

DESARROLLO DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS BASE TiO_2
PARA LA REACCIÓN DE TRANSÉSTERIFICACIÓN DE
TRIGLICÉRIDOS EN LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL.

Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:

Maestro en Ciencia y Tecnología
en la Especialidad de Ingeniería Ambiental.

PRESENTA

I.Q. Josué Jonathan Machorro López.





CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado
Subdirector de Estudios de Posgrado
PICYT – CIDETEQ
Querétaro

Los abajo firmantes, miembros del Jurado de Examen del alumno JOSUÉ JONATHAN MACHORRO LÓPEZ, una vez leída y revisada la Tesis: “**DESARROLLO DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS BASE TO_2 PARA LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN EN LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL**”, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por el alumno para aspirar al grado de Maestro en Ciencia y Tecnología en la opción terminal de INGENIERIA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmó la presente el 27 del mes de Agosto del año dos mil Quince.

Dr. Raúl García García
Presidente

Dr. Francisco Javier Rodríguez Valadez
Secretario

Dr. Roberto Contreras
Vocal

Resumen.

La catálisis heterogénea se ha identificado como una opción atractiva para la obtención de biodiesel. Ventajas como el reusó del catalizador, no purificación post reacción de los productos y no generación de subproductos o residuos en el proceso, hacen que sean cada vez más las industrias que consideren este tipo de catálisis en sus procesos de producción.

En este contexto, el empleo de óxidos metálicos ha llamado fuertemente la atención por los sitios activos que estos ofrecen y su alta actividad catalítica. Para desarrollar tales características, se requiere de un proceso físico-mecánico y/o químico para su obtención.

Por lo anterior, en el presente trabajo se desarrolló un catalizador heterogéneo con óxidos metálicos tales como ZnO , CaO , y una sal de KNO_3 preparadas cada una de ellas junto con TiO_2 y posteriormente soportadas sobre una malla de acero inoxidable para la generación de biodiesel por catálisis heterogénea. Los resultados obtenidos muestran la presencia de Zincita (Forma mineral de ZNO), K_2O , y CaTiO_3 en los catalizadores, que de acuerdo a distintas investigaciones, son estos cristales los portadores de sitios altamente activos y confieren el carácter catalítico de un material. Los rendimientos de conversión mayores al 97 %, a partir de la reacción de aceite de soya y metanol en un tiempo de reacción promedio de 60 minutos así lo demuestran, haciéndolos viables para la generación de biodiesel.

Review.

Heterogeneous catalysis has been identified as an attractive option for obtaining biodiesel. Advantages like the reuse of the catalyst, not post reaction purification products and not products or waste generation in the process, make them more and more industries to consider this type of catalysis in their production processes.

In this context, the use of metal oxides has strongly called attention for their active sites they offer and their high catalytic activity. For such features during its development requires a physical-mechanical and / or chemical process.

Therefore, in this study a heterogeneous catalyst with metal oxides such as ZnO , CaO , and a salt of KNO_3 prepared each with TiO_2 was developed and subsequently supported on a stainless steel mesh to generate biodiesel by heterogeneous catalysis. The results show the presence of Zincite (mineral form ZnO), K_2O , and CaTiO_3 in the catalysts, according to various investigations, these crystals are the carriers of highly active catalytic sites confers character of a material. Conversion yields of greater than 97%, from the reaction of soybean oil and methanol in a time of 60 minutes average reaction as demonstrated, making them viable for generating biodiesel.



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar.

*Hay dos grandes días en la vida de una persona: el día que nace y el día
que descubre para qué.*

Agradecimientos.

Sería para mí un honor dedicar este esfuerzo a mi familia, tanto mis padres como hermanos se llevan el mérito, ¿por qué?, sobra decir que son mi motor, pero esa no es la razón. La realidad es porque creyeron en mí, es porque a pesar de que ellos saben que puedo realizar otras actividades, respetaron y alentaron mi decisión de continuar estudiando.

Quiero dedicarles este esfuerzo por el tiempo que me llevo realizarlo, tiempo que bien se los hubiera podido dedicar a ustedes, porque de que sirve tantos títulos si nadie está para apoyarme, de que sirve ostentar un grado si emocionalmente estoy incompleto. Por esto que mencione, mil gracias, los amo y Dios los bendiga familia mía.

En lo personal...

Es bien cierto que nuestros pensamientos crean nuestras ideas, nuestras ideas crean nuestras creencias, nuestras creencias crean nuestras costumbres, nuestras costumbres crean nuestro carácter y este último crea nuestro destino. Entonces, por conclusión ninguna de las personas que encontré en el trayecto de estos dos años llegaron por casualidad, cada una de ellas aportó un aprendizaje a mi persona, ya fuera por el tiempo que me dedicaron o por alguna palabra o por haber sido inspiración para mí o por haberme permitido observar y decidir si quiero o no aspirar a ser alguien como él.

En lo estudiantil y afectivo...

Muchas gracias; Dr. Luis, Dr. Francisco, Dr. Roberto, Dr. Raúl, M.C. Jesús Cárdenas Mijangos, por su APOYO, TIEMPO, PALABRAS, ASESORIA, PERO SOBRE TODO POR LA SINCERIDAD Y CONFIANZA HACÍA UN SERVIDOR. Como maestros que son mil gracias. A mis amigos muchas gracias, hicieron de este viaje algo más ameno y gratificante. A todos todos desde familia, mentores y amigos y compañeros 7 veces 7 millones de gracias y bendiciones.

INDICE.

Resumen.	iii
Review.	iv
Agradecimientos.	vii
INDICE.	1
Índice de Figuras.	4
Índice de Tablas.	6
1 INTRODUCCION	8
2 MARCO TEORICO	12
2.1 Biodiesel: Definición.	12
2.2 Materias primas para la generación de Biodiesel.	13
2.2.1 Grasas y aceites.	14
Aceites vegetales tradicionales.	14
Aceites y grasas de desecho.	15
Grasas animales.	15
Aceites alternos.	15
Propiedades de las grasas y aceites.	15
2.2.2 Alcohol.	17
2.2.3 Catalizador.	18
2.3 Tipos de Transésterificación.	20
2.3.1 Transésterificación Ácida Homogénea.	21
2.3.2 Transésterificación Básica Homogénea.	22
2.3.3 Transésterificación Enzimática.	22
2.3.4 Transésterificación Supercrítica.	24
2.3.5 Transésterificación por Ultrasonido.	24
2.3.6 Transésterificación Ácida Heterogénea.	25

2.3.7	Transésterificación Básica Heterogénea.	25
3	ANTECEDENTES.	28
3.1	Catalizadores heterogéneos.	28
4	INVESTIGACIÓN PROPUESTA.	32
4.1	Catalizadores desarrollados con TiO_2 .	32
4.2	Novedad científica y Tecnológica.	32
4.3	Hipótesis.	32
5	OBJETIVOS.	33
5.1	Objetivo General.	33
5.2	Objetivos Específicos.	33
5.3	JUSTIFICACIÓN DE PROYECTO.	33
6	METODOLOGÍA	37
6.1	Desarrollo de catalizadores.	37
6.1.1	Materiales catalíticos.	37
6.1.2	Fase Activa.	38
6.1.3	Portador de elevada área superficial.	38
6.1.4	Soporte (Malla de acero inoxidable).	40
6.1.5	Depósito de catalizador por electroforesis.	40
6.2	Diseño de experimentos y especificación de catalizadores empleados.	41
6.3	Reacción De Transésterificación.	42
6.3.1	Reactivos y condiciones de reacción.	42
6.4	Sistema de Reacción.	43
6.5	Seguimiento de reacción.	44
6.5.1	Rendimiento Real contra Teórico.	44
6.5.2	HPLC (High performance liquid chromatography).	45
6.5.3	Toma de muestras durante reacción.	46

6.6	Caracterización de Catalizador.	46
6.6.1	Difracción de rayos X (DRX).	46
6.6.2	Microscopio Electrónico de Barrido.	47
6.6.3	Espectroscopia de Infrarrojo (IR).	48
6.7	Desarrollo Experimental.	49
6.7.1	Etapa 1.- Eficiencia de TiO ₂ como catalizador soportado sobre acero inoxidable.	49
6.7.2	Etapa 2.- Malla Con deposito electroforético de TiO ₂ hidrotratada y dopada con K.	54
6.8	Etapa 3. Electroforesis y otros métodos para soportar en malla empleando K/TiSHT.	57
6.9	Etapa 4.- Prueba de pH en el catalizador de K/TiSHT, por lecho fluido.	60
7	RESULTADOS Y DISCUSIONES.	64
7.1	Caracterización morfológica.	64
7.1.1	XRD K/TiSHT, K= 20%.	64
7.1.2	XRD CaO/TiSHT, CaO= 20%.	65
7.1.3	XRD ZnO/TiSHT, ZnO= 20%.	66
7.2	Espectroscopia de Infrarrojo.	67
7.3	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).	68
7.4	Resultados de pruebas de catalizadores (K/TiSHT, ZnO/TiSHT y CaO/TiSHT).	70
7.4.1	Análisis de la actividad catalítica en la conversión de triglicéridos.	72
7.4.2	Actividad catalítica de Alcohol-Aceite sin catalizador.	73
7.4.3	Actividad catalítica de K/TiSHT, K=20%.	74
7.4.4	Actividad catalítica de CaO/TiSHT, CaO=20 %.	75
7.4.5	Actividad catalítica de ZnO/TiSHT, ZnO=20 %.	75
7.5	Constantes de velocidad. (Rapidez de reacción)	77
7.6	Vida catalítica.	78
7.6.1	Discusión de resultados.	78
8	CONCLUSION.	81
9	Perspectivas.	83
10	Anexo A.	84

10.1	Sustentabilidad al año 2100.	84
11	Anexo B	86
12	Anexo C. Características físico químicas del aceite de Soya marca Imperial ®.	87
13	Anexo D. Condiciones y método cromatográfico.	91
14	Anexo E. Estándares de FAMES, glicerina y triglicéridos.	92
15	Anexo F.	94
16	Anexo G.	98
17	Anexo H.	99
18	Anexo I.	101
19	ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	103
20	Bibliografía	104

Índice de Figuras.

