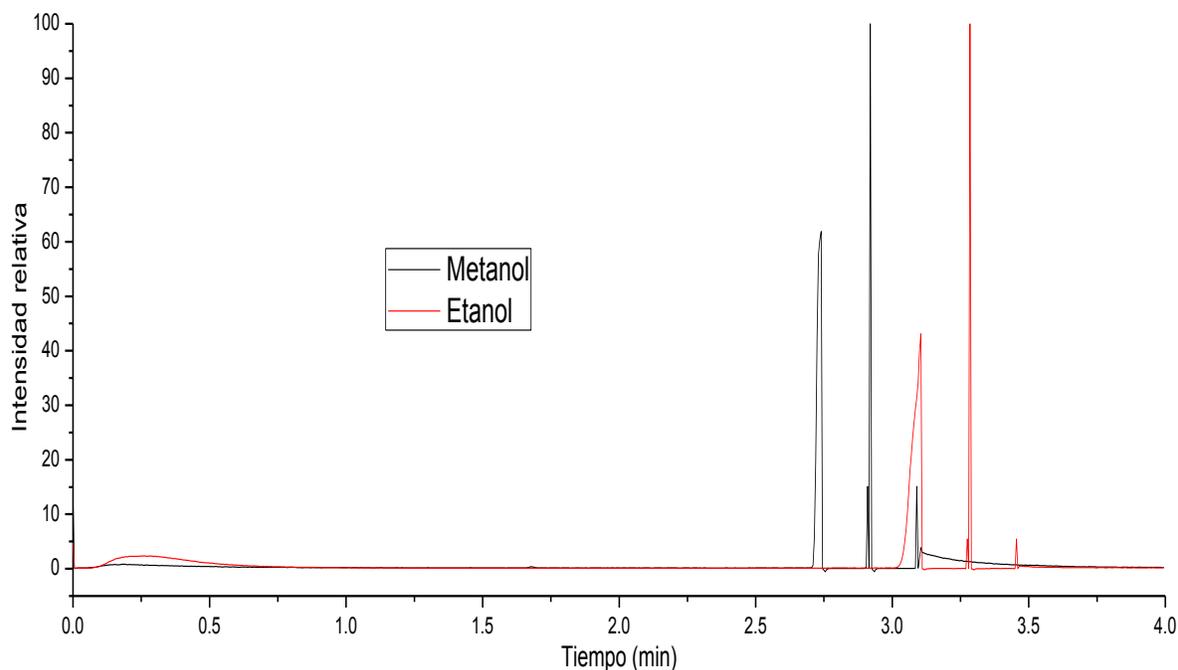


Figura 4.5. Cromatograma de metanol:etanol 1:1.

Para determinar las mejores condiciones de trabajo, se realizaron diluciones del biodiésel en etanol (figura 4.6). En los cromatogramas con proporciones 1:10 y 1:20, las señales con tiempos de retención de 13.58, 15.26 y 15.57 min tienden a ser más asimétricas, debido a que los componentes que eluyen a dichos tiempos tienen mayor afinidad a la columna, lo que causa que los componentes tarden en salir, provocando que las señales se ensanchen. Mientras que los cromatogramas con proporciones 1:30 y 1:40 tienen señales más simétricas debido a que la dilución ocasiona la disminución de concentración de los componentes de la mezcla, permitiendo que salgan con mayor flujo y generando señales más finas. Se eligió la proporción 1:30, debido a que en la proporción 1:40 las señales pierden intensidad, y esto podría generar problemas para detectar las señales.

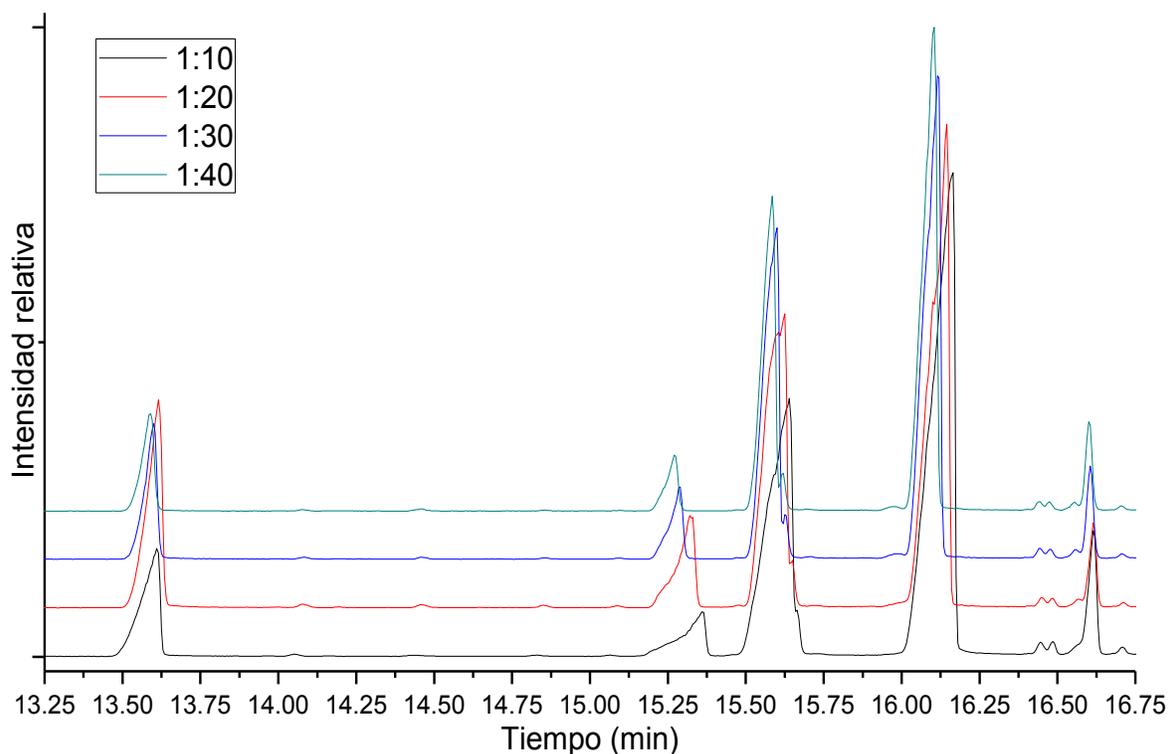


Figura 4.6. Cromatograma de las distintas diluciones del biodiésel:etanol.

En el cromatograma del biodiésel se pueden notar cinco señales que sobresalen, las cuales pertenecen a los 5 ésteres en mayor proporción, estos compuestos a su vez pueden ser identificados con ayuda del detector de espectrometría de masas. En la tabla 4.2 se muestran los tiempos de retención del cromatograma de la figura 4.6, así como también se muestran los iones moleculares y los picos base de cada éster metílico.

Tabla 4.2. Datos de los cromatogramas de la figura 4.6, donde se muestran las 5 señales características del biodiésel, sus tiempos de retención, los picos base e iones moleculares detectados por el espectrómetro de masas.

No. de señal	Éster metílico	Tiempo de retención (min)	Ion molecular (m/z)	Pico base (m/z)	Instauraciones
1	Palmítico	13.58	270	143	C16:0
2	Estearico	15.26	298	143	C18:0
3	Oleico	15.57	296	111	C18:1
4	Linoleico	16.09	294	109	C18:2

De esta manera se puede comprobar la producción del biocombustible así como su separación en la columna cromatográfica. En la figura 4.7 se muestran los espectros de masas de los cinco ésteres principales de la muestra, sus iones moleculares y sus picos base que se enlistan en la tabla 4.2.

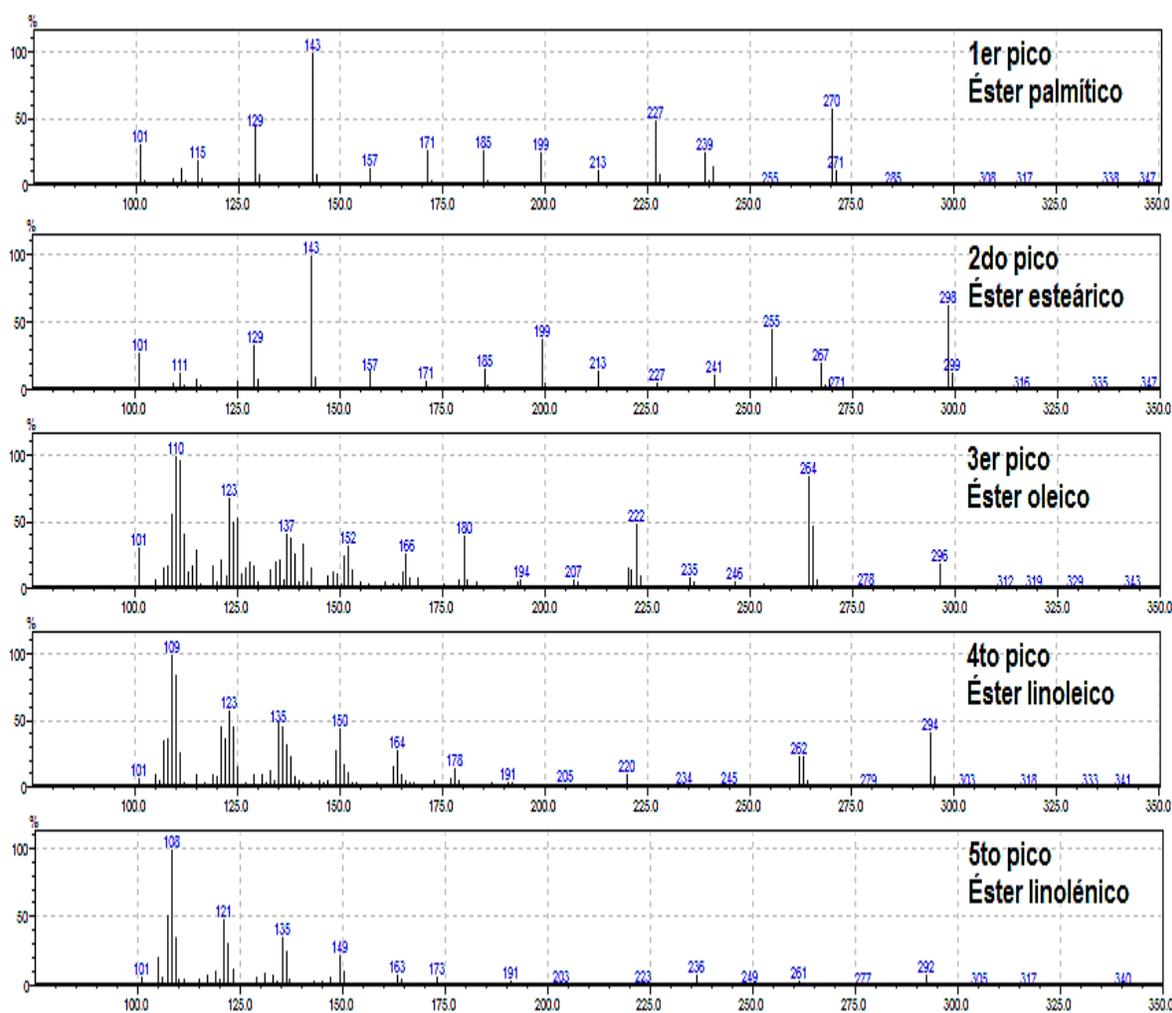


Figura 4.7. Espectrometría de masas de los cinco principales ésteres metílicos del biodiésel.

4.2.3. Resonancia magnética nuclear de nitrógeno (RMN-¹H)

Se presentan los espectros de RMN de ¹H para el biodiésel producido con sus diversas variaciones. Puesto que se obtuvo una amplia variedad de espectros de RMN, se muestran en este capítulo los resultados del biodiésel usando 0.5 % de catalizador, además de los resultados de las variaciones de aceite:metanol y temperatura de reacción. El resto de los espectros de RMN-¹H se ubicarán en el “Capítulo 7. Anexo”. Los resultados por RMN-¹H fueron comparados con señales de protón que han sido reportadas para el biodiésel puro del aceite de soya. Las señales a seguir se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Desplazamientos químicos para las distintas señales de RMN de ¹H de las muestras [1].

<i>Desplazamiento químico (ppm)</i>	<i>Tipo de protón</i>	<i>Compuesto</i>
0.81 – 0.86	CH ₃ -(CH ₂) _n -R-COO-CH ₃	Ésteres metílicos
1.21 – 1.25	CH ₃ -(CH ₂) _n -R-CH ₂ -CH ₂ -COO-CH ₃	Ésteres metílicos
1.53 – 1.61	CH ₃ -(CH ₂) _n -R-CH ₂ -CH ₂ -COO-CH ₃	Ésteres metílicos
1.94 – 2.03	CH ₃ -(CH ₂) _n -CH ₂ -(CH=CH)-CH ₂ -(CH ₂) _n -COO-CH ₃	Oleato y linoleato de metilo
2.23 – 2.27	CH ₃ -(CH ₂) _n -R-CH ₂ -CH ₂ -COO-CH ₃	Ésteres metílicos
2.70 – 2.74	CH ₃ -(CH ₂) _n -(CH=CH)-CH ₂ -(CH=CH)-(CH ₂) _n -COO-CH ₃	Linoleato de metilo
3.42	CH ₃ -OH	Metanol
3.61	CH ₃ -(CH ₂) _n -R-COO-CH ₃	Metilo del éster
5.26 – 5.34	CH ₃ -(CH ₂) _n -R-(CH=CH)-(CH ₂) _n -COO-CH ₃	Oleato y linoleato de metilo
7.24	CHCl ₃	Cloroformo

Los ácidos grasos tanto en el aceite de soya como en el biodiésel son los mismos, ya que provienen de la misma reacción. La diferencia radica en el intercambio del grupo propilo (-CH₂-CH-CH₂-) del triglicérido, por grupos metilo (-CH₃), los protones de ambos grupos, al tener distintos desplazamientos químicos en RMN-¹H pueden diferenciarse, y de esta manera comprobar si hubo o no una conversión completa hacia la producción del biocombustible. En la figura 4.13 se pueden observar espectros de RMN-¹H de aceite, producción parcial del biodiésel y total del biodiésel que reporta Sacristán-Civero [46].

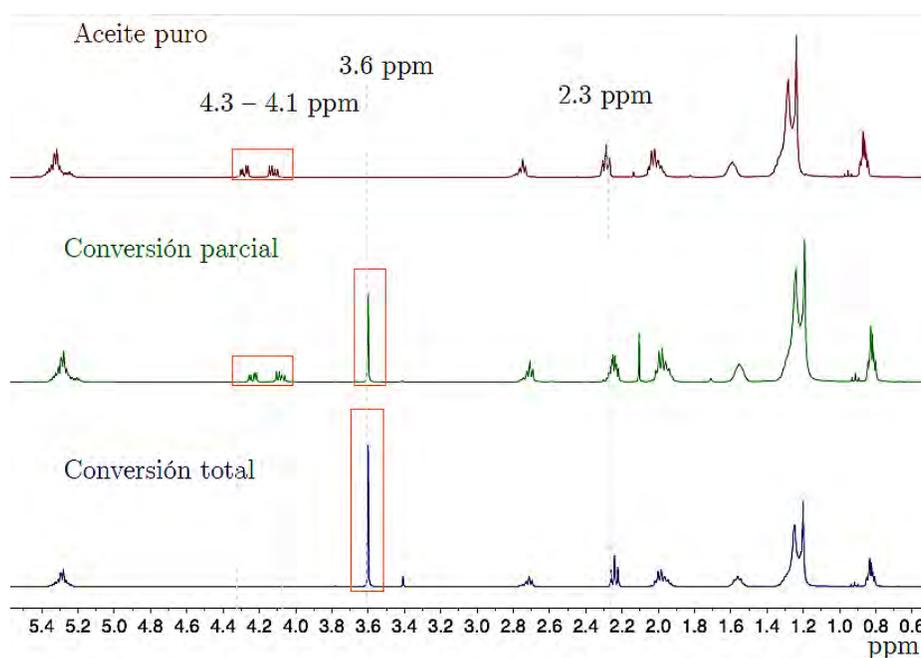


Figura 4.8. Comparación de los espectros de aceite de soya y producción del biodiésel [46].

Haciendo un seguimiento en las señales aceite de soya que aparecen en 4.1 y 4.3 ppm pertenecientes a los dos metilenos (-CH₂-) del propilo unidos al oxígeno del grupo éster (-O-CO-) que sostienen a los ácidos grasos, podemos diferenciar a la señal ubicada en 3.6 ppm de los metilos (-CH₃) del biodiésel enlazados al grupo éster (-O-CO-) y la señal ubicada en 2.3 ppm del metileno alfa al carbonilo (α -CH₂- o -O-CO-CH₂-) presente en todos los ácidos grasos, por lo que esta señal se presenta en triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos y biodiésel. De esta manera,

puede realizarse una cuantificación del biocombustible, considerando la señal en 3.6 ppm y la señal en 2.3 ppm como se observa en la figura 4.13.

Para la cuantificación se toma en cuenta el resultado de la integración de dos señales, la primera del metilo del biodiésel en 3.6 ppm, y la segunda señal corresponde al metileno alfa (α -CH₂-) adyacente al carbonilo (-O-CO-CH₂-), debido a que está presente en los triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, biodiésel y otros compuestos con cadenas pertenecientes a ácidos grasos que se pudieran formar durante la reacción. La ecuación 4.1 nos permite obtener el porcentaje del biodiésel en la muestra.

$$C_{ME} = \frac{I_{ME}/3}{I_{\alpha CH_2}/2} \times 100 \quad (4.1)$$

Donde C_{ME} es la conversión a biodiésel en porcentaje, I_{ME} es el valor de la integración de los hidrógenos del éster metílico (CO-OCH₃) y $I_{\alpha CH_2}$ es el valor de la integración de los hidrógenos α -CH₂-. Cada una de las integraciones se divide entre el número de hidrógenos que tiene cada grupo [46, 48].

4.3. Análisis de la producción del biodiésel

Se analizaron los resultados obtenidos de la producción del biodiésel con 0.5 % de catalizador a diferentes tiempos, variando la proporción aceite-metanol y temperatura de reacción.

En la tabla 4.4 se presentan los datos con los que se calculó la densidad y los rendimientos de las muestras.

