



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**FACULTAD DE QUÍMICA**



OPTIMIZACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A  
PARTIR DE ACEITE DE SOYA Y METANOL EN  
CONDICIONES DE CATÁLISIS HETEROGÉNEA



**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

**OSCAR RODRÍGUEZ LÓPEZ**



Ciudad de México

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 **Prof. Rodolfo Ruiz Trejo**

VOCAL **Profra. Tatiana Eugenievna  
Klimova Berestneva**

SECRETARIO **Prof. Juan Pablo Aguayo Vallejo**

1ER. SUPLENTE **Prof. Carlos Álvarez Maciel**

2DO. SUPLENTE **Prof. Hugo Ortiz Moreno**

### LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

LABORATORIO DE NANOCATÁLISIS (222),  
EDIFICIO DE INGENIERÍA QUÍMICA,  
CONJUNTO E,  
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

---

Dra. Tatiana Klimova Berestneva

SUSTENTANTE

---

Rodríguez López Oscar

# *Agradecimientos*

A la UNAM y a la Facultad de Química, por ellas me fue posible obtener una formación integral, forjada por profesores que cuentan con un alto nivel académico.

A la Dra. Tatiana Klimova Berestneva por su invaluable atención, apoyo y paciencia para dirigir este trabajo.

A la DGAPA, por el apoyo financiero a través del proyecto PAPIIT IN-115218.

A los miembros del jurado Prof. Rodolfo Ruiz Trejo, Dr. Juan Pablo Aguayo Vallejo, Prof. Carlos Álvarez Maciel y Prof. Hugo Ortiz Moreno; por su tiempo invertido en la revisión de este trabajo y por sus observaciones para mejorar el mismo.

Al I.Q. Iván Puente Lee, por los análisis de microscopía electrónica de transmisión y barrido, a la Q.I. María Cecilia Salcedo Luna por los análisis de difracción de rayos X de polvos. Al Q. Luis Pedro Hernández por el apoyo en la obtención de los espectros de RMN  $^1\text{H}$ .

Agradezco el apoyo, la guía y sobre todo la amistad que me brindaron mis compañeros de laboratorio Haydee Vargas, Franklin Méndez, Luis Rodríguez, Yaneli Osorio, Ricardo Flores, Arturo Sánchez, Georgina Bravo, Alberto Sandoval, Marco Flores, Lina Calzada, Pamela Ramírez, Melisa Arroyo y Sr. José Olvera

# Índice

Lista de figuras .....	3
Lista de tablas.....	5
Lista de abreviaturas.....	7
INTRODUCCIÓN .....	9
CAPÍTULO 1. Antecedentes .....	26
1.1 <i>Biocombustibles</i> .....	27
1.2 <i>Biodiesel y sus características</i> .....	36
1.3 <i>Catalizadores de transesterificación</i> .....	48
1.4 <i>Catalizadores de transesterificación     basados en compuestos de titanio</i> .....	50
CAPÍTULO 2. Procedimiento experimental .....	57
2.1 <i>Catalizadores</i> .....	58
2.1.1 <i>Síntesis de catalizadores</i> .....	58
2.1.2 <i>Caracterización de catalizadores</i> .....	63
2.2 <i>Biodiesel</i> .....	70
2.2.1 <i>Síntesis de catalizadores</i> .....	70
2.2.1.1 <i>Separación de productos</i> .....	76
2.2.1.2 <i>Producción de biodiesel con             catalizador reutilizado</i> .....	79
2.2.1.3 <i>Destilación de la mezcla             glicerina/metanol</i> .....	81
2.2.2 <i>Caracterización del biodiesel</i> .....	87
2.2.2.1 <i>Viscosidad</i> .....	87
2.2.2.2 <i>Volumen de biodiesel             obtenido</i> .....	90
2.2.2.3 <i>Determinación del rendimiento             del biodiesel</i> .....	91
CAPÍTULO 3. Presentación de resultados .....	94
3.1 <i>Catalizadores</i> .....	95
3.1.1 <i>Síntesis de los catalizadores</i> .....	95
3.1.2 <i>Caracterización de los catalizadores</i> ...	95



3.2 Biodiesel .....	104
3.2.1 <i>Síntesis de biodiesel</i> .....	105
3.2.1.1 <i>Comparación del desempeño catalítico de NaNT1 con otros catalizadores homogéneos y heterogéneos</i> .....	109
3.2.1.2 <i>Obtención de biodiesel con NaNTM</i> .....	111
3.2.1.3 <i>Posibilidad de reuso del catalizador y del metanol</i> .....	118
3.2.1.4 <i>Separación y purificación del biodiesel al final de la reacción</i> .....	122
CAPÍTULO 4. <i>Discusión de resultados</i> .....	125
CONCLUSIONES .....	132
REFERENCIAS .....	134
APÉNDICES .....	142





## Lista de figuras

FIGURA 1. Ciclo del dióxido de carbono en el uso y producción de biodiesel, tomado y adaptado de [4]. .....	16
FIGURA 2. Ejemplo de una planta para la producción de biodiesel a nivel industrial en condiciones de catálisis homogénea, tomada y adaptada de [6]. .....	20
FIGURA 3. Estructura general de los triglicéridos. ....	37
FIGURA 4. Esquema de la reacción de transesterificación.....	40
FIGURA 5. Esquematación de la formación de nanotubos a partir de titanía .....	54
FIGURA 6. Esquema del reactor 1 de la marca Parr de 1L. ....	59
FIGURA 7. Esquema del reactor 2 de la marca Parr de 100 mL. ....	72
FIGURA 8. Esquema del sistema empleado para las reacciones en fase homogénea. ....	73
FIGURA 9. Fases formadas después de la reacción de transesterificación. ....	77
FIGURA 10. Turbidez que presenta el agua en los primeros lavados. ....	78
FIGURA 11. Apariencia del biodiesel después del secado .....	79
FIGURA 12. Sistema de destilación 1. ....	82
FIGURA 13. Sistema de destilación 2. ....	82
FIGURA 14. Sistema utilizado para la medición de viscosidad con un viscosímetro Cannon-Fenske. ....	89





FIGURA 15. Esquema del viscosímetro Cannon-Fenske .....	90
FIGURA 16. Espectro de resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ . Las letras M, A y G indican los protones de metil ésteres, $\alpha\text{-CH}_2$ y glicéricos. Imagen tomada y adaptada de [21] .....	93
FIGURA 17. Isotermas de adsorción/desorción de $\text{N}_2$ de los diferentes lotes de catalizadores sintetizados y del precursor: a) NaNT1 b)NaNTUS c)NaNT2 d)NaNT3 e)NaNTM y f) precursor de $\text{TiO}_2$ .....	99
FIGURA 18. Distribución del diámetro de poro de NaNTM. ....	100
FIGURA 19. Difractogramas de rayos X de polvos para las muestras NaNTUS y NaNT1 .....	101
FIGURA 20. Imágenes obtenidas mediante TEM de la muestra del catalizador NaNT1 a diferentes aumentos. ....	102
FIGURA 21. Imágenes obtenidas mediante TEM de la muestra del catalizador NaNTUS a diferentes aumentos .....	103
FIGURA 22. Imágenes obtenidas mediante TEM de la muestra del catalizador NaNT2 a diferentes aumentos. ....	103
FIGURA 23. Espectro de resonancia magnética nuclear $^1\text{H}$ de la muestra de biodiesel de la reacción 16 .....	108
FIGURA 24. Inversión de fases de la mezcla resultante de la reacción de transesterificación.....	123







## Lista de tablas

TABLA 1. Clasificación de biocombustibles por generaciones .....	28
TABLA 2. Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los catalizadores .....	60
TABLA 3. Cantidad de las muestras de catalizador sometidas al análisis de fisisorción de nitrógeno.....	70
TABLA 4. Condiciones de reacción empleadas para la obtención de muestras de biodiesel .....	75
TABLA 5. Condiciones de reacción empleadas para la obtención de las diferentes muestras de biodiesel de todas las reacciones realizadas.....	85
TABLA 6. Características texturales de los catalizadores, obtenidas por fisisorción de nitrógeno.....	98
TABLA 7. Composición de los catalizadores sintetizados determinada por SEM-EDX.....	104
TABLA 8. Comparación del desempeño de NaNT1 con otros catalizadores homogéneos y heterogéneos .....	110
TABLA 9. Efecto de la temperatura en el rendimiento de biodiesel .....	112
TABLA 10. Efecto de la cantidad de catalizador en el rendimiento de biodiesel .....	114
TABLA 11. Efecto de la relación molar metanol:aceite en el rendimiento de biodiesel.....	115
TABLA 12. Efecto del tiempo de reacción en el rendimiento de biodiesel .....	116





TABLA 13. Rendimiento de biodiesel obtenido con NaNTUS y NaNTM ..... 117

TABLA 14. Efecto del reuso del catalizador en varios ciclos catalíticos de síntesis de biodiesel ..... 119

TABLA 15. Efecto del reuso de metanol sobre el rendimiento de biodiesel obtenido ..... 121





## Lista de abreviaturas

Abreviatura	Descripción
INPC	Índice Nacional de Precios al Consumidor
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
Gas LP	Gas Licuado del Petróleo
EE.UU.	Estados Unidos de América (también se mencionó como Estados Unidos)
UE	Unión Europea
BTL	Proceso de producción de etanol Biomass-To-Liquids
ASTM	American Society for Testing Materials
ECS	Comité Europeo para la Estandarización
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
DRX	Difracción de Rayos X de Polvos
RMN <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
I <sub>ME</sub>	Intensidad de la señal generada por los protones metoxi de los metil esteres (biodiesel)
I <sub>α-CH<sub>2</sub></sub>	Intensidad de la señal generada por los protones α-CH <sub>2</sub> de todos los derivados de ácidos grasos (aceite)
V <sub>p</sub>	Volumen de poros





Abreviatura	Descripción
$S_{BET}$	Área superficial específica calculada por el método BET
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barret, Joyner, Halenda
$D_p$	Diámetro de poro
NaNT	Nanotubos de trititanato de sodio
NaNT1	Nanotubos de trititanato de sodio lote 1
NaNTUS	Nanotubos de trititanato de sodio lote 1 sometidos a ultrasonido
NaNT2	Nanotubos de trititanato de sodio lote 2
NaNT3	Nanotubos de trititanato de sodio lote 3
NaNTM	Nanotubos de trititanato de sodio mezcla de los tres lotes
TMS	Tetrametilsilano
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry



g



## INTRODUCCIÓN

Una de las problemáticas que se viven en el país actualmente, es el constante aumento en el precio de los combustibles fósiles, como el diésel y la gasolina, aumentos que son consecuencia de diversos aspectos. Estos aumentos a su vez son un detonante para la inflación, debido a que en la producción de todo bien y/o servicio se hace uso de estos combustibles. Por ejemplo, cuando se aumentó el precio de los combustibles en México en enero de 2017, la inflación fue del 1.7% para el periodo de diciembre de 2016 a enero de 2017; valor muy alto en comparación con los que se presentaron mes con mes durante el 2016, cuyo valor máximo fue de 0.78% para el periodo de octubre a noviembre. Aún al compararlo con la inflación presentada para los periodos de diciembre a enero, en los últimos 5 años, sigue siendo el más alto. Esto coincide con el mayor aumento en los últimos seis años del precio de los combustibles, incrementando 2.6 pesos por litro en el caso del diésel, que se dio entre septiembre de 2016 y enero de 2017; cuando el mayor aumento que se había presentado para este combustible fue de 1.49 pesos por litro de julio de 2012 a julio de 2013 [1]. Con esto se pone en evidencia la gran





repercusión que tiene el aumento del precio de los combustibles en la inflación.

Estos aumentos de precio en los combustibles se deben, entre otros muchos factores, a la incapacidad del país de satisfacer la alta demanda de los combustibles, por lo que en enero de 2017, como parte de la reforma energética, se dio la liberación de los precios de los combustibles, con la finalidad de que empresas extranjeras vinieran a satisfacer la demanda. Aunado a esto se prevé ya desde hace algunos años la escasez del petróleo, materia prima para producir los combustibles fósiles. Es por esto, que se hace necesario profundizar la investigación dirigida a encontrar nuevos combustibles, provenientes de fuentes renovables, que puedan remplazar total o parcialmente a los combustibles fósiles y así resolver el problema de la escasez de petróleo, primordialmente con recursos nacionales, lo que llevará a evitar pagos de aranceles por la importación de recursos. De este modo se tendrá otra fuente adicional de combustibles, para satisfacer la alta demanda, además se requiere que su producción no sea costosa. Otra opción para solucionar la escasez y aumento en el precio de combustibles fósiles es optimizar los procesos de producción de los nuevos combustibles ya existentes.

En la actualidad, existen diferentes combustibles capaces de sustituir total o parcialmente la gasolina y el





diésel. Sin embargo, algunos conllevan una fuerte inversión en la producción, en la infraestructura necesaria para producir el combustible o transportar el combustible desde el lugar de origen a las estaciones de consumo. Tal es el caso del hidrógeno, el cual puede ser transportado mediante tres estados diferentes, los cuales son como gas comprimido, para lo cual se requiere de camiones cisterna, cilindros a alta presión, o gaseoductos, en cualquiera de los casos se manejan presiones que van de 20 a 60 MPa, dependiendo de la forma de transportarlo; lo cual hace el procedimiento muy costoso y difícil de manejar. Otra manera de transportarlo es como líquido criogénico, para lo cual se requiere licuar el hidrogeno y su transporte es económicamente viable, siempre y cuando las cantidades a transportar sean pequeñas, los medios para transportarlos son por carretera, para lo cual se requieren tanques de doble pared, algunos con nitrógeno líquido el cual enfría la pared exterior, de tal modo que se evite la evaporación flash. El tercer estado es como sólido en un hidruro metálico. En cualquiera de los casos, las tecnologías e infraestructuras disponibles en la actualidad hacen muy costosa la distribución de este combustible [2].

Otros combustibles como el gas natural, requieren de algunas modificaciones en el automóvil para su uso, adicionalmente de una revisión periódica para verificar el





adecuado funcionamiento del sistema. Dicha modificación que se realiza al automóvil, tiene en algunos casos, un costo aproximado de 30,000 pesos, siempre y cuando se trate de un automóvil común, tratándose de un autobús o un camión el costo aumenta. Además es necesario seguir empleando gasolina, para evitar la falta de lubricación en las partes que conforman el motor. Esta opción es viable en los casos del transporte público, sin embargo, persistiría la dependencia de combustibles fósiles, lo que realmente representa un problema ya que se estima que las reservas de petróleo se terminarán en 41 años, las de gas natural en 63 años y las de carbón en 218 años [3].

Es por ello que algunos nuevos combustibles no son del todo viables; otras opciones que son baratas, como es el caso del gas natural, que además de ser considerado un combustible no renovable, presenta el problema de generar, como producto de la combustión, gases de efecto invernadero tales como el  $\text{CO}_2$ . Esta problemática medioambiental también debe ocupar nuestra atención en el desarrollo de nuevos combustibles; para lo cual se deben tener en cuenta las normas oficiales mexicanas de la SEMARNAT que regulan entre otros aspectos, los límites máximos permisibles de contaminantes provenientes de vehículos y fuentes fijas que emplean la combustión para su funcionamiento. Ejemplos de estas normas son:







- NOM-085-SEMARNAT-2011, la cual establece los niveles máximos de emisiones que se permiten en los equipos de combustión, empleados para calentamiento indirecto; es decir aquellos en los que se transfiere el calor generado, mediante los gases de combustión, tales como generadores de vapor, calderas, calentadores de aceite térmico y hornos; además la norma establece la forma en que ha de llevarse a cabo la medición de dichas emisiones.
- NOM-041-SEMARNAT-2015, en la cual se encuentran establecidos, los máximos límites permitidos de emisiones de gases contaminantes, en este caso, provenientes del escape de los automóviles que usan gasolina como combustible.
- NOM-076-SEMARNAT-2012, en este caso, se establecen los máximos niveles permisibles de emisiones provenientes del escape, tales como, hidrocarburos no quemados, óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono, además de hidrocarburos evaporativos que provengan del sistema de combustible; aquí se incluyen, además de los automóviles que usan gasolina, los que emplean como combustible gas natural, gas licuado de petróleo y otros combustibles alternos; a diferencia de la NOM-041-SEMARNAT-2015, la NOM-076-SEMARNAT-2012





hace referencia a vehículos automotores nuevos en planta cuyo peso bruto vehicular es mayor de 3,857 kilogramos.

Otro aspecto para considerar en la búsqueda de nuevos combustibles es la peligrosidad que representa su manipulación, puesto que entre más peligroso sea su manejo, mayores serán las medidas para evitar accidentes, tales como sistemas de control, materiales especiales para su almacenamiento y transporte; como consecuencia inmediata se tendrá un proceso más caro y menos viable, como ejemplo tenemos el hidrogeno, los gases natural y LP; los cuales son muy inflamables.

Por otra parte existen nuevas tecnologías como los autos eléctricos, los cuales presentan una serie de desventajas; una de las más desfavorables, es el tiempo de carga que requieren, tiempo que depende de la toma de corriente; este tiempo es de 30 minutos en una estación de 440/480V, 4 horas en una estación de 220/240V (la más común) y hasta 16 horas en una estación de 110/120V. Esta última es la toma de corriente con la que se cuenta en una casa habitación y en algunos casos los mismos fabricantes de autos eléctricos, advierten que esta toma de corriente, no debe ser usada como fuente principal para recargar la batería. Por lo que, si se desea recargar el auto en casa, se debe instalar una estación de 220/240V, lo cual conlleva una





inversión extra. Por otro lado, aunque el auto eléctrico no genera gases contaminantes; una de las formas más comunes de generar electricidad son las plantas termoeléctricas, las cuales, si generan gases de efecto invernadero, además de que a largo plazo se tendría el problema del desecho de las baterías de los autos.

Los combustibles antes mencionados, así como tienen desventajas, también cuentan con ventajas muy positivas, por lo cual son muy buenas opciones para resolver la problemática energética. En este trabajo se estudió el proceso de la producción del biodiesel, ya que presenta una serie de ventajas económicas y ambientales que hacen considerar el biodiesel la mejor opción para sustituir al combustible diésel de origen fósil. Aunque su descubrimiento no es nuevo, ni tampoco los procesos para su síntesis, aún tiene algunas desventajas que se pueden mejorar, con la finalidad de que su uso y comercialización sean más atractivas.

Algunas de las ventajas que presenta el biodiesel son las siguientes: es barato en su producción, no requiere modificaciones al motor para su uso y es menos perjudicial con el medio ambiente, puesto que disminuye la formación de los gases contaminantes. Además, una de las materias primas para producirlo son los aceites vegetales, obtenidos de diversas plantas oleaginosas como *jatropha*, palma, girasol, maíz, soya, canola, colza entre otras; las cuales consumen el CO<sub>2</sub> producido por





los motores de combustión, cerrando así un ciclo que disminuye los efluentes tóxicos presentes en la atmósfera, como se muestra en la figura 1. Esta característica hace al biodiesel tan llamativo, ya que los otros combustibles de alguna manera u otra generan más desechos.

FIGURA 1. Ciclo del dióxido de carbono en el uso y producción de biodiesel, tomado y adaptado de [4].



El biodiesel al igual que otros biocombustibles, al ser obtenido de materias primas que bien pueden ser usadas ya sea como alimentos o para producirlos, hace que surja el dilema de "biocombustibles vs. alimentos" que tal vez sea, uno de los principales retos a superar de los biocombustibles, ya que de cierto modo al aumentar la demanda de materia prima para producir biocombustibles, se presentará la escasez en los alimentos provenientes de la misma materia prima. Como ejemplo tenemos el maíz, el cual es destinado como



alimento y a la vez, a partir de éste se produce el combustible etanol, para lo cual Estados Unidos destinó 26% de su producción de maíz en 2007-08, así mismo en ese tiempo se proyectó que para 2008-09 lo destinado sería el 33%; consecuentemente la demanda de maíz aumentó y dado que Estados Unidos es el principal exportador de esta semilla, la repercusión inmediata de estos dos aspectos fue un gran aumento en el precio del maíz. Es por lo que preocupa el impacto que los biocombustibles tienen, sobre la seguridad alimenticia de la población mundial. Otro caso relevante se dio en la Unión Europea, en donde el 39.7% de la producción de aceites vegetales se destinó a la producción de biodiesel; solo que en este caso, el efecto en los precios de los aceites vegetales, fue menos significativo que en el caso anteriormente expuesto, ya que la participación de la Unión Europea como comercializador es baja. Sin embargo, el problema anterior puede ser resuelto al utilizar aceites vegetales no comestibles (aceite de jatropha o palma) para la producción de biodiesel.

Otra de las grandes preocupaciones que surgen en torno a los biocombustibles, producidos a partir de cultivos agrícolas, es el surgimiento de procesos no sustentables que tendrán un efecto sobre los ecosistemas. Por ejemplo, la apertura y adaptación de labrantíos y cultivos permanentes, por principio de cuentas





traerán consigo deforestación y consecuentemente la pérdida de especies animales al modificar su entorno.

Esta problemática no es tajantemente decisiva, ya que se puede equilibrar tomando en cuenta que de los mismos procesos de producción de biocombustibles, surgen coproductos y subproductos, los cuales son alternativas para aminorar estos problemas. Por ejemplo, en la producción de etanol, también se genera *gluten feed*, bagazo de caña y granos destilados (290 kilos de granos destilados por cada tonelada de grano empleada para producir etanol, regresan a formar parte de la alimentación animal). Más adelante también se menciona una opción alimenticia, que se deriva de la producción de biodiesel. En cuanto a la problemática por los ecosistemas, de acuerdo con la Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), se contempla la existencia de 2,000 millones de hectáreas en el mundo, con potencial para producir cultivos en secano, descartando áreas protegidas, bosques y tierras necesarias para la producción de alimentos. Cabe aclarar que los cultivos en secano son aquellos necesarios para obtener cosechas, en regiones donde la insuficiente precipitación, no permite obtenerlas mediante los procedimientos convencionales de cultivo [5].

Otras opciones con las cuales se puede aminorar la problemática alimenticia, generada por la producción de biocombustibles, dependen de cuestiones políticas, por





ejemplo, los altos aranceles que se ponen a la importación de bioetanol en Estados Unidos y la UE, no permiten la exportación de este biocombustible por parte de Brasil, país donde se obtiene a partir de la caña con un rendimiento de 7000 litros por hectárea, el cual es muy elevado si se compara con el obtenido en EE.UU. a partir del maíz, el cual es de 3800 litros por hectárea. Este libre comercio de etanol traería como consecuencia inmediata, la liberación de tierras en Estados Unidos, que podrían dar paso a los cultivos o a las actividades pecuarias, que fueron desplazadas por el aumento en la demanda del maíz, para producir etanol; por lo tanto, también se aminoraría el impacto en el precio de esta semilla.