Figura 1.1 Producción global de energía.....	8
Figura 1.2 Producción de biodiesel en el mundo por países 2014 (5).....	9
Figura 2.1. Reacción de Transésterificación.	12
Figura 2.2. Estructura molecular de las grasas y aceites.	14
Figura 2.3. Mecanismo de reacción para una transésterificación homogénea ácida. (17).	21
Figura 2.4 Mecanismo de reacción para transésterificación básica homogénea. (20).	23
Figura 2.5. Mecanismo de reacción por catálisis heterogénea básica.	26
Figura 3.1 Demanda de Biodiesel en el mundo al 2010.....	29
Figura 3.2. Diagrama de flujo para la producción de Biodiesel vía catálisis heterogénea empleado por la empresa Axens CO.	29

Figura 6.1. Reacción de transésterificación, donde R' , R'' y R''' son ácidos grasos.	42
Figura 6.2. Sistema de reacción a nivel laboratorio empleado.	44
Figura 6.3 Cromatógrafo líquido empleado en laboratorio.	45
Figura 6.4 Difractor de Rayos X (XRD).	46
Figura 6.5 Microscopio de barrido electrónico (SEM).	47
Figura 6.6 Espectrofotometro de Infrarrojos (FT-IR).	48
Figura 6.7 Deposito de TiO_2 por electroforesis.	49
Figura 6.8 Sonicador por ultrasonido.	50
Figura 6.9 De Izquierda a derecha, Transésterificación por UV y TiO_2 y transésterificación por catalizador de K/TiSHT .	51
Figura 6.10 De izquierda a derecha el primero corresponde al catalizador con UV, el segundo corresponde al TiSHT .	52
Figura 6.11 Separación de fases de biodiesel por gravedad.	52
Figura 6.12. Diseño de malla de acero inoxidable para anclaje de catalizador.	54
Figura 6.13 Cambio de color en el medio de transésterificación auxiliada por malla de acero inoxidable.	55
Figura 6.14 Cambio físico durante la reacción de transésterificación.	58
Figura 6.15 Filtración y lavado de catalizador.	60
Figura 6.16 Arriba se aprecia el biodiesel generado, abajo se aprecia la glicerina que es un subproducto de reacción.	62
Figura 7.1 Difractogramas de K/TiSHT .	64
Figura 7.2 Difractograma de referencia y de trabajo de CaO/TiSHT .	65
Figura 7.3 Difractogramas de referencia y de trabajo para el catalizador ZnO/TiSHT .	66
Figura 7.4 Ir's de Catalizadores generados.	67
Figura 7.5 Micrografías de Dióxido de titanio hidrotratado (TiSHT).	68
Figura 7.6 Micrografías de K/TiSHT .	69
Figura 7.7 Micrografías de CaO/TiSHT .	69
Figura 7.8 Micrografías de ZnO/TiSHT ,	69

Figura 7.9 Micrografías de ZnO/TiSHT sobre malla de acero inoxidable.	70
Figura 7.10 Perfiles de actividad catalítica.	76
Figura 7.11 Perfil de desaparición de triglicéridos respecto al tiempo.....	77
Figura 7.12 Veces de empleo de catalizador.	78

Índice de Tablas.

Tabla 1. Propiedades físicas de los aceites (7).....	16
Tabla 2. Condiciones supercríticas de transésterificación.....	24
Tabla 3. Lista de síntesis de catalizadores heterogéneos (42).....	30
Tabla 4. Condensado de Catalizadores heterogéneos con TiO ₂ para la obtención de biodiesel.	35
Tabla 5.- Diseño de experimentos.....	41
Tabla 6. Depósitos por EPD y Dip Coating a mallas de acero inoxidable.	51
Tabla 7. Recubrimientos electroforéticos.	56
Tabla 8. Resultados de prueba de reacción por diferencia de pH.....	61
Tabla 9. Condiciones de reacción empleadas para toda la experimentación.....	70
Tabla 10. Condensado de Resultados de prueba de catalizadores.	71
Tabla 11. Promedio de Rendimientos.	72
Tabla 12. Tiempos de Retención de Estándares.....	72
Tabla 13. Constantes de velocidad y orden de reacción.....	77
Tabla 14. Comparativa de resultados obtenidos.	79

INTRODUCCIÓN.

1 INTRODUCCION

La producción mundial de energía en la actualidad se basa en un 88 % de fuentes fósiles, de las cuales el petróleo es el más empleado, como se muestra en la figura 1.1, ya que representa el 35% (1). Se estima que las reservas probadas de petróleo en el mundo alcanzaran para 53 años más de disposición (2), por tanto se hace indispensable investigar otras fuentes de energías alternas y renovables.

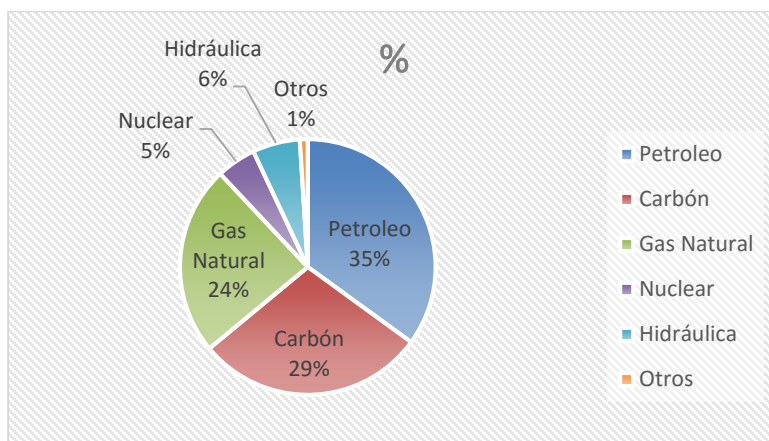


Figura 1.1 Producción global de energía.

El biodiesel sustituye como combustible limpio y renovable a los derivados del petróleo, concretamente al diésel. El biodiesel es una mezcla de ésteres de ácidos grasos con alcoholes de cadena corta. Resulta de la reacción de aceites vegetales o grasas animales con metanol o etanol a presión atmosférica. Puede sustituir totalmente al diésel de petróleo (B100), o ser utilizado en mezclas a distintos porcentajes (B1, B5, B10). El Biodiesel sustituye al Diésel y lo hace con ventaja ecológica ya que reduce las emisiones de gases que provocan el efecto de invernadero. Así, por ejemplo, el uso de una tonelada de Biodiesel, evita la producción de 2.5 toneladas de dióxido de carbono (CO₂) y sobre todo elimina, si se usa el Biodiesel solo en los motores, las emisiones de azufre (SO₂) del Diésel, evitando las lluvias ácidas; además, lo que es fundamental: es un combustible renovable y no finito como los hidrocarburos (3).

Una de las ventajas principales del biodiesel es que puede ser producido a partir de fuentes renovables, como son los aceites vegetales. Hay más de 350 especies de plantas oleaginosas cultivables con altos contenidos de aceite, como la palma de aceite, la soya, la canola, el girasol, el ricino o higuierilla y la jatrofa. También existen algas que contienen aceites y podrían ser utilizadas para este fin, una vez que se desarrollen tecnologías comerciales para su cultivo, cosecha y procesamiento.

El informe de Global Data, empresa especializada en el análisis e investigación de mercados, señala que la producción de biodiesel a nivel mundial pasó de 959 millones de litros en 2001 a 15,760 millones en 2009, con un crecimiento anual del 41.9%. Para el 2020, se espera producir 45,291 millones de litros de biodiesel, lo que representa una tasa acumulativa de crecimiento anual del 10.1% entre 2009 y 2020, notablemente inferior a la de la pasada década (4). Los cinco principales productores de biodiesel son: Estados Unidos, Alemania, Brasil, Argentina y Francia, ya que en conjunto generan el 68.4% del total del biodiesel del mundo. En América Latina, Brasil, Argentina y Colombia son los únicos países que figuran entre los principales productores de biodiesel. En la figura 1.2, se muestran los grandes productores de biodiesel entre los que destacan los Estados Unidos con el 18%, Alemania con el 12%, Brasil con el 11%, Argentina con el 9% y Francia con el 8 %.