Tabla 4.4. Masas molares y densidad del biodiésel, aceite de soya y metanol.

MM_{biodiésel} (g/mol)	MM_{aceite de soya} (g/mol)	MM_{metanol} (g/mol)	ρ _{aceite de soya} (g/mL)	ρ _{metanol} (g/mL)	ρ _{biodiésel teórico} (g/mL)
292.2	874.0	32.0	0.920	0.792	0.880

4.3.1. Producción del biodiésel usando 0.5 % m/m de catalizador y variando tiempo de reacción

Los datos obtenidos de la producción del biodiésel se muestran en la tabla 4.5. Las densidades calculadas del biodiésel son ligeramente menores a la reportada. Esto se pudo deber a que durante las mediciones del biodiésel se realizó la medición aun estando caliente. Mientras que los rendimientos obtenidos oscilan entre el 76.6 y 78.7 %, tanto para el rendimiento en porcentaje en masa y molar.

Tabla 4.5. Reacción de transesterificación variando tiempos de reacción, manteniendo 0.5 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30.

Condiciones de reacción			Antes de evaporar metanol				Después de evaporar metanol			Rendimiento	
$t_{\text{reacción}}$	$m_{\text{catalizador}}$	V_{aceite}	$V_{\text{biodiésel}}$	$m_{\text{biodiésel}}$	V_{glicerol}	m_{glicerol}	$V_{\text{biodiésel}}$	$m_{\text{biodiésel}}$	$\rho_{\text{biodiésel}}$	% m/m	% mol
h	g	mL	mL	G	mL	g	mL	g	g/mL		
0.25	0.0277	6.0	5.7	5.0785	7.2	5.7421	4.9	4.1858	0.8542	76.66	76.30
0.50		6.0	5.5	4.9194	7.2	5.7894	4.9	4.2339	0.8641	77.54	77.17
0.75		6.0	6.3	5.2647	6.9	5.6576	4.9	4.2045	0.8581	77.01	76.64
1.00		6.0	6.3	5.3983	6.5	5.3244	4.9	4.1984	0.8568	76.89	76.53
2.00		6.0	6.4	5.4243	6.5	5.3552	4.9	4.1819	0.8534	76.59	76.22
4.00		6.0	6.6	5.6238	6.5	5.4151	5.0	4.2955	0.8591	78.67	78.30

En el espectro de ATR-FTIR se comparó la señal de aceite de soya contra las señales de las distintas muestras del biodiésel. Se siguió la banda a 1050 cm^{-1} la cual corresponde al enlace C-O (carbono del metilo) del biodiésel ($-\text{CH}_3$) y se compara con el IR de aceite de soya, el cual al no poseer tal grupo no aparece en el espectro del biodiésel. También se sigue las señales del metanol en la muestra del biodiésel: la primera señal corresponde al enlace C-O del metilo con el grupo hidroxilo, esta señal al aparecer en 1050 cm^{-1} hace que se amplifique la señal en el biodiésel, y la segunda señal que se monitorea es la del grupo $-\text{OH}$, la cual se ubica entre 3200 y 3500 cm^{-1} por ser una banda ancha. Las muestras del biodiésel se llevan a calentamiento ($65 \text{ }^\circ\text{C}$) para evaporar el exceso de metanol, y se vuelve a realizar el IR a las muestras y se comparan con el IR antes de evaporar el metanol.

En las figuras 4.9 y 4.10 se presentan los espectros de IR del biodiésel antes y después de evaporar el metanol en exceso. Se observa que la banda en 1050 cm^{-1} disminuye su intensidad y la banda entre 3200 y 3500 cm^{-1} desaparece por la ausencia del metanol.

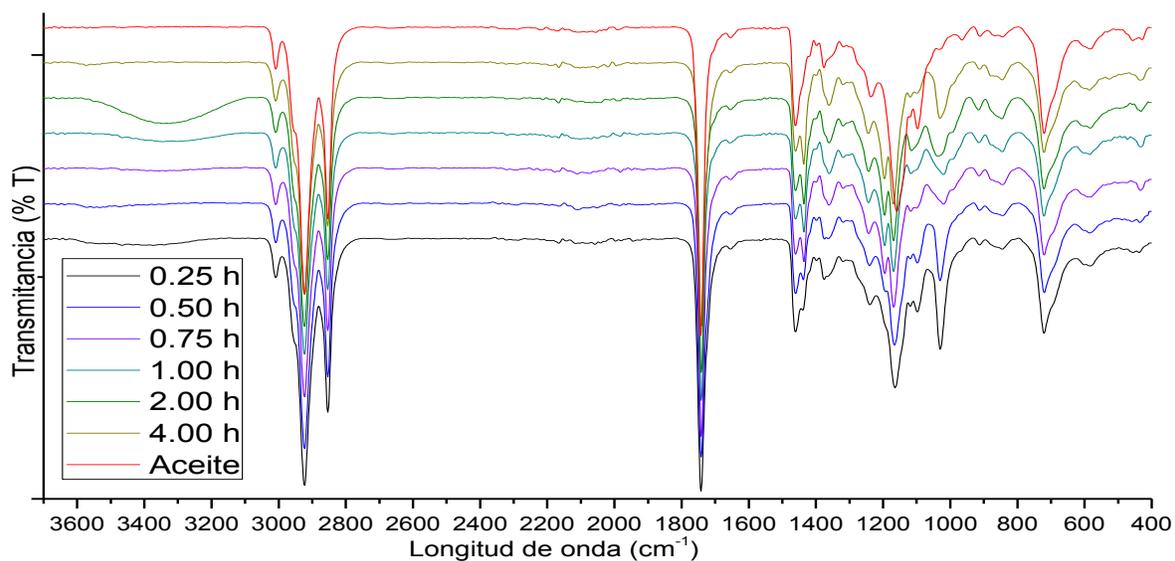


Figura 4.9. Espectros de ATR-FTIR de aceite de soja y las distintas muestras del biodiésel antes de evaporar el metanol en exceso, variando el tiempo de reacción, manteniendo 0.5 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30.

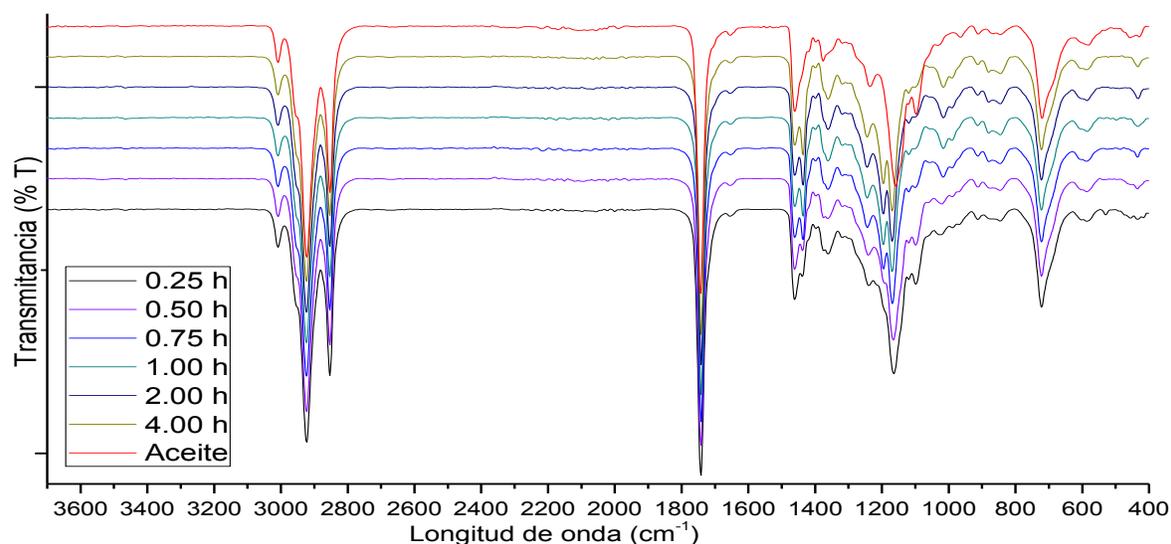


Figura 4.10. Espectros de ATR-FTIR de aceite de soja y las distintas muestras del biodiésel después de evaporar el metanol en exceso, variando el tiempo de reacción, manteniendo 0.5 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30.

Posteriormente se analizó el glicerol producido con glicerol puro obteniendo su espectro de ATR-FTIR (figura 4.11). De modo que estos dos teóricamente deben ser semejantes, ya que durante la producción del biocombustible se obtienen dos fases (biodiésel y glicerol) que al estar en contacto existen equilibrios líquido-líquido, haciendo que el metanol en exceso y subproductos de la reacción se repartan en ambas fases generando más señales en el espectro. Por otra parte, el glicerol obtenido presentaba una coloración azul, lo que se asoció a la posible formación de complejos de glicerol con iones de cobre procedentes del catalizador.

El glicerol por ser un alcohol presenta su banda característica en 3200 y 3500 cm^{-1} , se observan señales de los encajes C-C en 1500 cm^{-1} y bandas de la vibración del enlace C-O de los carbonos primarios (1050 cm^{-1}) y secundarios (1100 cm^{-1}) con el oxígeno del grupo hidroxilo.

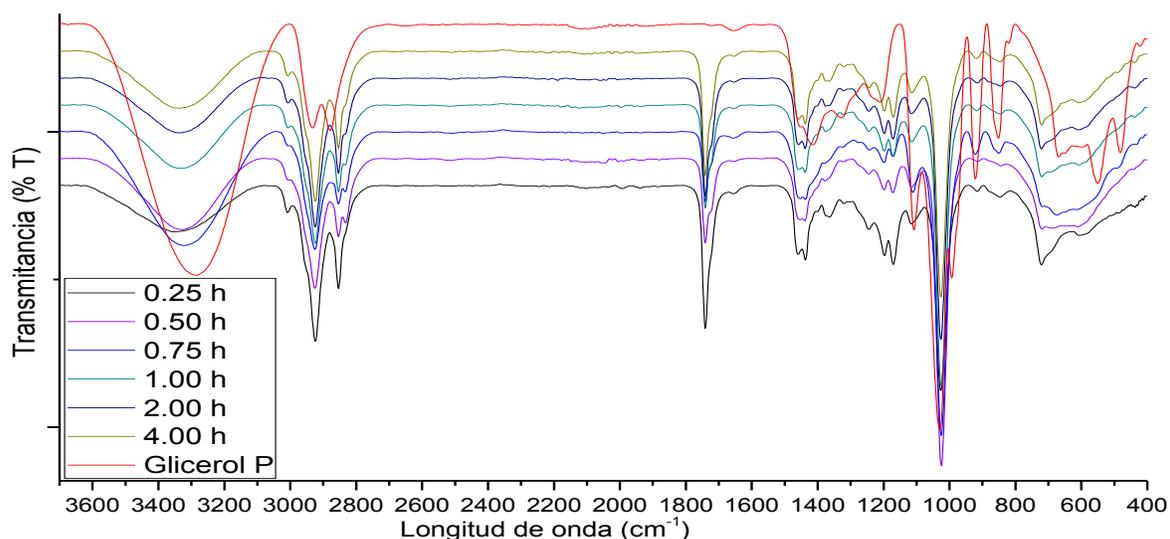


Figura 4.11. Espectros de ATR-FTIR glicerol puro (P) y las distintas muestras de glicerol producido variando el tiempo de reacción, manteniendo 0.5 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30

En cromatografía de gases se empleó un factor de dilución biodiésel:etanol de 1:30, se inyectaron 6 muestras en las que se varió el tiempo de reacción desde 15 min hasta 4 hrs, los cromatogramas de las muestras producidas entre 30 min y 4 hrs

eluyen de manera similar, mientras que la muestra a 15 min no eluye del mismo modo que las demás (figura 4.12).

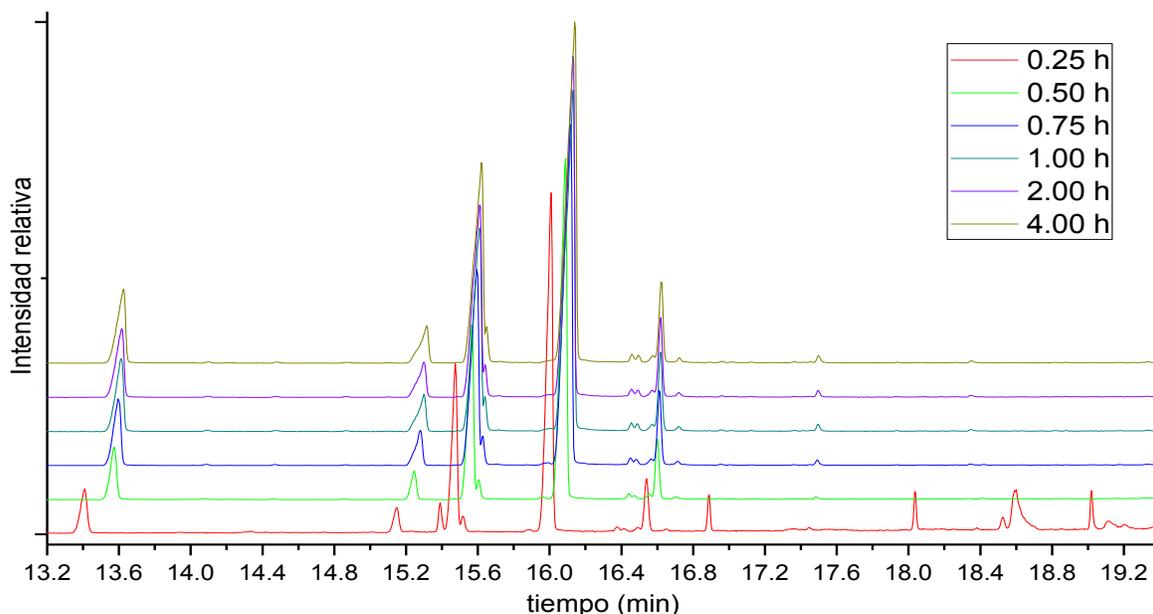


Figura 4.12. Cromatogramas de las distintas muestras del biodiésel variando el tiempo de reacción, manteniendo 0.5 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30.

El orden de elución para las muestras producidas de 30 min a 4 hrs fue:

- 1^{er} pico: Palmitato de metilo (13.58 min) con ión molecular de 270.
- 2^{do} pico: Estearato de metilo (15.26 min) con ión molecular de 298.
- 3^{er} pico: Oleato de metilo (15.57 min) con ión molecular de 296.
- 4^{to} pico: Linoleato de metilo (16.09 min) con ión molecular de 294.
- 5^{to} pico: Linoleniato de metilo (16.60 min) con ión molecular de 292.

Sin embargo, la muestra producida a 15 min generó 11 señales en el cromatograma. Durante la reacción de transesterificación existe la formación de diglicéridos y monoglicéridos, los cuales son pasos intermedios entre el triglicérido y el biodiésel. De manera que en esta muestra la reacción fue parcial. Los iones moleculares que no pertenecen a un éster metílico son: 328 m/z a un tiempo de retención de 16.41 min, que corresponde al monoglicérido con ácido palmítico, 355 m/z con tiempo de retención de 16.89 min, correspondiente al monoglicérido del ácido linolénico.

En la figura 4.13 se aprecian los espectros de RMN-¹H, se observa la señal característica del biodiésel (-CO-O-CH₃) como una señal simple a un desplazamiento químico de 3.6 ppm. Es notable la ausencia de los protones característicos del propilo del aceite (4.1 a 4.3 ppm), indicando la posible ausencia de aceite en la muestra.

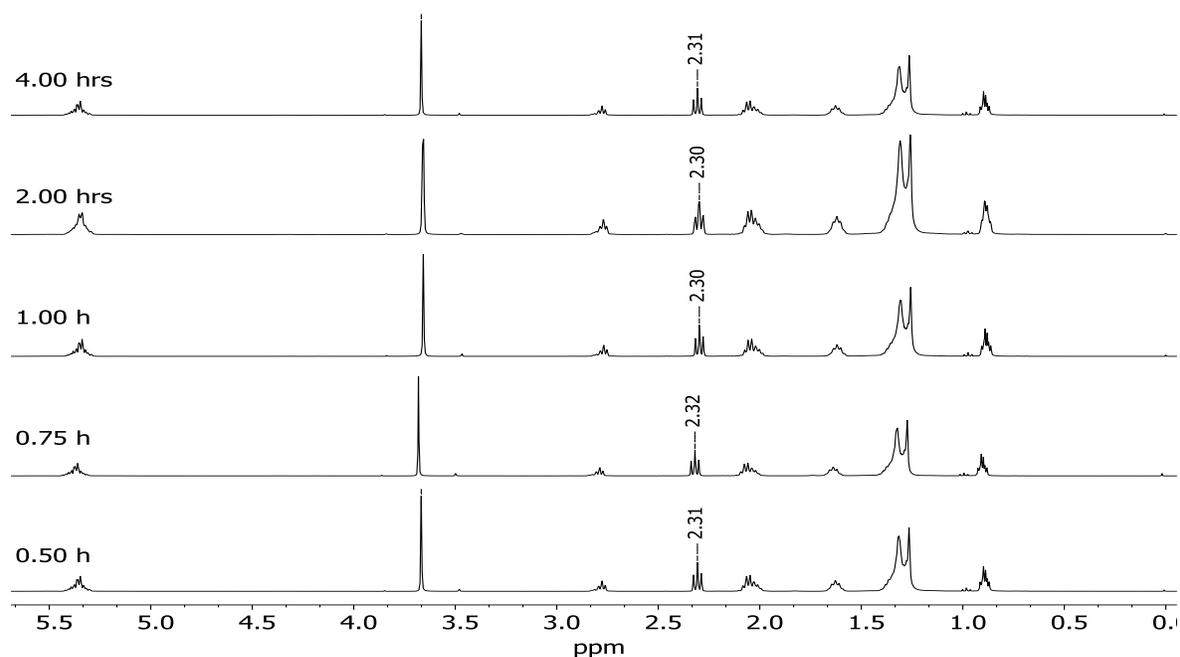


Figura 4.13. RMN-¹H para las distintas muestras del biodiésel variando el tiempo de reacción, manteniendo 0.5 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30.