A pesar de lo expuesto anteriormente, la mejor solución al dilema "biocombustibles vs. alimentos", es la investigación y el desarrollo tecnológico, dirigido a la producción en conjunto de cultivos para biocombustibles y alimentación, aprovechamiento de insumos no alimenticios y de tierras marginales. Más adelante se menciona una opción en este aspecto; pero sobre todo, la investigación se puede enfocar en la mejora y desarrollo de procesos productivos y tecnologías de conversión más eficientes. Es por ello que el objetivo principal de este trabajo, es optimizar la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol para producir el biodiesel. Como primer punto importante, la reacción se realizó en condiciones de catálisis heterogénea; ya que la manera









El alcohol metílico y el aceite que contiene ácidos grasos libres son mezclados en el equipo MX1. Posteriormente, esta mezcla pasa al reactor con catalizador de lecho fijo R1, en este reactor se lleva a cabo la esterificación de los ácidos grasos libres. El efluente de R1 es mezclado con el catalizador y con un exceso del metanol requerido para realizar la transesterificación; esta mezcla se realiza en el equipo MX2 y con ella se alimenta el reactor R2. En este reactor se lleva a cabo la reacción de transesterificación de los triglicéridos. La corriente de salida de R2 está constituida por la glicerina y los metil ésteres (productos de la reacción de transesterificación), así como por el metanol en exceso y el catalizador; esta corriente debe ser neutralizada, debido a su basicidad. Para ello la corriente es mezclada en MX3, con un ácido mineral en una proporción estequiométrica para su neutralización. Posteriormente, el exceso de alcohol metílico empleado para la transesterificación, es recuperado en el equipo de destilación flash CF. Este metanol recuperado es nuevamente introducido en el ciclo. Mientras que el producto de fondo del equipo flash CF que consta del biodiesel, la glicerina y sales producidas por la neutralización; es dirigido al decantador continuo D, para que los metil ésteres y el resto de los productos sean separados. El biodiesel, es decir, la fase ligera; se somete a un proceso de lavado en la columna C, mientras la glicerina





bruta (fase pesada) es almacenada, esta fase pesada esta constituida por impurezas, sales y aproximadamente un 90% de glicerina. Una vez realizado el lavado con agua en la columna C, se eliminan las trazas de glicerina que contienen los metilesteres. El producto lavado es separado en la parte superior de la columna C, para su posterior secado y finalmente ser almacenado. Descripción e imagen tomada de [6].

Del proceso expuesto hay algunos procedimientos que podrían y/o deberían eliminarse, de acuerdo con la información presentada en el capítulo 1, así como con los resultados obtenidos en este trabajo. Algunos de estos procedimientos son la esterificación que se lleva a cabo en el reactor 1, por lo cual también se hace innecesario el uso de catalizador en lecho fijo, la neutralización de la corriente saliente del reactor R2, que a su vez elimina la necesidad del mezclador MX3 y del uso del ácido mineral. Cabe mencionar que parte de estas mejoras son gracias a la catálisis heterogénea, en el caso expuesto, la transesterificación se lleva a cabo mediante catálisis homogénea; esto se concluye al simplificar el mismo proceso, ya que algunos de los procedimientos que se pueden quitar, están asociados a la catálisis homogénea.

Lo anterior muestra claramente, que la producción de biodiesel a partir de aceite vegetal, aún tiene muchas deficiencias susceptibles a mejorarse, al igual que toda la





demás amplia gama de biocombustibles existentes. Por ello se justifica el desarrollo de este trabajo.

El objetivo es establecer las condiciones para obtener la mejor conversión, empleando la menor cantidad de reactivos y catalizador; así como la menor cantidad de energía, ya que estamos tratando con una reacción endotérmica. Esto último es fundamental, ya que se debe contribuir positivamente a la eficiencia energética, la cual se determina mediante el balance de energía que contiene el biodiesel y la energía empleada para su producción, para lo cual valores menores a 1 indica que se requiere más energía para producir un biocombustible, que la que este nos podrá brindar; valores de 1 indican que la energía brindada por el biocombustible, es la misma que la requerida para su producción, por lo cual, lo ideal es tener valores mayores a 1. Así la energía que brinda el biocombustible, es mayor que la necesaria para su producción. Afortunadamente para el caso específico de biodiesel, producido a partir de soya, este valor ronda en 3 [7], aun así se debe buscar la mejora o en el peor de los casos que no disminuya.

Debido a que se trabajó con catálisis heterogénea, se hizo necesario desarrollar la síntesis y caracterización del catalizador como parte del trabajo; con la finalidad de abarcar todos los aspectos relacionados a una buena conversión.





Asimismo, lo que se busca es disminuir el costo de producción del biodiesel, es por ello que se evaluó la posibilidad de reutilizar el catalizador, algo que no se puede hacer en condiciones de catálisis homogénea, provocando el aumento en el costo del proceso y en consecuencia en el costo del biodiesel. Además, en la reacción se emplea metanol en exceso, por razones que se explican más adelante, de tal modo que también se evaluó la posibilidad de recuperar el metanol de una manera más eficiente, para poder reutilizarlo.

La investigación realizada, incluyendo el uso de catálisis heterogénea, podría llevar la producción del biodiesel a sobresalir con respecto a los otros nuevos combustibles, debido a que:

- Economizará el proceso por el reúso de reactivos y la minimización del uso energético que conlleva la reacción.
- Facilitará la separación de los productos de reacción, así como del catalizador.
- Además, el proceso de producción de biodiesel no generará residuos peligrosos, (en comparación con catálisis homogénea), trayendo como consecuencia la disminución de gastos por tratamiento de estos residuos.

El trabajo realizado se divide en tres partes, la primera consiste en la síntesis y caracterización del





catalizador, mediante técnicas físico-químicas; esto con la finalidad de asegurar la calidad del catalizador, puesto que el uso de un catalizador almacenado por largo tiempo, puede modificar sus características reportadas, como consecuencia de procesos de humidificación, sinterizado o contaminación, lo que evidentemente afectaría nuestros resultados.

La segunda parte consiste en evaluar el efecto que tienen sobre la conversión, las diferentes condiciones de reacción, como la temperatura, la relación molar metanol-aceite, la cantidad de catalizador y el tiempo de reacción. Para ello se realizaron diferentes reacciones, en las cuales se fijaron tres de las cuatro condiciones de reacción antes mencionadas y variando, dentro de un rango establecido por trabajos previos, la otra condición de reacción; de tal modo que al final, las cuatro condiciones de reacción hayan sido variables, manteniendo las otras fijas. La última parte consiste, en separar la glicerina del metanol residual y evaluar el efecto de reutilizar este metanol y el catalizador recuperado.

Una vez concluido el trabajo de investigación, con los resultados obtenidos, se pudieron establecer las condiciones de reacción, a las cuales se debe llevar a cabo la síntesis de biodiesel, de tal modo que se obtenga el mejor rendimiento y un biodiesel de buena calidad, mediante un proceso económico.



CAPÍTULO

**1**

ANTECEDENTES



## 1.1 Biocombustibles

El uso de los biocombustibles se dio tiempo atrás de su producción e investigación como tal, ya que desde tiempos ancestrales se ha utilizado la leña y el rastrojo para la cocción de alimentos, así como para la calefacción, lo que podría ser considerada la generación cero [8]. Esta clasificación de biocombustibles por generaciones hace referencia a la materia prima de la cual se obtiene el biocombustible, así como a la complejidad tecnológica del proceso para obtenerlo. Por ejemplo, el etanol obtenido mediante la fermentación de azúcares es considerado un biocombustible de primera generación; mientras que el etanol obtenido mediante el proceso Fischer-Tropsch o también conocido como "Biomass-To-Liquids" (BTL), es considerado un biocombustible de segunda generación, ya que el proceso BTL es más complejo que la fermentación. En la tabla 1 se muestran las diferentes generaciones de biocombustibles, además se presentan algunos ejemplos de las materias primas para su obtención.

Los biocombustibles de tercera generación, al provenir de cultivos no alimenticios, cuentan con una ventaja sobre los de primera generación, debido a que como se mencionó en la introducción; una de las princi-





TABLA 1. Clasificación de biocombustibles por generaciones.

Generación	Descripción	Insumos empleados
1ª	Los insumos para sintetizarlos son de procedencia agrícola y presentan un alto contenido de aceites, almidón y azúcares presentes en las partes comestibles de las plantas.	Aceite de soya Jugo de la remolacha Granos de maíz
2ª	Obtenidos a partir de materias primas conformadas principalmente por celulosa, como lo son residuos forestales, agrícolas e incluso industriales.	Bagazo de caña de azúcar Aserrín Hojas y ramas secas de árboles
3ª	Obtenidos de los denominados "cultivos energéticos", debido a que sus componentes químicos almacenan una gran densidad energética; se trata de vegetales no comestibles de rápido crecimiento.	Algas verdes Pastos perennes*
4ª	Producidos mediante bacterias, las cuales emplean una fuente de carbono para obtener el biocombustible, por ejemplo el dióxido de carbono; para ello las bacterias son modificadas genéticamente.	Organismos específicos cuya producción es patentada

\* Pastos que viven varios años y no se necesita resembrarlos [9].

pales objeciones que se le ponen al uso de los biocombustibles, es el hecho de que se contrapone a la producción de alimentos, ya que para la producción de biocombustibles, se emplean alimentos como el maíz, soya o caña de azúcar; o bien los cultivos para produ-







cielos, compiten por la tierra que puede ser utilizada para producir alimentos, lo que traería como consecuencia inmediata la escasez de alimentos, provocando el encarecimiento de estos. Es por ello que los biocombustibles de tercera generación, presentan la solución a esta problemática. Como ejemplo tenemos la planta de *jatropha curcas*, cuyas semillas contienen un aceite no comestible. Esta planta se desarrolla en suelo poco fértil y en condiciones desfavorables para otro tipo de cultivos, a partir del aceite obtenido de la semilla de la planta, también se puede obtener biodiesel. Además por los aspectos anteriormente mencionados, su producción no representaría un problema para el sector alimenticio. A pesar de la ventaja que presentan los biocombustibles de tercera generación, su proceso de obtención es más complejo y aún más los procesos de obtención de los biocombustibles de cuarta generación.

Aunque la energía obtenida de los biocombustibles de segunda generación es mayor, comparada con la obtenida de biocombustibles de primera generación, estos últimos presentan bajas o nulas emisiones de gases de efecto invernadero, lo cual es el nuevo sentido que tiene el uso de biocombustibles en los últimos años; por lo cual se decidió trabajar con los de primera generación, además por la sencillez de su proceso de síntesis.





Los biocombustibles en general son aquellos que se obtienen de la conversión de la biomasa, mediante procesos mecánicos, químicos, termoquímicos, biotecnológicos y extractivos. Por otra parte, el término biomasa engloba aquellas materias primas e insumos energéticos renovables, cuyo origen es la materia orgánica generada por procesos biológicos; por ejemplo, el estiércol como producto final de la digestión de los animales. El biodiesel obtenido a partir de semillas oleaginosas, las cuales provienen de organismos fotosintéticos; forma parte de la variedad de biocombustibles que existen actualmente, los cuales se definen como combustibles renovables debido a su origen biológico y cuyos insumos para su obtención son los restos orgánicos o materia renovable.

Tanto la investigación como la producción de los biocombustibles, data de finales del siglo XIX. Incluso el motor diésel, desarrollado por el Dr. Rudolf Diesel en el año 1895, fue diseñado para funcionar en principio, con aceite vegetal (aceite de maní) [10]. Sin embargo, en aquella época el petróleo era más barato, más eficiente y se tenía una mayor disponibilidad de éste, por lo que la idea de que el motor funcionara con aceite vegetal fue descartada. Otro caso muy similar sucedió con el primer automóvil que Henry Ford construyó en 1896, llamado "Quadricycle", el cual utilizaba etanol, pero debido a que la gasolina cuenta con un mayor contenido





energético por unidad de volumen, ésta reemplazó al etanol en aquel entonces.

Sin embargo, en el siglo XX durante la década de los setenta, más específicamente en 1973, surgió la crisis del petróleo, por lo que su precio se disparó, afectando a todo el mundo, principalmente a países que no contaban con reservas petrolíferas o que a pesar de contar con ellas, la producción del recurso era insuficiente; ejemplo de esto son países como Brasil y Estados Unidos, es por ello que estos países son los pioneros en el mercado de biocombustibles, para los cuales ya existían bases para su desarrollo, mediante los casos mencionados anteriormente (el motor diésel y el "Quadricycle").

En el caso de Brasil, por ejemplo, la Universidad Federal de Ceará Expedito Parente, patentó en 1980, un proceso para obtener biodiesel a partir de aceite de semillas de algodón, así mismo, en esa época hubo gran desarrollo de tecnología para la obtención y uso de etanol. Con la finalidad de eliminar la importación de petróleo y combustibles derivados de éste, el gobierno de este país organizó el Programa Nacional de Producción y Uso de Biodiesel; mediante el cual fue introduciendo, de manera escalonada, el uso de biodiesel. Para un primer periodo (2005-2007), autorizó una mezcla con 2% de biodiesel en el diésel fósil, para el periodo de 2008-2012 la mezcla fue obligatoria y a partir del 2013





el diésel convencional debe contener 5% de biodiesel. Así mismo, el gobierno brasileño, dictaminó una ley que exenta del pago de impuestos a compañías que producen biodiesel, cuyos insumos provengan de granjas familiares en situación de pobreza.

En el caso de Estados Unidos, también hubo un gran desarrollo tecnológico en la producción de etanol y se ha promulgado a partir del año 2000, leyes que van dirigidas a incentivar el desarrollo tecnológico, para la producción de biocombustibles. Es por ello que los biocombustibles, volvieron a surgir como una alternativa a esta alza de precios de los combustibles fósiles y al agotamiento de los recursos petrolíferos no renovables.

Además, el uso de biodiesel en motores, presenta ventajas tanto medioambientales, como benéficas para los motores, así como económicas para la sociedad, en comparación con el uso de diésel fósil, entre las cuales están:

- Incentiva el sector agrícola, generando empleo y ayudando a la inclusión social de los pobladores menos favorecidos del sector rural, aún más si se promulgan leyes como las establecidas por Brasil.
- El biodiesel presenta una gran lubricidad, lo que contribuye a extender la vida útil del motor, por lo





que se elimina el uso de aditivos al combustible fósil que mejoran esta propiedad.

- No es tóxico y es biodegradable, es decir, que puede ser descompuesto y metabolizado por procesos naturales, lo que representa una gran ventaja en caso de derrames. El proceso de degradación de biodiesel se realiza por microorganismos, principalmente bacterias aerobias, en un período de tiempo de 4 a 5 veces más rápido comparado con la degradación del diésel fósil, por lo que incluso el biodiesel se puede emplear para limpiar derrames de diésel o como método para acelerar la biodegradación de mezclas de los dos tipos de combustibles. Por ejemplo, una mezcla B20 que consiste en 80% diésel de petróleo y 20% de biodiesel, se degrada dos veces más rápido que el diésel de petróleo puro. Cuando se habla de una mezcla "Bn" el número "n" hace referencia al porcentaje de biodiesel empleado en la mezcla biodiesel/diésel.
- Las emisiones generadas por motores que usan biodiesel como combustible, casi no contiene aromáticos o compuestos azufrados, ya que estos no están presentes en la composición del aceite vegetal del cual proviene el biodiesel. Inclusive en la actualidad, la legislación exige disminuir el contenido de azufre presente en el diésel, y aunque ya existen logros en este aspecto, el diésel con bajo contenido





de azufre, ofrece un menor grado de lubricidad; por lo cual se hace necesario mezclarlo con biodiesel.

- Gracias a la presencia de oxígeno en las moléculas de biodiesel, se cuenta en el cilindro de los motores donde se quema el combustible, con una mayor disponibilidad de comburente, sustancia que oxida al combustible durante la reacción de combustión; favoreciendo que esta sea más completa, lo que trae por consecuencia la disminución en las emisiones de contaminantes tales como monóxido de carbono, hidrocarburos sin quemar o parcialmente quemados, además de evitar la formación de hollín, el cual está asociado a los hidrocarburos policíclicos aromáticos y al acetileno.
- El número de cetano es un parámetro que determina la calidad de ignición del combustible, así como del proceso de combustión en un motor; un valor bajo de este parámetro provoca mayor cantidad de depósitos en el motor, debido a que el combustible tiende poco a la autoignición, lo que trae por consecuencia un mayor desgaste en los pistones del motor. El biodiesel al tener un mayor número de cetano que el diésel; mejora el proceso de combustión, disminuyendo aún más las emisiones y provocando un mayor rendimiento del motor, menor ruido y mejor arranque en frío.





A pesar de las ventajas presentadas anteriormente, cabe destacar que el uso de biodiesel también presenta algunas desventajas como son las siguientes:

- Debido a que el biodiesel está formado por alquil esteres de cadena larga, estos tienen un elevado punto de congelación, entre  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por lo que su uso presentaría problemas en lugares con bajas temperaturas. Adicionalmente, se requiere obtener una buena conversión de triglicéridos a biodiesel, ya que de lo contrario se tendrían altos niveles de mono-, di- y triglicéridos, los cuales pueden causar depósitos en los inyectores de combustible del motor y por lo tanto afectar la operación del motor en climas fríos.
- El biodiesel cuenta con un valor calorífico, ligeramente menor que el diésel ( $16,000\text{ BTU/lb}$  y  $19,000\text{ BTU/lb}$ , respectivamente [7]), lo cual trae por consecuencia un consumo ligeramente mayor para el caso de utilizar biodiesel.
- Debido a que los alquil esteres que componen el biodiesel, pueden disolver goma y caucho, el uso de este combustible puro podría generar daños en mangueras, juntas y sellos en ciertas partes del motor, por lo que se requiere del uso de otros materiales para fabricar estas piezas. En los





vehículos actuales, estos componentes son fabricados con polímeros que no presentan este problema al usar biodiesel.

- El uso de biodiesel puede generar algunas emisiones dañinas como aldehídos y acroleína, los cuales son altamente reactivos en la atmósfera; esto como resultado de elevadas cantidades de glicerina que pudieran quedar en el biodiesel, como consecuencia de una inadecuada separación. Es por ello que se requiere realizar una buena decantación y lavado del biodiesel producido, para eliminar la mayor cantidad de glicerina, lo que evita la generación de estas emisiones.



Algunas de estas desventajas se presentan cuando se utiliza combustible B100 (biodiesel 100%), pero en mezclas con diésel, estas desaparecen; además en algunos casos éstas se pueden evitar, por ejemplo, para disminuir el punto de congelación del biodiesel se emplean algunos aditivos, con lo cual el biodiesel se puede usar en lugares muy fríos.

### *1.2 Biodiesel y sus características*

El biodiesel como tal, consiste en una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga y dicha

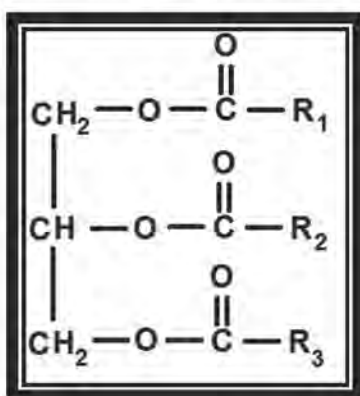




mezcla puede ser utilizada como combustible en motores diésel. Estos ésteres a su vez dependen de la materia prima utilizada para producir el biodiesel, materia obtenida de fuentes renovables como aceites vegetales o grasas animales, las cuales están constituidos por una mezcla de triacilglicerolos o también llamados triglicéridos, los cuales presentan la estructura mostrada en la figura 3:



FIGURA 3. Estructura general de los triglicéridos.



En la estructura de los triglicéridos de la figura 3, los grupos  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  representan una cadena larga hidrocarbonada, que unida al grupo carbonilo, representaría los tres ácidos grasos, unidos a la molécula de glicerol. Cuando  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son idénticos, éste se denomina triglicérido simple; aunque por lo general, los triglicéridos mixtos son los más comunes en la natura-



leza, es decir, los que constan de dos o tres ácidos grasos diferentes. Las cadenas de ácidos grasos pueden tener en su estructura dos o más enlaces dobles entre los átomos de carbono (ácidos grasos poli-insaturados), pueden tener un solo enlace doble entre átomos de carbono (ácidos grasos mono-insaturados) o en su estructura no presentan dobles enlaces entre átomos de carbono (ácidos grasos saturados) [11]. El grado de saturación y la longitud de la cadena, son las características que dan al triglicérido sus propiedades físicas y químicas; consecuentemente también al biodiesel obtenido.

Algunas de las propiedades del biodiesel que dependen de la saturación de los ácidos grasos de los cuales proviene son: el número de cetano, índice de Yodo (medida de la estabilidad del biodiesel) y la temperatura de congelación. Materia prima con mayor proporción de ácidos grasos monoinsaturados y saturados, dan como resultado un biodiesel con alto número de cetano, mayores temperaturas de congelación y un bajo índice de Yodo, es decir, buena estabilidad; puesto que un alto índice de Yodo, indica la presencia de dobles enlaces, lo que favorece los procesos de polimerización, hidrólisis del biodiesel u oxidación; procesos que se presentan cuando el biodiesel es almacenado por un largo tiempo o por las elevadas presiones y temperaturas que se dan en los motores. Consecuentemente, si





el índice de Yodo es alto, se puede deducir que la materia prima empleada para producir biodiesel, contenía una alta proporción de ácidos grasos insaturados, lo que también da como consecuencia un menor número de cetano y menor temperatura de congelación en el biodiesel obtenido a partir de estos aceites.

En el presente trabajo se utilizó aceite de soya, el cual está constituido por los siguientes ácidos grasos: palmítico 10.2%, esteárico 3.7%, oleico 22.8%, linoleico 53.7%, laúrico 0.1%, mirístico 0.1% y linolénico 8.6% (porcentaje en peso) [12]; además contiene otros ácidos grasos en pequeñas cantidades, por lo tanto, contiene mayor proporción de ácidos grasos poliinsaturados, por lo que el biodiesel obtenido tendrá un alto índice de Yodo, un menor número de cetano y menor temperatura de congelación. Sin embargo, el biodiesel obtenido a partir de materia prima con elevadas cantidades de ácidos grasos poliinsaturados, presenta baja estabilidad a la oxidación, por lo cual no puede ser almacenado por largos periodos.