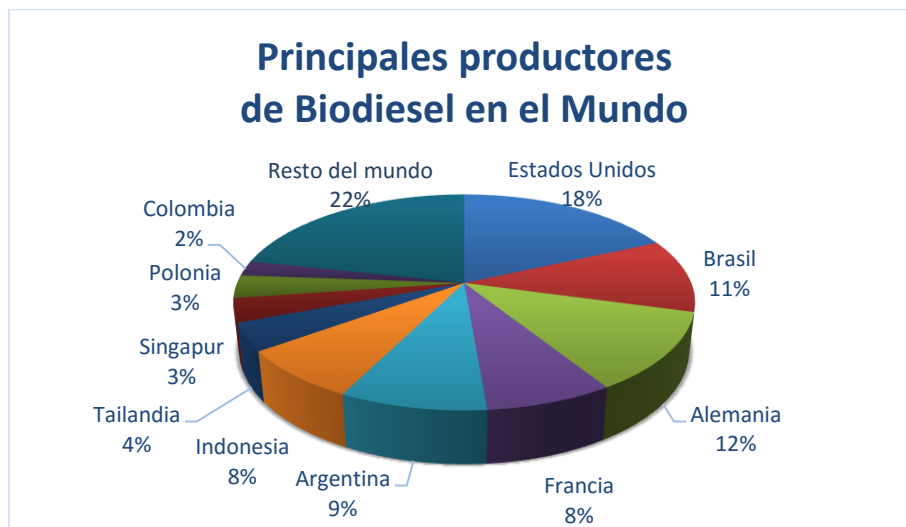


Figura 1.2 Producción de biodiesel en el mundo por países 2014 (5).

En México en el 2008, se impulsó dos leyes que permiten el desarrollo específico de Bioenergéticos para fines distintos en el territorio mexicano: **Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos (LPDB, 2008)** y **Ley para Aprovechamiento de las Energías Renovables y Financiamiento para la Transición Energética (LAERFTE, 2008)**.

La LPDB se concentra en la promoción del etanol y biodiesel, como sustitutos de la gasolina y el diésel de petróleo y de ella se derivan dos programas: El Programa de Producción Sustentable de Insumos para Bioenergéticos y de Desarrollo Científico y Tecnológico (2009, SAGARPA) que pretende fomentar la producción sustentable de insumos para Bioenergéticos y su comercialización, y el Programa de Introducción de Bioenergéticos (2009, SENER), que tiene como objetivo brindar certidumbre para el desarrollo de la cadena de producción y consumo de biocombustibles en la mezcla de combustibles para el transporte.

En el mediano plazo, se requerirán incentivos para la introducción del biodiesel de manera masiva a partir de otras fuentes a fin de permitir la sustitución de entre el 2% y 5% del diésel de petróleo después del 2012. Para sustituir el 5% del diésel se requeriría de una producción de un millón 700 mil toneladas anuales de biodiesel, y de una inversión de \$3,100 millones de pesos en la creación de 10 plantas industriales grandes y 140 pequeñas. En especial las pequeñas pueden ser creadas y operadas por cooperativas campesinas (2).

La producción de biodiesel a nivel industrial, se lleva a cabo generalmente mediante el empleo de un catalizador homogéneo (catálisis homogénea), ya que este método resulta ser económico. Sin embargo, requiere procesos adicionales para su lavado y purificación. Por otro lado la generación de biodiesel mediante el empleo de catalizadores heterogéneos (Catálisis heterogénea) es un área en creciente desarrollo ya que evita los procesos adicionales de purificación y el catalizador se puede reusar más de una vez. Es importante mencionar que esta alternativa también posee desventajas, ya que requiere de mayor tiempo de reacción y puede ser un proceso caro (5). En este sentido se requiere de la investigación para la generación de un catalizador que pueda satisfacer estas desventajas.

MARCO TEÓRICO.

2 MARCO TEORICO

2.1 Biodiesel: Definición.

Se denomina Biodiesel (metil éster de ácidos grasos), al producto resultante de la reacción química entre los ácidos grasos y/o triglicéridos, principalmente de los aceites vegetales, con alcoholes como el metanol o el etanol. El proceso se llama químicamente: transesterificación (Figura 2.1).

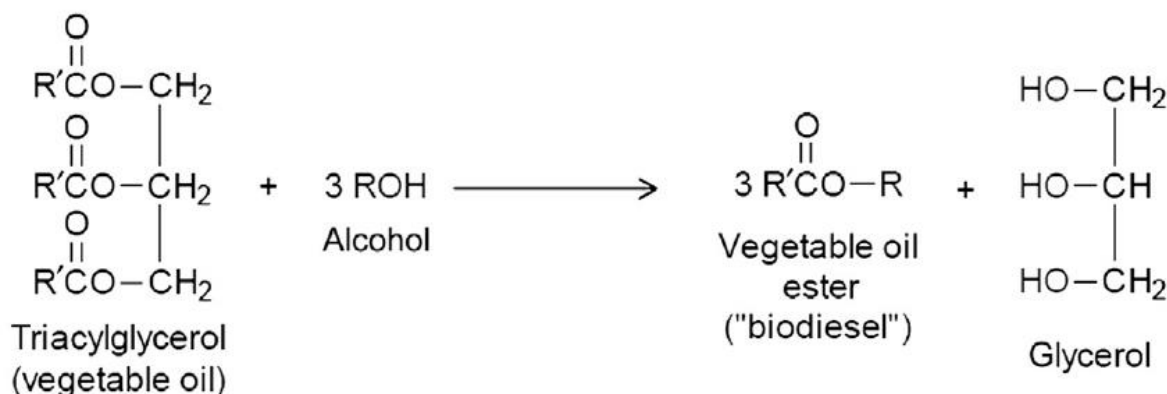


Figura 2.1. Reacción de Transesterificación.

Teóricamente 1 mol de triglicéridos reacciona con 3 moles de alcohol produciendo 3 moles de ésteres y 1 mol de glicerol. El metanol es el alcohol más usado por su bajo precio, pero otros alcoholes como etanol, isopropanol y butanol pueden ser también empleados. Aunque estos últimos pueden dar mejores propiedades al combustible, no son usados a nivel industrial debido a sus altos precios y problemas en el proceso de producción (6).

El biodiesel puede ser producido de una gran variedad de insumos, las materias primas más empleadas son la soya, canola, girasol, palma aceitera, aceites vegetales usados y grasa animal (6).

El biodiesel posee varias ventajas técnicas respecto del diésel de petróleo (7):

1. Incrementa la lubricidad del combustible diésel y reduce el desgaste del motor;
2. Tiene un número de cetano más alto al del diésel, lo que mejora la calidad de ignición en el motor;
3. Es biodegradable (se degrada tan rápido como el azúcar);
4. Su manejo es seguro, porque tiene un punto de inflamación alto;
5. No causa daños a la salud (es 10 veces menos tóxico que la sal de mesa);
6. Tiene un balance energético más alto respecto del diésel. El biodiesel produce de 3 a 5 unidades de energía por cada unidad de energía fósil consumida durante su ciclo de vida.

Uno de los principales inconvenientes del biodiesel es que tiene poca estabilidad frente a la oxidación. Asimismo, es importante que la producción del combustible se rija por criterios de sustentabilidad de manera que no impacte negativamente al ambiente o a la seguridad alimentaria.

2.2 Materias primas para la generación de Biodiesel.

Las materias primas que son empleados para la producción de biodiesel son:

- Aceites vegetales y grasas de origen animal.
- Alcohol, siendo el metanol el más empleado por su bajo costo.
- Catalizadores: Homogéneos (NaOH , HCl) y heterogéneos (CaTiO_3 , ZrO).

A continuación, se describirán cada una de ellas.

2.2.1 Grasas y aceites.

Los aceites, se definen como cadenas hidrocarbonadas, conocidas como triglicéridos (o triacilglicéridos) (figura 2.2). Se caracteriza por ser un tipo de lípido, formado por una molécula de glicerol que enlaza tres moléculas de ácido graso, a la forma de carboxilato. Esta parte del triglicérido, puede contener cadenas carbonadas que varíen el largo de la cadena, y puede además estar saturada o no, en una o más posiciones.

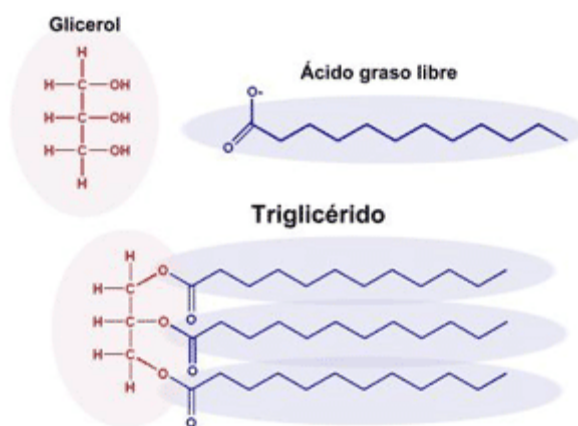


Figura 2.2. Estructura molecular de las grasas y aceites.

Los aceites que se han investigado para la generación de biodiesel se mencionan a continuación:

Aceites vegetales tradicionales.