En la cuantificación del biodiésel se tomaron en cuenta las señales a 3.6 ppm (-CH₃) y la señal a 2.3 ppm (α-CH₂-). El rendimiento oscila entre el 94.7 a 96.7 %, siendo a 1 y 4 hrs de reacción los máximos rendimientos. En la tabla 4.6 se muestran los datos obtenidos de la RMN-¹H y los correspondientes rendimientos para cada muestra.

Tabla 4.6. Datos para la cuantificación del biodiésel para cada una de las muestras del biodiésel, derivada de los espectros de RMN-¹H de la figura 4.13.

Tiempo (hrs)	Señal de α-CH₂ (ppm)	Integral	Señal de -CH₃ (ppm)	Integral	Rendimiento (%)
0.50	2.31	1.0	3.67	1.44	96.0
0.75	2.32	1.0	3.68	1.42	94.7
1.00	2.30	1.0	3.66	1.45	96.7
2.00	2.30	1.0	3.66	1.43	95.3
4.00	2.31	1.0	3.67	1.45	96.7

4.3.2. Producción del biodiésel variando la proporción aceite:metanol

En la tabla 4.7 se muestran los resultados de las pruebas de producción del biodiésel variando la proporción aceite:metanol. La densidad que se presenta en esta serie de experimentos se encuentra por debajo de la teórica, siendo aún más baja en las proporciones 1:20 y 1:30. Debe mencionarse que la temperatura a la cual se realiza la medición es aproximadamente arriba de 30 °C, la temperatura es una variable que modifica a la densidad, si la temperatura aumenta, la densidad disminuye, lo cual explicaría la disminución de dicho factor. Mientras que el rendimiento es mayor en la proporción 1:10 y considerablemente menor en la proporción 1:30, lo cual puede ser resultado del manejo de la muestra una vez concluida la reacción, al transvasar la muestra, al separarla del glicerol o simplemente porque no hay una reacción completa.

Tabla 4.7. Reacción de transesterificación variando proporción aceite:metanol y manteniendo 2.0 % de catalizador, 2 horas y 65 °C.

Condiciones de reacción		Antes de evaporar metanol					Después de evaporar metanol			Rendimiento	
Proporción Aceite:MeOH	V _{metanol}	V _{aceite}	V _{biodiésel}	m _{biodiésel}	V _{glicerol}	m _{glicerol}	V _{biodiésel}	m _{biodiésel}	ρ _{biodiésel}	% m/m	% mol
1:X	mL	mL	mL	g	mL	G	mL	g	g/mL		
10	4.0	9.0	9.4	8.1234	2.3	1.9833	8.2	6.8879	0.8400	84.10	83.70
20	8.0	9.0	10.0	8.6697	3.9	3.1951	8.0	6.5993	0.8249	80.58	80.19
30	8.0	6.0	6.0	5.0938	6.9	5.7160	4.5	3.7080	0.8240	67.91	67.59

En los espectros de ATR-FTIR se confirmó la presencia del biodiésel en la mezcla de reacción, la señal se aprecia en 1050 cm⁻¹, la cual sobresale por su intensidad. Cabe destacar que en el espectro de IR de aceite a 1050 cm⁻¹ no se observa la presencia de una señal notoria, ya que las señales del enlace C-O se localizan por arriba de 1100 cm⁻¹. Los espectros se muestran en la figura 4.14 y estos se realizaron antes de evaporar el metanol excedente, por lo que también se distingue la presencia del grupo hidroxilo del metanol entre 3200 y 3500 cm⁻¹, además que la señal del enlace C-O del metanol aporta a la señal que se genera en biodiésel,

haciendo que esta aumente su intensidad. En la figura 4.15 se observan los espectros del aceite y las muestras del biodiésel después de evaporar el metanol, por lo que las señales del alcohol desaparecen del espectro.

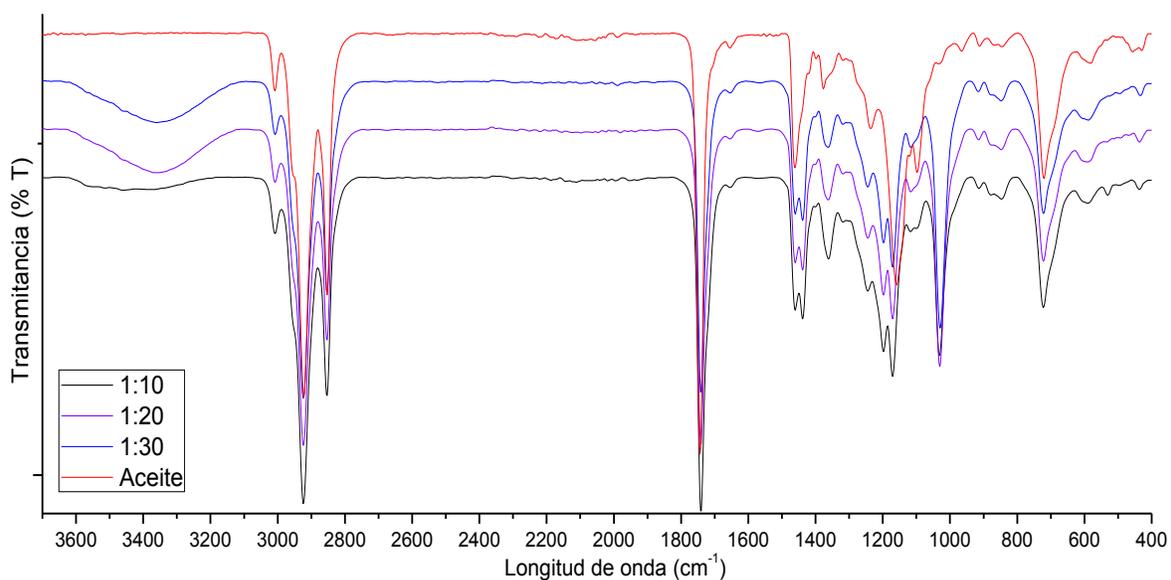


Figura 4.14. Espectros de ATR-FTIR de aceite de soja y las distintas muestras del biodiésel antes de evaporar el metanol en exceso, variando la proporción aceite:metanol, manteniendo 0.5% de catalizador, 65 °C y 2 hrs de reacción.

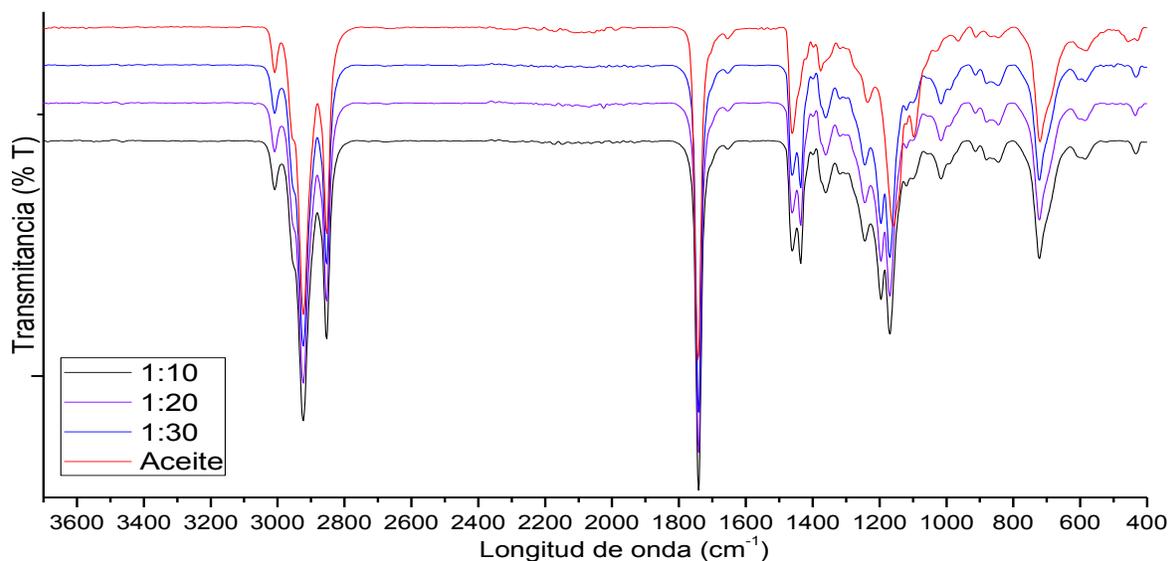


Figura 4.15. Espectros de ATR-FTIR de aceite de soja y las distintas muestras del biodiésel después de evaporar el metanol en exceso, variando la proporción aceite:metanol, manteniendo 0.5% de catalizador, 65 °C y 2 hrs de reacción.

La figura 4.16 muestra el espectro de ATR-FTIR para el glicerol producido y puro, la señal característica del grupo hidroxilo (2300 a 2600 cm^{-1}) se mantiene, al igual que las señales de las vibraciones de C-O (1050 y 1100 cm^{-1}) tanto de carbón primario y secundario. De la misma forma se encuentra en todos los espectros la señal del enlace C-C (1500 cm^{-1}), al igual que en los experimentos realizados variando el tiempo de reacción, el glicerol obtenido presenta una coloración azul que puede deberse a la formación de un compuesto de coordinación entre el glicerol y el cobre que pueda disolverse. Por esta misma razón, algunas de las bandas tienden a disminuir su intensidad, ya que los enlaces tienden fortalecerse y de esta manera no vibran con la misma intensidad.

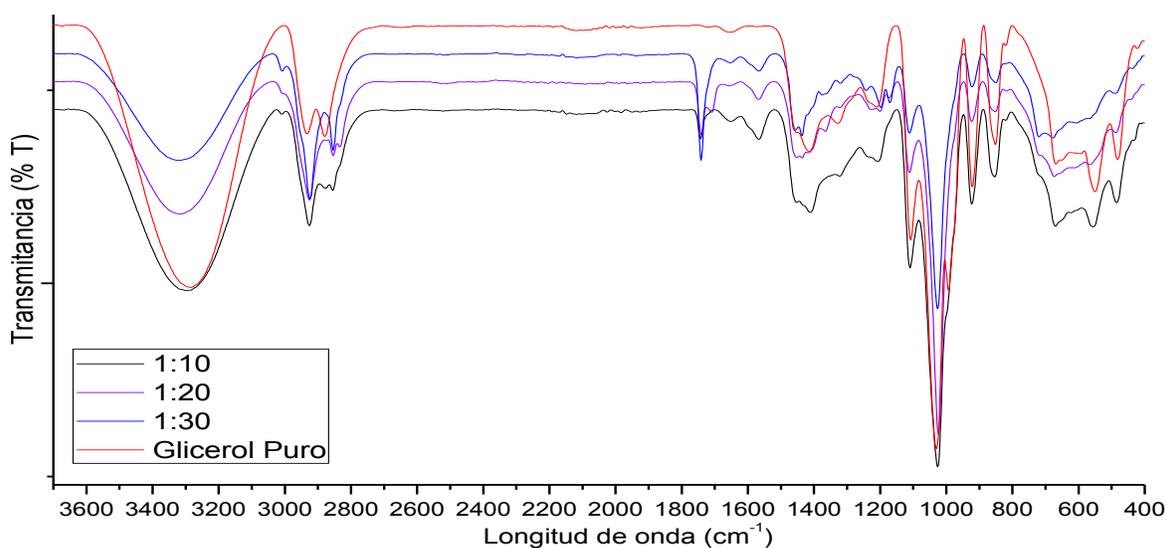


Figura 4.16. Espectros de ATR-FTIR glicerol puro y glicerol producido en la reacción de transesterificación variando la proporción aceite:metanol, manteniendo 0.5% de catalizador, 65 °C y 2 hrs de reacción.

En la cromatografía de gases se obtuvieron las cinco señales correspondientes a los principales ésteres metílicos para las tres variaciones de aceite:metanol realizadas (1:10, 1:20, 1:30). En la figura 4.17 se muestran los distintos cromatogramas. La segunda señal (de izquierda a derecha) puede notarse que hay un ensanchamiento de los picos, sobre todo en la muestra con proporción 1:30, esto se debe a que el componente que eluye en ese punto tiene mayor afinidad a la columna.

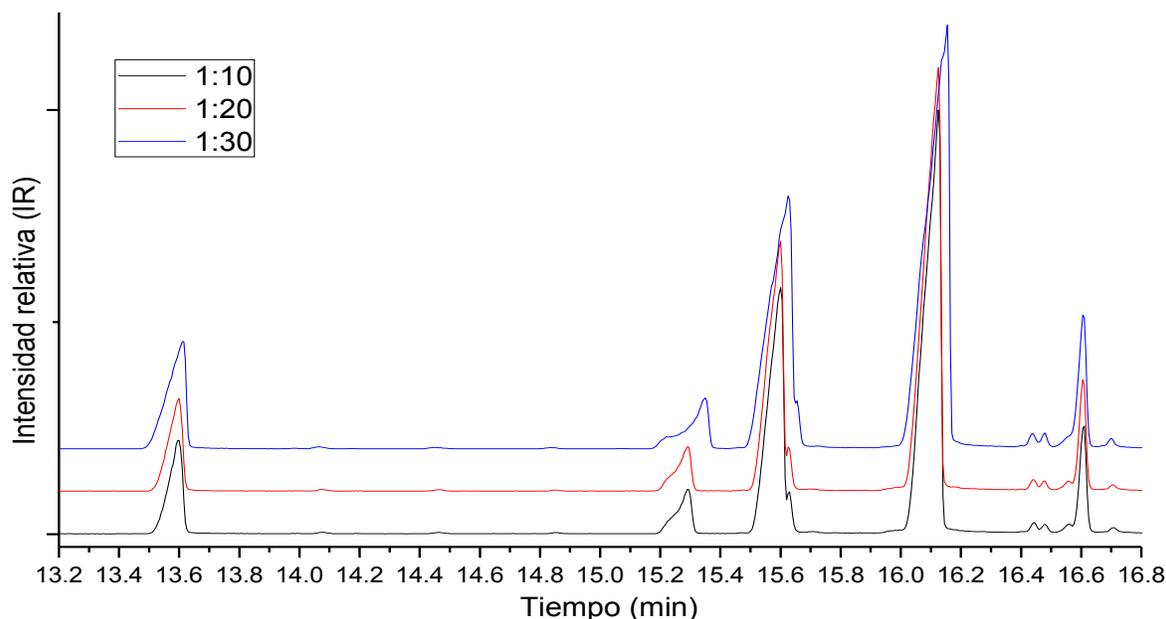


Figura 4.17. Cromatogramas de las distintas muestras del biodiésel variando la proporción aceite:metanol, manteniendo 2 % de catalizador, 65 °C y 2 hrs de reacción.

El orden de elución para las muestras producidas con las distintas proporciones de aceite:metanol fue:

- 1^{er} pico: Palmitato de metilo (13.58 min) con ión molecular de 270.
- 2^{do} pico: Estearato de metilo (15.26 min) con ión molecular de 298.
- 3^{er} pico: Oleato de metilo (15.57 min) con ión molecular de 296.
- 4^{to} pico: Linoleato de metilo (16.09 min) con ión molecular de 294.
- 5^{to} pico: Linoleniato de metilo (16.60 min) con ión molecular de 292.

En la RMN-¹H realizada a las tres muestras del biodiésel (figura 4.18), se observan espectros similares. Es apreciable la señal que afirma la presencia del biodiésel (3.6 ppm) correspondiente a protones del metilo unido al éster (-CO-O-CH₃), mientras que el espectro carece de señales pertenecientes al aceite (4.1 a 4.3 ppm), con lo que se puede deducir que no hay aceite en la muestra. La señal a 3.7 ppm aparece en distintos espectros de los resultados ubicados en el “Capítulo 7. Anexo”.

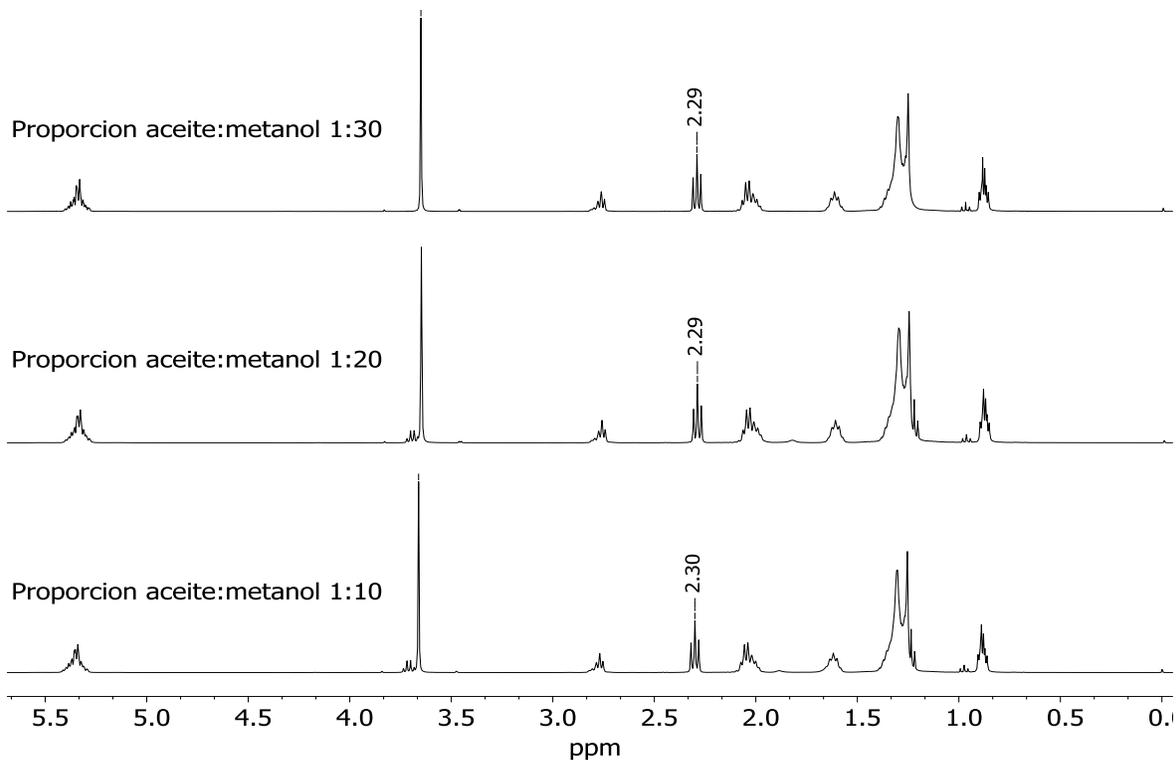


Figura 4.18. RMN-¹H para las distintas muestras del biodiésel variando la proporción aceite:metanol, manteniendo 2 % de catalizador, 65 °C y 2 hrs de reacción.