Además de los triglicéridos, los aceites vegetales o grasas animales, contienen moléculas de glicerol enlazadas a dos ácidos grasos o incluso solo a uno, estos son llamados diglicéridos o monoglicéridos, respectivamente, e inclusive se pueden encontrar ácidos grasos libres, los cuales no son más que ácidos grasos que no están unidos a la molécula de glicerol o a otra molécula.



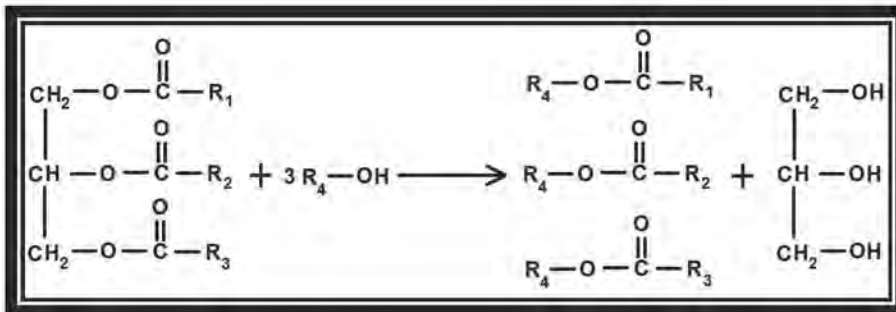


Así pues, el biodiesel es obtenido mediante la reacción de transesterificación de estos aceites o grasas con un alcohol ligero, en presencia de un catalizador. Dentro de las diferentes opciones con las que se puede llevar a cabo la transesterificación, están la catálisis alcalina, catálisis con lipasas, el uso de alcoholes en condiciones supercríticas (eliminando la necesidad de catalizador) o catálisis ácida; la cual se emplea más para la esterificación que para la transesterificación. Cabe señalar que la esterificación, es un proceso de pretratamiento para aceites con alto contenido de ácidos grasos libres. De las opciones mencionadas, la más viable es la catálisis alcalina, debido a que las condiciones de reacción de temperatura y presión son menos exigentes, se alcanza un buen rendimiento en poco tiempo y se puede realizar mediante un proceso continuo [7]. La interacción entre los triglicéridos y el alcohol, da como resultado final los ésteres monoalquílicos y la molécula de glicerol; como se muestra en la figura 4.



40

FIGURA 4. Esquema de la reacción de transesterificación.





Poniendo atención al mecanismo de reacción, éste se desarrolla en tres etapas; en la primera el oxígeno del alcohol, interacciona con el carbono de uno de los grupos carboxilo del triglicérido, formando un diglicérido y una molécula de alquil éster (biodiesel). Posteriormente, el oxígeno de otra molécula de alcohol, interacciona con el carbono de uno de los dos grupos carboxilo del diglicérido que se formó anteriormente, quedando un monoglicérido y un nuevo alquil éster. Finalmente, se da la misma interacción entre el monoglicérido y la molécula de alcohol; obteniendo al final tres moléculas de alquil éster (una por cada grupo carbonilo del triglicérido) y una molécula de glicerol. Dado que se trata de una reacción reversible, es necesario emplear un exceso de alcohol, para desplazar el equilibrio hacia los productos.

Como producto secundario se obtiene la glicerina, la cual tiene un valor comercial puesto que se emplea como intermediario químico en la producción de polioles, resinas alquídicas, triacetín, tabaco, recubrimientos, explosivos, celofán y otros; también es empleada en el cuidado personal, en las industrias farmacéuticas, cosméticas y alimenticia; en este último, como medio de alimentación para el ganado bovino. El hecho de que la glicerina se genere a partir de la producción de biodiesel, hace que su oferta crezca y el precio descienda, haciendo que se le prefiera sobre otros productos que





presentan analogías fisicoquímicas, como las bases lubricantes y los glicoles. Más recientemente se desarrolló en España, un combustible clasificado como de segunda generación, el IUCT-S50, del cual la materia prima para producirlo, es la glicerina obtenida en la producción de biodiesel; lo cual contribuye a la rentabilidad de una planta de biodiesel, ya que toda la biomasa será transformada a biocombustibles [7].

El alcohol más utilizado para la transesterificación es el metanol, debido a su bajo costo y a sus propiedades físicas y químicas. Por ejemplo, su fácil disolución en álcalis, alta reactividad con los triglicéridos, además es el alcohol de cadena más corta. Si se utilizara un alcohol de cadena más larga, como el etanol o propanol, el biodiesel obtenido tendría una viscosidad más alta, lo que impediría su uso en motores.

La transesterificación se emplea únicamente cuando el contenido de ácidos grasos libres en el aceite o grasa a tratar, es bajo (<5%); puesto que de llevarse a cabo una transesterificación directa, con aceites cuyo contenido de ácidos grasos libres es alto, el catalizador básico neutralizaría los ácidos grasos, provocando la formación de jabones. Es por ello que se debe realizar una reacción de esterificación, como pretratamiento de estos aceites, empleando un catalizador ácido, comúnmente el ácido sulfúrico, con lo cual se obtiene un alquil éster y agua. Realizar una esterificación no es lo más





viable, ya que esta reacción puede presentar algunos problemas, citando algunos ejemplos, el ácido orgánico puede sufrir decarboxilación, existe la probabilidad de que se formen olefinas debido a que el alcohol puede sufrir reacciones de eliminación, el alcohol también podría ser protonado por el ácido dando lugar a la formación de éteres.

Otro problema de la esterificación es que como producto secundario se obtiene agua, por lo cual se hace necesario un proceso exhaustivo de secado, para poder llevar a cabo posteriormente la transesterificación. De no eliminar el agua por completo, ésta provocaría que la reacción se desplace hacia una saponificación, produciendo jabón y disminuyendo la producción de los alquil ésteres, dificultando la posterior separación del biodiesel y de los productos secundarios. El secado aumenta el costo de producción, además, el someter la fase orgánica a dos reacciones consecutivas, forzosamente requiere de más tiempo global de reacción, lo cual también favorece que se lleve a cabo la saponificación, formándose jabón y por tanto contaminando el biodiesel obtenido. Estas son las razones por las cuales el proceso mostrado en la figura 2, requiere de ciertas modificaciones para su mejora.

Por otro lado, es posible producir biodiesel a partir de grasas y aceites, que previamente fueron empleados en la preparación de alimentos y después de





esto son desechados. Sin embargo, estos aceites reciclados presentan el problema de tener residuos sólidos, además de otras impurezas, por lo que requieren ser sometidos a un proceso de refinación; adicionalmente estos aceites contienen una cantidad alta de ácidos grasos libres, por lo cual se requiere realizar forzosamente una reacción de esterificación, previa o en lugar de la transesterificación. Llevar a cabo una transesterificación directa con estos aceites residuales, llevaría a obtener un biodiesel que no es apto para ser utilizado en motores de combustión, puesto que generaría problemas en su funcionamiento, tales como probabilidad de corrosión debido a un alto índice de acidez.

Por ejemplo, un parámetro que determina la calidad del biodiesel, es el contenido porcentual (m/m) de cenizas sulfatadas, dicho parámetro consiste en una medida del total de minerales que se forman por la combustión del biodiesel en el motor; materiales como sólidos abrasivos, residuos de catalizador y jabones solubles (los cuales se pueden formar por llevar a cabo una esterificación, como se explicó anteriormente), pueden estar presentes en el biodiesel y son los que forman cenizas; si este contenido de cenizas es alto (mayor a 0.02 % m/m, según referencias a nivel mundial), generaría daño en algunas partes del motor de los automóviles, como por ejemplo en filtros, inyectores y bombas de inyección, además de desgaste en







anillos y pistones, así como formación de depósitos en el motor.

Una investigación realizada por Ordoñez et al. en la Universidad de la Amazonia en Colombia [13]; pone en evidencia el problema de realizar una transesterificación directa con aceite reciclado. En esta investigación se caracterizó biodiesel obtenido de aceite residual de cocina, mediante la transesterificación. Como parte de la caracterización, determinaron el contenido de cenizas sulfatadas en el biodiesel, las materias primas empleadas para sintetizarlo fueron: aceite desechado (reutilizado con más de diez frituras), obteniéndose un valor de cenizas sulfatadas de 0.046, aceite usado (con tres a seis frituras) con un valor de cenizas sulfatadas de 0.043 y aceite nuevo (cero frituras) con un valor de cenizas sulfatadas de 0.018, todos los valores en % m/m. El único producto que cumplió con los requerimientos internacionales, en cuanto al parámetro aquí mostrado, fue el biodiesel obtenido a partir de aceite nuevo (con bajo contenido de ácidos grasos libres).

Las especificaciones que debe tener el biodiesel para su uso en motores, incluido el valor de cenizas sulfatadas, están establecidas por dos organizaciones, las cuales son las encargadas de regular tanto la producción del biodiesel como el uso de éste; estas son la American Society for Testing Materials (ASTM) en





Estados Unidos y el Comité Europeo para la Estandarización (ECS); entre estas especificaciones también está el valor de la viscosidad, propiedad mediante la cual se determinó la calidad del biodiesel que se obtuvo en este trabajo.

Otro aspecto importante por lo que se prefiere la transesterificación sobre la esterificación, es que esta última es más lenta, debido a que primero el catalizador ácido, protona el oxígeno del grupo carbonilo del triglicérido, para posteriormente ser atacado por el alcohol, ya que debido a la protonación, el ácido carboxílico se vuelve más reactivo; en cambio en la transesterificación, al usarse un catalizador básico, el carbono del grupo carbonilo se vuelve más electrofílico y por tanto es más susceptible a un ataque del alcohol, haciendo que la reacción sea más rápida.

Por todo lo expuesto anteriormente, se decidió que la reacción a optimizar para producir biodiesel, sea la transesterificación, la cual comúnmente se realiza en condiciones de catálisis homogénea básica, ya que de este modo no se requiere de condiciones severas de presión y temperatura, de hecho, la reacción se realiza a presión atmosférica y temperatura ambiente (empleando catálisis homogénea); para ello se disuelve un catalizador en el alcohol empleado para la reacción, los más utilizados son los hidróxidos y metóxidos de





potasio y sodio, por tener una alta basicidad y ser baratos.

Sin embargo, la catálisis homogénea, presenta algunas desventajas, como son las siguientes; el proceso de producción genera desechos con un elevado pH, los cuales requerirán de un proceso de neutralización, además este tipo de catálisis, favorece la formación de emulsiones, dificultando el proceso para separar los productos (glicerina y biodiesel) del exceso de metanol y del catalizador, además se descarta por completo la posibilidad de reutilizarlos. Todos estos aspectos encarecen el precio del biodiesel, haciendo que éste no sea competitivo en el mercado. Por ejemplo, en Estados Unidos el precio del biodiesel en 2012 era de \$0.5 USD/L, mientras que el del diésel del petróleo era de \$0.35 USD/L, esto por obtenerse el biodiesel a partir de aceite comestible virgen.

Estas desventajas se pueden eliminar con el uso de la catálisis heterogénea, la cual, a pesar de presentar la desventaja de requerir condiciones de presión y temperatura más altas, comparado con catálisis homogénea; elimina los problemas que se presentan en la catálisis homogénea. Además, la catálisis heterogénea ofrece glicerina de mejor calidad, una mayor conversión y facilita la separación tanto de los productos, como del catalizador; abriendo la posibilidad de reutilizar el catalizador. Todo esto en conjunto lleva





a la disminución de costos, haciendo que el biodiesel sea más competitivo en el mercado.

### *1.3 Catalizadores de transesterificación*

A priori, la única condición exigida para el catalizador es que sea de carácter básico, condición necesaria para llevar a cabo la transesterificación, y al igual que en todo proceso de catálisis heterogénea, se requiere de una elevada área superficial del catalizador. Por tal motivo algunos investigadores sugieren el uso de zeolitas, las cuales llaman la atención debido a su gran área superficial interna. Sin embargo, ya existen algunas investigaciones, que ponen en evidencia la baja actividad catalítica de las zeolitas en la transesterificación, debido a la limitada difusión de los triglicéridos en la estructura microporosa de las zeolitas. Aun existiendo la posibilidad de diseñar zeolitas mesoporosas, estas siguen teniendo una baja actividad catalítica. Como ejemplo está el trabajo realizado por Shah et al. [14], quienes sintetizaron una sílice mesoporosa SBA-15 modificada con  $\text{SnO}_2$ , la cual no presentaba estos problemas de difusión, por sus características; sin embargo, al probar el catalizador, obtuvieron una conversión del 90%, tras 24 horas de reacción, un tiempo demasiado extenso. A modo de comparación, se tiene el





uso de zeolitas en la transesterificación de aceite de soya con metanol, a una temperatura de 60°C, por 4 horas, usando zeolitas del tipo H-BETA y La-BETA, obteniendo un rendimiento menor de 36% y menor de 50% respectivamente [12]; rendimientos muy bajos.

Otras opciones de catalizadores heterogéneos son los óxidos de metales alcalinotérreos (MgO, CaO, SrO y BaO), el carácter básico de estos óxidos se debe a la presencia del ion metálico, el cual presenta un comportamiento ácido de Lewis y el anión oxígeno se comporta como un sitio básico de Brønsted. La mayoría de estos óxidos no son tóxicos, exceptuando el BaO, son menos solubles comparados con los óxidos metálicos del grupo I y más económicos. El problema que presentan estos óxidos es su baja área superficial y la necesidad de ser activados mediante calcinación a temperaturas mayores a 200°C.

Por ejemplo, el CaO es un catalizador con buena actividad catalítica, por lo que la reacción de transesterificación se puede llevar a cabo en condiciones moderadas de presión y temperatura; además el catalizador se puede obtener a partir de la cascara de huevo, la cual es un desecho de las cocinas y es una fuente de CaCO<sub>3</sub>, que al calcinarlo se obtiene el CaO.

Sin embargo, el CaO al entrar en contacto con el aire se hidrata y adsorbe CO<sub>2</sub> rápidamente, por lo cual requiere de un tratamiento térmico a una temperatura





de hasta 700°C, cada vez que se utiliza. Debido a esta reactividad que tiene el CaO con el aire, se requiere trabajar bajo condiciones tales, que eviten la carbonatación (condiciones de vacío o en atmósfera de nitrógeno o algún gas inerte).

El pretratamiento térmico es requerido por la mayoría de los óxidos metálicos de carácter básico, es por ello que estos catalizadores no son la mejor opción para solucionar un problema energético, como al que nos enfrentamos; además al igual que el CaO, son sensibles a la presencia del agua y al CO<sub>2</sub>.



#### *1.4 Catalizadores de transesterificación basados en compuestos de titanio*

El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) llamó la atención de muchos investigadores, debido a sus propiedades electrónicas, ópticas, estabilidad química, baja toxicidad y su bajo costo. Es utilizado como fotocatalizador en la degradación de una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos; por ejemplo, degradación de contaminantes en el tratamiento de aguas residuales o en la degradación de pesticidas. Recientemente ha surgido el interés de usarlo en la alcoholisis de triglicéridos. Una desventaja que presenta, es su baja área superficial



(~10-30 m<sup>2</sup>/g), lo que limita su uso como un catalizador heterogéneo en la transesterificación.

Debido al gran número de aplicaciones que tiene el TiO<sub>2</sub>, las cuales no solo se limitan a la catálisis, sino también se ha implementado su uso como recubrimiento anticorrosivo, absorbente de rayos UV en productos cosméticos, así como su uso en la generación de hidrogeno y en áreas como la aeronáutica, solo por mencionar algunos ejemplos. Entre los años 2001 y 2008, los trabajos publicados sobre diferentes aplicaciones de la titania tuvieron un crecimiento significativo, más específicamente sobre las diferentes nanoestructuras sintetizados a partir de TiO<sub>2</sub>. A la fecha, algunos de los materiales nanoestructurados de titania, ya se han probado en la producción de biodiesel.

Aunque el TiO<sub>2</sub> tiene cuatro fases cristalinas las cuales son: anatasa (estructura tetragonal), rutilo (estructura tetragonal), brookita (estructura ortorrómbica) y una de alta presión del tipo  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> [15]; gracias a la nanotecnología se ha logrado crear estructuras de elevada área superficial, capaces de aprovechar las propiedades catalíticas del TiO<sub>2</sub>. Entre estos trabajos destaca la formación de nanotubos, ya que estos son materiales estratégicos para el fenómeno de adsorción, base de la catálisis heterogénea.





Entre los métodos utilizados para la fabricación de nanotubos, está el uso de diferentes surfactantes orgánicos, sales precipitadas de platino o alúmina porosa, las cuales al tener una morfología conocida son usadas como plantillas, en las cuales se depositan películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ , posteriormente se retira la plantilla, por lo que la forma obtenida queda con algunas propiedades de la plantilla, por ejemplo, diámetro de poro. El principal problema de este proceso de síntesis, es que los materiales usados como plantillas tienen que ser destruidos en la mayoría de los casos.

Otro método para sintetizar nanotubos a partir de  $\text{TiO}_2$ , fue el método hidrotérmico desarrollado por Kasuga et al. [16], el cual no requiere plantillas, lo que constituye un ahorro económico, además es de fácil operación, tiene una alta reproducibilidad, no genera residuos altamente peligrosos o contaminantes y requiere bajo consumo energético. Por ello es el método de síntesis empleado en este trabajo.

El método de Kasuga consiste en llevar a cabo una reacción de  $\text{TiO}_2$ , con una solución 10 M de NaOH; para lo cual se utilizó un reactor batch de polytetrafluoroetileno, la reacción se lleva a cabo a temperaturas entre 90 y 170°C. La temperatura determina la estructura cristalina del compuesto final. Por ejemplo, temperaturas muy altas (140 – 170 °C) generan nanoalambres o nanofibras; mientras que a tempera-







turas más bajas (100 – 140 °C) se obtienen las estructuras nanotubulares. Concluido el tratamiento hidrotérmico, el producto obtenido se lava con agua desionizada y HCl, por último, se seca a 120°C por 6 horas, con la finalidad de eliminar la máxima cantidad de agua posible, para no afectar a la reacción de transesterificación.

El precursor utilizado para sintetizar los nanotubos mediante este método, es la fase cristalina anatasa, puesto que a pesar de no ser la más estable, es la de mayor área superficial (54 m<sup>2</sup>/g), debido a que forma cristales más pequeños, en comparación con la fase más estable, la fase rutilo, la cual forma cristales de mayor tamaño por lo cual tiene una menor área superficial (<3 m<sup>2</sup>/g) [17]. Es importante resaltar que el área superficial de la fase anatasa, tiende a disminuir con el tiempo, debido a un proceso espontaneo de sinterizado.

El mecanismo más aceptado que describe la formación de los nanotubos, sugiere que al disolverse el TiO<sub>2</sub> en el NaOH, los iones de titanio forman puentes con los grupos hidroxilo (Ti-OH), formando una estructura en zig-zag, produciendo que el crecimiento se de en una única dirección. De forma simultánea a este proceso, se forman nuevos puentes entre los grupos hidroxilo y los átomos centrales de Ti de la estructura anterior, dando como resultado, el crecimien-

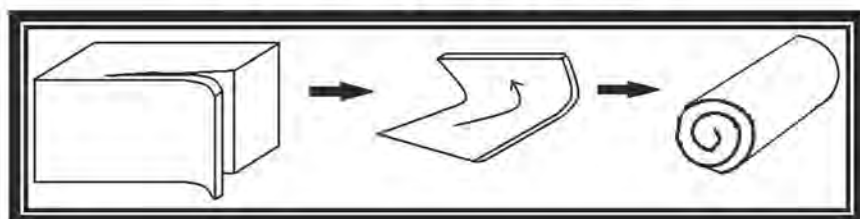




to de una nueva estructura en zig-zag en una segunda dirección; por lo que el resultado final, es la formación de una estructura cristalina tridimensional. La cual mediante un proceso de exfoliación forma hojas bidimensionales; cuyas dimensiones son menos de 10 nm de espesor, por una longitud mayor de 100 nm. Finalmente la forma bidimensional se enrolla, para saturar los enlaces que se encuentran en la superficie de la "hoja", además de disminuir la relación superficie:volumen y la energía total; así es como fue propuesto por Wang et al. [18] y se muestra de forma esquemática en la figura 5.



FIGURA 5. Esquemática de la formación de nanotubos a partir de titania.



El control de la temperatura durante la síntesis tiene una gran importancia, puesto que si ésta se eleva demasiado, se obtendrá la formación de nanoalambres, los cuales no son deseables debido a que disminuyen el área superficial expuesta, en cambio los nanotubos, incrementan el área con la cual pueden interaccionar los reactivos, ya que se encuentra expuesta su superficie



externa, interna, en los vértices y en las regiones interlaminares que forman las paredes del nanotubo, ya que estas son multicapas cuyo número varía de 2 capas como mínimo y hasta un máximo de 10.

Con la intención de aclarar el mecanismo de formación de nanotubos a partir de titania, algunos grupos de investigadores realizaron modificaciones en el tratamiento hidrotérmico, desarrollado por Kasuga et al. [16]. En esta búsqueda se destaca la investigación realizada por Du et al. [19], quienes obtuvieron nanotubos sin la necesidad de lavar con agua y ácido clorhídrico, para lo cual llevaron a cabo el tratamiento hidrotérmico a una temperatura de 130 °C, así mismo concluyeron que los nanotubos obtenidos por Kasuga estaban formados por  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , puesto que, al realizar el lavado con ácido, tiene lugar un intercambio de los cationes  $\text{Na}^+$  por protones. Posteriormente Sun y Li [20] aportaron algunas conclusiones importantes; determinaron que el lavado contribuye a la formación de nanotubos de trititanato de sodio, además encontraron que la composición no solo es  $\text{TiO}_2$ , mas bien están constituidos por  $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$  ( $x=0.75$ ); Sun y Li [20] llegaron a estas conclusiones siguiendo un procedimiento de síntesis similar al realizado por Du et al. [19].

A la fecha se sabe que los nanotubos están formados por trititanato de sodio hidratado ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) [21], cuentan con extraordinarias





propiedades básicas, texturales y estructurales; puesto que los átomos de sodio se encuentran ubicados en las regiones interlaminares de las paredes de los nanotubos, así como en su superficie. Este simple hecho les confiere a los nanotubos una estructura muy estable [22, 23]; además la facilidad para sintetizarlos, hace que se puedan producir a gran escala.