Son aquellos aceites destinados al consumo y uso humano. Los más utilizados son: aceite de girasol, aceite de soja, aceite de palma, aceite de canola, aceite de coco. En Europa han destacado cultivos y uso de aceite de canola y girasol, el aceite de soja en Estados Unidos, aceite de soja y castor en Brasil, el aceite de coco en Filipinas y el aceite de palma en Malasia e Indonesia (7).

Aceites y grasas de desecho.

Provenientes de trampas de grasas en restaurantes, de los sobrantes de frituras, etc, esta materia prima por su origen tiene un grado de degradación ya que tienen exceso de acidez y humedad apreciable entre otras propiedades, que no favorecen inmediatamente su conversión. Investigaciones han logrado aprovechar esta fuente de aceites por medio de medios ácidos de reacción para su conversión en biodiesel.

Grasas animales.

Este tipo de materia prima, contiene un elevado nivel de acidez. A pesar de ello, existen reportes donde se ha realizado la transesterificación de la manteca de res y el sebo de pato, utilizando KOH como catalizador en fase homogénea, con buenos resultados. Como alternativa, se han probado mezclas de grasas animales con aceites vegetales, como son las mezclas de 50% aceite de soya y 50% grasa animal (7).

Aceites alternos.

Son aceites obtenidos de cultivos no alimenticios como la Jatrofa, higuera salicornia, etc,. Además, se puede considerar las grasas obtenidas de lodos de tratamiento de aguas residuales ya que un reciente estudio reveló que esta fuente es la más barata y competitiva para la producción de biodiesel (8). También se tienen los aceites de algas o de microorganismos, sin embargo estos no son viables aún debido a los altos costos de producción.

Propiedades de las grasas y aceites.

Algunos aspectos a considerar en los aceites y razones por las cuales, por sí solos, no pueden ser utilizados como biocombustible son las siguientes:

1. Las altas viscosidades de los aceites vegetales (ver tabla 1) con respecto al diésel (2.7 mm²/S), interfiere en los procesos de inyección en los motores de los vehículos.
2. La mezcla aceite-aire produce combustión incompleta provocando altas emisiones de gases.
3. Altos depósitos de carbono.
4. Alto punto de inflamación atribuido a su baja volatilidad.
5. Problemas en la boquilla de inyección y camisa del motor.
6. Tipo y grado de aceite, además de las condiciones locales.
7. El punto de niebla como escurrimiento en los aceites, son significativamente altos comparados con el diésel.

Tabla 1. Propiedades físicas de los aceites (7).

Aceite	Viscosidad cinemática 311 K (mm ² /s)	Número de cetano	Valor Calórico MJ/Kg	Punto de niebla (K)	Punto de fluidez (K)	Punto de inflamabilidad (K)
Ricino	29.7	--	39.5	--	241.3	533
Maíz	34.9	37.6	39.5	271.9	233	550
Algodón	33.5	41.8	39.5	274.7	258	507
Linaza	27.2	34.6	39.3	274.7	258	514
Palma	39.6	42	--	304	--	540
Cacahuete	39.6	41.8	39.8	285.8	266.3	544
Canola	37	37.6	39.7	269.1	241.3	519
Cártamo	31.3	41.3	39.5	291.3	266.3	533
Soya	32.6	37.9	39.6	269.1	260.8	527
Girasol	33.9	37.1	39.6	280.2	258	547
Grasa animal	51.2	--	40	--	--	474
Diésel	2.7	47	45.3	258	240	325

Como se puede apreciar en la tabla 1, el número de cetano es muy parecido al diésel, el punto de inflamabilidad supera al diésel y su valor calórico es muy cercano; sin embargo, la alta viscosidad no los hace viables mecánicamente, por lo que se

requiere de una transformación química que se lleva a cabo mediante la reacción de Transésterificación con el empleo de un alcohol.

2.2.2 Alcohol.

El alcohol, en volumen, representa alrededor del 10-15% de los insumos consumidos. Los alcoholes que comúnmente se utilizan para producir biodiesel son metanol y etanol. Se puede utilizar otros alcoholes (propanol, isopropanol, butanol y pentanol) pero estos son mucho más sensibles al agua (es decir, la presencia de agua en mínimas cantidades inhibe la reacción). El metanol por su bajo costo y sus propiedades químicas al ser reactivo y evitar azeótropos después de la reacción química le han conferido ser el alcohol más empleado para la conversión química de los triglicéridos o ácidos grasos libres (9).

Otro alcohol para el desarrollo de biodiesel es el etanol, pero es mucho menos reactivo que el metanol, y la transésterificación se ve afectada principalmente por cualquier cantidad de agua presente. Se requiere entonces que el etanol utilizado tenga una pureza superior al 99%, y que los otros insumos (aceite y catalizador) sean también de muy alta pureza.

De las variables más importantes que afectan el rendimiento en la transésterificación es la razón molar entre el alcohol y los triglicéridos. Como se mencionó anteriormente en el Figura 1, se requieren 3 moléculas de alcohol y una de triglicérido para producir 3 moléculas de biodiesel y una de glicerol. Como la transésterificación es una reacción de equilibrio reversible, se requiere de un exceso de alcohol para forzar la reacción hacia el lado de los productos. En la práctica, se recomienda una razón molar de 6:1 para asegurar una conversión máxima de los triglicéridos a ésteres (10). En el caso del etanol, algunos estudios indican que una razón molar de 9:1 sería la más apropiada. Si la cantidad de alcohol no es suficiente, el producto contendrá monoglicéridos y diglicéridos (productos intermedios de la

transésterificación), los cuales cristalizan muy fácilmente en el biodiesel y pueden causar taponamiento de los filtros y otros problemas en el motor (6).

Durante la transésterificación, el alcohol reacciona inmediatamente con el catalizador para llevar a cabo la transformación química de los triglicéridos, por lo que es importante seleccionar un catalizador que sea sumamente nucleofílico o electrofílico para una reacción rápida y a una temperatura por debajo del punto de ebullición del metanol o etanol (6).

2.2.3 Catalizador.

La transésterificación de los triglicéridos puede ser realizada mediante diferentes procesos catalíticos. Los catalizadores utilizados pueden ser clasificados de la siguiente manera:

- Catalizadores alcalinos: Hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH), metilato de sodio (NaOMe).
- Catalizadores ácidos: Ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido sulfónico.
- Catalizadores enzimáticos: Lipasas
- Catalizadores heterogéneos: Catalizadores en fase sólida.

El proceso más conocido, utilizado y hasta el momento más efectivo es el que emplea catalizadores alcalinos (11). Sin embargo, si el aceite tiene un alto contenido de ácidos grasos libres, la catálisis alcalina no es apropiada debido a que los hidróxidos reaccionan con los ácidos grasos formando jabones, lo cual reduce el rendimiento de producción de biodiesel. En este caso, se requiere otro tipo de transésterificación, o un pretratamiento con catalizadores ácidos (11).

2.2.3.1 Catalizadores alcalinos.

En el caso de la catálisis alcalina, es muy importante que los catalizadores se mantengan en un estado anhidro. Debe evitarse su contacto prolongado con el aire, pues éste disminuye su efectividad debido a la interacción con la humedad y con el dióxido de carbono (6).

2.2.3.2 Catalizadores ácidos.

Los catalizadores ácidos pueden ser utilizados tanto para la ésterificación de ácidos grasos libres o para la transésterificación de los triglicéridos. Cuando la materia prima es un aceite con alto contenido de ácidos grasos libres (AGL), la ésterificación ácida está recomendada como un primer proceso para tratar estos AGL, pero debe ser seguida por la transésterificación alcalina (con NaOH o KOH como catalizadores) para convertir los triglicéridos subsistentes. Los catalizadores ácidos también pueden ser utilizados directamente para la transésterificación, pero esta reacción es extremadamente lenta y requiere de un exceso aún mayor de alcohol, lo cual la torna poco económica (12).

2.2.3.3 Catalizadores enzimáticos.

Los catalizadores enzimáticos como las lipasas (enzimas encargadas de descomponer las grasas para permitir su digestión y asimilación) son capaces de realizar la transésterificación de los triglicéridos superando los inconvenientes de los catalizadores alcalinos y ácidos. Especialmente, el glicerol fácilmente puede ser removido, los ácidos grasos libres pueden ser convertidos totalmente en ésteres, y la presencia de agua no es problemática. Sin embargo, los costos de producción de las lipasas aún son mucho más caros que los de los catalizadores alcalinos (6).

2.2.3.4 Catalizadores heterogéneos.

Los catalizadores heterogéneos son aquellos que se encuentran en una fase diferente a la de los reactantes. Es decir, que no se encuentran disueltos en el alcohol o aceite, sino que son sólidos, y por lo tanto fácilmente recuperables al final de la reacción. Este tipo de catalizadores permiten superar algunos de los principales problemas de los catalizadores homogéneos (Saponificación, neutralización y empleo de agua para extraer sus sales) (13). Algunos de los primeros catalizadores sólidos probados fueron óxidos de estaño, magnesio y zinc, pero estos actúan finalmente de forma similar a los catalizadores homogéneos, pues terminan convertidos en jabones metálicos o gliceratos metálicos. El uso de un óxido mixto de zinc y aluminio permite la transesterificación sin que haya pérdida del catalizador. En términos generales se puede decir que el biodiesel obtenido por este método cumple con las especificaciones de calidad. Sin embargo, el uso de catalizadores heterogéneos requiere de mayor temperatura y presión que en la transesterificación alcalina convencional, además se realiza en dos etapas para alcanzar niveles de reacción máximos (13).