Para la cuantificación del biodiésel se consideraron dos señales, la primera situada a 3.6 ppm perteneciente a los protones del metilo unido al éster y la segunda localizada a 2.3 ppm correspondiente a los metilenos alfa al carbonilo, que se encuentra en los triglicéridos y sus derivados (tabla 4.8). El máximo rendimiento se encuentra con una proporción 1:30, siendo del 98 %, mientras que el mínimo rendimiento fue para las proporciones 1:10 y 1:20; 97.3 %. Cabe mencionar que estos no varían de manera drástica.

Tabla 4.8. Datos para la cuantificación del biodiésel para cada una de las muestras del biodiésel, derivada de los espectros de RMN-¹H de la tabla 4.18.

Proporción	Señal de α-CH₂ (ppm)	Integral	Señal de -CH₃ (ppm)	Integral	Rendimiento (%)
1:10	2.30	1.0	3.66	1.46	97.3
1:20	2.29	1.0	3.65	1.46	97.3
1:30	2.29	1.0	3.65	1.47	98.0

4.3.3. Producción del biodiésel variando temperatura de reacción

En la tabla 4.9 se muestran los resultados de la producción del biodiésel variando la temperatura. Los resultados de la densidad tienen similitud con los resultados obtenidos en la tabla 4.4 y 4.7, ya que el manejo de la muestra es de manera similar. Por otro lado, los rendimientos están por debajo de 70 % para las temperaturas a partir de 45 °C, esto puede deberse por el manejo de la muestra, mientras que a 25 °C se obtiene el máximo rendimiento.

Tabla 4.9. Reacción de transesterificación variando temperatura de reacción y manteniendo 2.0 % de catalizador, 2 horas y proporción aceite:metanol 1:30.

Condiciones de reacción			Antes de evaporar metanol				Después de evaporar metanol			Rendimiento	
T _{reacción}	m _{catalizador}	V _{aceite}	V _{biodiésel}	m _{biodiésel}	V _{glicerol}	m _{glicerol}	V _{biodiésel}	m _{biodiésel}	ρ _{biodiésel}		
°C	g	mL	mL	g	mL	g	mL	g	g/mL	% m/m	% mol
25	0.1106	6.0	6.4	5.4760	6.4	5.1085	4.8	3.9770	0.8285	72.84	72.49
45		6.0	5.9	4.9091	6.9	5.6168	4.4	3.5655	0.8103	65.30	64.99
65		6.0	6.0	5.0938	6.9	5.7160	4.5	3.7080	0.8240	67.91	67.59
85		6.0	6.2	5.2418	6.8	5.5677	4.6	3.8080	0.8278	69.74	69.41

En la figura 4.19 se observan los espectros de ATR-FTIR de las muestras obtenidas a distintas temperaturas. La señal a 1050 cm⁻¹ (C-O) nos indica la presencia del biodiésel, así como la contribución del metanol por el mismo tipo de vibración. La señal del grupo hidroxilo (-OH) entre 3300 y 3500 cm⁻¹ es notoria por la presencia de metanol en la muestra. Después de evaporar el metanol (figura 4.20) se observa que la señal del grupo hidroxilo desaparece, y la señal en 1050 cm⁻¹ disminuye su intensidad. Cabe resaltar que en todas las pruebas que se han hecho por esta técnica, se aprecia una señal entre 710 y 750 cm⁻¹ debido a la presencia de cadenas alquílicas con al menos cuatro átomos de carbono en su estructura, las cuales pertenecen a los ésteres metílicos así como la señal en 1500 cm⁻¹ por las vibraciones de los enlaces C-C. Las señales para el grupo éster (-COO) se aprecian entre 1700 a 1750 cm⁻¹ para la el grupo carbonilo (C=O) y una señal entre 1180 a 1350 para la vibración del C-O del éster.

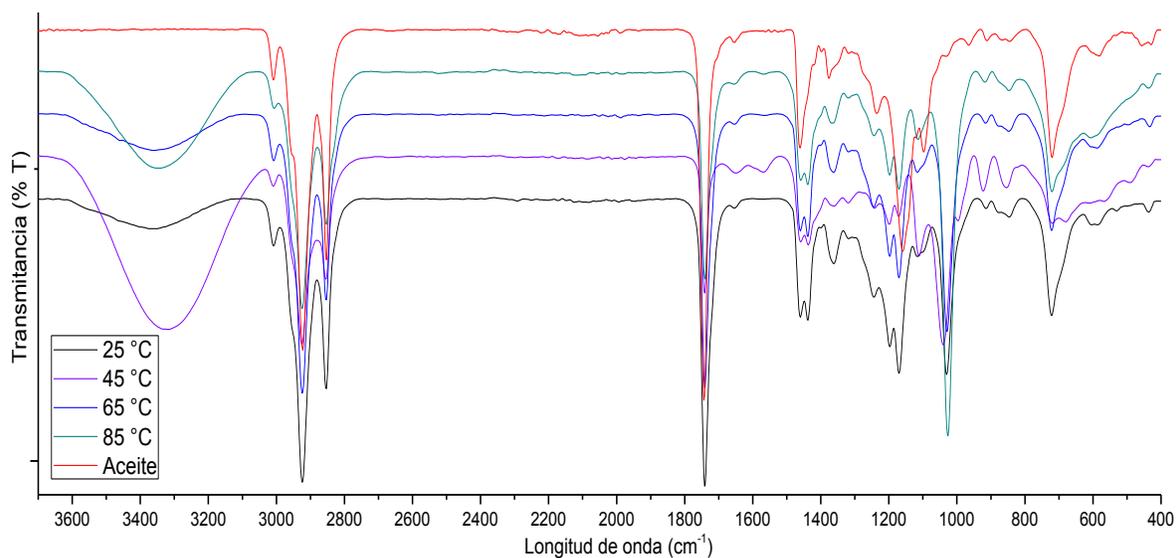


Figura 4.19. Espectros de ATR-FTIR de aceite de soja y las distintas muestras del biodiésel antes de evaporar el metanol en exceso, variando la temperatura de reacción, manteniendo la proporción aceite:metanol 1:30, 0.5 % de catalizador y 2 hrs de reacción.

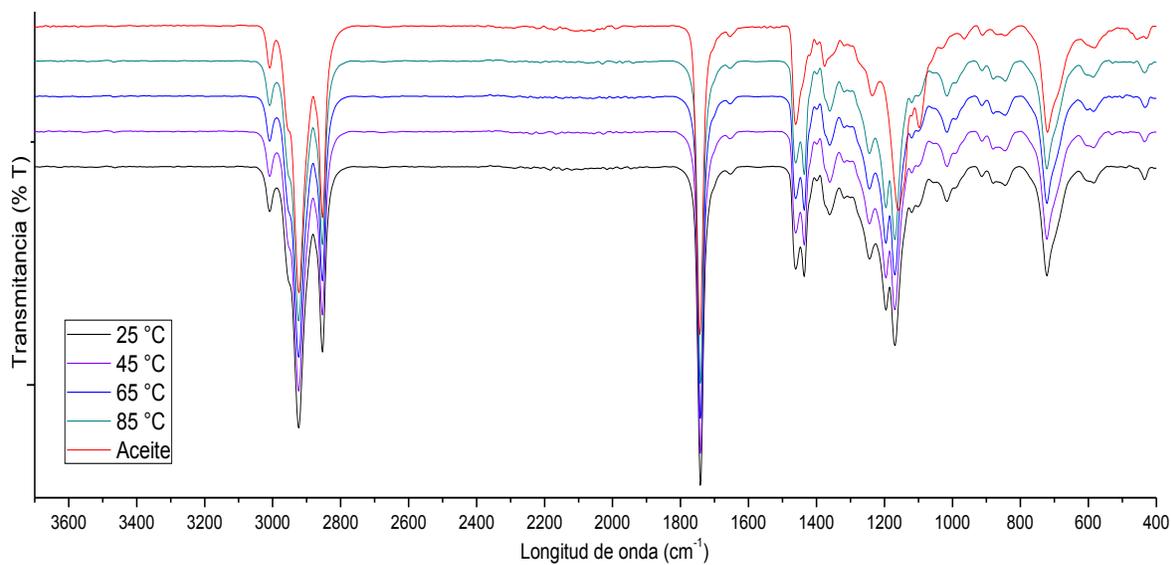


Figura 4.20. Espectros de ATR-FTIR de aceite de soja y las distintas muestras del biodiésel después de evaporar el metanol en exceso, variando la temperatura de reacción, manteniendo la proporción aceite:metanol 1:30, 0.5 % de catalizador y 2 hrs de reacción.

En la figura 4.21 se presentan los espectros de ATR-FTIR para las muestras de glicerol puro y obtenido de la reacción de transesterificación. Se observa la señal del grupo -OH (3200 a 3500 cm^{-1}), la señal de la vibración del C-O en 1050 cm^{-1} para carbonos primarios y 1100 cm^{-1} para carbonos secundarios, la señal de la vibración de los enlaces C-C se observa en 1500 cm^{-1} . La disminución de la intensidad de las señales de las distintas muestras con respecto al espectro de glicerol puro, puede ser por la formación de complejos de glicerol con cobre producido del catalizador. Así como la presencia de algunos ésteres en la muestra que genera la señal en 1750 cm^{-1} .

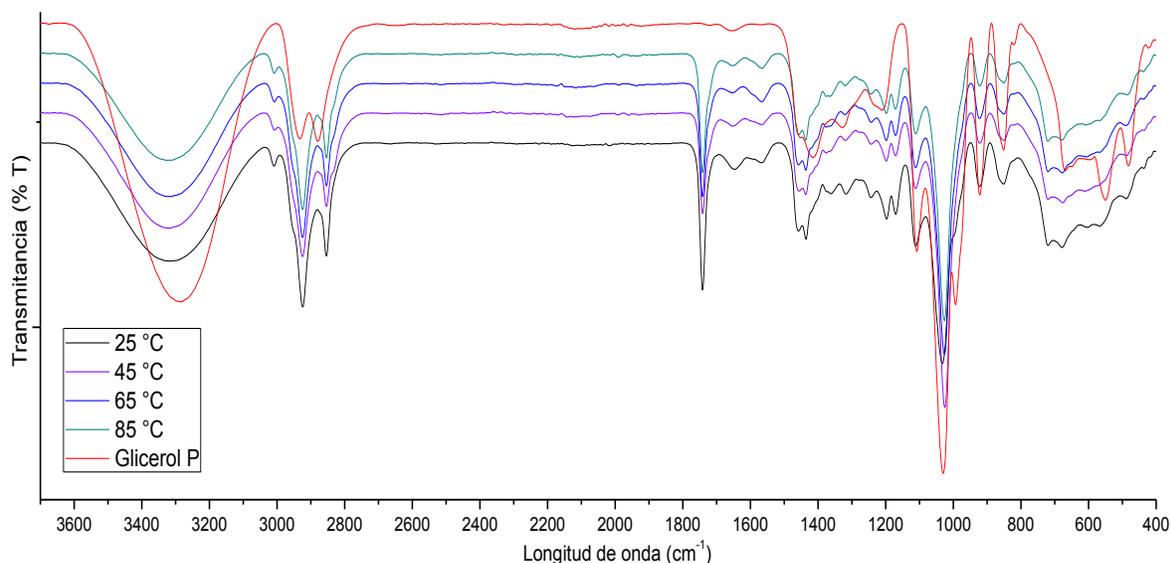


Figura 4.21. Espectros de ATR-FTIR glicerol puro y glicerol producido en la reacción de transesterificación variando la temperatura de reacción, manteniendo la proporción aceite:metanol 1:30, 0.5 % de catalizador y 2 hrs de reacción.

Los cromatogramas para las muestras obtenidas variando la temperatura de reacción se observan en la figura 4.22. Los primeros dos picos tienden a ensancharse por la afinidad que los componentes tienen con el material de la columna. A pesar del ensanchamiento, es posible identificar a qué éster metílico pertenece gracias a que se conocen los productos y estos pueden ser identificados por su masa molecular con ayuda del detector de espectrometría de masas.

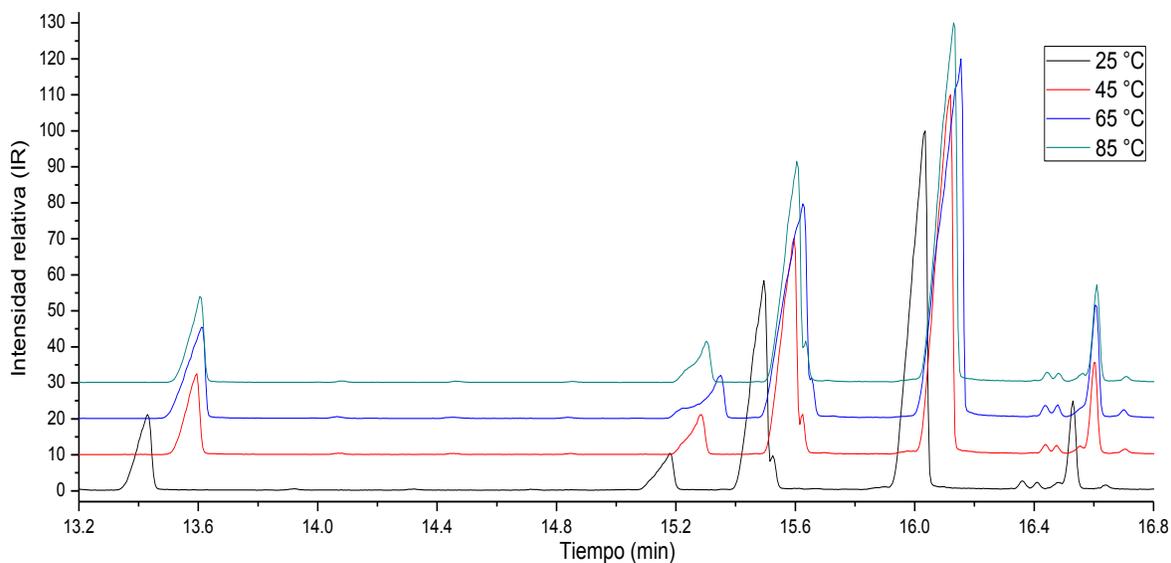


Figura 4.22. Cromatogramas de las distintas muestras del biodiésel variando la temperatura de reacción y manteniendo 2 % de catalizador, proporción aceite:metanol 1:30 y 2 hrs de reacción.

El orden de elución para las muestras producidas de 25 °C a 65 °C fue:

- 1^{er} pico: Palmitato de metilo (13.58 min) con ión molecular de 270.
- 2^{do} pico: Estearato de metilo (15.26 min) con ión molecular de 298.
- 3^{er} pico: Oleato de metilo (15.57 min) con ión molecular de 296.
- 4^{to} pico: Linoleato de metilo (16.09 min) con ión molecular de 294.
- 5^{to} pico: Linoleniato de metilo (16.60 min) con ión molecular de 292.

Los espectros de RMN-¹H para las muestras con variación de temperatura se muestran en la figura 4.23. Las señales de los protones pertenecientes al propilo del aceite (2.3 ppm) no se aprecian en ninguno de los espectros. Por otro lado, las señales del metilo enlazado al éster del biodiésel se observan alrededor de 3.6 ppm como una señal simple, de modo que se afirma la producción del biocombustible. La aparente ausencia de las señales del aceite indica que la reacción se lleva a cabo completamente. El resto de las señales corresponden a los protones de las cadenas de los ácidos grasos, presentes en los triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos y biodiésel, como se menciona en el subcapítulo 4.2.3 y se muestran en la tabla 4.3.

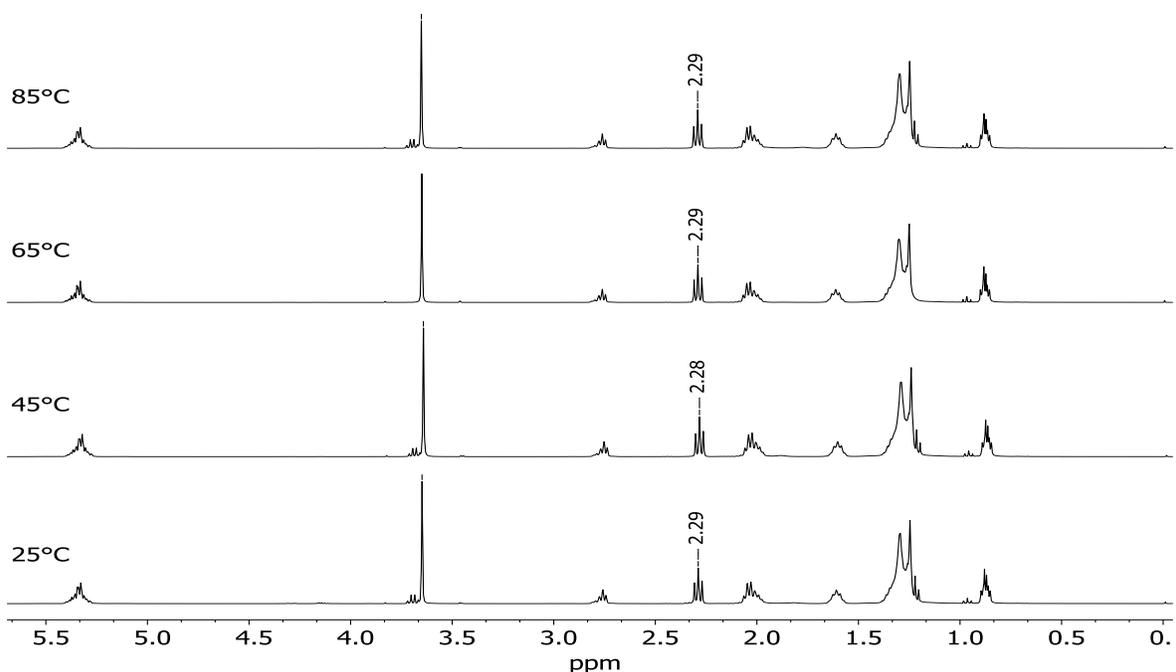


Figura 4.23. RMN-¹H para las distintas muestras del biodiésel variando la temperatura de reacción y manteniendo 2 % de catalizador, proporción aceite:metanol 1:30 y 2 hrs de reacción.