CAPÍTULO

**2**

PROCEDIMIENTO  
EXPERIMENTAL



## 2.1 Catalizadores

La presente sección consiste en dos subsecciones, en la primera se describe lo referente a la síntesis de los diferentes lotes de catalizadores (sección 2.1.1). Se da una breve explicación del reactor utilizado, del procedimiento general de síntesis y se muestran las cantidades de reactivos empleadas. Además, se describen los tratamientos adicionales que se le dieron a los diferentes lotes. En la segunda subsección (sección 2.1.2), se da una breve explicación del funcionamiento de los equipos con los cuales se obtuvo la caracterización del catalizador, además de una breve descripción de los fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización.



### 2.1.1 Síntesis de catalizadores

El catalizador se sintetizó empleando el método de Kasuga et al. [16]. Para lo cual se utilizó un reactor marca Parr de 1L (reactor 1). La figura 6 muestra las principales partes que componen al reactor utilizado.

La mantilla de calentamiento va conectada a un controlador de temperatura; la mezcla reaccionante, y una mosca de agitación, se colocan dentro del vaso de



FIGURA 6. Esquema del reactor 1 de la marca Parr de 1L.



teflón. Adicionalmente el reactor lleva dos anillos metálicos de protección, con los cuales se une el cabezal y el vaso de hierro, estos anillos se ajustan con tornillos. Finalmente, todo el sistema se coloca encima de una parrilla de agitación.

En este reactor fueron sintetizados tres lotes de catalizador, de los cuales, algunos fueron sometidos a un tratamiento con ultrasonido. El procedimiento de síntesis en general fue el siguiente:

- 1) En el vaso de teflón del reactor 1, se disolvieron 120 g de hidróxido de sodio (pureza de 85% aprox.) en



300 mL de agua desionizada, con una agitación de 400 rpm; debido a que este proceso es exotérmico, el NaOH se agregó lentamente y se esperó hasta que se disolviera por completo, dejándolo en agitación por 30 minutos. Las cantidades exactas de reactivos utilizados se muestran en la tabla 2.

TABLA 2. Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de los catalizadores.

	Lote 1	Lote 2	Lote 3
g de NaOH	120.09	120.15	120.13
g de TiO <sub>2</sub>	10.05	10.02	10.01

- 2) Posteriormente a la disolución de NaOH, se le adicionaron 10 g de dióxido de titanio fase anatasa (TiO<sub>2</sub>) y se dejó agitar la mezcla durante otros 30 minutos.
- 3) La mezcla obtenida se sometió a un tratamiento térmico; se dejó agitar a 300 rpm durante un tiempo de 20 horas, a una temperatura de 140 °C para los dos primeros lotes y a una temperatura de 130 °C para el lote 3. Esto con la única finalidad de evaluar el efecto de esta pequeña variación en el resultado final.







El control de la temperatura en este paso, es un factor muy importante para obtener una elevada área superficial; entre más alta sea la temperatura, los nanotubos aumentan de tamaño, formando aglomerados de baja área superficial o en su defecto formaran los nanoalambres o nanofibras, los cuales tienen un área superficial menor. Al término del tratamiento térmico se obtuvo un precipitado blanco.

- 4) El precipitado resultante se colocó en un vaso de precipitados de 2L, se lavó adicionando 1.4 L de agua desionizada y se dejó en agitación durante 10 minutos. Una vez concluido este tiempo, se decantaba el líquido y se repetía el proceso 2 veces más, con este proceso se eliminaba el exceso de sosa sin reaccionar.
- 5) Posteriormente, el sólido se filtró al vacío utilizando un embudo Büchner y un matraz Kitasato; dejándose secar al vacío durante 6 horas. El líquido obtenido de los lavados anteriores, así como el recolectado en el proceso de filtración, fue neutralizado con ácido clorhídrico 36%, antes de desecharlo.
- 6) El sólido obtenido, el cual tenía una consistencia pastosa, se molió en un mortero hasta tener la consistencia de polvo; posteriormente se colocó en unas capsulas de porcelana, para ser sometido a un proceso de secado en una mufla durante 12 horas, a una temperatura de 120 °C. Para lo cual se pro-





gramó la mufla para aumentar la temperatura a razón de 1 °C/min. Este paso es fundamental ya que determina la cantidad del agua contenida en el catalizador. Cabe mencionar que la presencia del agua puede afectar la reacción de transesterificación, al favorecer la saponificación.

#### TRATAMIENTOS ADICIONALES POR LOTE

Del lote 1 se tomó una muestra de 1.4 g de catalizador secado en mufla y se mezcló con 125 mL de etanol en un vaso de precipitados; se colocó el vaso en un baño de ultrasonido por una hora. Con lo cual se esperaba deshacer aglomerados de nanotubos, que pudieran haberse formado durante el proceso de síntesis. Al someter el catalizador a este proceso, se esperaba tener una mayor área superficial, con respecto al resto del lote. En el segundo lote no se realizó ningún tratamiento adicional.

Para el lote 3 se modificó el procedimiento de síntesis del catalizador. Cuando se agregó el  $\text{TiO}_2$  a la disolución de NaOH se dejó en agitación solo 5 minutos. Posteriormente el vaso de teflón con la mezcla, se puso en el baño de ultrasonido por una hora y 15 minutos. El equipo de ultrasonido tiene dos botones para iniciar el tratamiento, *auto* y *sonics*; se puso una hora con el botón *auto* y 15 minutos con el botón *sonics*. Poste-





riormente, se realizó el tratamiento térmico en el reactor 1, con la agitación a 150 rpm a 130 °C por 20 horas.

### *2.1.2 Caracterización de catalizadores*

Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante diferentes técnicas físico-químicas como microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), fisisorción de nitrógeno y difracción de rayos X (DRX). Estas técnicas permitieron conocer la composición química, la estructura del catalizador (comprobación de la formación de nanotubos), características superficiales y volumétricas de los poros, así como la estructura cristalina, respectivamente. Estas características deben ser adecuadas para que el material funcione en la reacción de transesterificación. En seguida se da una breve explicación del funcionamiento de estas técnicas.

El microscopio electrónico consiste en un cañón de electrones, el cual está conformado por un filamento de tungsteno (material empleado debido a su elevada temperatura de fusión), por el que se hace fluir una corriente eléctrica, el filamento es calentado para que emita electrones por emisión termoiónica, los cuales son acelerados mediante un campo eléctrico, para posterior-





mente ser concentrados en un fino haz mediante repulsión electrostática, este haz es impactado en la muestra, la cual difracta o transmite el haz; mediante lentes magnéticas que desvían el haz de electrones, es posible generar una imagen [24].

En el caso específico de TEM, el haz de electrones pasa por un par de lentes magnéticas condensadoras, cuya función es obtener un haz más monocromático (compuesto de vibraciones de la misma frecuencia); posteriormente el haz de electrones pasa por la muestra, donde una parte del haz se absorbe y otra parte la atraviesa en dos tipos de haces, los de transmisión que no sufre desviación alguna y los de difracción con una ligera desviación; estos dos tipos de haces pasan por dos lentes magnéticas más para posteriormente ser proyectados en una pantalla fluorescente, generándose una imagen.

En SEM, el haz de electrones pasa de la lente condensadora, que en este caso su función es concentrar todavía más el ancho del haz, a una bobina de barrido la cual redirecciona el haz para barrer la muestra punto por punto. Los electrones que impactan con la muestra pueden ser reflejados o absorbidos, en el segundo caso, producen electrones retrodifundidos y secundarios, rayos X o emiten luz visible; estos efectos son utilizados para generar imágenes de la estructura y composición de la muestra.





Las imágenes TEM se obtuvieron en un microscopio JEOL 2010 a 200 kV con 1.9 Å de resolución de punto a punto. La composición química se obtuvo por medio del análisis SEM-EDX, los cuales se realizaron empleando un microscopio JEOL 5900 LV equipado con un complemento adicional de análisis químico OXFORD ISIS.

La difracción de rayos X, consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre la muestra, un pequeño porcentaje de los fotones del haz, es difractado al chocar con los electrones de los diferentes átomos que conforman la muestra. Las distancias interplanares del cristal, provocaran la difracción del haz, que será detectado para formar un patrón de difracción; la estructura cristalina se identifica analizando las posiciones e intensidades del patrón de difracción, las cuales dependen del ángulo en el cual se hacen incidir los rayos X; para ello se debe ir variando el ángulo de incidencia y el ángulo de difracción, de tal modo que se cumpla la ley de Bragg (Ec.1).

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (\text{Ec.1})$$

Donde:

$n$  = es un número entero

$\lambda$  = es la longitud de onda de los rayos X





$d$  = es la distancia entre los planos de la red cristalina

$\theta$  = es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

Para el estudio de DRX, los difractogramas se obtuvieron en un difractor Siemens D5000, empleando un rango  $3^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , usando la radiación  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) y una velocidad de  $1^\circ (2\theta) \text{ min}^{-1}$ .



Por otra parte, la fisisorción de nitrógeno es empleada para conocer las características texturales del catalizador, una de ellas es el área superficial, determinada mediante el método BET, nombrado así en honor a quienes lo desarrollaron Brunauer, Emmett y Teller. Mientras que la distribución de volumen de poros fue obtenida mediante el método BJH, modelo desarrollado por Barret, Joyner y Halenda. El análisis de fisisorción de nitrógeno, se realizó en un equipo ASAP 2020 de Micromeritics y consta de dos pasos:

- La desgasificación de la muestra, la cual se realizó a una temperatura de  $250^\circ\text{C}$  y a una presión de vacío ( $p < 10^{-1} \text{ Pa}$ ), durante 720 minutos.
- La obtención de la isoterma de adsorción – desorción de  $\text{N}_2$ ; este procedimiento se realizó a la temperatura de nitrógeno líquido ( $77.2 \text{ K}$ ).



La isoterma de adsorción, es una gráfica de la cantidad de adsorbato, en este caso el nitrógeno, adsorbida en el catalizador, el adsorbente; en función del cociente de la presión del gas (P) y la presión de saturación del gas adsorbido ( $P^0$ ), es decir, la presión relativa  $P/P^0$ . Si los datos de la isoterma de adsorción se ajustan al modelo lineal BET, presentado en la Ec. 2; mediante una regresión lineal, se puede obtener la cantidad de adsorbato necesaria para generar la monocapa ( $V_m$ ), parámetro necesario para determinar el área superficial mediante la Ec. 3.

$$\frac{P/P_0}{V_a(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{C V_m} * \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ec. 2})$$

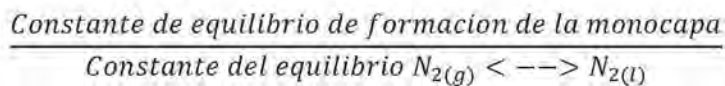
$$\text{Área superficial} \left( \frac{m^2}{g} \right) = \frac{\sigma N_a V_m}{V} \quad (\text{Ec. 3})$$

En las ecuaciones anteriores:

$V_m$  = Volumen de nitrógeno necesario para formar la monocapa completa a condiciones estándar de presión y temperatura (STP).

$V_a$  = Volumen adsorbido del gas a condiciones STP.

C = Constante BET =





$\sigma$  = Área ocupada por una molécula de  $N_2$  adsorbida a la temperatura de análisis ( $16.2 \text{ \AA}^2$ ).

$N_a$  = Número de Avogadro =  $6.022 \times 10^{23}$  moléculas/mol.

$V$  = Volumen molar del  $N_2$  adsorbido en condiciones STP ( $22400 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ).

Por su parte, el modelo BJH determina el diámetro y la distribución del volumen de poros, a partir de los datos de la isoterma de adsorción y empleando el modelo de llenado de capilares de Kelvin, para lo cual son necesarios algunos datos de las propiedades del adsorbato, como la tensión superficial y volumen molar del adsorbato líquido; cuyos valores en el caso del nitrógeno, respectivamente son  $8.85 \text{ erg cm}^2$  y  $34.65 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . La ecuación utilizada fue:

$$D_p = 2r_c \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde:

$D_p$  = Diámetro de poro.

$r_c$  = radio del poro, el cual es considerado como un cilindro, este parámetro es determinado mediante la ecuación BJH (Ec. 5).

$$r_c - \delta [\text{\AA}] = - \frac{2\tau\omega \cos \alpha}{RT\rho \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (\text{Ec. 5})$$







Donde:

R = Constante universal de los gases ( $8.314 \times 10^7$  erg/molK).

T = Temperatura (77.2 K).

$\tau$  = Tensión superficial del adsorbato ( $N_2$  líquido y es  $8.85$  erg  $cm^2$ ).

$\alpha$  = Ángulo de contacto.

$\omega$  = Volumen molar del nitrógeno líquido ( $34.65$   $cm^3/mol$ ).

$P/P_0$  = Presión relativa.

$\delta$  = Espesor de la capa de gas condensado que recubre al poro ( $\text{Å}$ ), la cual se calcula mediante la ecuación empírica (Ec. 6) desarrollada por Halsey.

$$\delta[\text{Å}] = 3.54 \left[ \frac{5}{\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Ec. 6})$$

Los análisis TEM, SEM y DRX se realizaron en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM. El análisis de fisisorción se realizó en el laboratorio. El peso de la muestra tomada para el análisis de fisisorción, así como la nomenclatura de las muestras se presentan en la tabla 3.





TABLA 3. Cantidad de las muestras de catalizador sometidas al análisis de fisisorción de nitrógeno.

Muestra	Lote 1 NaNT1	Lote 1 US NaNTUS	Lote 2 NaNT2	Lote 3 NaNT3	Mezcla de los 3 lotes NaNTM
Cantidad (g)	0.0348	0.0314	0.0576	0.0411	0.0264



70

## 2.2 Biodiesel

Al igual que en la sección concerniente al catalizador, esta sección se separó en dos subsecciones, en la primera se describe todo lo relacionado a la síntesis del biodiesel (sección 2.2.1) y en la segunda lo referente a la caracterización de las diferentes muestras de biodiesel obtenidas (sección 2.2.2).

### 2.2.1 Síntesis de biodiesel

Para la producción de biodiesel se utilizó el reactor 1, descrito anteriormente (pág. 59), además de un segundo reactor de marca Parr de 100 mL mostrado en la figura 7 (reactor 2). En el reactor 2, la mezcla reac-



cionante se coloca directamente en el vaso de acero inoxidable; también la mantilla de calentamiento va conectada a un controlador de temperatura. En este caso el agitador está colocado en el cabezal, adicionalmente se requiere de un sistema de recirculación de agua para enfriar el motor de agitación. Este reactor lleva un anillo de protección, con el cual se une el cabezal y el vaso de acero, este anillo está conformado por dos medios círculos que se unen con dos broches colocados a los costados, además el anillo cuenta con tornillos en la parte superior, los cuales sirven para brindar mayor seguridad al trabajar con altas presiones.

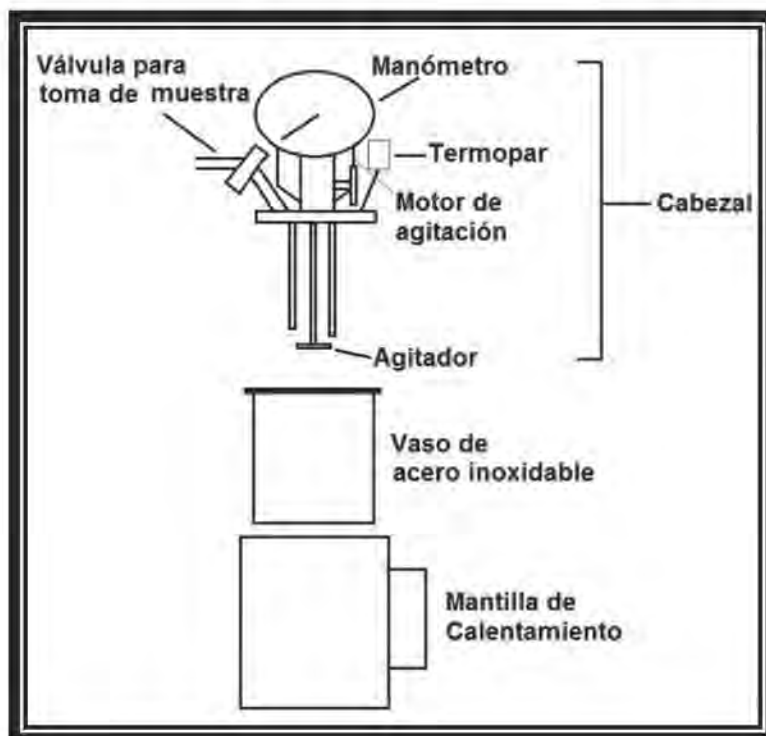
En el presente trabajo de tesis se realizaron trece reacciones utilizando los reactores marca Parr, para estas primeras reacciones se empleó aceite de soya comercial de grado alimenticio, metanol 99.8% anhidro y como catalizador se emplearon los nanotubos de trititanato de sodio recién sintetizados. La cantidad de catalizador se fijó como 1% en peso con respecto a la mezcla reaccionante (metanol/aceite). En algunas reacciones se duplicó la cantidad de catalizador (a 2% en peso), para evaluar si se obtenía un mejor rendimiento. Adicionalmente se realizó una reacción empleando un catalizador de nanotubos de trititanato de sodio anteriormente sintetizado y guardado por un año. Para las reacciones en las que se utilizaron los nanotubos, los reactivos forzosamente se agregaron en el siguiente





orden: aceite, catalizador y al último el metanol, de este modo se aseguró una buena mezcla de los reactivos.

FIGURA 7. Esquema del reactor 2 de la marca Parr de 100 mL.

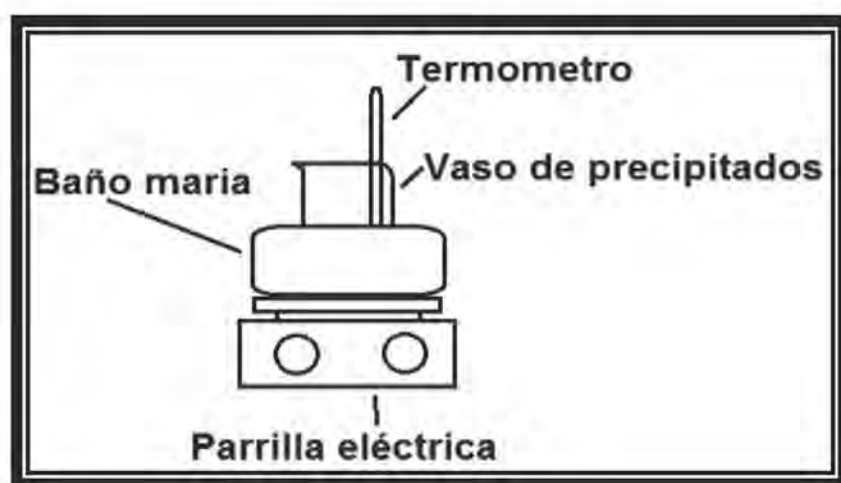


Además de las reacciones con catalizadores sólidos, se realizaron dos reacciones en condiciones de catálisis homogénea, utilizando NaOH como catalizador. Esto se hizo con la finalidad de tener un punto de comparación. Para estas reacciones se preparó una disolución de NaOH (95% de pureza) en metanol, posteriormente esta disolución se adicionó al aceite,



para que se llevara a cabo la reacción. La mezcla reaccionante se depositó en un vaso de precipitados y se puso a baño maría a la temperatura señalada en la tabla 4. El arreglo experimental utilizado se muestra en la figura 8.

FIGURA 8. Esquema del sistema empleado para las reacciones en fase homogénea.



Con la misma intención de tener un punto de comparación, se realizaron dos reacciones con  $\text{CaO}$ , el cual se activó calcinándolo a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 horas. El pretratamiento térmico fue necesario porque como ya se había expuesto anteriormente, el óxido de calcio es muy reactivo y forma fácilmente carbonatos, perdiendo su actividad catalítica. Al calcinarlo se asegura que el





catalizador sea CaO, además de este modo, también se elimina el agua que pudiera contener. Antes de llevar a cabo la reacción, el catalizador se dejó en metanol por una hora con agitación constante. El aceite se precalentó a 60 °C antes de mezclarlo con la suspensión metanol/catalizador [25].

Las condiciones a las cuales se llevaron a cabo estas primeras reacciones se presentan en la tabla 4, estas condiciones son: relación molar metanol:aceite, catalizador utilizado, cantidad de catalizador, temperatura a la cual se realizó la reacción, el tiempo de reacción y el reactor utilizado.

La elección del reactor dependió de la necesidad de precalentar el aceite antes de mezclarlo con el catalizador y el metanol; el reactor 1 permitía hacer este precalentamiento, ya que el calentamiento y la agitación se podían iniciar sin la necesidad de cerrar el reactor; en cambio el reactor 2, necesariamente se debía cerrar por completo para iniciar el calentamiento y la agitación, lo que presentaba un problema, ya que para agregar los otros dos reactivos (metanol y catalizador) se requería desmontar todo el sistema por completo. El aceite se precalentó a 60 °C, con la finalidad de disminuir un poco su viscosidad y obtener un mejor mezclado de los reactivos, esperando favorecer el choque de partículas de los reactivos y por consiguiente la conversión.





TABLA 4. Condiciones de reacción empleadas para la obtención de muestras de biodiesel.

Relación molar Metanol: aceite	Catalizador (g)	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)	Reactor utilizado
17:1	Hidróxido de Sodio (1.5639)	40	1.5	Sistema de la figura 8.
6:1	Hidróxido de sodio (0.5093)	80	2	2
20:1	NaNT anteriormente sintetizado (0.5041)	80	4	2
20:1	Oxido de calcio (0.5025)	80	4	2
13:1	Oxido de calcio (1.0159)	80	3	1
20:1	NaNT Mezcla (0.5041)	80	2	2
20:1	NaNT Mezcla (0.5028)	80	1	2
20:1	NaNT Mezcla (0.5025)	80	3	2
20:1	NaNT Mezcla (0.5039)	80	0.67	2
20:1	NaNT Mezcla (0.5039)	80	1	2
20:1	NaNT Mezcla (0.5043)	80	1	2





20:1	NaNT Mezcla (0.5015)	80	1	2
13:1	NaNT lote 1 (1.0082)	80	4	1
20:1	NaNT lote 1 (1.0052)	80	4	1
20:1	NaNT Mezcla (1.0150)	100	4	1
20:1	NaNT Mezcla (2.0000)	80	4	1
20:1	NaNT Mezcla (2.0148)	100	4	1
20:1	NaNT Mezcla (2.0072)	80	4	1



76

### 2.2.1.1 Separación de productos

Una vez concluido el tiempo de reacción, se desmontaba el sistema sin destapar el reactor, éste se ponía a enfriar en la campana, cubriendo el vaso metálico con una franela húmeda. Cuando el reactor estaba a una temperatura tal que se podía manipular con las manos, se procedía a destaparlo y pasar la mezcla de reacción resultante a un vaso de precipitados.