La catálisis heterogénea tiene la ventaja de que para la purificación del biodiesel sólo se requiere la evaporación del metanol sobrante y la adsorción del glicerol, sin necesidad de lavado con agua. Asimismo, el glicerol producido es incoloro, de una pureza del 98%, sin presencia de cenizas u otros componentes inorgánicos. Esta mayor calidad otorga un valor agregado a este subproducto, que puede ayudar a mejorar la rentabilidad de la producción de biodiesel (13).

2.3 Tipos de Transesterificación.

En la actualidad, existe más de un mecanismo para realizar la reacción de transesterificación, cada una de ellas presenta ventajas y desventajas dependiendo

del tipo de catalizador, o condiciones de reacción. En el siguiente apartado brevemente se describirá cada una de ellas.

2.3.1 *Transésterificación Ácida Homogénea.*

Los catalizadores ácidos se utilizan para esta transésterificación y poseen un mecanismo de reacción en el cual hay una protonación sobre la cadena de ácidos grasos (figura 2.3). Cuando la materia prima posee un alto contenido de ácidos grasos libres, se recomienda la ésterificación ácida como primera parte del proceso. Luego de ello es factible poder realizar la transésterificación básica. Es posible hacer la transésterificación ácida directamente, sin embargo, esta reacción suele ser más lenta y requiere de condiciones de reacción extremas, comparado con la transésterificación básica (14) (15). Los catalizadores ácidos homogéneos más utilizados son H₂SO₄ y HCl. Estudios recientes utilizaron como catalizador el ácido sulfónico obteniendo, 94% de metil ésteres en condiciones drásticas de reacción (170° C de temperatura y 4 horas de reacción) (16).

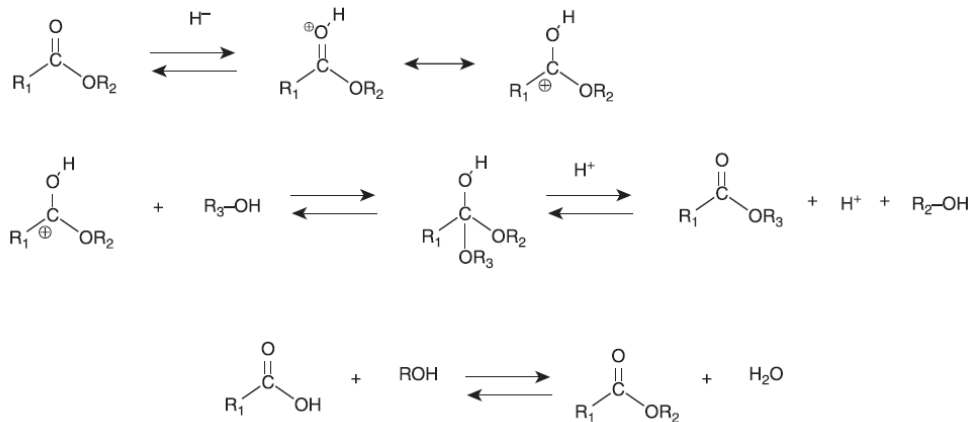


Figura 2.3. Mecanismo de reacción para una transesterificación homogénea ácida. (17).

2.3.2 Transésterificación Básica Homogénea.

Los principales catalizadores aplicados a este método son: KOH, NaOH, NaOCH_3 (metilato de sodio), $\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$ (etilato de sodio) y carbonatos (17), (9). La ventaja de éste tipo de transésterificación, respecto a la ácida, es que es mucho más rápida por lo que es el método comercialmente utilizado. El mecanismo de reacción por este método comienza generando una reacción en primer paso entre el catalizador y el alcohol formando un compuesto nucleofílico el cual posteriormente promueve la ruptura de la molécula de triglicéridos, esto se muestra más a detalle en la figura 2.4.

2.3.3 Transésterificación Enzimática.

En la actualidad, se continúa estudiando la transésterificación enzimática, principalmente en las condiciones de reacción como: pH, solvente y temperatura. El propósito es encontrar las condiciones óptimas para una posible aplicación industrial.

Las principales ventajas de la catálisis enzimática es que no se forman jabones, ésterifica ácidos grasos in situ y la purificación del sistema es sencilla. Sin embargo posee desventajas que la hacen ser una alternativa poco atractiva: elevado exceso de metanol, velocidad de reacción lenta y elevadas condiciones de presión y temperatura (9)

Las enzimas utilizadas en este tipo de transésterificación, se denominan lipasas. Reportes indican la transésterificación de aceite de soya, utilizando una lipasa denominada *Candida Antartica* (Novozym 435). El proceso consiste básicamente en la adición pausada de metanol para evitar que la enzima se desactive durante la transésterificación, lográndose 95% de biodiesel a las 48 horas de reacción (18).

Obtener biodiesel desde enzimas aún no es un mercado económicamente competitivo, ya que el costo asociado a los cuidados de trabajar con enzimas e inmovilizarlas es costoso.

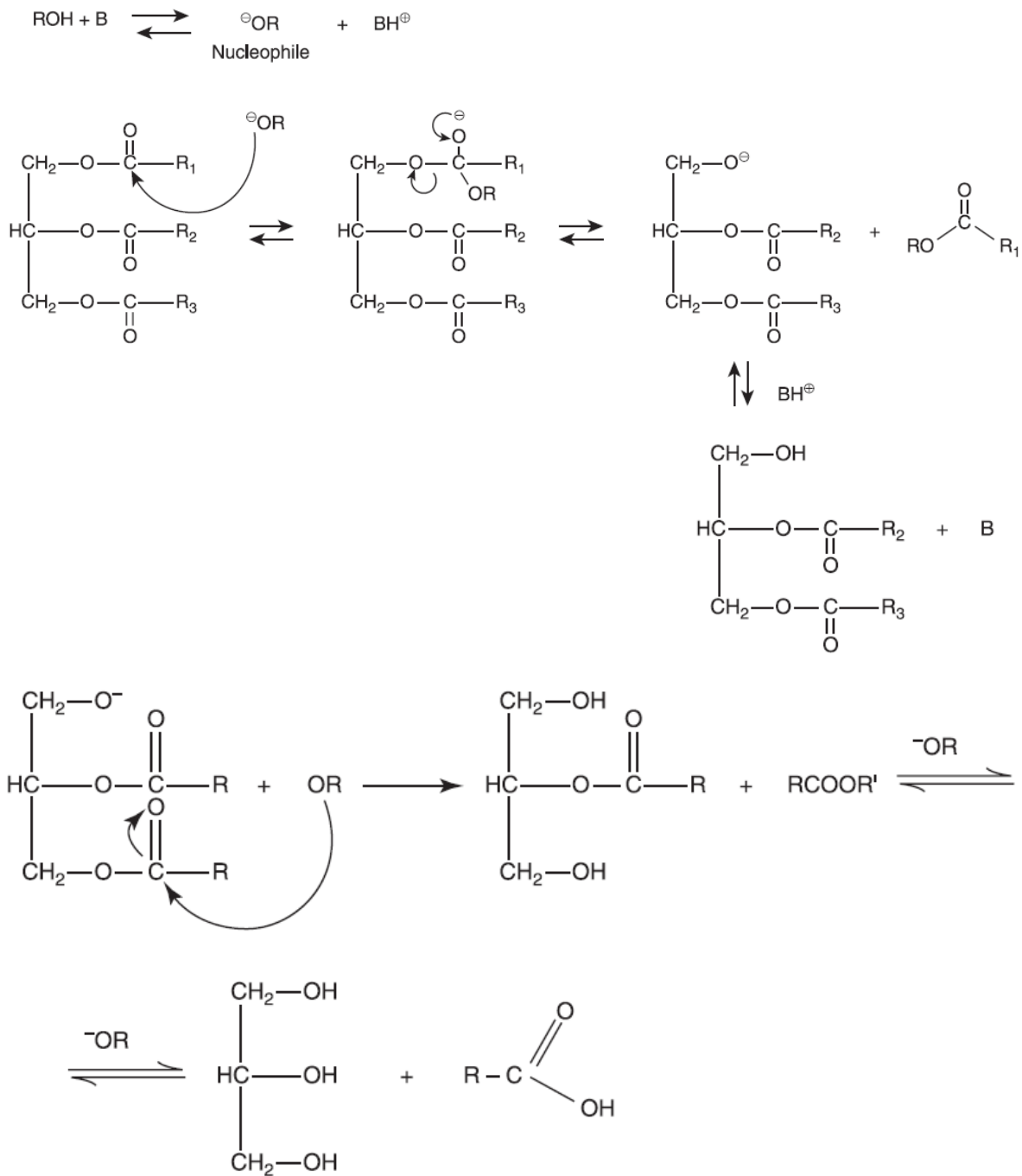


Figura 2.4 Mecanismo de reacción para transesterificación básica homogénea. (20).

2.3.4 *Transésterificación Supercrítica.*

Este método es una alternativa interesante para la transésterificación de aceites usados que usualmente contienen ácidos grasos libres y agua. El proceso supercrítico implica el uso de condiciones de temperatura y presión como las que se describen en la tabla 2, que afectan las condiciones termo-físicas del metanol, tales como su constante dieléctrica, viscosidad, peso específico y polaridad, todo lo cual facilita la reacción de transésterificación.