El rendimiento se calculó con las señales a 3.6 ppm (-CO-O-CH₃) y a 2.3 ppm (α-CH₂), los datos se presentan en la tabla 4.10. Se observa un rendimiento máximo del 98.0 % desde temperaturas de 45 a 85 °C, mientras que a 25 °C el rendimiento fue del 93.3 %, esto indica que por debajo de temperaturas de 45 °C el rendimiento baja y se puede trabajar óptimamente a 45 °C.

Tabla 4.10. Datos para la cuantificación del biodiésel para cada una de las muestras del biodiésel, derivada de los espectros de RMN-¹H de la figura 4.23.

Temperatura (°C)	Señal de α-CH₂ (ppm)	Integral	Señal de -CH₃ (ppm)	Integral	Rendimiento (%)
25	2.29	1.0	3.65	1.40	93.3
45	2.28	1.0	3.64	1.47	98.0
65	2.29	1.0	3.65	1.47	98.0
85	2.29	1.0	65	1.47	98.0

El rendimiento máximo que se obtuvo fue del 99.3 % usando 6 % de catalizador, proporción aceite:metanol 1:30, 3 hrs y 30 min de reacción. Mientras que el rendimiento que mayormente se obtuvo fue del 98 % en distintos eventos. El resto de los resultados se muestran en el “Capítulo 7. Anexo”.

4.4. Recaracterización del cuprato de litio (Li_2CuO_2) después del proceso catalítico

El Li_2CuO_2 recuperado en la producción del biodiésel fue analizado por DRX de polvos, MEB y adsorción de N_2 . Para retirar el exceso del biodiésel del catalizador se filtró al vacío y se lavó con acetona.

El Li_2CuO_2 recuperado ($\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-R}$) fue analizado por DRX y comparado con el $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-AB}$ (figura 4.24). Debido a la reactividad que presenta el Li_2CuO_2 se podría esperar la formación de LiCO_3 y CuO con el CO_2 del aire o LiOH y Cu(OH)_2 del agua que pudiera tener en la producción del biodiésel o en los lavados con acetona. La DRX demostró que se tenía Li_2CuO_2 ortorrómbico con las características de la tarjeta 00-038-0917, pero también se muestra otra fase que corresponde a carbono orgánico con respecto a la tarjeta 00-050-0926. El carbono orgánico remanente en el Li_2CuO_2 recuperado puede derivar del aceite, metanol o acetona de las sustancias empleadas en la producción del biocombustible.

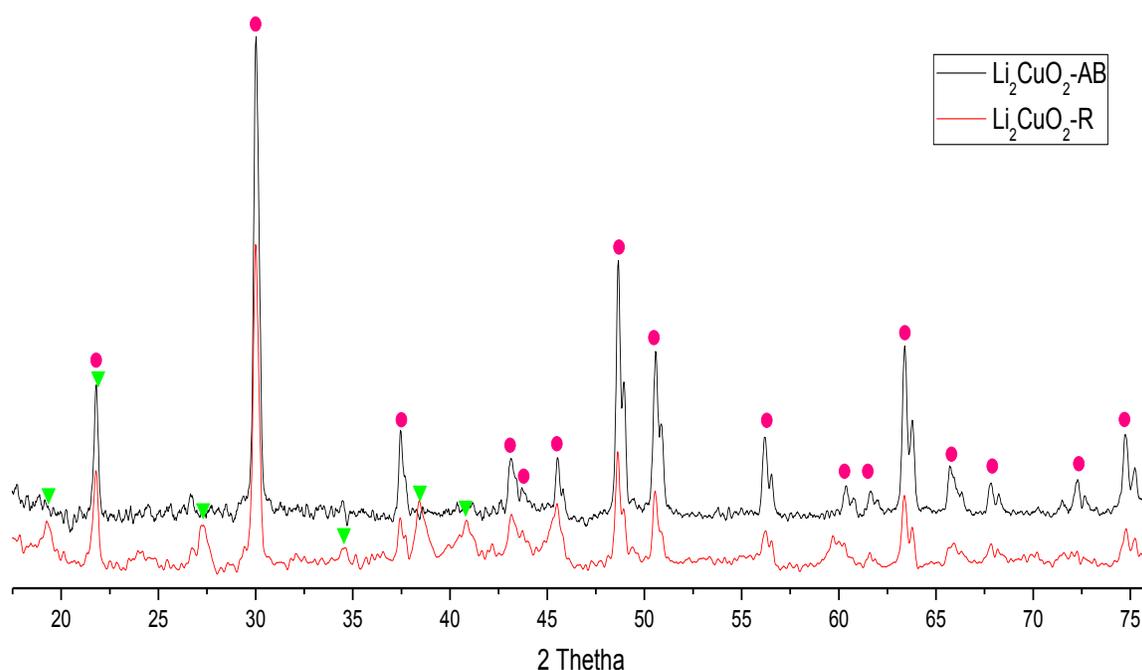


Figura 4.24. DRX de polvos del $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-R}$ (recuperado) y $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-AB}$ comparada con las tarjetas 00-038-0917 (Li_2CuO_2 , círculos rosas) y 00-050-0926 (Carbón, triángulos verdes).

Al $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-R}$ (recuperado) se le realizó MEB (figura 4.25) y se observó un compuesto que envuelve al catalizador, estos pueden ser residuos de la reacción de transesterificación (aceite o biodiésel) que se impregnaron al material, perdiendo la morfología que presentaba como Li_2CuO_2 puro. Las micrografías A y B pertenecen al mismo fragmento tomado, la diferencia radica en que A se obtuvo por SEI y B por BSEI observando un compuesto totalmente obscurecido. Esto reafirma los resultados obtenidos por DRX, en donde se evidenció la presencia de carbono.

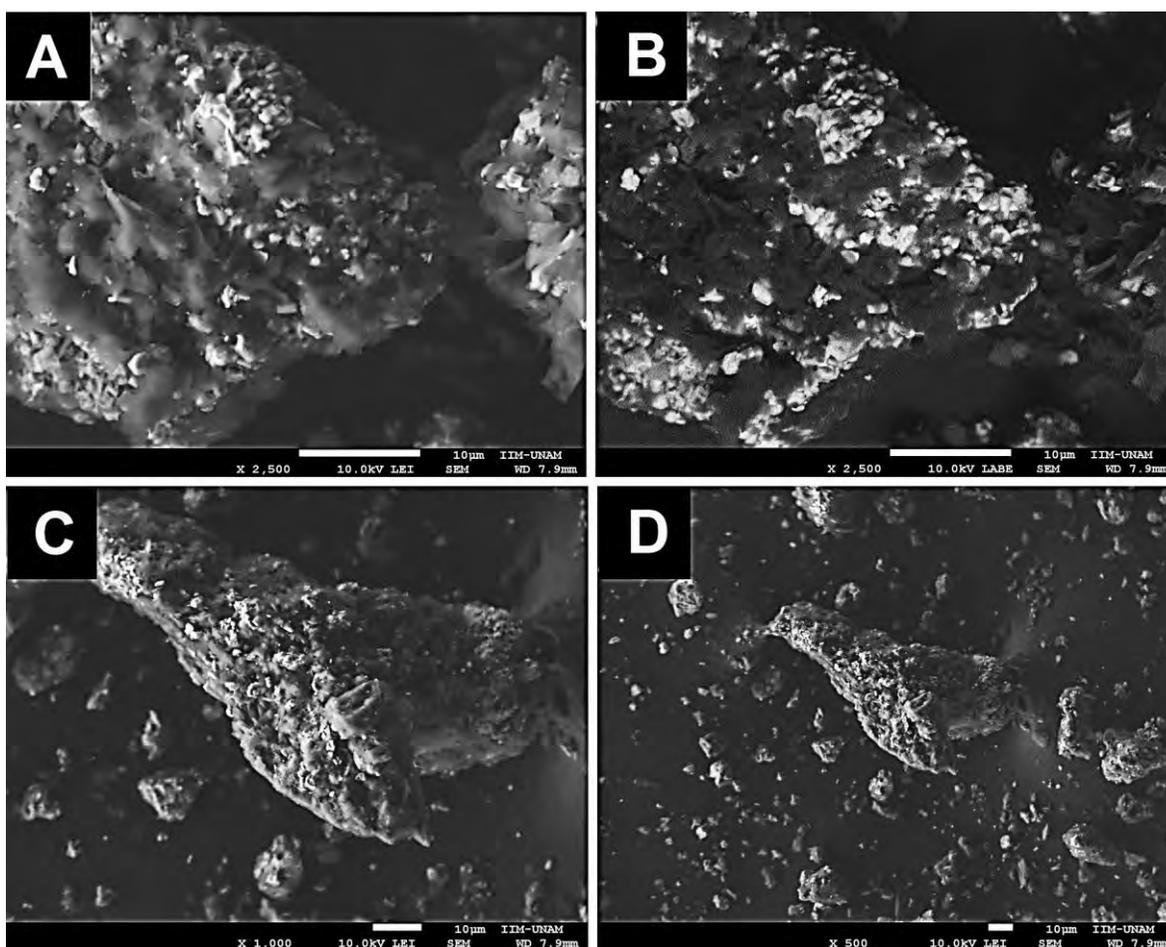


Figura 4.25. MEB del $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-R}$ (recuperado) a distintas escalas. B, imagen generada por electrones retrodispersados. A, C y D obtenidas por electrones secundarios.

Las partículas del Li_2CuO_2 observadas poseen un tamaño de 0.5 a 2.6 μm con geometrías poliédricas, el Li_2CuO_2 se encuentra recubierto de láminas a base de carbono que impide la correcta observación del Li_2CuO_2 . Mientras que el tamaño de grano se encuentra entre 5.5 a 103.3 μm .

Finalmente, se realizó el análisis de adsorción de N_2 al Li_2CuO_2 -R para comparar sus características con el Li_2CuO_2 -AB. Las isotermas y el análisis BET se muestran en la figura 4.26 y sus datos en la tabla 4.3. El Li_2CuO_2 -R aumenta su área superficial en dos órdenes de magnitud en comparación al Li_2CuO_2 -AB. En SEM y DRX se observa que se forma una capa de algún compuesto a base de carbón alrededor del material, esto podría explicar el aumento del área superficial del material.

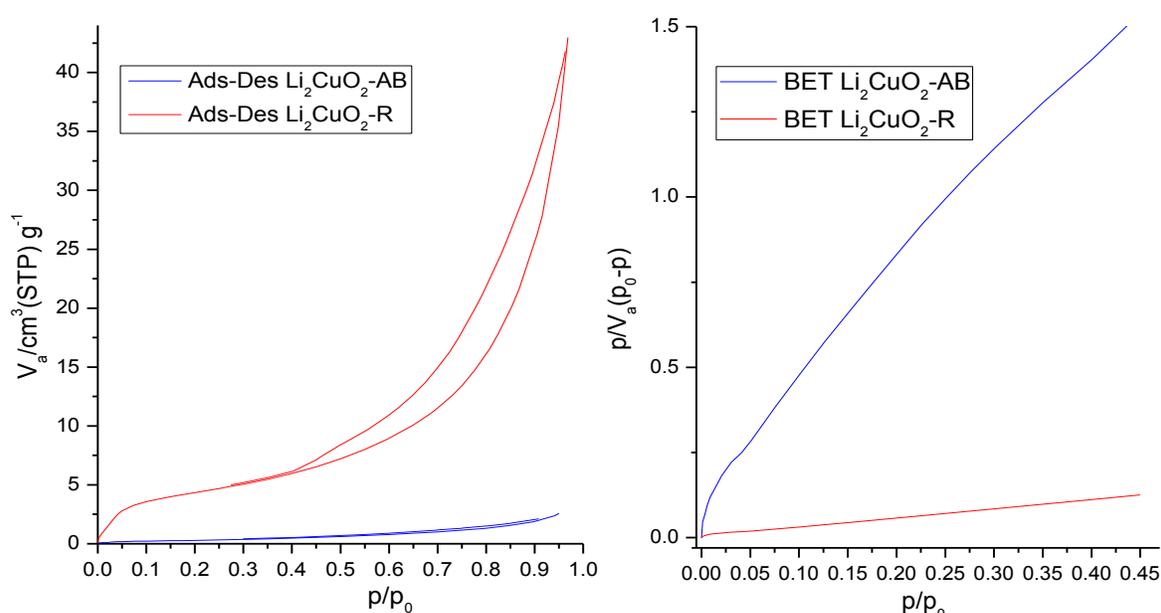


Figura 4.26. Isotherma de adsorción (izquierda) y análisis BET (derecha) del Li_2CuO_2 -AB y Li_2CuO_2 -R.

Tabla 4.11. Datos del análisis BET del Li_2CuO_2 -AB y recuperado.

Li_2CuO_2	$a_{s, BET} (m^2/g)$	$V_{Total\ de\ Poro} (cm^3/g)$	R^2
AB	1.0	0.0042	0.998
R	16.0	0.0665	0.999

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

5.1. Síntesis y caracterización del cuprato de litio (Li_2CuO_2)

- El Li_2CuO_2 fue sintetizado por química del estado sólido y caracterizado estructural, microestructural y textural por difracción de rayos X de polvos (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y adsorción de nitrógeno.
- Mediante DRX de polvos se confirmó que se tenían únicamente Li_2CuO_2 en su fase ortorrómbica (00-038-0917), el compuesto tiende a carbonatarse con el CO_2 del aire, por esa razón debe mantenerse aislado. El análisis de MEB reveló que las partículas del Li_2CuO_2 poseían una geometría poliédrica con tamaños de entre 0.2 a 2.7 μm , así como tamaños de grano de entre 3.3 a 41.3 μm . Mediante la adsorción de N_2 se determinó que el área superficial del Li_2CuO_2 era de 1.0 m^2/g con un tamaño de poro de 0.004 cm^3/g , lo que indica que el material posee un área superficial muy pequeña y no es poroso.

5.2. Producción del biodiésel

- El Li_2CuO_2 fue utilizado exitosamente como catalizador para la producción del biodiésel gracias a su alta reactividad. Por lo tanto, se comprobó la hipótesis establecida, al poder utilizar Li_2CuO_2 como catalizador heterogéneo básico en la producción del biodiésel.
- El biodiésel obtenido fue caracterizado por espectroscopía de infrarrojo por reflectancia difusa (ATR-FTIR), cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) y resonancia magnética nuclear de protón (RMN- ^1H). Mediante espectroscopía infrarroja se pudo comprobar la existencia del biodiésel en las muestras. Mientras que por CG-EM se comprobó la separación y la presencia de los cinco principales ésteres metílicos del biocombustible. Finalmente, por RMN- ^1H se reafirmó la

estructura química, la presencia del biodiésel y aceite de soya en las distintas muestras, así como su rendimiento porcentual.

- El máximo rendimiento de producción del biodiésel fue de 99.3 % obtenido a condiciones de reacción de 6 % de catalizador, proporción aceite:metanol 1:30, 65 °C y 30 min de reacción. Al modificar la cantidad de catalizador en las reacciones, se observó que se podía reducir la cantidad de catalizador entre un 0.5 y 1.0 % y obtener rendimientos de hasta 96.7 % a partir de 1 h de reacción. Mientras que a partir de 2 a 3 % de catalizador y tiempos de 30 min se obtiene un rendimiento máximo del 98 %.
- Para las variaciones de proporción aceite:metanol, se observó que el rendimiento no varía considerablemente. Esto indica que se podría bajar la proporción hasta 1:10. Como se menciona en el marco teórico, muchas de las reacciones necesitan grandes cantidades de alcohol (1:100) para desplazar el equilibrio a la formación del biodiésel. Por lo tanto, con el Li_2CuO_2 se pudo reducir la cantidad de alcohol necesario en la producción del biodiésel.
- Al variar la temperatura se encontró que se podía trabajar a partir de 45 °C, obteniendo rendimientos de hasta el 98.0 %.

5.3. Recaracterización del Li_2CuO_2 después del proceso catalítico

- El Li_2CuO_2 recuperado fue analizado por DRX de polvos, MEB y adsorción de N_2 . Sus propiedades iniciales cambiaron totalmente. En DRX se encontró que además de la fase del Li_2CuO_2 , se encontraba una fase de carbono, la cual es congruente con los resultados de MEB en donde se observaba que un compuesto de carbono recubría al Li_2CuO_2 , los tamaños de partícula no cambiaron, pero aumentó a más del doble el tamaño de grano (5.5 a 103.3 μm), mientras que por adsorción de N_2 se obtuvo un área superficial de 16.0 m^2/g con un tamaño de poro de 0.066 cm^3/g . El material aumenta en un orden de magnitud su área superficial, así como su tamaño de poro

CAPÍTULO 6. REFERENCIAS

- [1] Torres D, Romero-Ibarra I, Ibarra I, Pfeiffer H. “Biodiésel production from soybean and Jatropha oils using cesium impregnated sodium zirconate as a heterogeneous base catalyst”. *Renew Energy* 2016, 93, 323-331.
- [2] Lam M, Teong K, Rahman A, “Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiésel: A review”. *Biotechnology Advances* 2010, 28, 500–518.
- [3] Secretaría de Energía. Balance nacional de Energía 2011. <http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/Libros2013/CD001720.pdf>. (Consultado el 23 de Marzo de 2018)
- [4] Adsorción de azufrados del petróleo utilizando nanopartículas de oro. http://www.petrotecnica.com.ar/diciembre12/Pdfs_6_12/sinpublicidad/Adsorcion.pdf. (Consultado el 24 de Marzo de 2018)
- [5] Protocolo de Kioto de la convención marco de las naciones unidas sobre el cambio climático. <https://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpspan.pdf>. (Consultado el 23 de Marzo de 2018)
- [6] Torres N, Romero I, Pfeiffer H. “Sodium zirconate (Na_2ZrO_3) as a catalyst in a soybean oil transesterification reaction for biodiésel production”. *Fuel Processing Technology* 2014, 120, 34–39.
- [7] Leung D, Wu X, Leung M. “A review on biodiésel production using catalyzed transesterification”. *Applied Energy* 2010, 87, 1083–1095.
- [8] De Lima A, Ronconib C, Mota C. “Heterogeneous basic catalysts for biodiésel production”. *The Royal Society of Chemistry* 2016, 6, 2877–2891.
- [9] Maddikeri G, Pandit A, GogateP. “Intensification Approaches for Biodiésel Synthesis from Waste Cooking Oil: A Review”. *American Chemical Society* 2012.
- [10] Atadashi I, Aroua M, Aziz A, Sulaiman N. “The effects of catalysts in biodiésel production: A review”. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2013, 19, 14-26.
- [11] Avhad M, Marchetti J. “A review on recent advancement in catalytic materials for biodiésel production”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015, 50, 696-718.