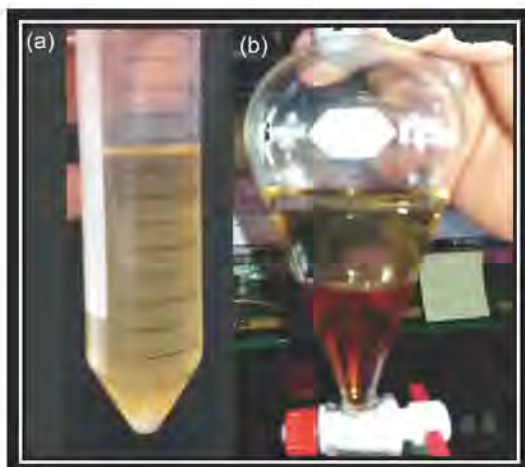
La mezcla obtenida se colocaba en los tubos Falcon de 50 ml, los cuales se sometían a un proceso de centrifugado a 5000 rpm durante 20 min. Después de este proceso se apreciaban tres fases, dos líquidas y





una sólida, el catalizador (figura 9a). Las fases líquidas se decantaban en un embudo de separación, donde se dejaban reposar mínimo tres días, con el objetivo de que se separaran por completo (figura 9b); el catalizador quedaba sedimentado en el fondo del tubo Falcon.

FIGURA 9. Fases formadas después de la reacción de transesterificación.



Para identificar las fases se realizó una prueba de solubilidad en agua, tomando una alícuota de cada fase, encontrando que la fase con un color guinda, era una fase polar y la de color ámbar es una fase poco polar.

Una vez transcurridos los tres días, se separaba la fase polar, manteniendo la fase poco polar en el





embudo de separación y de la cual se medía el volumen obtenido; ya que a esta fase se le realizaba un lavado. Para ello se le agregaba un volumen de agua desionizada, igual al volumen de la fase poco polar obtenida, se agitaba una vez hecho esto, se dejaba reposar entre 15 y 20 minutos. Este procedimiento se repetía tres veces más, o se realizaba hasta que el agua de lavado quedaba transparente, ya que en los primeros lavados el agua quedaba turbia como se aprecia en la fase inferior de la figura 10.



FIGURA 10. Turbidez que presenta el agua en los primeros lavados.





Después del lavado, el biodiesel se dejaba en un matraz o vaso de precipitados y se le adicionaba la malla molecular A4, con la finalidad de eliminar cualquier traza de agua que pudiera quedar después de los lavados, secando por completo el biodiesel. Una vez que la fase obtenida estaba seca tomaba un color ámbar más translúcido (figura 11).

FIGURA 11. Apariencia del biodiesel después del secado.



#### 2.2.1.2 Producción de biodiesel con catalizador reutilizado

Se reutilizó el catalizador de la reacción cuyas condiciones fueron las siguientes:

- Relación molar metanol:aceite 20:1
- Catalizador: NaNT Mezcla 2.0000 g (cantidad empleada en la primera reacción)





- Temperatura: 80 °C
- Tiempo de reacción: 4 horas.

El catalizador recuperado se reutilizó en cinco reacciones más, a las mismas condiciones de relación molar, temperatura y tiempo de reacción; para hacer un total de seis ciclos de reacción con el mismo catalizador, al cual no se le dio ningún tratamiento. En este caso, el catalizador usado se recuperaba después del proceso de centrifugado.

Un poco de catalizador quedaba adherido a los materiales utilizados, por ejemplo, en el vaso de teflón, en los vasos de precipitados, entre otros; con la finalidad de minimizar la pérdida del catalizador, los materiales se enjuagaban con un poco de metanol, posteriormente, esta mezcla metanol/catalizador se sometía a un proceso de centrifugado por 10 minutos a 5000 rpm y finalmente se decantaba el metanol, quedando en el tubo Falcon el catalizador.

Aun así, la merma del catalizador fue notoria, al final de los ciclos de reacción, quedo menos de la mitad de catalizador inicial y tomo una consistencia pastosa.





### 2.2.1.3 Destilación de la mezcla glicerina/metanol

La fase polar, que se formaba después de la reacción; se fue recolectando en un matraz Erlenmeyer, entre todas las reacciones se juntó un volumen de 500 mL de esta fase, la cual era en su mayoría glicerina y el metanol utilizado en exceso.

Para destilar la mezcla obtenida se emplearon dos sistemas diferentes, en primera instancia se utilizó un sistema con poca capacidad volumétrica (figura 12, sistema 1), esto con el objetivo de establecer las condiciones a las cuales se obtendrá el destilado; para posteriormente utilizar un sistema con mayor capacidad volumétrica (figura 13, sistema 2), además este segundo sistema contaba con recirculación, lo que permite obtener un metanol más limpio.

Una muestra del destilado obtenido con el sistema 2, se sometió a una segunda destilación, empleando el sistema 1, al cual se agregó una columna vigreux; con esto se esperaba tener un metanol con una pureza mayor.





FIGURA 12. Sistema de destilación 1



FIGURA 13. Sistema de destilación 2.





El punto de ebullición del metanol a una presión de 760 mm de Hg es de 64.7 °C [26]. Debido a que la presión atmosférica a nivel de la Ciudad de México es aproximadamente de 585 mm de Hg, la temperatura de ebullición fue menor. Para estimar la temperatura de ebullición, se utilizó la ecuación de Antoine (Ec. 7):

$$\log_{10}(P) = A - \left[ \frac{B}{(T + C)} \right] \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde:

P = Presión de vapor (bar)

T = Temperatura (K)

Las constantes A, B y C son parámetros determinados experimentalmente, son específicas para cada sustancia y dependen del rango de temperatura en el cual se esté trabajando. En el caso del metanol y a la temperatura en la cual se trabajó, estos valores son [27]:

$$A = 5.20409$$

$$B = 1581.341$$

$$C = -33.5$$





Al resolver la ecuación de Antoine para la temperatura, se obtiene la ecuación 8 utilizada para calcular la temperatura aproximada a la cual evaporó el metanol; al sustituir los valores correspondientes en la ecuación 8, la temperatura obtenida fue de 58 °C:

$$T = \frac{B}{A - \log_{10}(P)} - C \quad (\text{Ec. 8})$$



Finalmente, con el metanol recuperado se realizaron dos reacciones de transesterificación, con una relación molar 20:1, empleando como catalizador NaNTM (0.5 g), temperatura de 80 °C y un tiempo de reacción de una hora. Una de estas reacciones se realizó con el metanol recuperado del sistema 1; la segunda reacción se realizó con el metanol recuperado del sistema 2 y que adicionalmente se sometió a destilación fraccionada por medio de la columna vigreux.

En total se realizaron veinticuatro reacciones de transesterificación, las condiciones de reacción de todas ellas, así como las especificaciones adicionales; se resumen en la tabla 5.





TABLA 5. Condiciones de reacción empleadas para la obtención de las diferentes muestras de biodiesel de todas las reacciones realizadas.

Reacción	Relación molar metanol: aceite	Catalizador (g)	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)
1	17:1	Hidróxido de sodio (1.5639)	40	1.5
Experimentos en reactor Parr de 100 mL.				
2	6:1	Hidróxido de sodio (0.5093)	80	2
3	20:1	NaNT sintetizado anteriormente (0.5041)	80	4
4	20:1	Oxido de calcio (0.5025)	80	4
5	20:1	NaNT Mezcla (0.5041)	80	2
6	20:1	NaNT Mezcla (0.5028)	80	1
7	20:1	NaNT Mezcla (0.5025)	80	3
8	20:1	NaNT Mezcla (0.5039)	80	0.67
9 (metanol recuperado mediante el sistema de destilación 1)	20:1	NaNT Mezcla (0.5013)	80	1
10	20:1	NaNT Mezcla (0.5039)	80	1
11	20:1	NaNTUS (0.5043)	80	1





12 (metanol recuperado mediante el sistema de destilación 2)	20:1	NaNT Mezcla (0.5015)	80	1
13	13:1	Oxido de calcio (1.0159)	80	3
14	13:1	NaNT lote 1 (1.0082)	80	4
15	20:1	NaNT lote 1 (1.0052)	80	4
16	20:1	NaNT mezcla (2.0000)	80	4
Experimentos en reactor Parr de 1L				
17	20:1	NaNT mezcla (2.0148)	100	4
18	20:1	NaNT mezcla (2.0072)	80	4
19	20:1	NaNT mezcla (1.0150)	100	4
20	20:1	Catalizador reutilizado de la reacción 16	80	4
21	20:1	Catalizador reutilizado de la reacción 20	80	4
22	20:1	Catalizador reutilizado de la reacción 21	80	4
23	20:1	Catalizador reutilizado de la reacción 22	80	4
24	20:1	Catalizador reutilizado de la reacción 23	80	4





### 2.2.2 Caracterización del biodiesel

El biodiesel destinado a ser usado en motores de vehículos, debe cumplir ciertas características. Entre ellas están la viscosidad, el contenido de glicerina y el contenido mínimo de ésteres; con base en estas características se estimó la calidad del biodiesel obtenido en este trabajo. La viscosidad se determinó directamente; sin embargo, el contenido de glicerina fue estimado mediante el rendimiento másico y el contenido mínimo de esterres, solo se estimó mediante la determinación del rendimiento del biodiesel. Cada caso se detalla mas adelante en las secciones 2.2.2.1, 2.2.2.2 y 2.2.2.3 respectivamente.



#### 2.2.2.1 Viscosidad

Como una primera caracterización del biodiesel, se midió su viscosidad cinemática a una temperatura de 40 °C, de acuerdo con el procedimiento establecido en el estándar ASTM D 445-01 [28]. La viscosidad del biodiesel debe estar entre 3 y 6 cSt; sin embargo, para que el biodiesel pueda ser usado como combustible en motores diésel, además de la viscosidad, debe tener las propiedades establecidas en el estándar ASTM D6751 (apéndice A).



El sistema en el cual se midió la viscosidad se muestra en la figura 14. Este sistema consistió en un baño de agua, que se mantuvo a 40°C con ayuda de un control de temperatura; para asegurarse que la temperatura fuera realmente de 40°C, se introdujo adicionalmente, un termómetro de mercurio dentro del baño.

Dentro del baño se sumergió un viscosímetro tipo Cannon-Fenske (figura 15), al cual previamente se le introdujo la muestra de biodiesel a la cual se le determinarí la viscosidad. El procedimiento para la medición fue el siguiente:

- 1) Se montó el sistema mostrado en la figura 14 y se configuro el control de temperatura para elevar la temperatura del agua a 40°C.
- 2) Se alimentó la muestra al viscosímetro y se colocó dentro del baño de agua, se dejó ahí durante 10 minutos; con la finalidad de asegurar que el biodiesel alcanzara un equilibrio térmico con todo el sistema y se mantuviera a una temperatura constante de 40°C.
- 3) Pasados los 10 minutos, se succionó la muestra con una jeringa, hasta que el menisco de la muestra de biodiesel sobrepasara la marca 1 (figura 15). Se retiró la jeringa y por acción de la gravedad, el menisco de la muestra de biodiesel descendió.





- 4) Se midió el tiempo que tardaba el menisco de la muestra de biodiesel, en recorrer la distancia entre las marcas 1 y 2 (figura 15).
- 5) La viscosidad se calculó con la ecuación 9, proporcionada en el instructivo del viscosímetro.

$$\text{Viscosidad (cSt/s)} = \text{tiempo(s)} * 0.01679 \quad (\text{Ec. 9})$$



- 6) Se realizaron 3 mediciones por muestra y se calculó el promedio; esto con el objetivo de disminuir el error en la medición.

FIGURA 14. Sistema utilizado para la medición de viscosidad con un viscosímetro Cannon-Fenske.

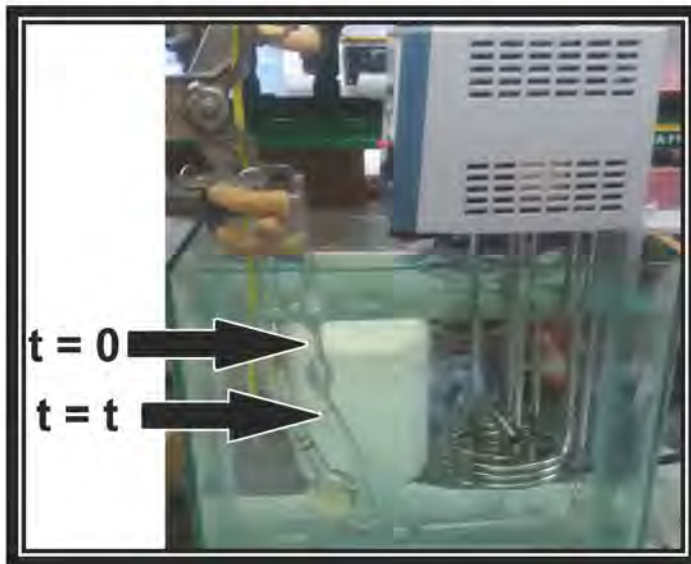




FIGURA 15. Esquema del viscosímetro Cannon-Fenske.



#### 2.2.2.2 Volumen de biodiesel obtenido

Se midió el volumen de la fase color ámbar obtenida en cada reacción, para lo cual simplemente se utilizó una probeta graduada, con este volumen medido y la densidad del biodiesel, se obtuvieron los gramos de la fase poco polar; constituida por los metil ésteres y las trazas de mono-, di- y triglicéridos sin reaccionar. De acuerdo con la referencia [7], el cociente de los gramos de biodiesel (fase poco polar) entre los gramos de aceite utilizados para la reacción, debe ser igual a 1; este cociente es conocido como rendimiento másico.

El rendimiento másico, sirvió como parámetro de una adecuada separación de las fases polar y poco polar. Una inadecuada separación de fases, implica residuos de



glicerina en el biodiesel y por lo tanto la generación de emisiones dañinas cuando sea usado como combustible.

### 2.2.2.3 Determinación del rendimiento de biodiesel

La efectividad del catalizador obtenido, así como la determinación de las mejores condiciones de reacción, se establecieron con base en el rendimiento del biodiesel, obtenido mediante la reacción de transesterificación. El rendimiento de biodiesel se determinó mediante el método de Knothe [29], el cual requiere someter las muestras de biodiesel, a un análisis de resonancia magnética nuclear de protón (RMN de  $^1\text{H}$ ).

Esta técnica de caracterización, consiste en irradiar con pulsos de cierta radiofrecuencia una disolución de la muestra de biodiesel, la cual está sometida a un campo magnético (campo aplicado), el cual se irá variando conforme avanza el análisis; por acción de esta irradiación, el núcleo de  $^1\text{H}$  presenta resonancia (inversión de espín o cambio de estado energético). El momento en el que el núcleo de  $^1\text{H}$  entre en resonancia y la diferencia energética entre estos dos estados, dependerá del apantallamiento al cual está sometido el núcleo de  $^1\text{H}$ . El apantallamiento es simplemente un campo magnético local del núcleo, el cual es producido por núcleos de otros elementos (tales como oxígeno y carbono) y por los electrones que lo rodean, lo que provoca que el núcleo de





$^1\text{H}$  sienta un campo magnético efectivo menor al campo aplicado. Debido a que no todos los núcleos de  $^1\text{H}$  están apantallados de la misma manera, los núcleos de  $^1\text{H}$  de diferentes "grupos funcionales", entran en resonancia a diferentes combinaciones de campo magnético y frecuencia, de tal modo que es posible identificarlos cuando el núcleo de  $^1\text{H}$  vuelve a su estado inicial, emitiendo radiación cuya frecuencia depende y es igual a la diferencia de energía entre los dos estados de espín y es característica del "grupo funcional" [30, 31].

El espectrómetro de RMN de  $^1\text{H}$  detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencia de la energía electromagnética liberada por los distintos núcleos de  $^1\text{H}$ , frente a la intensidad de señal; esta gráfica es llamada espectro de resonancia magnética nuclear (figura 16). La intensidad de las señales detectadas corresponde a el valor del área bajo la curva y permite estimar la concentración de un tipo determinado de protones en el compuesto. El análisis de resonancia magnética nuclear de protón (RMN de  $^1\text{H}$ ) se realizó en un Espectrómetro Unity Inova Varian de 300 MHz en  $\text{CDCl}_3$  usando como estándar interno TMS.

Para el espectro del biodiesel, dos señales son las importantes, una corresponde a los protones metoxi (M) de los metil ésteres o biodiesel; la otra corresponde a protones  $\alpha$ -carbonilmetileno (A), de todos los ácidos grasos, cuyas señales se presentan a 3.66 ppm y 2.30







ppm respectivamente. Knothe [29], desarrolló una ecuación empírica (Ec. 10), mediante la cual se puede calcular el rendimiento del biodiesel, a partir del valor de integración de la señal a 3.66 ppm ( $I_{ME}$ ) y el valor de integración de la señal a 2.3 ppm ( $I_{\alpha-CH_2}$ ).

$$\text{Rendimiento de biodiesel} = \frac{2 * I_{ME}}{3 * I_{\alpha-CH_2}} \quad (\text{Ec. 10})$$

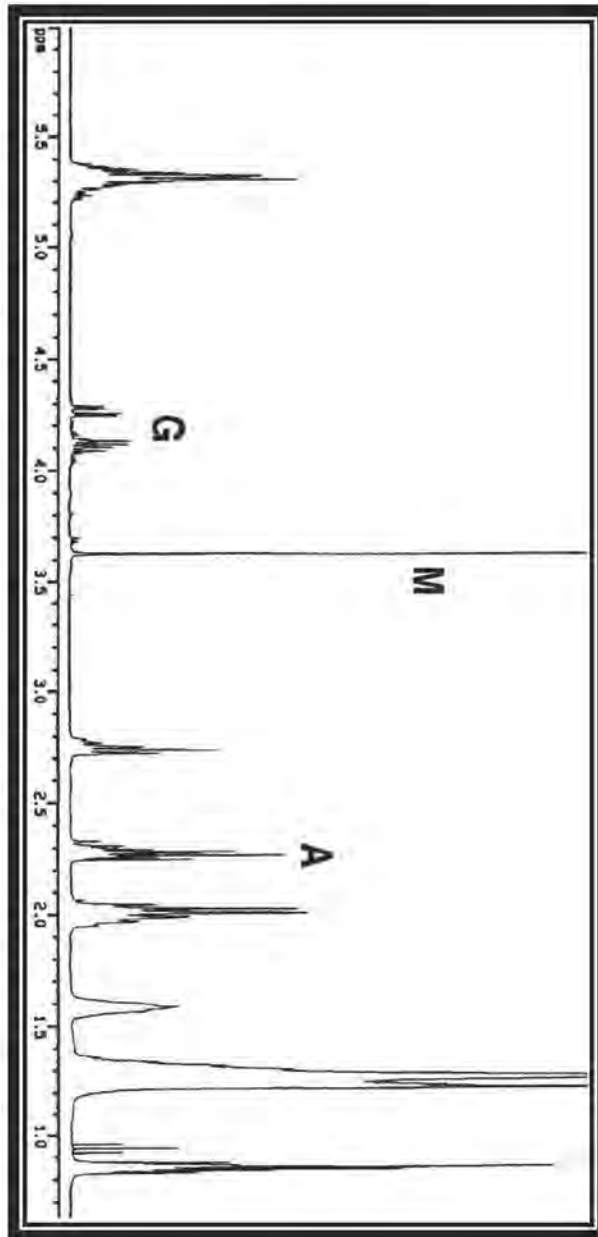


FIGURA 16. Espectro de resonancia magnética nuclear de  $^1H$ . Las letras M, A y G indican los protones de metil ésteres,  $\alpha-CH_2$  y glicéricos. Imagen tomada y adaptada de [29].



CAPÍTULO

**3**

PRESENTACIÓN DE  
RESULTADOS



### 3.1 Catalizadores

En cuanto a la síntesis de los catalizadores, simplemente se presentan las cantidades obtenidas en cada lote. El análisis de las diferentes caracterizaciones, se presentan en las secciones subsecuentes.



#### 3.1.1 Síntesis de los catalizadores

Se obtuvo un total de 41.6 g de catalizador NaNT, de los cuales 14.3 g fueron del lote 1, 14.1 g del segundo lote y 13.2 del tercer lote. Los tres lotes presentaron características con una ligera variación, evidenciada por los análisis que se les realizaron.

#### 3.1.2 Caracterización de los catalizadores

##### FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

En la figura 17, se muestran las isothermas de adsorción/desorción de  $N_2$  para las diferentes muestras de los catalizadores sintetizados, así como la isoterma de adsorción/desorción de  $N_2$  del precursor de  $TiO_2$ , figura 17f, la cual sirvió como punto de comparación. En



las isothermas se grafica la cantidad adsorbida de  $N_2$  vs. la presión relativa ( $P/P^\circ$ ). Mediante estas isothermas se comprobó que se logró transformar el precursor de  $TiO_2$ , en los nanotubos de trititanato de sodio. El aumento de área superficial y volumen total de poros de los catalizadores sintetizados, fue notorio con respecto al precursor; debido a que los máximos volúmenes de  $N_2$  adsorbido para los catalizadores, según las isothermas de la figura 17, fueron de 185, 245, 234, 221 y 249  $cm^3/g$  STP; para el NaNT1, NaNTUS, NaNT2, NaNT3 y NaNTM respectivamente; en cambio, para el precursor ( $TiO_2$ ), fue aproximadamente de 88  $cm^3/g$  STP. Adicionalmente se aseguraron dos puntos importantes:



- Debido a que las isothermas de los catalizadores sintetizados, presentaron el fenómeno de histéresis, H3 de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, se aseguró que los catalizadores obtenidos, cuentan con una estructura porosa.
- De acuerdo a las formas de las isothermas, éstas son del tipo IV, conforme a la clasificación de la IUPAC, este aspecto asegura que se obtuvieron catalizadores mesoporosos; lo cual indica que el diámetro de poro es adecuado y se descartan los problemas de transferencia de masa, por lo que los reactivos pueden entrar al poro y llevarse a cabo la reacción; esto gracias a la incorporación del sodio en el cata-



lizador (16.5% mol aprox.), lo que además le brinda al catalizador la estabilidad esperada y propiedades básicas.