Tabla 2. Condiciones supercríticas de transésterificación.

<i>Variable</i>	Proceso Supercrítico	Proceso supercrítico con solvente.
Temperatura (°C)	320	280
Presión (bar)	400	128
Razón molar metanol:aceite	42:1	24:1
Cosolvente	Ninguno	Propano (Se recicla)

Algunos autores critican los altos costos operativos de este proceso, debido a los altos requerimientos de temperatura y presión (mayor consumo energético) y equipo (19)

2.3.5 *Transésterificación por Ultrasonido.*

El ultrasonido, es un proceso de propagación y compresión de ondas en un rango de frecuencias. La influencia del ultrasonido en la transésterificación puede ser considerada una innovación al proceso tradicional. Permite la formación de una muy fina emulsión entre el aceite y el alcohol (debido a las microturbulencias producidas), generando una enorme área interfacial, la cual acelera la velocidad de reacción. La aceleración es tal, que si en una reacción en fase homogénea toma 1 hora en lograr 100 % de biodiesel, con este tipo de tecnología puede alcanzarlo en 20 minutos.

Actualmente investigadores reportan la ésterificación de ácidos grasos en un 95% de biodiesel a los 20 minutos de reacción, 24 kHz (20), (21) y la transésterificación en fase homogénea sobre un 93% de conversión a los 30 minutos de reacción, 30 kHz y 20 kHz, (22), (23).

2.3.6 Transésterificación Ácida Heterogénea.

Se emplean catalizadores sólidos súper ácidos tales como: zirconia-alúmina-tungsteno (WZA) (24), zirconia-alúmina sulfatada (SZA), óxido de titanio sulfatado, u óxido de estaño sulfatado (25), (26), (27). Estos catalizadores presentan buenos resultados de actividad catalítica cuando se requiere de ésterificación y transésterificación simultánea. De estos, el que proporciona mejores resultados en cuanto a actividad catalítica es el catalizador WZA, alcanzando conversiones superiores al 90% a temperaturas cercanas a 250°C a las 20 horas de reacción (28).

Las resinas de intercambio iónico también se utilizan como catalizadores en reacciones de transésterificación (Nafion NR-50, Amberlyst -15, mordenita) . Una de las principales ventajas que presentan, es que pueden ser fácilmente reutilizadas en reactores tipo batch sin pérdida de actividad del catalizador (29), sin embargo, requieren de condiciones de reacción bastante más drásticas comparado con otros sistemas utilizados en reacciones de transésterificación.

2.3.7 Transésterificación Básica Heterogénea.

El uso de catalizadores en estado sólido con características básicas, tiene ventajas como la práctica y fácil separación de los productos de reacción, permitiéndoles ser útiles a nivel industrial. Los catalizadores para producir biodiesel a escala laboratorio son variados: MgO , hidrotalcitas (30), (31), zeolitas (32), Cs-MCM-41 y Cs-sepiolita (33), montmorillonita KSF (34), óxidos metálicos de metales alcalinotérreos como CaO (35), (36), (37), y dolomita (38) etc. Un estudio publicado en el año 2009,

comparó dos catalizadores preparados con KOH como precursor metálico, pero con distinto soporte (alúmina y zeolita, NaY); concluyendo que cada sistema catalítico es único y tiene sus propias condiciones de reacción. Por un lado el primero de ellos requiere 2 horas de reacción, 25% en peso de metal, razón molar alcohol: aceite, 15:1, 60° C y 3 gramos de catalizador, para lograr 91.7% de biodiesel, mientras que para el catalizador de K/NaY se requieren 3 horas de reacción, 10% en peso de carga de potasio, razón molar alcohol aceite, 15:1, 60° C de temperatura y 6 gramos de catalizador para alcanzar el mismo porcentaje de biodiesel (39).

El empleo de un metal divalente como Zn, Ca, Mg, Cu, etc, en sus respectivos óxidos, por la naturaleza de su enlace poseen sitios activos básicos, estos óxidos al reaccionar en un primer plano con el alcohol incrementan la fuerza básica de sus sitios activos generando la reacción química como se describe en la figura 2.5.

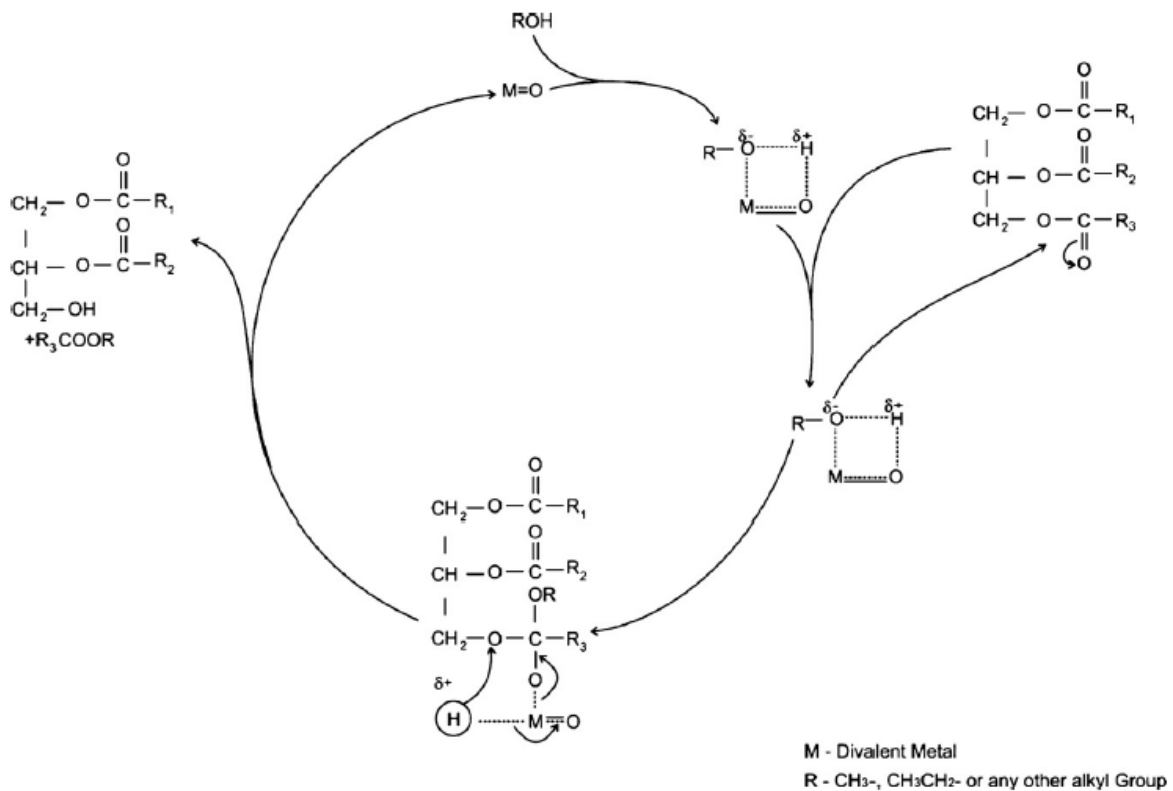


Figura 2.5. Mecanismo de reacción por catálisis heterogénea básica.

ANTECEDENTES.

3 ANTECEDENTES.

3.1 Catalizadores heterogéneos.

El uso de aceites vegetales, grasas animales y sus derivados como combustible diésel tiene casi 100 años de antigüedad. El inventor del motor diésel, Rudolf Diésel, utilizó aceite de cacahuete para su motor y afirmó: "Los aceites vegetales aseguran la potencia del motor estos todavía pueden ser producido por el calor del sol que está siempre disponible para fines agrícolas, incluso cuando nuestras reservas naturales de combustibles sólidos y líquidos estén agotados". Sin embargo, el empleo de calor para el aceite en el motor debido a la pobre atomización en la inyección llevo a la formación de depósitos en el sistema de inyección y en los cilindros, causando problemas de funcionamiento.

Con el fin de reducir la viscosidad, Chavanne (1937, 1943) convirtió una mezcla de ácidos grasos y ésteres de glicerol de aceite de palma a ésteres principalmente en la presencia de etanol y un catalizador ácido. Estos experimentos fueron realizados en una colonia africana para ser independiente de fuentes externas de combustibles.

De hecho, Chavanne produjo un combustible que ahora llamamos biodiesel. En Europa, se llevaron a cabo los primeros experimentos con éster etílico de aceite de Palma en autobuses que viajaban entre Lovaina y Bruselas en 1938. La palabra 'biodiesel' fue utilizada por primera vez en 1988 se expandió a partir de 1991. La primera planta de Biodiesel fue instalada en 1987 en Silverberg, Austria principalmente para la investigación científica de la Universidad de Graz.

Desde 1990 la producción de biodiesel en Europa ha aumentado drásticamente con una capacidad en 2009 de casi 9 millones de toneladas por año (Figura 3.1).