-
- [12] Sharma Y, Singh B, Korstad J. "Latest developments on application of heterogenous basic catalyts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiésel: A review". *Fuel* 2011, 90, 1309–1324.
- [13] Zabeti M, Wan M, Kheireddine M. "Activity of solid catalyts for biodiésel production: A review". *Fuel Processing Technology* 2009, 90, 770–777.
- [14] Lee A, Bennett J, Manayil J, Wilson K. "Heterogeneous catalysis for sustainable biodiésel production via esterification and transesterification". *The Royal Society of Chemistry* 2014, *Chem. Soc. Rev.*
- [15] EcoinTeligencia, Biodiésel y nuestro Medio Ambiente.
<https://www.ecointeligencia.com/2012/05/biodiésel-y-nuestro-medio-ambiente/>
(Consultado el 10 de Mayo de 2018).
- [16] Energías renovables. Tipos de combustibles.
<http://www.energiasrenovablesinfo.com/biomasa/tipos-biocombustibles/>
(Consultado el 11 de Mayo de 2018)
- [17] Catálisis. <http://www.100ciaquimica.net/temas/tema6/punto6.htm>
(Consultado el 13 de Mayo de 2018)
- [18] You S, Li Z, Yang L, Dong C, Chen L, Jin C, Hub J, Shen G, Mao H. "High pressure induced coordination evolution in chain compound Li_2CuO_2 ". *Journal of Solid State Chemistry* 2009, 182, 3085–3090.
- [19] Palacios L, Lima E, Pfeiffer H. "Structural Analysis and CO_2 Chemisorption Study on Nonstoichiometric Lithium Cuprates ($\text{Li}_{2+x}\text{CuO}_{2+x/2}$)". *Journal of Physical Chemistry A* 2009, 113 (1), 193-198.
- [20] Lara H, Pfeiffer H. "High and efficient $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{-CO}_2$ chemisorption using different partial pressures and enhancement produced by the oxygen addition". *RSC Advances*, 2016, 6, 57880–57888.
- [21] Lara H, Ramírez M, Ortiz J, Pfeiffer H. " CO_2 chemisorption in Li_2CuO_2 microstructurally modified by ball milling: study performed with different physicochemical CO_2 capture conditions". *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313, 1288–1294.
- [22] Smith W, "Fundamentos de la ciencias e ingeniería de materiales". 3ª Edición. McGraw Hill. España. 1998. Pp. 100-102, 513-515, 518.
- [23] Smart L, Moore E. "Solid state chemistry. An introduction". 3ª Edición. Taylor & Francis. Singapur. 2005. Pp. 91-111, 118-119, 149-152.

-
- [24] Dann S, "Reactions and characterization of solids". Royal Society of Chemistry. Inglaterra. 2000. Pp. 48-65, 70-74, 81-87.
- [25] Askeland D, Fulay P, Wright W. "The science and engineering of materials". 6ª Edición, Cengage Learning. Estados Unidos. 2011. Pp. 96-100, 329-334, 571-576.
- [26] FIME, Cuerpo académico de ingeniería de materiales.
<https://es.calameo.com/read/003506270557fb95fbb55>
(Consultado el 14 de Junio del 2018)
- [27] Interferencia y difracción.
https://es.wikipedia.org/wiki/Ley_de_Bragg#/media/File:Loi_de_bragg.png
(Consultado el 14 de junio del 2018)
- [28] Deducción de ley de Bragg por diferencia de camino óptico.
https://es.wikipedia.org/wiki/Ley_de_Bragg#/media/File:Difraccion.png
(Consultado el 14 de junio del 2018)
- [29] Los rayos X. http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_02.html
(Consultado el 14 de junio del 2018)
- [30] La Unidad de Microscopía Electrónica.
<http://microscopía-electronica-cicc-inc.blogspot.com/2011/03/fundamentos.html>
(Consultado el 17 de junio del 2018)
- [31] Adsorción en Sólidos Mesoporosos.
<http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap3new.pdf> (consultado el 21 de junio del 2018)
- [32] Termodinámica de isothermas de sorción.
<http://materias.fi.uba.ar/6307/IsotMulticpaTratTermod-v1-2-f.pdf>
(Consultado el 21 de junio del 2018)
- [33] Nakamoto K. "Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds". 4ª edición. JOHN WILEY & SONS. Estados Unidos. 1986. Pp. 3-35.
- [34] Larkin P. "IR and Raman spectroscopy. Principles and spectral interpretation". ELSEVIER. Estados Unidos. 2011. Pp. 1-70.
- [35] Glosario de espectrofotometría.
http://loveforbacteriology.blogspot.com/2015/03/glosario-de-espectrofotometria_22.html (Consultado el 23 de junio del 2017)
- [36] Skoog D, West D, Holler F, Crouch S. "Fundamentos de química analítica". 8ª edición. THOMSON. México. 2005. Pp. 785-794, 881-886, 959-976.
- [37] Wade L. "Química Orgánica". 5ª edición. PEARSON EDUCACIÓN, Madrid. 2004. Pp. 492-529, 539-578.

-
- [38] Morrison R, Boyd R. "Química orgánica". 5ª edición. PEARSON EDUCACIÓN. México. 1988. Pp. 564-589.
- [39] Espectrofotómetro de infrarrojo.
<https://www.emaze.com/@AZCWFCZQ/Espectrofotometro>
(Consultado el 23 de junio del 2018)
- [40] Harris D. "Análisis químico cuantitativo". 3ª edición. REVERTÉ. México. 2007. Pp. 517-606.
- [41] Instrumentación en la cromatografía gas-líquido.
<https://lidiakonlaquimica.wordpress.com/2015/08/05/instrumentacion-en-la-cromatografia-gas-liquido/> (Consultado el 25 de junio del 2018)
- [42] Espectrómetro de masas.
<http://www2.montes.upm.es/dptos/digfa/cfisica/magnet/espectrometro.html>
(Consultado el 27 de junio del 2018)
- [43] McMurry J. "Organic Chemistry". 8ª edición. BOOKS/COLE. Canadá. 2012. Pp. 424-446, 456-484.
- [44] Bruice P. "Organic Chemistry". 6ª edición. PEARSON EDUCACIÓN. Estados Unidos. 2011. Pp. 500-534, 553-591.
- [45] Clayden J. "Organic Chemistry". OXFORD. Estados Unidos. 2001. Pp. 243-278, 361-380.
- [46] Sacristán A. "Silicatos de sodio y litio: síntesis, caracterización y evaluación como posibles catalizadores en la producción del biodiésel". Tesis para obtener el título de Licenciatura en Química, Asesor Romero I. 2015.
- [47] Setyaningrum D, Riyanto S, Rohman A. "Analysis of corn and soybean oils in red fruit oil using ftir spectroscopy in combination with partial least square". International Food Research Journal. 2013. 20(4):19977-19981.
- [48] Knothe G. "Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber-optic near infrared spectroscopy with correlation to 1h nuclear magnetic resonance spectroscopy". Journal of American Oil Chemists Society. 2000. 77(5):489-493.

CAPÍTULO 7. ANEXO

7.1. Producción del biodiésel variando tiempo de reacción y manteniendo 1.0 % de catalizador, proporción metanol:aceite 1:30 y 65 °C

Tabla 7.1. Datos de la reacción de transesterificación variando tiempos de reacción, manteniendo 1.0 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30.

Condiciones de reacción			Antes de evaporar metanol				Después de evaporar metanol			Rendimiento	
t _{reacción}	m _{catalizador}	V _{aceite}	V _{biodiésel}	m _{biodiésel}	V _{glicerol}	m _{glicerol}	V _{biodiésel}	m _{biodiésel}	ρ _{biodiésel}	% m/m	% mol
Hrs	g	mL	mL	G	mL	g	mL	g	g/mL		
0.5	0.0553	6.0	6.6	5.6037	6.6	5.2630	5.0	4.2302	0.8460	77.48	77.10
0.75		6.0	5.9	4.9551	7.0	5.6467	4.3	3.7546	0.8732	68.77	68.44
1		6.0	6.5	5.5086	6.5	5.4166	4.9	4.2494	0.8672	77.83	77.45
2		6.0	6.5	5.5087	6.2	5.1576	4.8	4.1130	0.8569	75.33	74.97
4		6.0	6.4	5.3769	6.6	5.4609	4.9	4.1920	0.8555	76.78	76.41
6		6.0	6.1	5.2128	6.4	5.2557	4.8	4.2141	0.8779	77.18	76.81

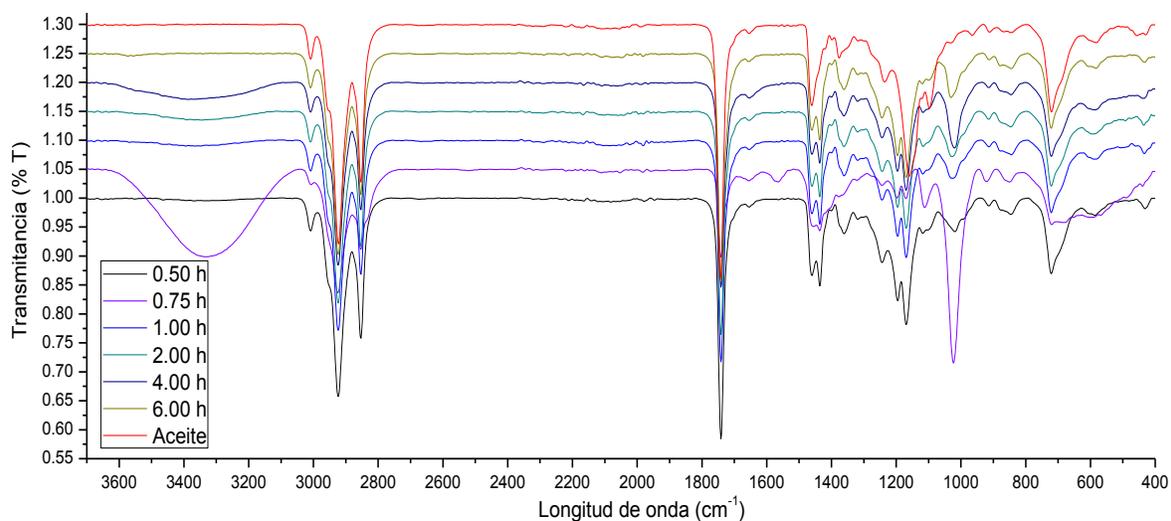


Figura 7.1. Espectros de ATR-FTIR de aceite de soja y las distintas muestras del biodiésel antes de evaporar el metanol en exceso, variando el tiempo de reacción, manteniendo 1.0 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30.

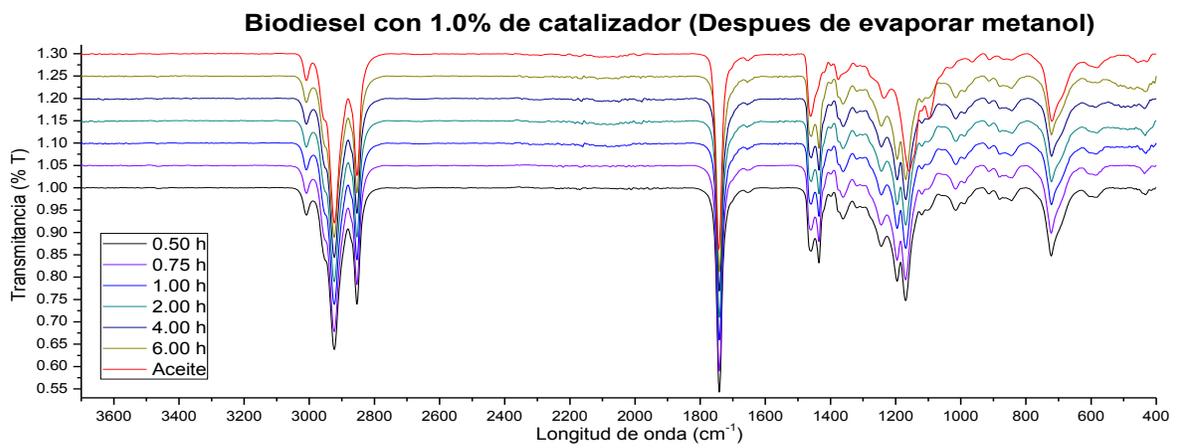


Figura 7.2. Espectros de ATR-FTIR de aceite de soja y las distintas muestras del biodiésel después de evaporar el metanol en exceso, variando el tiempo de reacción, manteniendo 1.0 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30.

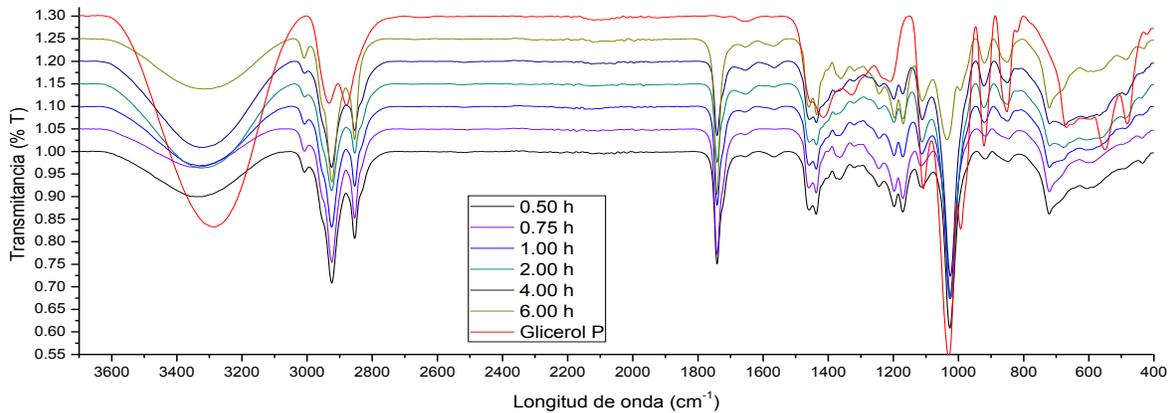


Figura 7.3. Espectros de ATR-FTIR glicerol puro y las distintas muestras de glicerol producido variando el tiempo de reacción, manteniendo 1.0 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30

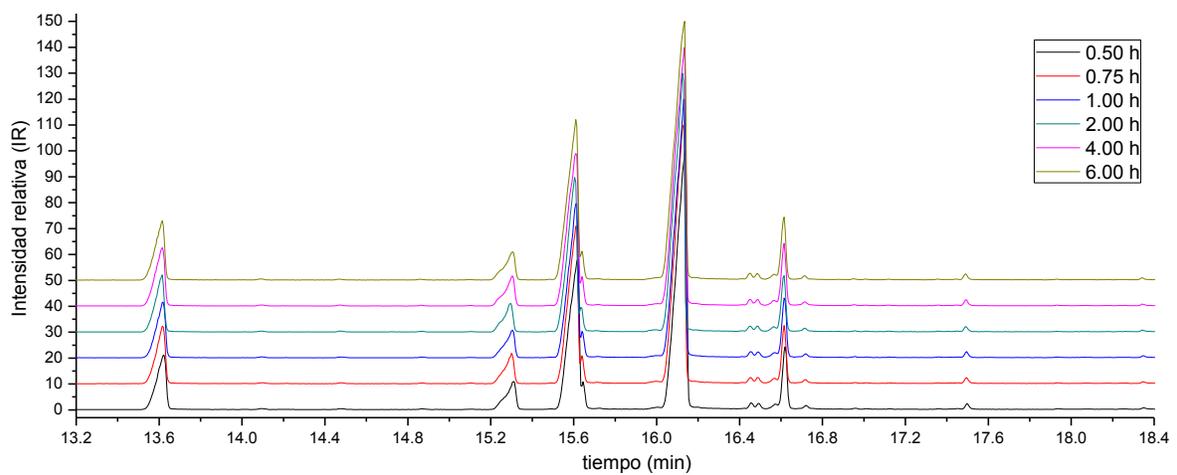


Figura 7.4. Cromatogramas de las distintas muestras del biodiésel variando el tiempo de reacción, manteniendo 1.0 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30.

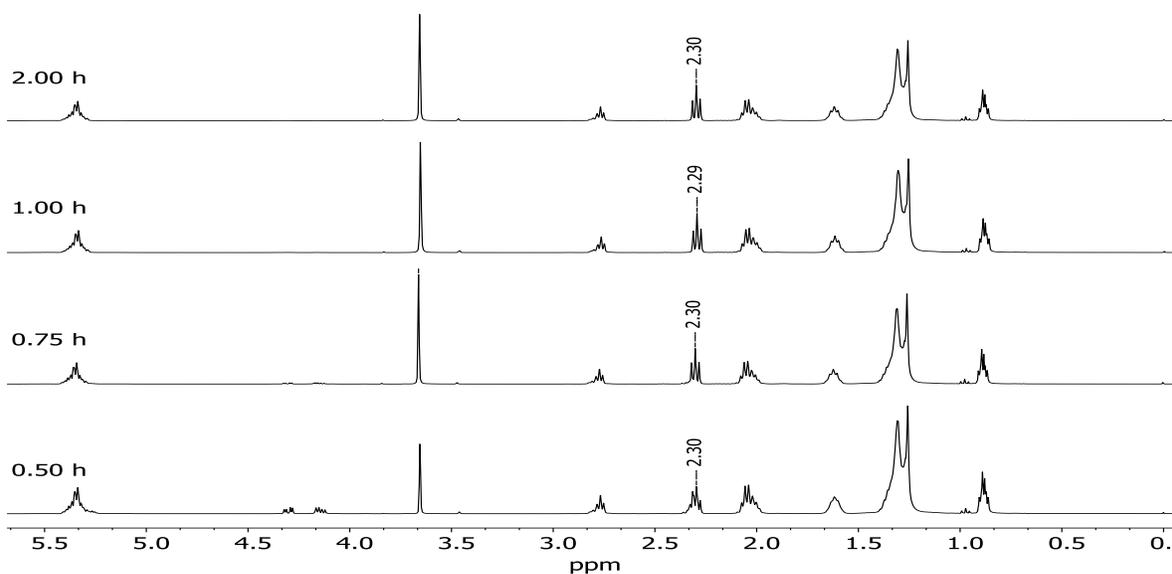


Figura 7.5. RMN-¹H para las distintas muestras del biodiésel variando el tiempo de reacción, manteniendo 1.0 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30.