La figura 18 muestra la distribución de diámetro de poros de la muestra NaNTM. Las distribuciones de poros de los demás lotes tuvieron un comportamiento similar. El primer pico corresponde al tamaño de poro interno de los nanotubos sintetizados, aproximadamente de 60 Å, esto se asegura por que el ancho de la base, muestra que se trata de una distribución uniforme, por lo tanto se trata de nanotubos similares. Por el contrario, el segundo pico, que presenta una base de 100 a 500 Å, muestra una distribución no uniforme, esto es debido a que se trata de los espacios vacíos entre partículas de catalizador, es decir, los espacios que existen entre los nanotubos; los cuales son muy variados como se aprecia en las imágenes de TEM (figuras 20, 21 y 22).

En la tabla 6, se muestran las características texturales de los catalizadores sintetizados y del precursor, estas propiedades son área superficial ( $S_{BET}$ ,  $m^2/g$ ), volumen de poro ( $V_p$ ,  $cm^3/g$ ) y diámetro de poro ( $D_p$ , Å). Para esta última característica, en la tabla 6, el primer número en la columna correspondiente al diámetro de poro, corresponde al valor del diámetro dentro





del nanotubo; los números siguientes, representan los tamaños de poros entre los nanotubos en los diferentes lotes sintetizados.

TABLA 6. Características texturales de los catalizadores, obtenidas por fisisorción de nitrógeno

Muestra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_p$ (Å)
NaNT1	73.5	0.205	65, 150 - 500
NaNTUS	92.1	0.261	80, 300 - 1000
NaNT2	118.1	0.299	70, 250 - 1000
NaNT3	92.9	0.220	50, 170 - 500
NaNTM	112.2	0.279	60, 100 - 500
TiO <sub>2</sub> precursor	7.5	0.040	85



A pesar de haber obtenido materiales nanotubulares, el área superficial obtenida fue baja, en comparación con la reportada para los nanotubos de trititanato de sodio, sintetizados por el mismo método empleando en esta tesis, cuyo valor de área superficial fue de 236  $\text{m}^2/\text{g}$ , utilizando un NaOH con una pureza de 98.4% [32]. En el presente trabajo, la pureza del NaOH utilizado para sintetizar los nanotubos fue de 95%, posiblemente esta sea una causa de la baja área superficial, ya que la más alta que se obtuvo fue de 118  $\text{m}^2/\text{g}$ , correspondiente al NaNT2.



Otro factor que pudo influir en la obtención de catalizadores con baja área superficial es el precursor ( $\text{TiO}_2$ ) utilizado, el cual tenía área superficial muy baja (tabla 6). Tomando en cuenta que todos los catalizadores sintetizados mostraron propiedades texturales similares, se optó por mezclar los lotes 1, 2 y 3 para tener una cantidad suficiente del catalizador (NaNTM).

FIGURA 17. Isotermas de adsorción/desorción de  $\text{N}_2$  de los diferentes lotes de catalizadores sintetizados y del precursor: a) NaNT1 b) NaNTUS c) NaNT2 d) NaNT3 e) NaNTM y f) precursor de  $\text{TiO}_2$ .

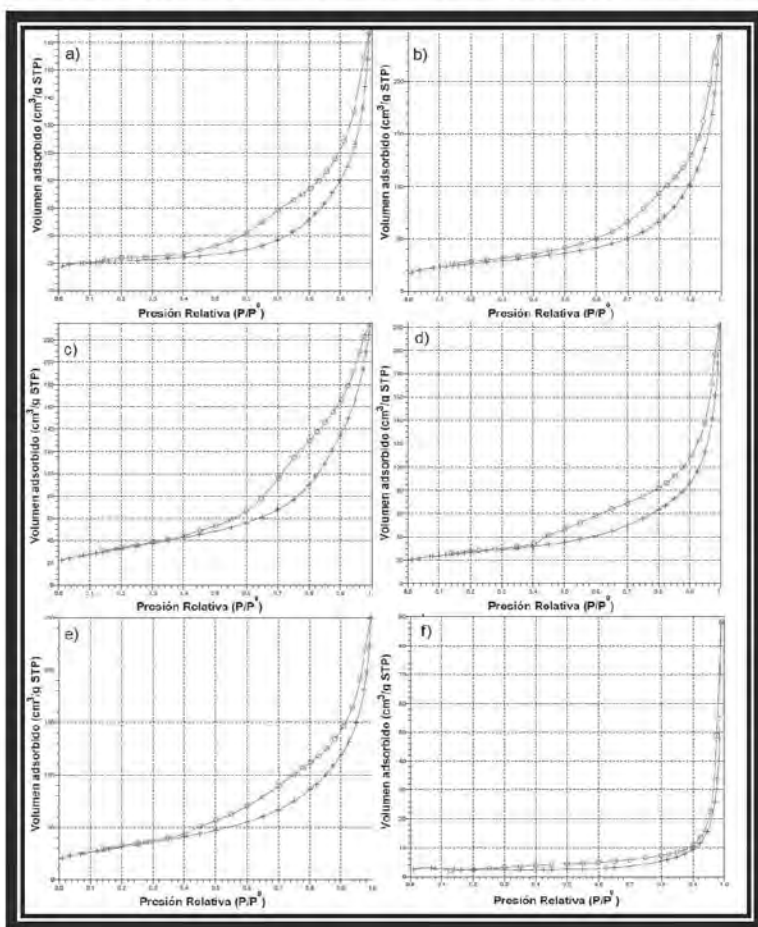
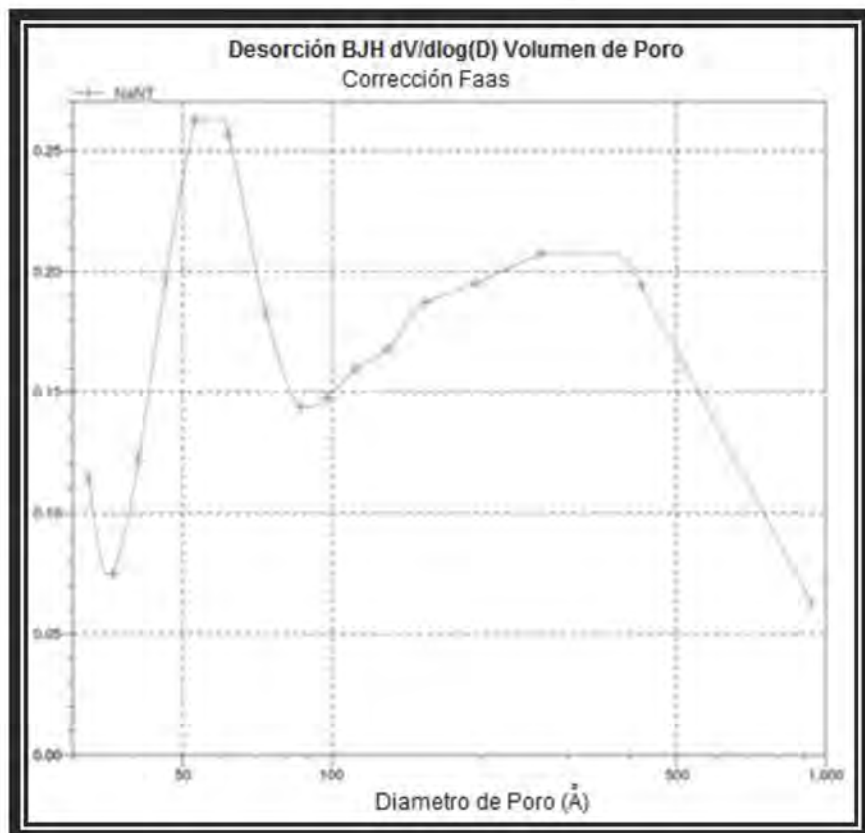




FIGURA 18. Distribución del diámetro de poro de NaNTM.



#### DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

En la figura 19, se presentan los difractogramas para los catalizadores NaNT1 y NaNTUS. Para su interpretación se deben identificar las señales (picos), a determinado valor  $2\theta$ , así como sus intensidades. Al comparar estos difractogramas con las tarjetas del International Centre for Diffraction Data, se identificó la fase cristalina que se obtuvo. En este caso la tarjeta correspon-

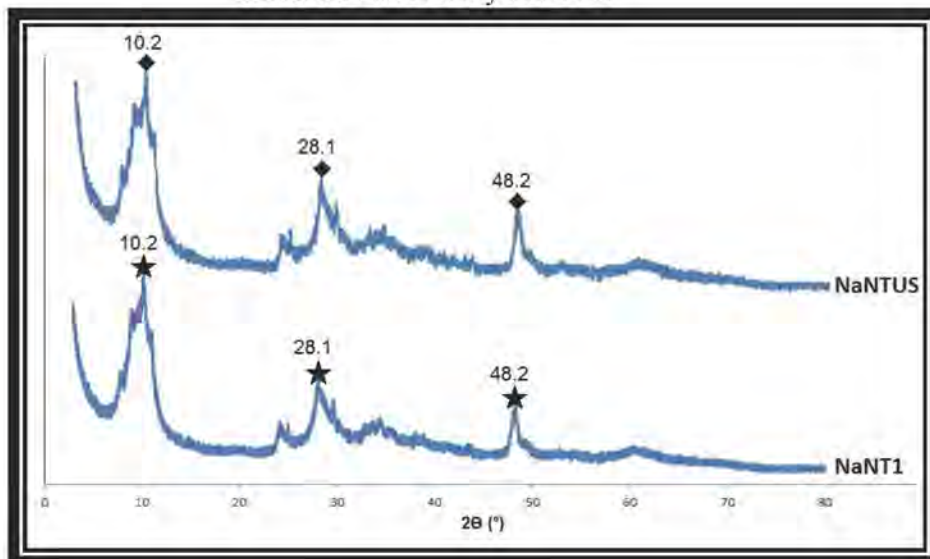




diente es la JCPDS 31-1329 (apéndice B), con la cual se encontró una gran similitud; se identificó que el pico con mayor intensidad, se localiza a un valor en la escala de  $2\theta = 10.2^\circ$ , además, también se ubicaron picos de intensidad significativa, a valores de  $28.1^\circ$  y  $48.2^\circ$  de  $2\theta$ ; con lo cual se identificaron los planos cristalinos (0 0 1), (1 1 1) y (3 0 3), respectivamente; que corresponden al  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . De esta manera se aseguró que los catalizadores obtenidos, fueron conformados por el compuesto químico deseado (el trititanato de sodio). Para el resto de los lotes se observaron resultados similares.



FIGURA 19. Difractogramas de rayos X de polvos para las muestras NaNTUS y NaNT1.





## IMÁGENES OBTENIDAS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Las figuras 20, 21 y 22 muestran imágenes obtenidas por TEM de los catalizadores sintetizados NaNT1, NaNTUS y NaNT2, respectivamente. Estas figuras demuestran la razón, por la cual existe una diferencia en el área superficial para las diferentes muestras. Se observa la formación de aglomerados (manchas negras), en las muestras de catalizadores cuyas áreas superficiales fueron menores (figuras 20 y 21). Las imágenes en las cuales lucen más dispersos los nanotubos (figura 22), corresponden al catalizador NaNT2 con mayor área superficial. Además, se puede observar que los nanotubos están distribuidos al azar, con lo cual se hace aún más evidente la diversidad del tamaño de poro entre partículas, complementando los resultados del análisis de fisisorción.



102

FIGURA 20. Imágenes obtenidas mediante TEM de la muestra del catalizador NaNT1 a diferentes aumentos.





FIGURA 21. Imágenes obtenidas mediante TEM de la muestra del catalizador NaNTUS a diferentes aumentos.

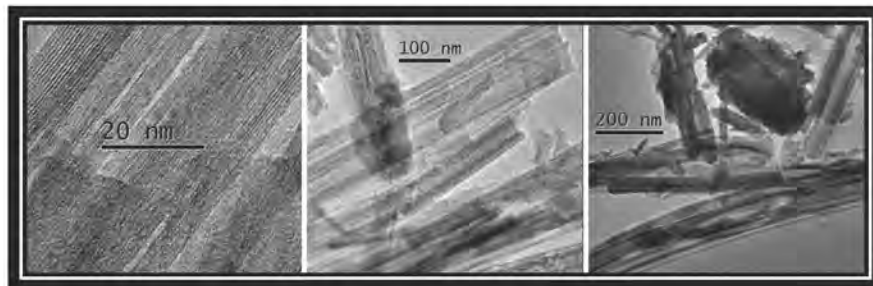
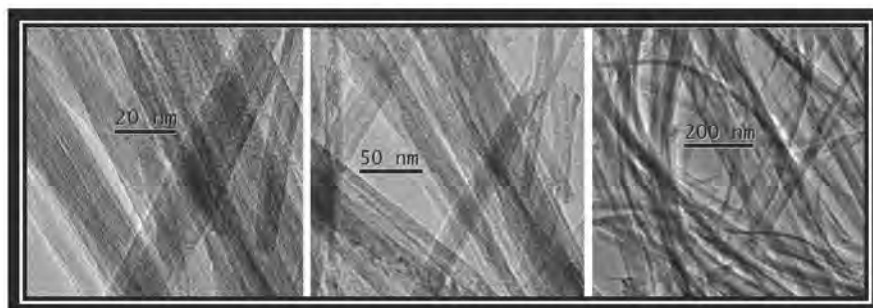


FIGURA 22. Imágenes obtenidas mediante TEM de la muestra del catalizador NaNT2 a diferentes aumentos



#### MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Mediante este análisis, se obtuvo la composición química del catalizador de NaNTM, cuya fórmula química es  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .



TABLA 7. Composición de los catalizadores sintetizados determinada por SEM-EDX

	NaNTM		Precursor TiO <sub>2</sub> *
	% molar promedio	% en peso promedio	% en Peso
Oxígeno	54.46	33.57	40
Sodio	16.47	14.32	-
Titanio	29.06	52.10	60

\*Composición tomada de [33], como punto de comparación.

Como se puede observar en la tabla 7, el sodio se integró a la estructura molecular del precursor, dando como resultado los materiales formados por el trititanato de sodio.

### 3.2 Biodiesel

En las siguientes secciones se hace la comparación del efecto de las diferentes condiciones de reacción, con lo cual se busca cumplir con el objetivo principal del presente trabajo, optimizar la producción de biodiesel a partir de aceite de soya y metanol en condiciones de catálisis heterogénea.





### 3.2.1 Síntesis de biodiesel

Una vez obtenido y caracterizado el catalizador (NaNTM), se realizaron las diferentes reacciones de transesterificación de aceite de soya con metanol, con la finalidad de determinar las condiciones óptimas para la obtención del biodiesel. Además se evaluó la posibilidad de reutilización tanto del metanol, como del catalizador. Para ello fue necesario, analizar a detalle los resultados obtenidos de la caracterización del biodiesel.

En la sección 3.2.1.1 se compara el desempeño de los catalizadores NaNT en la reacción de transesterificación, con respecto a otros catalizadores como NaOH (fase homogénea) y CaO (catalizador heterogéneo), catalizadores comúnmente empleados en la producción de biodiesel.

En la sección 3.2.1.2 se presenta el análisis del efecto que tienen las diferentes condiciones de reacción, en las características del biodiesel obtenido. Las condiciones de reacción analizadas fueron temperatura, cantidad de catalizador, relación molar metanol : aceite, tiempo y el efecto de emplear el catalizador tratado en un baño de ultrasonido (NaNTUS).

En la sección 3.2.1.3 se analizan los efectos de reusar el metanol en exceso y por otra parte reusar el mismo catalizador en reacciones consecutivas.





Las características del biodiesel utilizadas como parámetro de comparación fueron: viscosidad y rendimiento másico; adicionalmente el rendimiento de metil ésteres determinado por RMN de  $^1\text{H}$  fue el tercer parámetro de comparación.

Recordando que el rendimiento másico es la fracción de aceite de soya que se transformó en biodiesel, esta fracción debe ser igual a 1 [7], lo cual indica una buena separación de fases. En otras palabras, la masa de biodiesel obtenida, deberá ser muy aproximada a la masa de aceite que se utilizó para la reacción. Para obtener este rendimiento, se emplearon los datos de medición de volumen de la fase poco polar (fase color ámbar) obtenida, así como los datos de densidad ( $\rho$ ) de biodiesel y aceite de soya a temperatura ambiente, 0.87 g/ml y 0.91 g/ml, respectivamente [29]; además del volumen de aceite utilizado para la reacción. La ecuación 11 es la que se utilizó para determinar el rendimiento másico.

*Rendimiento másico*

$$= \frac{\text{volumen de biodiesel obtenido} * \rho_{\text{biodiesel}}}{\text{volumen de aceite de soya} * \rho_{\text{aceite de soya}}} \quad (\text{Ec. 11})$$

En algunos casos, se observaron rendimientos másicos ligeramente mayores a 1, lo que se debe a la





presencia de trazas de residuos como metanol, glicerina y agua remanente en el biodiesel después del lavado. En los casos en los que el rendimiento másico fue menor a 1, se debió principalmente a que el volumen se media después de secar el biodiesel en la maya A4, en este paso se perdía una cantidad considerable de la muestra de biodiesel. Aun así, la mayoría de los rendimientos másicos, se pueden considerar adecuados, es decir, rondan alrededor del valor de 1.

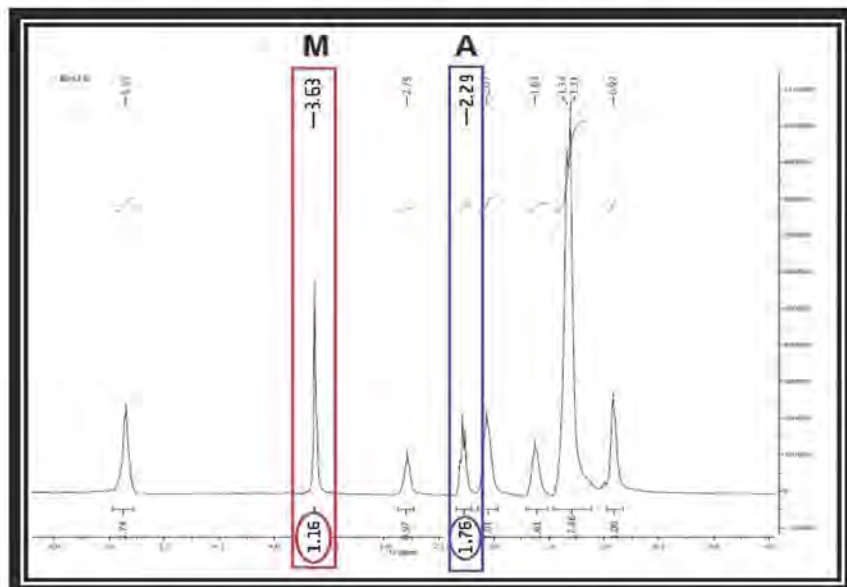
En cuanto al rendimiento de metil ésteres (biodiesel), solo se mandaron a analizar por RMN  $^1\text{H}$  las muestras provenientes de las reacciones llevadas a cabo con los catalizadores sintetizados (NaNT).

En la figura 23, se muestra el espectro proporcionado por el análisis RMN  $^1\text{H}$  del biodiesel obtenido en la reacción 16. En la imagen se enmarca en rojo, la señal perteneciente a los protones metoxi de los metil esterés y en azul, los protones  $\alpha\text{-CH}_2$  de los derivados de ácidos grasos; asimismo se distinguen con círculos los valores de la señal integrada, los cuales se utilizan en la ecuación 10, para determinar el rendimiento.





FIGURA 23. Espectro de resonancia magnética nuclear  $^1\text{H}$  de la muestra de biodiesel de la reacción 16.



Cabe aclarar que el rendimiento de biodiesel calculado mediante este método, es bastante exacto. En el caso mostrado en la figura 23, el rendimiento de metil ésteres fue de 86.9%.

En las tablas 8 a 15, se muestran los rendimientos de biodiesel obtenidos en todas las reacciones, además los resultados de las mediciones de viscosidad, así como el rendimiento másico obtenido en cada reacción. También se indica la forma en la que se acomodaron las fases durante la separación por gravedad, recuadro de dos colores a lado del número de reacción, anaranjado representa la fase guinda (fase polar) y amarillo la fase ámbar (fase poco polar).





### *3.2.1.1 Comparación del desempeño catalítico de NaNT1 con otros catalizadores homogéneos y heterogéneos*

En la tabla 8, se presentan los resultados de la caracterización del biodiesel obtenido mediante reacción de transesterificación, empleando diferentes catalizadores. El primer punto importante, es notar que efectivamente, el uso de nanotubos formados por trititanato de sodio, representa una buena opción para la obtención del biodiesel; esto al compararlo con los catalizadores convencionales (NaOH en fase homogénea) y el catalizador sólido CaO.

Al comparar el desempeño de los NaNT1 con la catálisis homogénea (uso de una disolución de NaOH en CH<sub>3</sub>OH como catalizador), se observó que en ambos casos se obtiene un biodiesel con una buena viscosidad y rendimiento; la mejora de usar NaNT, es como se mencionó anteriormente, la eliminación de corrientes de desecho con pH básico, las cuales dañan el medio ambiente y representan un peligro.

Por otra parte, el CaO, a pesar de presentar características básicas, las cuales son necesarias para que se lleve a cabo la reacción de transesterificación; no dio buenos resultados al usarse como catalizador en





TABLA 8. Comparación del desempeño de NaNT1 con otros catalizadores homogéneos y heterogéneos.

Reacción	Separación de fases**	Catalizador (g)	Relación Molar Metanol: Aceite	Temp. (°C)	Tiempo (h)	Viscosidad del biodiesel (cSt)	Rendimiento RMN <sup>1</sup> H de biodiesel (%)	Rendimiento másico de la fase poco polar
2*		NaOH (0.5093)	6:1	80	2	4.53	No determinado	(0.50)*
1*		NaOH (1.5639)	17:1	40	1.5	3.95	No determinado	(0.23)*
13		CaO (1.0159)	13:1	80	3	30.22	No determinado	(0.65)*
4		CaO (0.5025)	20:1	80	4	21.16	No determinado	(0.68)*
14		NaNT1 (1.0082)	13:1	80	4	4.86	77.9	0.89
15		NaNT1 (1.0052)	20:1	80	4	3.99	89.6	1.02

\*El rendimiento másico bajo se debe a la dificultad de separación del biodiesel de la mezcla reaccionante y del catalizador.

\*\*Fase anaranjada representa la mezcla glicerina/metanol y la fase amarilla representa el biodiesel.



ffo



esta reacción, ya que el biodiesel obtenido tuvo una viscosidad muy elevada para ser usado en motores, por tal motivo se omitió su análisis en RMN  $^1\text{H}$ , ya que no tenía sentido determinar el rendimiento de biodiesel, si de entrada la calidad del biodiesel es mala, lo que sugiere una mala conversión.