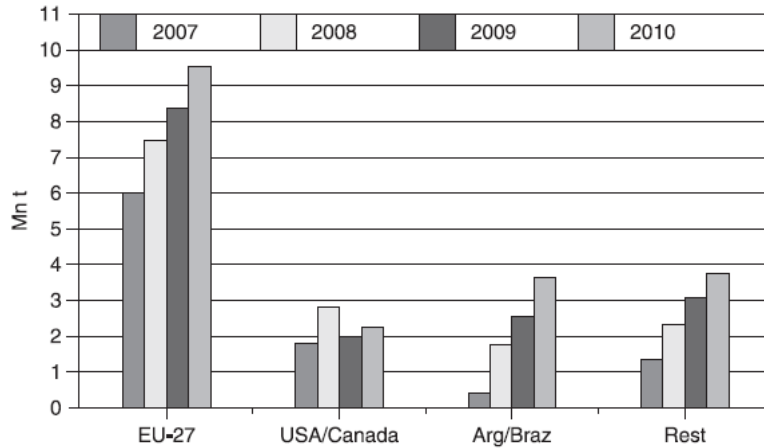


Figura 3.1 Demanda de Biodiesel en el mundo al 2010.

En 1992 en Francia, la compañía Axens Co construyó una planta (Figura 3.2) para la producción de biodiesel mediante catálisis heterogénea con una capacidad de 70 mil toneladas anuales y en 2006 erigió una planta más con una capacidad de 160 mil toneladas anuales, empleando un catalizador de aluminato de zinc (espinela) desarrollado por el Instituto Français du Petroleo (40).

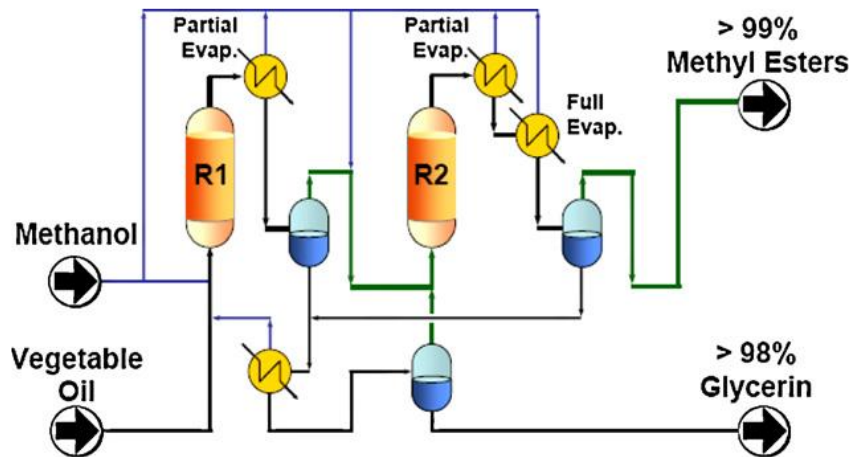


Figura 3.2. Diagrama de flujo para la producción de Biodiesel vía catálisis heterogénea empleado por la empresa Axens CO.

La eficiencia de un catalizador heterogéneo se define por sus propiedades físico-mecánicas, químicas y catalíticas (41), tales propiedades son adquiridas por el procedimiento que se emplea para su formación donde se pueden tener más de una operación y/o múltiples reacciones químicas, mecanismos físicos para su obtención. En la tabla 3 se enlistan algunos catalizadores heterogéneos y las preparaciones para su realización.

Tabla 3. Lista de síntesis de catalizadores heterogéneos (42).

Catalizador heterogéneo.	Preparación.
<i>CaO</i>	El polvo de Cao es calcinado a 1000 °C
<i>CaO</i>	Óxido de calcio (CaO) es preparado por descomposición de CaCO ₃ pulverizado a 960 °C por 3.5 h.
<i>CaTiO₃</i>	Para la síntesis de CaTiO ₃ , una mezcla equimolar de TiO ₂ y de CaCO ₃ se muelen en un mortero, el polvo mezclado es calcinado en aire a 500°C a una velocidad de 2 °C/min, y luego a 1050 °C por 2 h en un crisol de alúmina.
<i>Ca₂Fe₂O₅</i>	Para preparar Ca ₂ Fe ₂ O ₅ una mezcla de 1:2 molar de Fe ₂ O ₅ y CaCO ₃ fue molida y calcinada en aire a 900 °C a una velocidad de 2 °C/min, y luego a 1050 °C por 4 h.
<i>SrO</i>	SrO es preparado mediante calcinación del carbonato de estroncio en una mufla a 1200 °C por 5 h.
<i>ZnO/Sr(NO₃)₂</i>	Una solución de Sr (NO ₃) ₂ es añadida sobre ZnO por el método de impregnación y calcinada a 600 °C por 5 h.
<i>ZnO/Ba</i>	El catalizador fue preparado por impregnación usando nitrato de bario como precursor sobre ZnO. Dejando secar sobre-noche y calcinado en aire a 600 °C por 5h
<i>ZnO/KF</i>	El catalizador soporte fue preparado por impregnación con una solución de KF. Posteriormente fue secado a 393 K y calcinado en aire a 600°C por 5h

<i>Al₂O₃/KI</i>	el catalizador fue preparado por método de impregnación con la solución de yoduro de potasio, secado a 120 °C y activado a 500 °C por 3 h.
<i>Al₂O₃/KNO₃</i>	Una solución de KNO ₃ fue añadido sobre alúmina por impregnación secado a 393 K por 16 h y finalmente calcinado a 500 °C por 5 h
<i>Al₂O₃/Na/NaOH</i>	El catalizador fue preparado por la mezcla de g Al ₂ O ₃ , NaOH y sodio metálico en un reactor de acero inoxidable a 320 °C
<i>Catalizador ácido de ZnO/I₂</i>	El metal fue preparado por un tratamiento con agua destilada y diluida en ácido clorhídrico.
<i>Catalizador ácido ZrO₂/SO₄</i>	Polvo del Zirconia es inmerso en una solución de ácido sulfúrico, filtrado, secado y calcinada a 500 °C por 2 h..
<i>Catalizador ácido de TiO₂/SO₄</i>	TiO ₂ * nH ₂ O fue preparado por precipitación de TiCl ₄ con amoníaco acuoso. Luego se sumerge en ácido sulfúrico y finalmente calcinado a 550 °C durante 3 h TiO ₂ /SO ₂ .
<i>Catalizador ácido de Al₂O₃/PO₄</i>	Nitrato de aluminio nonano hidratado es disuelto en agua y ácido orto-fosfórico al 85% fue agregado. El pH fue controlado en 7 por solución acuosa de amoníaco. la precipitación final fue filtrada, lavada y secada a 383 k por 12 h, Finalmente calcinada a 400 °C 3 h.
<i>Catalizador ácido de Al₂O₃/TiO₂/ZnO</i>	El catalizador se prepara mezclando bohemita, gel de titanio y óxido de zinc en presencia de ácido nítrico y agua. Calcinado a 600 °C durante 3 horas.
<i>Óxido de calcio dopado de litio (Li-CaO)</i>	Óxido de calcio dopado de litio (Li-CaO) fue preparado por el método de impregnación incipiente: 7 g de LiNO ₃ fue disuelto en agua y 10 g de CaO fue agregado y agitado por el agitador magnético. La solución fue secada en horno a 120 °C 3 h y se calcinó a 550 °C por 3 h.

4 INVESTIGACIÓN PROPUESTA.

4.1 Catalizadores desarrollados con TiO_2 .

En este estudio se desarrollara un catalizador heterogéneo para la producción de Biodiesel de manera competitiva a la catálisis homogénea. El sustrato a emplear, deberá ser de bajo costo y viable para llevar a cabo bajo la generación de biodiesel bajo condiciones de reacción no exigentes.

4.2 Novedad científica y Tecnológica.

- a) Efecto que ejerce distintos óxidos metálicos como catalizadores heterogéneos para la reacción de transésterificación de triglicéridos.
- b) Desarrollo de un catalizador heterogéneo a partir de un compuesto estructurado y soportado sobre una malla de acero inoxidable para evitar la centrifugación y filtrado del mismo después de la reacción química.

4.3 Hipótesis.

La incorporación de óxidos metálicos soportados sobre una malla de acero inoxidable, así como la formulación de un catalizador heterogéneo podrá aumentar la eficiencia de reacción en la transésterificación de triglicéridos para la obtención de biodiesel.

5 OBJETIVOS.

5.1 Objetivo General.

Desarrollar un catalizador heterogéneo base TiO₂ soportado en acero inoxidable para la reacción de Transésterificación de triglicéridos para la obtención de Biodiesel a partir de la evaluación de distintos óxidos metálicos y sustratos asequibles en México.

5.2 Objetivos Específicos.

- Desarrollo de un catalizador a partir de CaO, ZnO y KNO₃ empleando TiO₂ como promotor de área superficial para la reacción de transésterificación en la obtención de biodiesel.
- Soportar el catalizador generado sobre una malla de acero inoxidable.
- Determinar la eficiencia que tiene cada uno de los catalizadores desarrollados en la tranésterificación de triglicéridos.
- Caracterización del catalizador, mediante SEM, XRD e IR.