Tabla 7.2. Datos para la cuantificación del biodiésel para cada una de las muestras del biodiésel, derivada de los espectros de RMN-¹H de la figura 7.5.

Tiempo (°C)	Señal de α -CH ₂ (ppm)	Integral	Señal de -CH ₃ (ppm)	Integral	Rendimiento (%)
0.50	2.30	1.0	3.67	1.44	96.0
0.75	2.30	1.0	3.68	1.42	94.7
1.00	2.29	1.0	3.66	1.45	96.7
2.00	2.30	1.0	3.66	1.43	95.3

7.2. Producción del biodiésel variando tiempo de reacción y manteniendo 2.0 % de catalizador, proporción metanol:aceite 1:30 y 65 °C

Tabla 7.3. Datos de la reacción de transesterificación variando tiempos de reacción, manteniendo 2.0 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30.

Condiciones de reacción			Antes de evaporar metanol				Después de evaporar metanol			Rendimiento	
t _{reacción}	m _{catalizador}	V _{aceite}	V _{biodiésel}	m _{biodiésel}	V _{glicerol}	m _{glicerol}	V _{biodiésel}	m _{biodiésel}	ρ _{biodiésel}	% m/m	% mol
H	g	mL	mL	g	mL	g	mL	g	g/mL		
0.5	0.1106	6.0	6.2	5.2213	6.3	5.1844	4.7	3.9268	0.8355	71.92	71.57
0.75		6.0	6.5	5.5909	6.5	5.3130	5.0	4.1507	0.8301	76.02	75.66
1		6.0	6.3	5.4424	6.9	5.7462	4.8	3.9533	0.8236	72.40	72.06
2		6.0	6.0	5.0938	6.9	5.7160	4.5	3.7080	0.8240	67.91	67.59
4		6.0	5.8	4.9085	7.1	5.8299	4.3	3.4392	0.7998	62.99	62.69

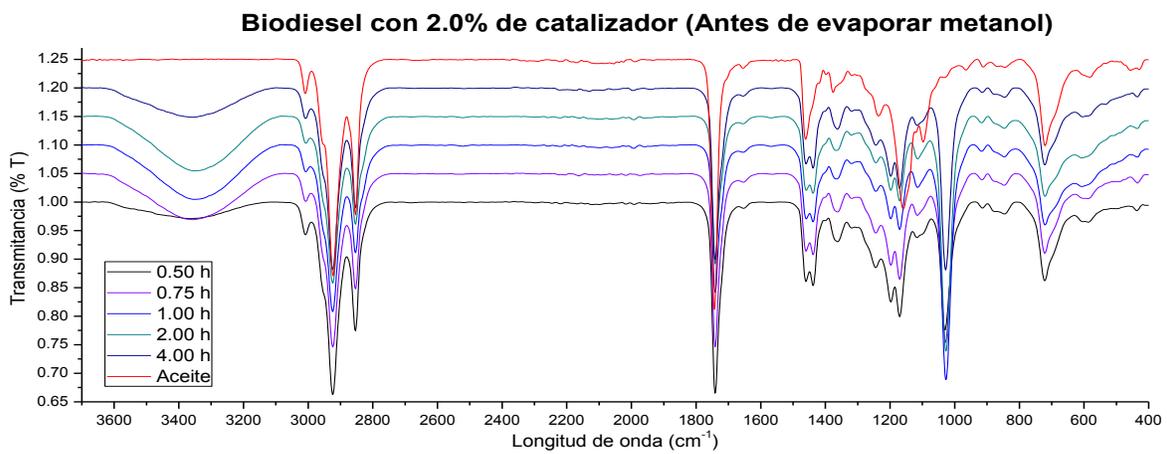


Figura 7.6. Espectros de ATR-FTIR de aceite de soja y las distintas muestras del biodiésel antes de evaporar el metanol en exceso, variando el tiempo de reacción, manteniendo 2.0 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30.

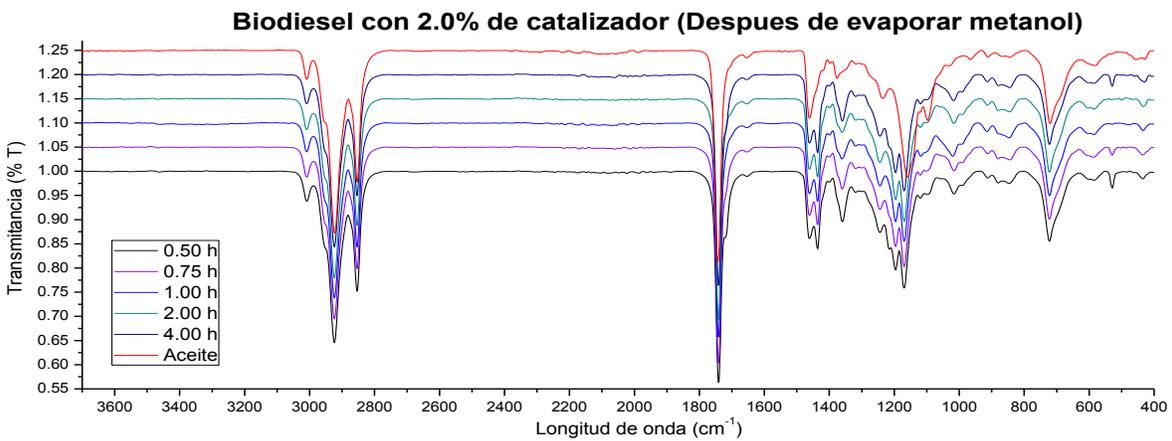


Figura 7.7. Espectros de ATR-FTIR de aceite de soja y las distintas muestras del biodiésel después de evaporar el metanol en exceso, variando el tiempo de reacción, manteniendo 2.0 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30.

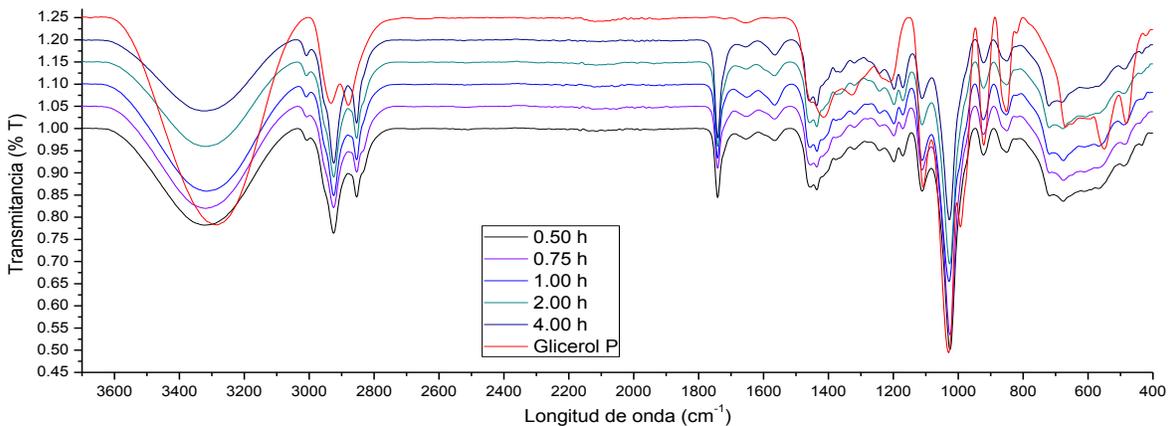


Figura 7.8. Espectros de ATR-FTIR glicerol puro y las distintas muestras de glicerol producido variando el tiempo de reacción, manteniendo 2.0 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30

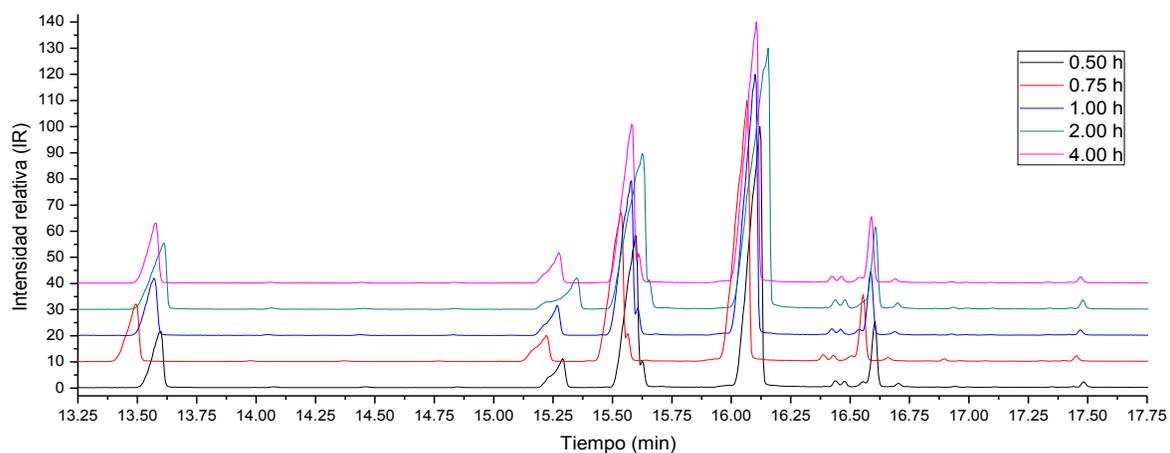


Figura 7.9. Cromatogramas de las distintas muestras del biodiésel variando el tiempo de reacción, manteniendo 2.0 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30.

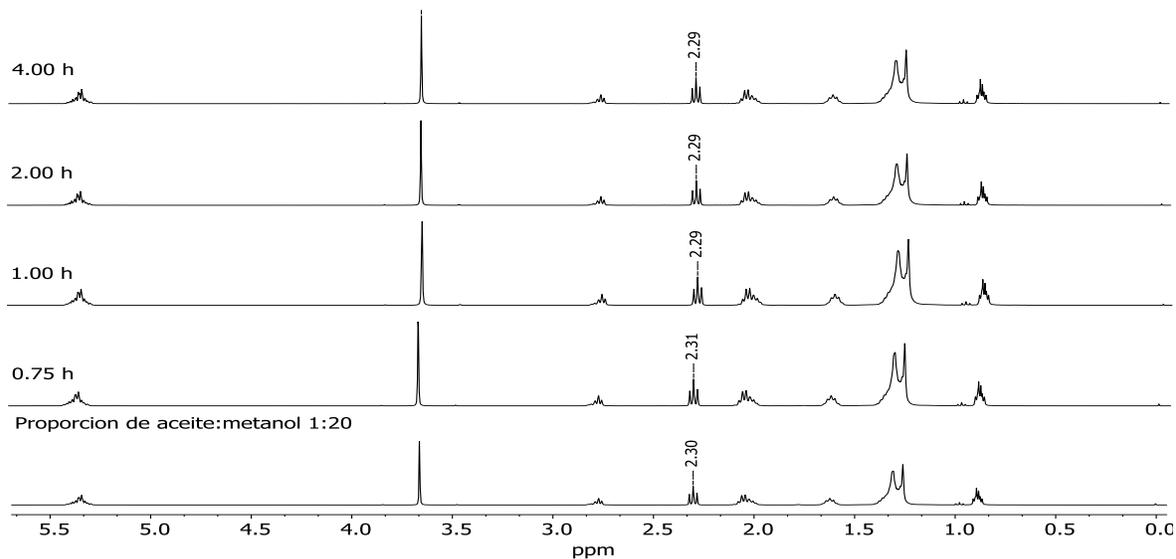


Figura 7.10. RMN-¹H para las distintas muestras del biodiésel variando el tiempo de reacción, manteniendo 2.0 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30.

Tabla 7.4. Datos para la cuantificación del biodiésel para cada una de las muestras del biodiésel, derivada de los espectros de RMN-¹H de la figura 7.10.

Tiempo (°C)	Señal de α -CH ₂ (ppm)	Integral	Señal de -CH ₃ (ppm)	Integral	Rendimiento (%)
0.50	2.30	1.0	3.66	1.47	98.0
0.75	2.31	1.0	3.67	1.46	97.3
1.00	2.29	1.0	3.65	1.48	98.7
2.00	2.29	1.0	3.65	1.47	98.0
4.00	2.29	1.0	3.65	1.47	98.0

7.3. Producción del biodiésel variando tiempo de reacción y manteniendo 3.0 % de catalizador, proporción metanol:aceite 1:30 y 65 °C

Tabla 7.5. Datos de la reacción de transesterificación variando tiempos de reacción, manteniendo 3.0 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30.

Condiciones de reacción			Antes de evaporar metanol				Después de evaporar metanol			Rendimiento	
t _{reacción}	m _{catalizador}	V _{aceite}	V _{biodiésel}	m _{biodiésel}	V _{glicerol}	m _{glicerol}	V _{biodiésel}	m _{biodiésel}	Γ _{biodiésel}	% m/m	% mol
H	g	mL	mL	g	mL	g	mL	g	g/mL		
0.5	0.1660	6.0	6.0	5.0903	6.3	5.1685	4.6	3.8368	0.8341	70.27	69.93
0.75		6.0	6.0	5.0838	6.5	5.5130	4.6	3.7876	0.8234	69.37	69.04
1		6.0	6.0	5.0498	6.9	5.7647	4.5	3.7358	0.8302	68.42	68.09
2		6.0	6.0	5.0524	7.0	5.7130	4.5	3.6926	0.8206	67.63	67.31
4		6.0	5.4	4.5972	8.6	7.1136	4.0	3.4905	0.8726	63.93	63.62

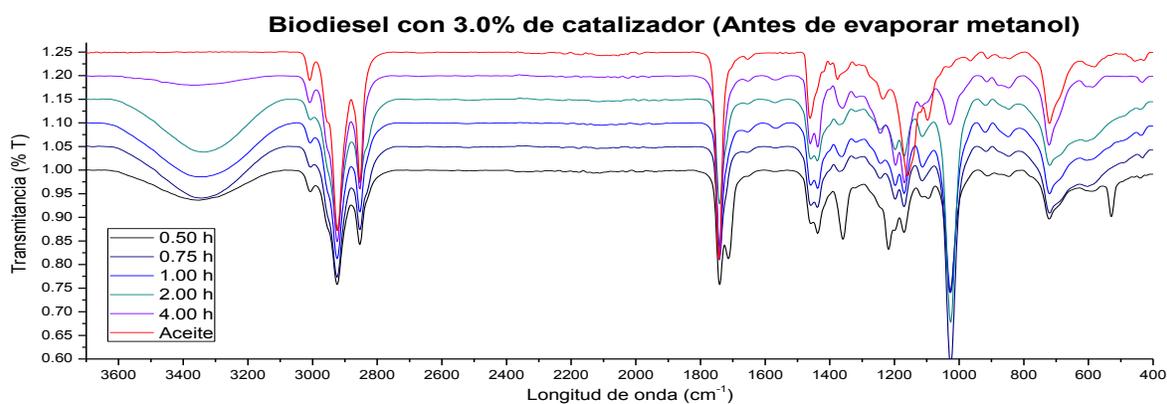


Figura 7.11. Espectros de ATR-FTIR de aceite de soja y las distintas muestras del biodiésel antes de evaporar el metanol en exceso, variando el tiempo de reacción, manteniendo 3.0 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30.

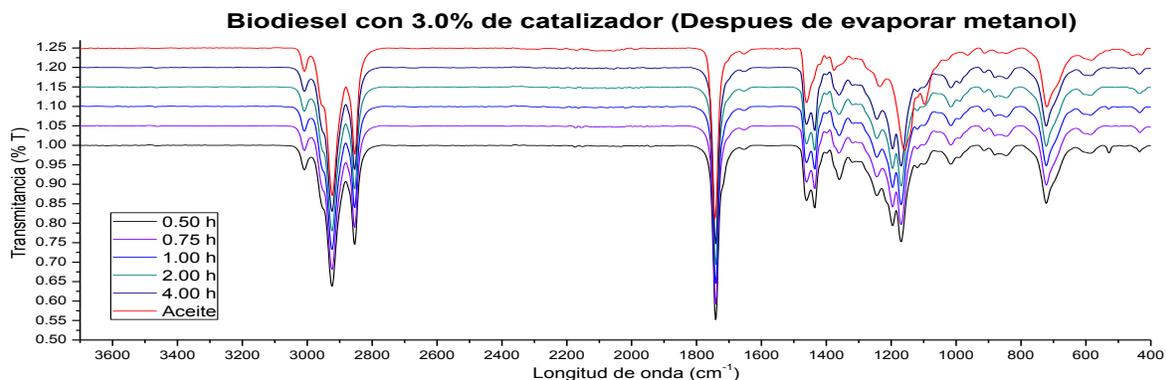


Figura 7.12. Espectros de ATR-FTIR de aceite de soja y las distintas muestras del biodiésel después de evaporar el metanol en exceso, variando el tiempo de reacción, manteniendo 3.0 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30.