En esta primera serie de reacciones que se realizaron, empleando el catalizador sintetizado (NaNT1), se observó que a pesar de que éste tuvo una baja área superficial, se obtuvieron buenos rendimiento de la reacción de transesterificación.



### *3.2.1.2 Obtención de biodiesel con NaNTM*

Para esta sección el único catalizador empleado fue el NaNTM, el objetivo de esta sección, fue el análisis comparativo del efecto que tienen sobre la reacción de transesterificación, las variaciones de las diferentes condiciones a las cuales se realizaron las reacciones. Estas condiciones son temperatura, cantidad de catalizador, relación molar metanol : aceite y tiempo de reacción. Además, se evaluó el efecto que tiene en la reacción, someter los NaNT1 a ultrasonido como parte del proceso de síntesis del catalizador (NaNTUS).






### EFFECTO DE LA TEMPERATURA

Se realizaron una serie de reacciones a diferentes temperaturas, para determinar cuál fue la mejor opción. En la tabla 9 se muestran los resultados de la caracterización del biodiesel, así como el rendimiento obtenido por RMN  $^1\text{H}$ . Estas reacciones se realizaron a la temperatura señalada en la tabla 9, con un tiempo de reacción de 4 horas, una relación molar metanol : aceite de 20:1, empleando 2 g de catalizador NaNTM. Las reacciones 16 y 18 se realizaron para determinar el error experimental y la reproducibilidad de los experimentos.



112

TABLA 9. Efecto de la temperatura en el rendimiento de biodiesel

Reacción	Separación de fases	Temperatura (°C)	Viscosidad del biodiesel (cSt)	Rendimiento RMN $^1\text{H}$ de biodiesel (%)	Rendimiento másico de la fase polar
16		80	4.20	86.9	0.96
17		100	3.90	88.9	1.03
18		80	4.10	89.7	1.04

Como se puede observar la mejor opción fue utilizar la temperatura de 80 °C, ya que, de acuerdo con la tabla 9, un aumento de temperatura a 100 °C no lleva a un incremento significativo en el rendimiento de



biodiesel o a una mejor viscosidad. Sin embargo, si representa un gasto energético importante, lo cual es algo que se desea evitar.

#### EFFECTO DE LA CANTIDAD DE CATALIZADOR






Estas reacciones se llevaron a cabo con una relación molar metanol : aceite de 20:1 y un tiempo de reacción de 4 horas; las reacciones 3, 15 y 16 se realizaron a una temperatura de 80 °C, las reacciones 17 y 19 a una temperatura de 100 °C.

De acuerdo con la tabla 10, se observó que a una temperatura de 80°C, no se da un gran aumento en el rendimiento de biodiesel, al duplicar la cantidad del catalizador. Sin embargo, a una temperatura de 100 °C, el aumento fue más significativo. Aun así, este aumento no fue lo suficiente para que se justifique el duplicar la cantidad de catalizador, puesto que representa un costo económico extra innecesario.





TABLA 10. Efecto de la cantidad de catalizador en el rendimiento de biodiesel.

Reacción	Separación de fases	Catalizador (g)	Viscosidad del biodiesel (cSt)	Rendimiento RMN <sup>1</sup> H de biodiesel (%)	Rendimiento masico de la fase poco polar	
3		NaNT anteriormente sintetizados (0.5041)	3.69	No determinado	0.68	80 °C
15		NaNTM (1.0052)	3.99	89.6	1.02	
16		NaNTM (2.0000)	4.21	86.9	0.96	
17		NaNTM (2.0148)	3.90	88.9	1.03	100 °C
19		NaNTM (1.0150)	4.50	85.1	1.02	





114

#### EFFECTO DE LA RELACIÓN MOLAR METANOL : ACEITE

Para este caso se compararon dos reacciones, las condiciones comunes fueron 1g de catalizador, un tiempo de reacción de 4 horas y una temperatura de 80 °C.



TABLA 11. Efecto de la relación molar metanol:aceite en el rendimiento de biodiesel.

Reacción	Separación de fases	Relación molar Metanol : Aceite	Viscosidad del biodiesel (cSt)	Rendimiento RMN <sup>1</sup> H de biodiesel (%)	Rendimiento másico de la fase poco polar
14		13:1	4.86	77.9	0.89
15		20:1	3.99	89.6	1.02



En este caso fue notorio el efecto de disminuir la relación molar, puesto que la viscosidad en el caso de la relación molar 13:1, se aumentó en comparación con la obtenida con la relación molar 20:1. Además, el rendimiento de biodiesel fue mejor en el caso de la relación molar 20:1, por lo tanto, esta relación molar fue la mejor opción.

#### EFFECTO DEL TIEMPO DE REACCIÓN

Estas reacciones se realizaron manteniendo las siguientes condiciones: la temperatura de 80 °C, relación molar metanol : aceite de 20:1 y la cantidad del catalizador de 0.5 g. La variable a estudiar fue el tiempo de reacción que varió de 40 min (0.67 h) a 4 h.



TABLA 12. Efecto del tiempo de reacción en el rendimiento de biodiesel.

Reacción	Separación de fases	Tiempo (h)	Viscosidad del biodiesel (cSt)	Rendimiento RMN <sup>1</sup> H de biodiesel (%)	Rendimiento másico de la fase poco polar
8		0.67	4.42	75.5	0.77
6		1	4.30	80.1	0.74
5		2	4.23	83.2	0.71
7		3	4.35	84.7	0.65
15		4	3.99	89.6	1.02



116

Aunque en la mayoría de los tiempos evaluados, el rendimiento de biodiesel fue muy cercano, para el caso de 4 horas de reacción, el rendimiento de biodiesel fue superior a los demás e inclusive la viscosidad demuestra que este tiempo es mejor, ya que en 4 horas, se obtuvo la menor viscosidad del biodiesel y su mayor rendimiento másico (es decir, se pudo separar el biodiesel de la manera más completa). Sin embargo, es posible realizar la reacción usando los tiempos menores, ya que a partir de 2 h de tiempo de reacción se obtiene el rendimiento de biodiesel mayor a 83% y el producto cumple con la viscosidad requerida por el estándar ASTM D6751.







### EFFECTO DEL USO DE ULTRASONIDO EN LA SÍNTESIS DE LOS NANT

Con la finalidad de determinar si el uso de ultrasonido durante el proceso de síntesis de los NaNT, lleva a obtener un mejor catalizador, se comparó el desempeño de NaNTUS y NaNTM en la reacción de transesterificación del aceite de soya. Las condiciones de reacción comunes fueron: relación molar metanol : aceite de 20:1, 80 °C, un tiempo de reacción de 1 hora y la cantidad de catalizador de 0.5 g.



La tabla 13 muestra que no se obtuvieron mejoras significativas al someter el catalizador al proceso de ultrasonido, incluso los parámetros que se emplearon para comparar (viscosidad y rendimiento de biodiesel), son menos favorables en el desempeño de NaNTUS; la viscosidad del producto obtenido fue mayor y el rendimiento de biodiesel determinado por RMN <sup>1</sup>H fue menor, comparado con el desempeño de NaNTM.

TABLA 13. Rendimiento de biodiesel obtenido con NaNTUS y NaNTM.

Reacción	Separación de fases	Catalizador	Viscosidad del biodiesel (cSt)	Rendimiento RMN <sup>1</sup> H de biodiesel (%)	Rendimiento másico de la fase poco polar
10		NaNTM	4.34	82.4	0.68
11		NaNTUS	4.48	79.2	1.07



Por lo tanto, incluir un proceso de ultrasonido en la síntesis del catalizador, es factible pero no recomendable, ya que solo eleva el costo del proceso de síntesis del catalizador.

### *3.2.1.3 Posibilidad de reuso del catalizador y del metanol*



#### REÚSO DEL CATALIZADOR

Las reacciones para evaluar el desempeño de catalizador reutilizado se realizaron a una temperatura de 80 °C, durante un tiempo de 4 horas, con una relación molar metanol : aceite de 20:1, empleando 2 g de catalizador, lo que representa un 2% en peso con respecto al peso de la mezcla reaccionante. En la tabla 14 se muestran los resultados obtenidos de estas reacciones.



TABLA 14. Efecto del reúso del catalizador en varios ciclos catalíticos de síntesis de biodiesel

Reacción	Separación de fases	Ciclo de reúso	Viscosidad del biodiesel (cSt)	Rendimiento RMN <sup>1</sup> H de biodiesel (%)	Rendimiento másico de la fase poco polar
18		1	4.10	89.7	1.04
20		2	4.85	77.7	1.12
21		3	12.83	34.0	0.97
22		4	20.30	14.7	1.01
23		5	25.81	8.6	0.99
24		6	22.55	6.9	1.01



119

Como se puede observar en la tabla 14, el rendimiento de biodiesel, disminuye cuando el mismo catalizador se usa en varios ciclos catalíticos. Se puede concluir que el catalizador, únicamente se puede utilizar en dos ciclos de reacción, ya que, para el tercer ciclo, la actividad catalítica del catalizador decae significativamente; lo cual se ve reflejado en la viscosidad, la cual rebasa los límites establecidos para su uso en motores. El rendimiento de biodiesel determinado por RMN <sup>1</sup>H también sustenta esta afirmación, ya que el rendimiento de biodiesel obtenido en el segundo ciclo catalítico, disminuyó un 13%, con respecto al rendimiento de



biodiesel obtenido en el primer ciclo catalítico. Mientras que, en el tercer ciclo catalítico, el rendimiento de biodiesel disminuyó 56% con respecto al segundo ciclo catalítico; lo cual indica que no es factible usar el mismo catalizador para un tercer ciclo.

Si se desea reutilizar el catalizador, en más ciclos de reacción, es necesario realizar un estudio más detallado de las causas de desactivación del catalizador y del posible tratamiento de regeneración, aunque debido a la facilidad que representa sintetizar el catalizador, es más factible sintetizar un nuevo lote.



120

#### REÚSO DEL METANOL

Para evaluar la posibilidad de reuso del metanol empleado en exceso en la reacción de transesterificación de aceite de soya, se realizaron dos reacciones con metanol recuperado mediante destilación. Una reacción se realizó con metanol recuperado por destilación simple y la segunda reacción con metanol recuperado mediante destilación fraccionada. Ambas reacciones se realizaron a una temperatura de 80 °C, con un tiempo de reacción de 1 hora, la relación molar metanol : aceite fue de 20:1, empleando 0.5 g del catalizador NaNTM.



TABLA 15. Efecto del reúso de metanol sobre el rendimiento de biodiesel obtenido.

Reacción	Separación de fases	Viscosidad del biodiesel (cSt)	Rendimiento RMN <sup>1</sup> H de biodiesel (%)	Rendimiento másico de la fase poco polar	Método de separación de metanol
9		8.65	54.8	0.71	Destilación simple
12		5.22	74.6	1.05	Destilación columna vigreux
6		4.30	80.1	0.74	Metanol puro
10		4.34	82.4	0.68	Metanol puro



121

Como se observa en la tabla 15, entre mayor sea la pureza del metanol recuperado, mayor es el rendimiento de biodiesel. Esto se corroboró al observar que el mejor rendimiento de biodiesel, se obtuvo en la reacción donde se utilizó metanol puro, seguido de la reacción donde se utilizó metanol recuperado por destilación fraccionada (uso de columna vigreux). Las viscosidades de las muestras de biodiesel obtenidas, también reafirman que para reusar el metanol en exceso proveniente de otras reacciones de transesterificación, será necesario realizar un proceso de purificación riguroso.



#### *3.2.1.4 Separación y purificación del biodiesel al final de la reacción*

Un aspecto importante en la obtención del biodiesel, es la posición de las dos fases que se formaban al finalizar la reacción. De estas dos fases, una presentaba una tonalidad guinda y la otra presentaba una tonalidad ámbar. En la mayoría de los casos, la fase color guinda se encontraba en la parte superior del embudo y en la parte inferior la fase de tonalidad ámbar, figura 24a; pero en algunos casos se presentaba una inversión de fases, figura 24b.

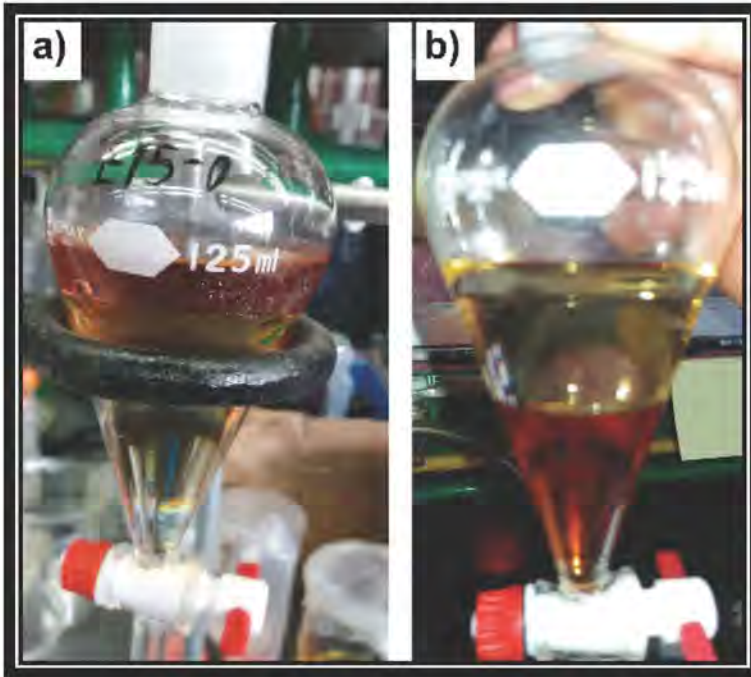
Esta inversión de fases está directamente relacionada con la conversión de aceite de soya a biodiesel y por lo tanto con la calidad de este último. Como ejemplo tenemos las reacciones 11 y 12, en las cuales la fase ámbar se posicionó en la parte superior, para estas reacciones se obtuvo un rendimiento de biodiesel de 79.2% y 74.6% respectivamente; además, las viscosidades correspondientes al biodiesel obtenido de estas reacciones fueron 4.48 y 5.22 cSt. En el caso contrario, cuando la fase ámbar se posicionó en la parte inferior, los rendimientos de biodiesel obtenidos, en su mayoría, fueron mayores de 80% y a las muestras de biodiesel obtenidas les correspondían viscosidades que variaban de 3.69 a 4.5 cSt. Por ello, el simple hecho de que la fase





color ámbar se encuentre en la parte inferior del embudo, brinda una base para suponer que tanto la conversión obtenida como la calidad del biodiesel son buenas.

FIGURA 24. Inversión de fases de la mezcla resultante de la reacción de transesterificación.



Debido a las características propias de la reacción, es evidente que las fases obtenidas, una es poco polar y la otra es polar. Para determinar cuál era la fase poco polar y cuál era la fase polar, bastó realizar una prueba de solubilidad en agua, con lo cual se comprobó que la fase de color ámbar, era la poco polar; la cual fue compuesta por los metil-esteres (biodiesel), así como mono, di y triglicéridos; además de trazas de



ácidos grasos libres. La fase polar fue compuesta principalmente por glicerina, metanol sin reaccionar y un colorante empleado en la fabricación del aceite, el cuál le da a la fase polar su tonalidad guinda. Por esta razón se hace indispensable realizar un lavado a la fase poco polar, ya que de este modo se logra retirar una mayor cantidad de residuos como metanol, glicerina y colorante, los cuales se disuelven en el agua de lavado, obteniéndose un biodiesel más puro.



Con base en los resultados mostrados en las tablas de 8 a 15; se seleccionaron las mejores condiciones de reacción para la transesterificación, tomando en cuenta las dos principales características determinadas al biodiesel obtenido (viscosidad y rendimiento del biodiesel).

Estas condiciones fueron las siguientes:

- Utilizar aceite vegetal con un bajo contenido de ácidos grasos libres.
- Realizar la transesterificación mediante catálisis heterogénea.
- Temperatura de 80 °C.
- Un tiempo de reacción de 2 horas.
- Relación molar metanol : aceite de 20:1.
- Con una cantidad de catalizador NaNT, equivalente al 1% en peso de la mezcla metanol/aceite.



CAPÍTULO

**4**

DISCUSIÓN DE  
RESULTADOS



El objetivo del presente trabajo fue el estudio de la producción de biodiesel mediante la transesterificación de aceite de soya con metanol. Se realizó una comparación entre catálisis homogénea y catálisis heterogénea. Con lo cual se determinó que la mejor ruta para producir el biodiesel es mediante la catálisis heterogénea. Uno de los problemas que presenta la catálisis homogénea, es que se descarta por completo la posibilidad de reutilizar el catalizador, además este tipo de catálisis provocó la generación de residuos alcalinos, lo cual representa una desventaja medioambiental y económica. Por el contrario, mediante la catálisis heterogénea, se abrió la posibilidad de reutilizar el catalizador.

La catálisis heterogénea, no elimina totalmente la generación de residuos alcalinos, ya que estos se producen al sintetizar el catalizador; sin embargo, la generación de este tipo de residuos, es muy baja comparada con los residuos generados en catálisis homogénea.

Se comprobó que el catalizador NaNT, es una excelente opción para ser utilizado en la reacción de transesterificación, debido a sus propiedades estructurales y morfológicas; en comparación con otros catalizadores sólidos de carácter básico, como el CaO.

Con el objetivo de mejorar el catalizador, se probó modificar el proceso de síntesis de los NaNT,





incluyendo en este proceso, un tratamiento con ultrasonido. Con lo cual se encontró que el uso de ultrasonido en el proceso de síntesis de NaNT, ayudó a aumentar el área superficial del catalizador. Esto se corroboró al comparar el área superficial de NaNT1 y NaNTUS (muestra de NaNT1 sometida a ultrasonido), siendo mayor el área superficial de NaNTUS.

La razón del aumento de área superficial en el catalizador sometido a ultrasonido, se pudo apreciar en las imágenes obtenida mediante TEM, en las cuales se observaron la formación de aglomerados para NaNT1; en contraposición están las imágenes del lote NaNTUS, en las cuales se observa una menor cantidad de aglomerados, razón principal por la cual el área superficial de NaNTUS fue mayor.

A pesar del aumento de área superficial en el catalizador, por acción de someterlo a ultrasonido; el catalizador NaNTUS no presentó un mejor desempeño en la reacción de transesterificación, en comparación con el catalizador NaNT1. Por lo tanto se concluyó que adicionar un tratamiento de ultrasonido al proceso de síntesis de los NaNT, no representó un beneficio para aumentar el rendimiento de biodiesel o mejorar su calidad.

El enfoque principal del presente trabajo, fue determinar las condiciones óptimas para producir el





biodiesel en presencia de un catalizador sólido básico (NaNT), mediante un proceso económico y eficiente. Por ello se evaluó el efecto que tienen sobre el rendimiento del biodiesel, las variables que intervienen en la reacción, las cuales son: el tiempo de reacción, la temperatura, la relación molar metanol : aceite y la cantidad de catalizador. Los resultados obtenidos, mostraron que las mejores condiciones para realizar la transesterificación son las siguientes:



- Utilizar aceite vegetal con un bajo contenido de ácidos grasos libres.
- Temperatura de 80 °C.
- Un tiempo de reacción de 2 horas.
- Relación molar metanol : aceite de 20:1.
- Con una cantidad de catalizador NaNT, equivalente al 1% en peso de la mezcla metanol/aceite.

Las condiciones anteriores aseguran que el biodiesel obtenido será de buena calidad, bajo esas condiciones se logra transformar la mayor cantidad de aceite de soya a metil ésteres, pero sobre todo, estas condiciones son las que hacen que el proceso sea más económico. Como ejemplo, se demostró que duplicar la cantidad de catalizador (2% en peso), aumento muy poco el rendimiento de biodiesel, de 85.1 a 88.9% en



nuestro caso (tabla 10); la magnitud de este aumento en el rendimiento de biodiesel, no justifica el doble gasto económico que representa duplicar la cantidad de catalizador. Así mismo, este pequeño aumento en el rendimiento de biodiesel, no justifica el gasto energético que representa llevar a cabo la reacción a 100 °C, en lugar de realizarla a 80 °C.

Teniendo en cuenta el aspecto económico, se evaluó la posibilidad de reutilizar el catalizador y se encontró que el mismo catalizador puede ser usado en dos ciclos catalíticos, se comprobó que para un tercer ciclo, la actividad catalítica decae significativamente; por lo tanto para abrir la posibilidad de reuso del catalizador en varios ciclos catalíticos es necesario realizar el estudio de las causas de desactivación del catalizador y de su posible regeneración.

Otro aspecto evaluado con el fin de hacer más económica la producción de biodiesel, fue reutilizar el metanol que se usa en exceso en la transesterificación. Se encontró un resultado favorable, pues fue posible obtener un buen rendimiento de biodiesel (74.6%) y buena calidad de este producto, mediante una transesterificación que se realizó empleando metanol recuperado por destilación fraccionada de la fase polar, proveniente de las reacciones anteriores. Para que el metanol pueda ser reutilizado, es necesario asegurar su pureza. Para ello es igual que en el caso de reutilizar el





catalizador, se hace necesario un estudio adicional para encontrar el proceso de recuperación de metanol utilizado que garantice la pureza requerida.

El biodiesel obtenido mediante la transesterificación de aceite de soya con metanol, en condiciones de catálisis heterogénea, empleando las condiciones establecidas en este trabajo, tiene la finalidad de ser usado en motores diésel; es por ello que la calidad del biodiesel obtenido también fue un tema de importancia en este trabajo.

Además de la viscosidad y el rendimiento de metil ésteres, la separación de las fases formadas y el lavado del biodiesel también juegan un papel fundamental en la calidad del biodiesel obtenido.

Al haber obtenido en la mayoría de las reacciones rendimientos máxicos de 1, se asegura que la separación de fases fue adecuada, por lo tanto, la presencia de glicerina en el biodiesel obtenido es mínima o inexistente. Evidentemente se requiere un método analítico más riguroso para verificar esta cuestión, sin embargo, el rendimiento máxico fue considerado un buen punto inicial para tratar este aspecto. Mediante la determinación del rendimiento máxico, se abarco un aspecto mas para que el biodiesel obtenido por las condiciones aquí establecidas, cumpla con las características requeridas por los estándares internacionales,





de tal modo que podrá ser usado en los motores de los vehículos.