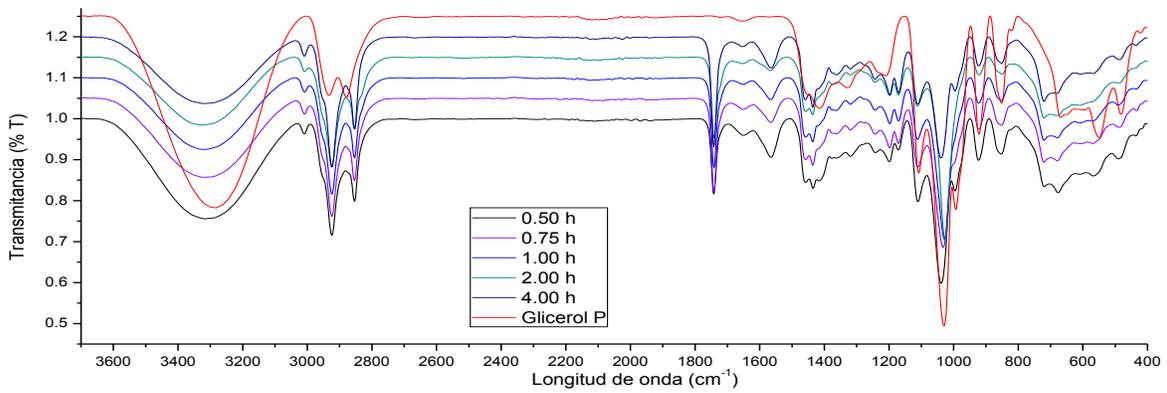


Figura 7.13. Espectros de ATR-FTIR glicerol puro y las distintas muestras de glicerol producido variando el tiempo de reacción, manteniendo 3.0 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30

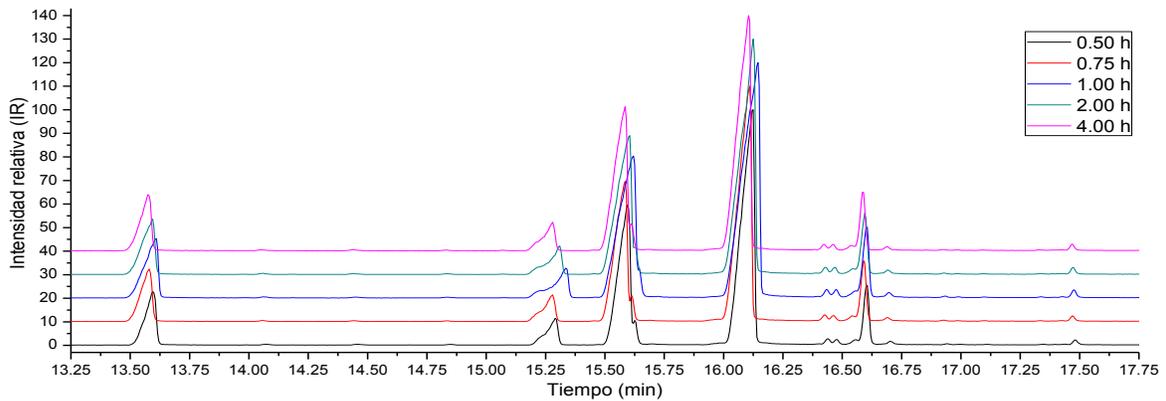


Figura 7.14. Cromatogramas de las distintas muestras del biodiésel variando el tiempo de reacción, manteniendo 3.0 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30.

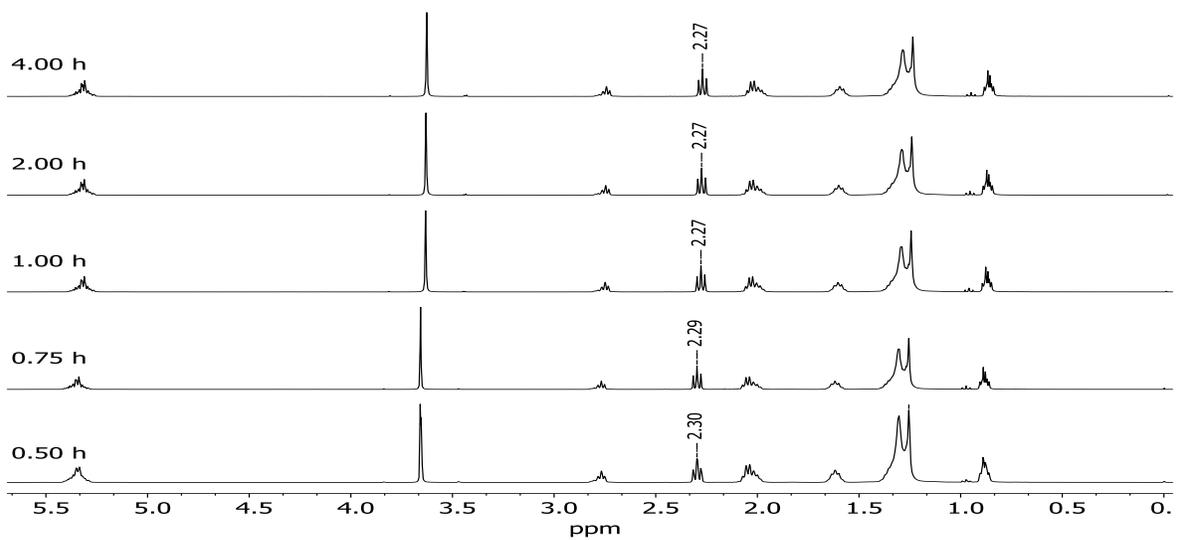


Figura 7.15. RMN-¹H para las distintas muestras del biodiésel variando el tiempo de reacción, manteniendo 3.0 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30.

Tabla 7.6. Datos para la cuantificación del biodiésel para cada una de las muestras del biodiésel, derivada de los espectros de RMN-¹H de la figura 7.15.

Tiempo (°C)	Señal de α -CH ₂ (ppm)	Integral	Señal de -CH ₃ (ppm)	Integral	Rendimiento (%)
0.50	2.30	1.0	3.66	1.45	96.7
0.75	2.29	1.0	3.65	1.46	97.3
1.00	2.27	1.0	3.63	1.47	98.0
2.00	2.27	1.0	3.62	1.47	98.0
4.00	2.27	1.0	3.62	1.47	98.0

7.4. Producción del biodiésel variando tiempo de reacción y manteniendo 6.0 % de catalizador, proporción metanol:aceite 1:30 y 65 °C

Tabla 7.7. Datos de la reacción de transesterificación variando tiempos de reacción, manteniendo 6.0 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30.

Condiciones de reacción		Antes de evaporar metanol					Después de evaporar metanol			Rendimiento	
t _{reacción}	m _{catalizador}	V _{aceite}	V _{biodiésel}	m _{biodiésel}	V _{glicerol}	m _{glicerol}	V _{biodiésel}	m _{biodiésel}	Γ _{biodiésel}	% m/m	% mol
H	g	mL	mL	g	mL	g	mL	g	g/mL		
0.50	0.3445	6.0	6.5	5.3688	6.3	5.0045	5.0	4.1893	0.8379	76.73	76.36
0.75		6.0	6.5	5.4570	6.5	5.3571	5.0	4.2236	0.8447	77.36	76.98
1.00		6.0	5.6	4.8169	5.9	4.8712	4.0	3.3640	0.8410	61.61	61.32
2.00		6.0	5.5	4.5559	6.1	5.0603	4.5	3.7711	0.8380	69.07	68.74
4.00		6.0	5.0	4.0192	6.4	5.2918	3.6	2.9932	0.8314	54.82	54.56
6.00		6.0	5.3	4.4899	6.6	5.5637	4.2	3.4320	0.8171	62.86	62.56
8.00		6.0	5.5	4.7083	7.1	5.8241	4.3	3.6152	0.8407	66.21	65.90

Biodiesel con 6.0% de catalizador (Antes de evaporar metanol)

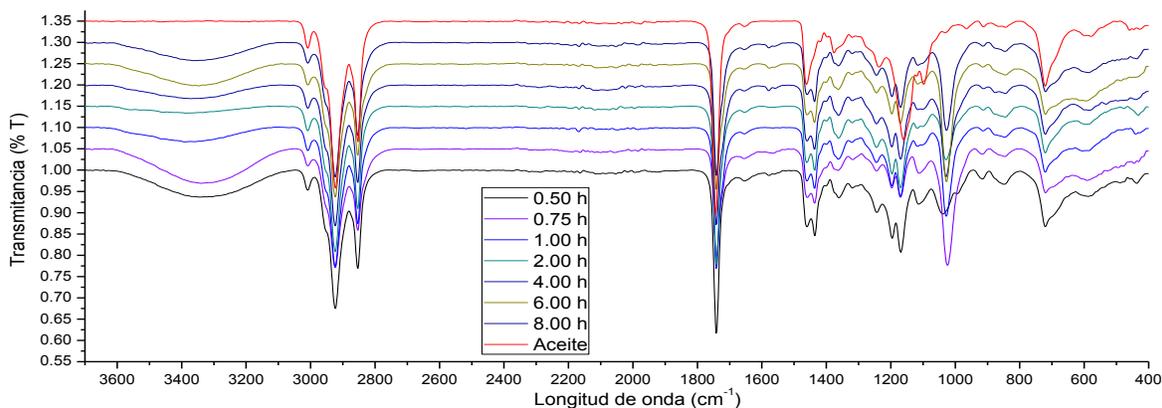


Figura 7.16. Espectros de ATR-FTIR de aceite de soya y las distintas muestras del biodiésel antes de evaporar el metanol en exceso, variando el tiempo de reacción, manteniendo 6.0 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30.

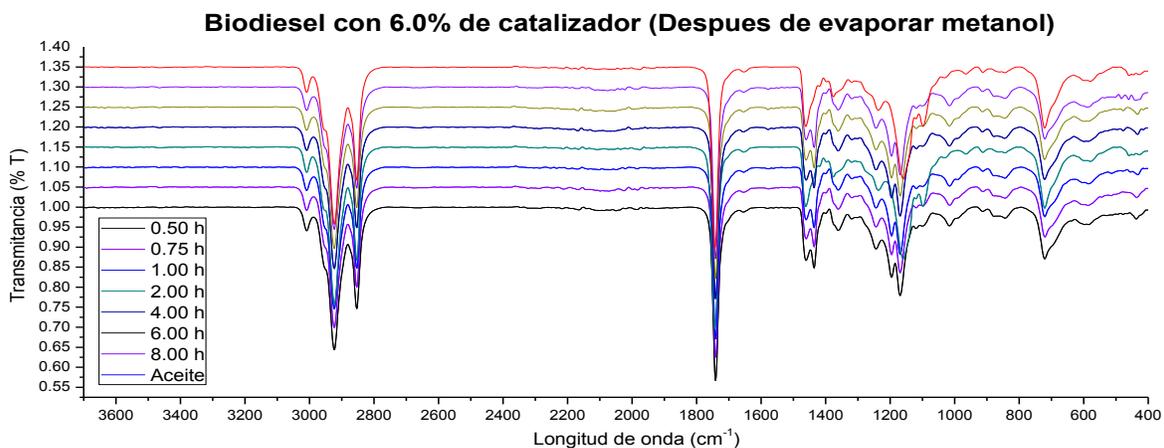


Figura 7.17. Espectros de ATR-FTIR de aceite de soja y las distintas muestras del biodiésel después de evaporar el metanol en exceso, variando el tiempo de reacción, manteniendo 6.0 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30.

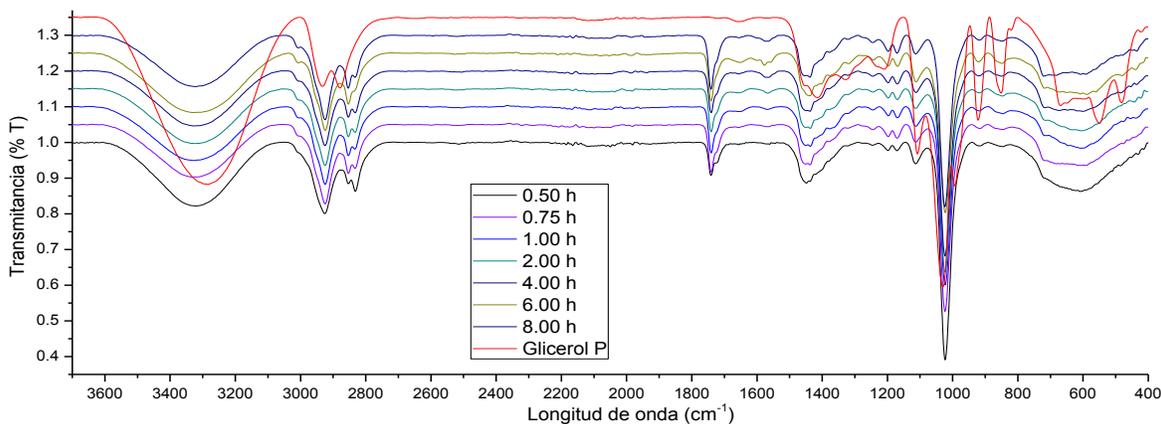


Figura 7.18. Espectros de ATR-FTIR glicerol puro y las distintas muestras de glicerol producido variando el tiempo de reacción, manteniendo 6.0 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30

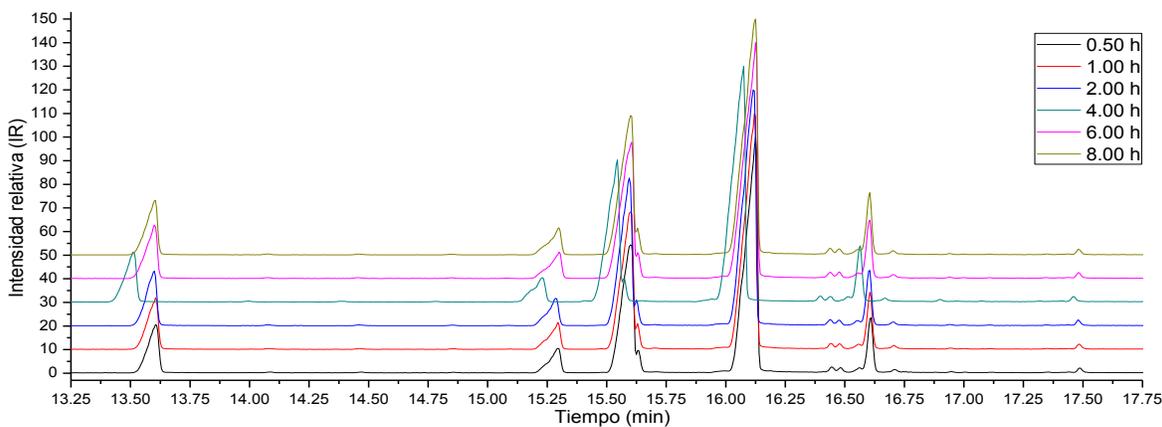


Figura 7.19. Cromatogramas de las distintas muestras del biodiésel variando el tiempo de reacción, manteniendo 6.0 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30.

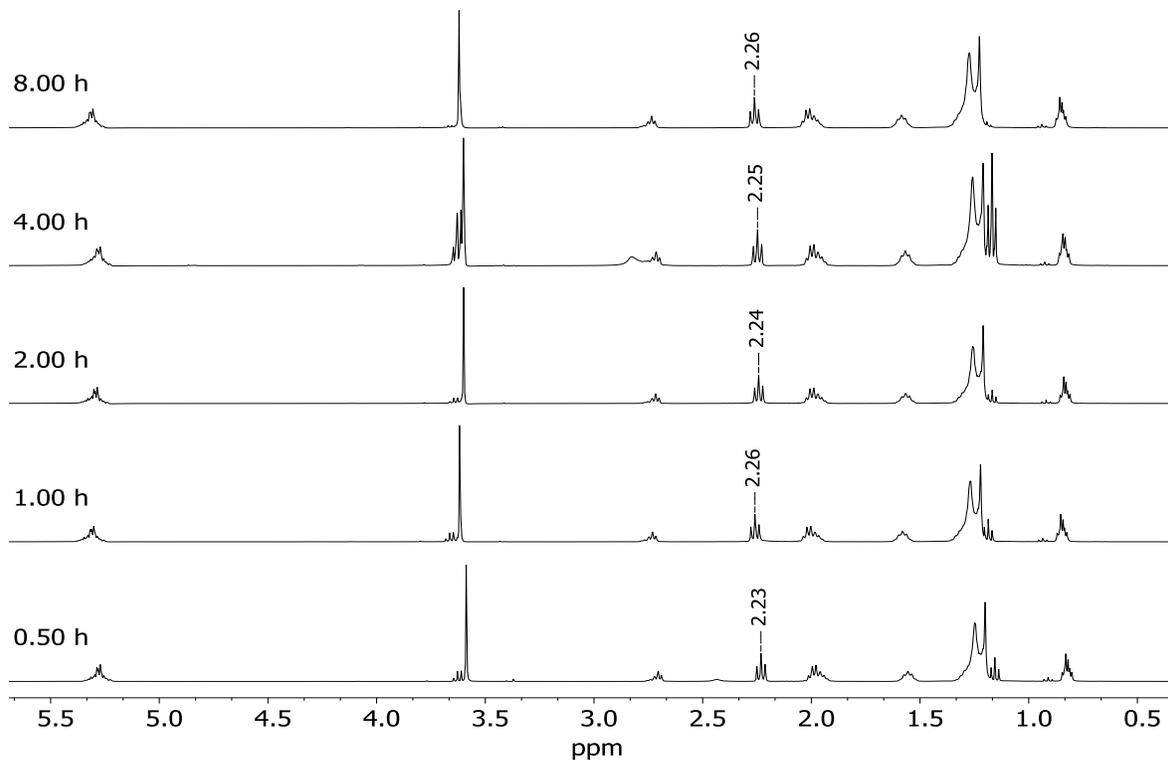


Figura 7.20. RMN-¹H para las distintas muestras del biodiésel variando el tiempo de reacción, manteniendo 6.0 % de catalizador, 65 °C y proporción aceite:metanol 1:30.

Tabla 7.8. Datos para la cuantificación del biodiésel para cada una de las muestras del biodiésel, derivada de los espectros de RMN-¹H de la figura 7.20.

Tiempo (°C)	Señal de α -CH ₂ (ppm)	Integral	Señal de -CH ₃ (ppm)	Integral	Rendimiento (%)
0.50	2.23	1.0	3.59	1.49	99.3
1.00	2.26	1.0	3.62	1.46	97.3
2.00	2.24	1.0	3.60	1.44	96.0
4.00	2.25	1.0	3.60	1.45	96.7
8.00	2.26	1.0	3.62	1.44	96.0