Dichos estándares, señalan todas las características que debe tener el biodiesel para su uso en motores, por ejemplo, en el estándar ASTM D6751 se establece que el valor de la viscosidad debe estar en el rango de 3.5 a 5 cSt. Con excepción de las muestras de biodiesel obtenidas de las reacciones 9, 12 y de la 21 a la 24; todas las demás muestras, obtenidas de las reacciones que se realizaron empleando NaNT como catalizador, tienen una viscosidad que está dentro del rango establecido por estos estándares.

Aunque las demás características que establecen los estándares, no pudieron ser determinadas, las características que si fueron determinadas, nos brindan la posibilidad de asegurar que el procedimiento aquí establecido para obtener biodiesel, incluyendo el reúso de reactivos, es prometedor; lo suficiente para aminorar aún mas las desventajas que se le pudieran atribuir en la actualidad al uso de biodiesel y posicionarlo como un combustible renovable convencional, de tal modo que aminore la dependencia de los combustibles fósiles, así como disminuir los problemas que se deslindan de esta dependencia, problemas que se mencionaron al inicio de este trabajo.





## CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estudió la posibilidad de la producción de biodiesel mediante la transesterificación de aceite de soya con metanol en condiciones de catálisis heterogénea, empleando como catalizador el material nanotubular de trititanato de sodio (NaNT). Se mostró que este catalizador es factible para la producción de biodiesel y tiene ventajas en comparación con la catálisis homogénea. En particular el uso de un catalizador sólido permite una fácil separación de las fases después de la reacción, lleva a la generación de una menor cantidad de residuos corrosivos, así como permite una fácil separación del catalizador para su reúso y del metanol tomado en exceso en las reacciones.

Fueron determinadas las condiciones óptimas para producir el biodiesel en presencia del catalizador básico estudiado (NaNT). Para esto se evaluó el efecto de las variables que intervienen en la reacción (el tiempo de reacción, la temperatura, la relación molar metanol : aceite y la cantidad de catalizador) sobre el rendimiento del biodiesel. Se encontró que las mejores condiciones para realizar la transesterificación son las siguientes: utilizar aceite vegetal con un bajo contenido de ácidos grasos libres, temperatura de 80 °C, el tiempo de reacción de 2 horas, relación molar metanol :







aceite de 20:1 y la cantidad de catalizador NaNT equivalente al 1% en peso de la mezcla metanol/aceite. El producto obtenido en estas condiciones cumple satisfactoriamente con la viscosidad requerida para el uso del biodiesel como combustible.

Se evaluó la posibilidad de reutilizar el catalizador y se encontró que el mismo catalizador puede ser usado en dos ciclos catalíticos y a partir del tercer ciclo, la actividad catalítica decae significativamente. Por lo tanto, para abrir la posibilidad de reuso del catalizador en varios ciclos catalíticos es necesario realizar un estudio adicional de las causas de desactivación del catalizador y de su posible regeneración. También se demostró que es posible reutilizar el metanol en varias reacciones de transesterificación, pero se requiere de un proceso riguroso de separación del metanol usado para asegurar su pureza.





## REFERENCIAS

- [1] Índice Nacional de Precios al Consumidor.  
<[http://omawww.sat.gob.mx/informacion\\_fiscal/tablas\\_indicadores/Paginas/inpc\\_2018.aspx](http://omawww.sat.gob.mx/informacion_fiscal/tablas_indicadores/Paginas/inpc_2018.aspx)>  
20/07/17 12:06 p.m.
- [2] C. Fernández-Bolaños Badía; Energética del hidrógeno contexto, estado actual y perspectivas de futuro. Departamento de energética y mecánica de fluidos, Escuela superior de ingenieros. Proyecto Fin de Carrera. Universidad de Sevilla. (marzo 2005) 150-157.  
<<http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/3823/fighero/3.3+Distribuci%C3%B3n+del+Hidr%C3%B3geno.pdf>> 24/07/17 6:28 p.m.
- [3] L. E. Medina Ramírez, N. A. Chávez Vela & J. J. Rincón; Biodiesel, un combustible renovable. Investigación y Ciencia De La Universidad Autónoma De Aguascalientes, Número 55, (mayo-agosto 2012) 62-70.  
<<http://www.uaa.mx/investigacion/revista/archivo/revista55/Articulo%208.pdf>> 26/07/17 12:14 a.m.





- [4] I. Retana Jiménez; Transferencia tecnológica sobre las ventajas y desventajas de la utilización del biodiesel. Instituto Nacional De Aprendizaje Núcleo Mecánica De Vehículos, (noviembre 2008) 1-43.
- [5] Escobar, Rómulo, El Cultivo De Secano. Revista de Geografía Agrícola [en línea] 2014, (Enero-Diciembre): [Fecha de consulta 26 de abril de 2018] Disponible en:  
<<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=75749284005>> ISSN 0186-4394
- [6] R. J. Larosa; Proceso para la producción de Biodiesel (metilester o esteres metílicos de ácidos grasos) refinación de glicerina. 1-8.  
<<http://www.biodiesel-uruguay.com/articulos/Biod-rev2.pdf>>  
14/07/2017 11:16 p.m.
- [7] J. G. León, R. Gasparini, M. E. Rodríguez, G. J. Huarte, J. Estrada, E. Filgueiras, C. Chiozza, M. Moreira, M. Silva, I. Alfaro, F. Ganduglia & P. N. Alemán; Manual de Biocombustibles. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA) y Asociación Regional de Empresas de Petróleo y Gas Natural en Latinoamérica y el Caribe (ARPEL), (octubre 2009) 1-197.





- <[http://www.olade.org/sites/default/files/CIDA/II/CA/Manual\\_Biocombustibles\\_ARPEL\\_IICA.pdf](http://www.olade.org/sites/default/files/CIDA/II/CA/Manual_Biocombustibles_ARPEL_IICA.pdf)>
- [8] C. Álvarez Maciel; Biocombustibles: desarrollo histórico-tecnológico, mercados actuales y comercio internacional. *ECONOMÍA INFORMA*, núm. 359 (63-89) julio-agosto 2009.  
<<http://www.economia.unam.mx/publicaciones/econinforma/pdfs/359/04carlosalvarez.pdf>>  
26/07/17 1:52 a.m.
- [9] Manual Del Protagonista-Pastos y Forrajes, Instituto Nacional Tecnológico, Nicaragua, 2016. Pág. 5  
<[https://www.jica.go.jp/project/nicaragua/007/materials/ku57pq0000224spz-att/Manual\\_de\\_Pastos\\_y\\_Forrajes.pdf](https://www.jica.go.jp/project/nicaragua/007/materials/ku57pq0000224spz-att/Manual_de_Pastos_y_Forrajes.pdf)> 02/05/18 6:45 p.m.
- [10] E. Salinas Callejas, V. Gasca Quezada, Los biocombustibles. *El Cotidiano* [en línea] 2009 (Septiembre-Octubre): [Fecha de consulta: 11 de junio de 2017] Disponible en:  
<<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=32512739009>> ISSN 0186-1840
- [11] T. Klimova Berestneva, G. Lemus Barajas, P. M. Arcelus Arrillaga, C. Jiménez Curiel & D. Turcio Ortega; Curso práctico multidisciplinario de





- Fisicoquímica, Departamento de Fisicoquímica,  
Facultad de Química, UNAM. 1-61
- [12] G. Castellar, E. R. Angulo, B. M. Cardozo,  
Transesterification vegetable oils using  
Heterogeneous catalysts, *Prospect*, Vol 12, N° 2,  
90-104, 2014.  
<<http://www.scielo.org.co/pdf/prosp/v12n2/v12n2a10.pdf>> 1:38 p.m. 7/06/17.
- [13] B. Murcia Ordóñez, L. Carlos Chaves, W.  
Rodríguez-Pérez, M. Andredy Murcia & E. Rocío  
Alvarado; Caracterización de biodiesel obtenido  
de aceite residual de cocina. *Rev. Colomb.  
Biotecnol. Universidad de la Amazonia*, Vol. XV  
No. 1, 61-70, julio 2013 Colombia.  
<<http://www.scielo.org.co/pdf/biote/v15n1/v15n1a7.pdf>> 2/06/2017 2:02 p.m.
- [14] P. Shah, A. V. Ramaswamy, K. Lazar & V.  
Ramaswamy; Synthesis and characterization of  
tin oxide-modified mesoporous SBA-15 molecular  
sieves and catalytic activity in transesterification  
reaction. *Appl. Catal. A*, 73, 239-248, 2004.
- [15] Y. Ochoa, Y. Ortegón & J. E. Rodríguez; Síntesis  
de TiO<sub>2</sub>, fase anatasa, por el método sol-gel:  
estudio del efecto de la presencia de Acach en el  
sistema. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* N.º 52,





- 29-40, marzo 2010.  
<<http://www.scielo.org.co/pdf/rfiua/n52/n52a03.pdf>> 10:52 p.m. 8/06/17
- [16] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino & K. Niihara. *Langmuir* 14 (1998) 3160-3163.
- [17] D. Mendoza-Anaya, P. Salas, C. Angeles-Chávez, R. Pérez-Hernández & V. M. Castaño;  
Caracterización microestructural y morfología de TiO<sub>2</sub> para aplicaciones termoluminiscentes.  
*REVISTA MEXICANA DE FÍSICA*, 50 SUPLEMENTO 1, 12-16, junio 2004.  
<[http://rmf.smf.mx/pdf/rmf-s/50/1/50\\_1\\_12.pdf](http://rmf.smf.mx/pdf/rmf-s/50/1/50_1_12.pdf)> 9/6/17 11:39 p.m.
- [18] W. Wang, O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes & J. Mater. Res. 19 (2004) 417-422.
- [19] G. H. Du, Q. Chen, R. C. Che, Z. Y. Yuan & L. M. Peng. *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3702-3704.
- [20] X. Sun & Y. Li, *Chem Europ. J* 9 (2003) 2229-2238.
- [21] Q. Chen, G. H. Du, S. Zhang & L.-M. Peng. *Acta Cryst.* B58 (2002) 587-593.





- [22] B. C. Viana, O. P. Ferreira, A. G. Souza Filho, A. A. Hidalgo, J. Mendes Filho & O. L. Alves; *Vibrat. Spectr.* 55 (2011) 183-187.
- [23] Q. Chen, W. Zhou, G. Du & L.-M. Peng; *Adv. Mater.* 14 (2002) 1208-1211.
- [24] V. Sorrivas de Lozano, M. J. Yañez & A. Morales. PRINCIPIOS Y PRÁCTICA DE LA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA. Bahía Blanca, Argentina. 1ra EDICIÓN 2/10/2014. E-book <<https://www.bahiablanca-conicet.gob.ar/biblioteca/principios-practica-microscopia-electronica.pdf>> 15/05/18 12:33 p.m.
- [25] J. J. Velázquez Hernández; Evaluación de diferentes catalizadores heterogéneos para la producción de biodiesel. Tesis de Licenciatura UNAM, Facultad de Química, 2009. 2 – 42. <http://132.248.9.195/ptd2009/junio/0645513/Index.html> 25/06/17 3:19 p.m.
- [26] Hoja de seguridad IX Metanol <http://www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/9metanol.pdf> 29/11/2017 12:19 p.m.





- [27] Libro del web de Química del NIST, SRD 69, Department of commerce, National Institute of standards and technology U.S.  
<<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=Methanol&Units=SI&cTG=on&cTC=on&cTP=on#Thermo-Phase>> 15/10/18 4:13 p.m.
- [28] American Society for Testing Materials (ASTM) Standard D 445-01. Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (the calculation of dynamic viscosity).
- [29] G. Knothe, J. Am. Oil Chem. Soc. 77 (2000) 489-493.
- [30] Fundamentos de Química Orgánica Tema 10; Grupo de Síntesis Orgánica, Universidad Jaume I 2011  
<<http://www.sinorg.uji.es/Docencia/FUNDQO/TEMA10FQO.pdf>> 20/06/2017 7:05 p.m.
- [31] John McMurry; Química orgánica, 7a Edición.
- [32] M. García Castillejos; Evaluación de titanato de sodio nanoestructurado como catalizador para la producción de biodiesel. Tesis de Licenciatura UNAM, Facultad de Química, 2012  
<<http://132.248.9.195/ptd2012/agosto/408011185/Index.html>> 22/05/18 1:03 p.m.







- [33] P. Hernández Hipólito; Desarrollo de nuevos catalizadores nanoestructurados para la producción de biodiesel. Tesis de doctorado UNAM, Facultad de Química, 2015. 12-74.





## APÉNDICES

### Apéndice A

#### Especificaciones del biodiesel a nivel internacional

Especificaciones en Estados Unidos de América

#### Características del biodiesel de acuerdo con ASTM D6751

Propiedad	Unidad	Mínimo	Máximo
Contenido en éster.	%(m/m)	>96.5	-
Densidad a 15°C	Kg/m <sup>3</sup>	860	900
Viscosidad a 40°C	mm <sup>2</sup> /g	3.5	5
Punto de inflamación	°C	93	-
Contenido de azufre	%m/m	-	0.05
Contenido en agua	mg/Kg	-	500
Índice de cetano		47	
Índice de yodo		-	120
Cenizas sulfatadas	%m/m		0.02



142



## Especificaciones en otros países.

Propiedad	Unidades	Europa EN 14214/07	Brasil ANP N°7/08	Argentina Resolución SE 1283/06	Colombia NTC 5444
Contenido en éster	%m/m, mín.	96.5	96.5	96.5	96.5
Densidad a 15°C	Kg/m <sup>3</sup>	860-900	850-900 (a 20°C)	875-900	860-900
Viscosidad a 40°C	cSt	3.5-5	3.5-6.0	3.5-5.0	1.9-6.0
Punto de inflamación	°C, mín.	120	100	100	120
Contenido de azufre	%m/m, máx.	0.001	0.005	0.001	-
Contenido en agua	mg/Kg, máx.	500	500	-	500
Índice de cetano	Mín.	51	-	45	47
Índice de yodo	Máx.	120	-	135	120
Cenizas sulfatadas	%m/m, máx.	0.02	0.02	-	0.02





# Apéndice B

## Tarjeta JCPDS 31-1329 para identificación de fase cristalina mediante DRX de polvos

00-031-1329

Jun 25, 2013 12:44 PM (5HB8C5J)

Status Primary QM: Star (S) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>  
 Empirical Formula: Na<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Ti<sub>3</sub> Weight %: Na15.24 O37.13 Ti47.82 Atomic %: Na16.67 O58.33 Ti25.00  
 Compound Name: Sodium Titanium Oxide

Radiation: CuKα1 λ: 1.5406Å Intensity: Diffractómetro

SYS: Monoclinic SPGR: P21/m (11)  
 Author's Cell [ AuthCell a: 9.1279Å AuthCell b: 3.8032Å AuthCell c: 8.5621Å AuthCell β: 101.6°  
 AuthCell Vol: 291.16Å<sup>3</sup> AuthCell Z: 2.00 AuthCell MoVol: 145.58 ]  
 Author's Cell Axial Ratio [ c/a: 0.938 a/b: 2.400 c/b: 2.251 ] Dcalc: 3.441g/cm<sup>3</sup>  
 SS/FOM: F(30) = 95.4(0.0087, 36)

Space Group: P21/m (11) Molecular Weight: 301.68  
 Crystal Data [ XlCell a: 9.128Å XlCell b: 3.803Å XlCell c: 8.562Å XlCell α: 90.00° XlCell β: 101.60°  
 XlCell γ: 90.00° XlCell Vol: 291.16Å<sup>3</sup> XlCell Z: 2.00 ]  
 Crystal Data Axial Ratio [ c/a: 0.938 a/b: 2.400 c/b: 2.251 ]  
 Reduced Cell [ RedCell a: 3.803Å RedCell b: 8.562Å RedCell c: 9.128Å RedCell α: 101.60°  
 RedCell β: 90.00° RedCell γ: 90.00° RedCell Vol: 291.16Å<sup>3</sup> ]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: mP24.00 Subfile(s): NBS Pattern, Primary Pattern, Inorganic Last Modification Date: 01/11/2011

Cross-Ref PDF #s: 00-014-0085 (Deleted), 00-059-0666 (Primary), ✓ 04-008-9452 (Alternate), ✓ 04-009-3663 (Primary), ✓ 04-009-3987 (Alternate), ✓ 04-009-8329 (Alternate)

References:

Type Reference  
 Primary Reference Natl. Bur. Stand. (U. S.) Monogr. 25 16, 69 (1979).

Additional Patterns: To replace 00-014-0085. Color: Colorless. Additional Diffraction Lines: Plus 2 reflections to 1.3347. Sample Preparation: The sample was prepared by dry heating "Na<sub>2</sub>C O<sub>3</sub>" + "Ti O<sub>2</sub>" (anatase) at 1250 C. Since Na evaporated, NaOH plus moisture was added to make a paste. The sample was then heated for 45 minutes at 1000 C and then reheated for 17 hours at 950 C after correcting with "Ti O<sub>2</sub>". Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (79) - 00-031-1329 (Fixed Slt Intensity) - Cu Ka1 1.54056Å

2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*
9.8745	8.950000	7	-1	0	0		38.3358	2.346000	4	3	1	0		55.0673	1.666300	3	-5	0	3	
10.5228	8.466666	100	0	0	1		39.4549	2.282000	1	-3	0	3		55.8090	1.645900	7	-6	1	1	
12.3021	7.240000	4	-1	0	1		39.5995	2.274000	<1	-1	1	3		57.1200	1.611200	2	-5	1	2	
15.8407	5.590000	30	1	0	1		40.0213	2.251000	1	2	1	2		57.2791	1.607100	3	-3	2	1	
19.8457	4.470000	7	2	0	0		40.3014	2.236000	2	4	0	0		57.4393	1.603000	5	3	2	0	
21.1919	4.189000	2	0	0	2		41.5429	2.172000	2	3	1	1		57.6990	1.596400	2	4	0	3	
21.4982	4.130000	5	-1	0	2		41.8250	2.158000	1	-2	1	3		58.3874	1.573700	1	-1	2	3	
24.3525	3.652000	2	2	0	1		42.9295	2.105000	3	1	1	3		59.1272	1.561200	5	-1	1	5	
25.1716	3.535000	1	1	0	2		43.1014	2.097000	4	0	0	4		59.9682	1.541300	6	-2	1	5	
25.6952	3.484000	35	0	1	1		43.8259	2.064000	35	-2	0	4		60.1188	1.537800	6	5	1	1	
26.6454	3.422000	5	0	0	3		43.9154	2.060000	40	4	0	1		60.9191	1.519500	4	1	2	3	
28.3821	3.142000	18	1	1	1		46.3828	1.959000	6	-3	1	3		61.6876	1.502400	2	-6	0	2	
28.7651	3.062000	7	0	0	3		47.1228	1.927000	2	4	1	0		62.1005	1.493400	1	-4	0	5	
29.9396	2.982000	20	3	0	0		47.2527	1.922000	1	3	1	2		62.2487	1.490200	1	6	0	0	
30.8396	2.897000	6	2	1	0		47.8070	1.901000	20	0	2	0		62.9203	1.475900	4	2	0	5	
31.2935	2.856000	7	-2	1	1		48.9009	1.861000	2	3	0	3		63.1061	1.472000	6	4	1	3	
31.7381	2.817000	6	0	1	2		49.0695	1.855000	3	0	2	1		64.6262	1.441000	6	-6	0	3	
31.9477	2.799000	12	-1	1	2		49.9016	1.826000	2	4	0	2		65.4057	1.425700	2	-1	0	6	
32.0417	2.791000	7	2	0	2		50.2250	1.815000	10	-2	1	4		66.1368	1.411700	5	-5	1	4	
33.1649	2.699000	5	-3	0	2		50.3436	1.811000	7	4	1	1		66.8695	1.398000	14	0	0	6	
33.8622	2.645000	8	3	0	1		50.6790	1.799800	2	1	2	1		66.9291	1.396900	14	4	2	1	
33.9946	2.635000	9	2	1	1		51.8884	1.767000	1	2	0	4		67.4485	1.387400	1	6	1	0	
34.2221	2.618000	16	-2	0	3		52.7700	1.733000	1	-4	1	3		68.0891	1.375900	6	2	1	5	
34.6313	2.588000	7	1	1	2		52.9477	1.727900	<1	-1	2	2		68.9177	1.363100	2	1	2	4	
35.2640	2.543000	6	-2	1	2		53.4784	1.712000	1	-1	0	5		69.5398	1.350700	1	3	0	5	
35.4947	2.527000	6	1	0	3		54.5280	1.681500	1	5	0	1								
36.1332	2.358000	3	-3	1	1		54.8780	1.671600	1	3	1	3								





## Apéndice C

### Fundamento teórico para el cálculo del rendimiento de biodiesel.

El método empleado para determinar el rendimiento de biodiesel a partir de la RMN  $^1\text{H}$ , desarrollado por Knothe [29], se obtuvo a partir de una correlación con la espectroscopia de fibra óptica cercana al infrarrojo (NIR), este análisis es el más utilizado para el seguimiento de la reacción de transesterificación, debido a su facilidad, rapidez y bajo costo.

Para obtener la correlación, se hizo un seguimiento de la reacción de transesterificación, empleando los dos métodos espectroscópicos (NIR y RMN  $^1\text{H}$ ); para la reacción emplearon aceite de soya y metanol, utilizando hidróxido de potasio como catalizador. En la investigación realizada por Knothe, se encontró que los resultados obtenidos por el análisis de RMN  $^1\text{H}$  y la correlación que desarrollaron, coincide con los resultados obtenidos para el seguimiento de la misma reacción mediante NIR; por lo que se puede tomar como un método analítico más para determinar el avance de reacción. Dentro de las razones por las cuales eligieron RMN  $^1\text{H}$ , están las siguientes:





- Sólo existe un informe previo para monitorizar la reacción de transesterificación mediante RMN  $^1\text{H}$ , siguiendo las señales de los metil ésteres y el glicerol.
- Ninguna de las señales de RMN  $^1\text{H}$  seleccionadas, se superponen y el glicerol no interfiere ya que la señales de los protones correspondientes a éste compuesto y las señales de los protones de los ésteres metílicos se separan en el espectro.
- Se observa que los mono- y diglicéridos, que se forman como intermedios en la reacción de transesterificación, muestran una señal de sus protones glicéricos, en la misma región que los protones glicéricos de los triglicéridos en la materia prima.
- La ecuación empírica (Ec. 10), pudo ser utilizada para determinar el rendimiento de las reacciones realizadas para esta tesis, debido a que las materias primas empleadas en este trabajo, son las mismas que las utilizadas en la investigación de Knothe [29].