5.3 JUSTIFICACIÓN DE PROYECTO.

La demanda nacional de diésel, el sector autotransporte es el principal demandante de este combustible, ya que pasará de 326.7 mbd en 2012 a 560.5 mbd en 2027, reflejando con esto un incremento de 71.5% en el periodo. Lo anterior se fundamenta por el incremento del parque vehicular a diésel. Por otro lado, las mejoras en eficiencia de los motores a diésel contribuirán a reducir el consumo de este combustible. El consumo de diésel mostrará una tasa media anual de crecimiento menor (3.7%) que la registrada en el parque vehicular a diésel, la cual será de 5.1% de 2012 a 2027 (2).

Se cuenta actualmente con dos leyes que permiten el desarrollo específico de Bioenergéticos para fines diferentes en el territorio mexicano: Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos (LPDB, 2008) y Ley para Aprovechamiento de las Energías Renovables y Financiamiento para la Transición Energética (LAERFTE, 2008). Estas leyes promueven la investigación y desarrollo de tecnologías en la generación de biocombustibles, en específico biodiesel, bioetanol y biogás.

En ese sentido, los catalizadores heterogéneos de óxidos metálicos podrían ser una alternativa eficaz a las catálisis convencionales desde el punto económico de producción a escala comercial.

El TiO_2 ha llamado la atención de los investigadores desde la demostración de generar fotocalíticamente la ruptura de agua a hidrogeno y oxígeno en 1972. El TiO_2 se encuentra naturalmente en 3 estructuras cristalinas: Rutilo, Anatese y Brookita, siendo la anatese más activa catalíticamente hablando. Sus propiedades fisicoquímicas son el resultado de sus estructuras electrónicas intrínsecas y sus estructuras cristalinas. Los nanocompósitos de TiO_2 son reconocidos por tener una plétora de aplicaciones, uno de ellos es la capacidad de inducir la oxidación de compuestos orgánicos tales como la tetraciclina, sulfametazina, y el bisfenol (43).

En el campo de los biocombustibles el TiO_2 ha sido probado con buenos resultados, en algunos casos a altas temperaturas y con tiempos largos de reacción como se muestra en la tabla 4.

Tabla 4. Condensado de Catalizadores heterogéneos con TiO_2 para la obtención de biodiesel.

<i>Catalizador</i>	T de Reacción °C	Rel Molar. MeOH/ aceite	W Catalizado r w/aceite %	Horas de rxn	Conversión %	Reúso de catalizador	Ref.
$TiO_2-SO_4^{-2}$	230	12:1	2	8	> 90	5	
$Na_2Ti_3O_7 \cdot n H_2O$	100-120	40:1	1-2	8	97-100	3	(44)
K/TiO_2	70	36:1	6	5	>95	-	(45)
MgO/TiO_2	170	50:1	10	6	91.6	-	(46)
TiO_2/La^{+3}	200	15:1	5	2	90	5	
$K/TiSHT^*$	55	54:1	6	3-7	>95	4	(47)
ZnO/TiO_2	60	6:1	200 mg	5	92.2	-	(48)
$CaTiO_3$	60	6:1	-	-	79	-	(49)

Las altas temperaturas y los tiempos elevados de reacción encarecen el proceso de generación de biodiesel, disminuir estas dos variables son un área de oportunidad a mejorar en este proyecto de tesis.

METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL.

6 METODOLOGÍA

6.1 Desarrollo de catalizadores.

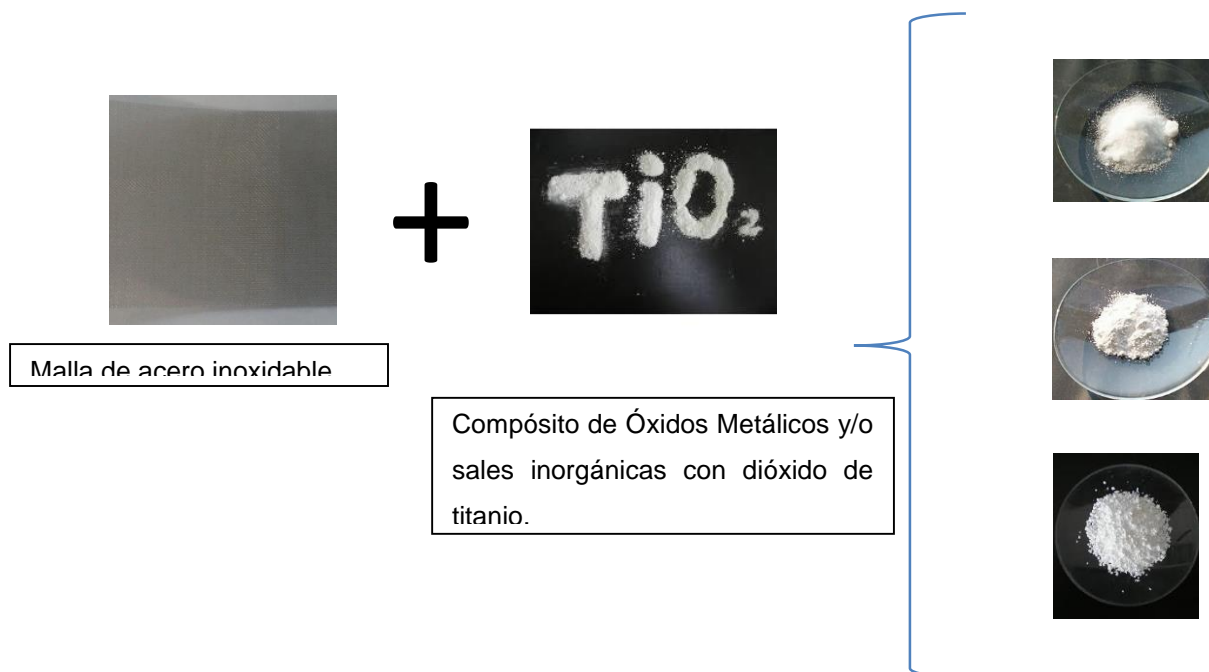
En esta sección se describirá la metodología empleada para el desarrollo de catalizadores y su caracterización. También se describirán las condiciones de reacción empleadas para la catálisis heterogénea y las especificaciones de la materia prima y reactivos empleados.

6.1.1 Materiales catalíticos.

Un catalizador sólido suele estar formado por 3 componentes:

1. Fase activa.
2. Un promotor que incrementa la actividad y/o selectividad.
3. Un portador de elevada área superficial, denominado habitualmente soporte, que sirve para facilitar la dispersión y estabilidad de la fase catalítica activa.

Los materiales empleados para la formación de catalizadores fueron óxidos metálicos y/o sal inorgánica que junto con TiO_2 de titanio se formó un compuesto para ser posteriormente fijado sobre una malla de acero inoxidable como se describe a continuación:



6.1.2 Fase Activa.

Como fase activa, se seleccionaron los siguientes compuestos:

K: Potasio a partir de KNO₃ como precursor, polvo, 99 % Sigma-Aldrich.

CaO: Óxido de calcio grado reactivo, polvo, 99 % J.T Baker.

ZnO: Óxido de Zinc grado reactivo, polvo, 99 % J.T Baker

6.1.3 Portador de elevada área superficial.

El TiO₂, en el desarrollo del catalizador tendrá la actividad de proporcionar área superficial para depositar las distintas fases activas. Este TiO₂ será sonohidrotermalmente tratado como se describe a continuación.

TiO₂ hidrotelado (TiSHT): Empleando TiO₂ P25 Degussa, 81 % anatase nanopolvo > 56 m²/g sonohidrotermalmente preparado, modificando los procedimientos descritos por Salinas y col, y Morgado y col. (47) (50).

Método 1.- Sono-hidrotermal (Todos los catalizadores fueron hechos bajo esta metodología al menos que se indique lo contrario).

- I. Se toman 6 gramos de TiO₂ y son colocados bajo agitación en una solución de NaOH a 10 M (100 ml) y es llevado a 90 °C en un matraz Erlenmeyer por un lapso de 15 a 17 horas.
- II. La solución es sometido a sonicación por ultrasonido a 55 °C por lapso de 1 hora.
- III. En seguida, el exceso de agua es evaporada de la solución hasta quedar una pasta de color blanco.
- IV. La pasta a temperatura ambiente se le añade una solución de HCl al 0.1 M (100 ml), se homogeniza con un agitador de vidrio manualmente por 30 segundos y se reposa por 24 hrs.
- V. Se toma la solución y se filtra a vacío con papel filtro marca Whatman® # 5 de 110 mm de diámetro **y se enjuaga con 300 ml de agua.**

Nota importante: Al inicio de los experimentos el enjuague con agua no se aplicó, esto se implementó al detectar que el pH del catalizador afecta la reacción química y propicia la formación de productos secundarios, esto se explica En La etapa 4 del desarrollo de catalizadores (Desarrollo experimental).

- VI. El TiO_2 Sono-hidrotratado (TiSHT), ahora es secado en parrilla eléctrica en una capsula de porcelana a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos.
- VII. Posteriormente se pesan las cantidades determinadas del precursor metálico (ver anexo B) y del portador adecuadas.
- VIII. El portador se coloca en 20 ml de agua des-ionizada y es agitado por 10 minutos. Posteriormente se le agrega el precursor del metal deseado y continúa en agitación por 10 minutos más.
- IX. Se coloca en sonicación por 30 minutos a $55\text{ }^\circ\text{C}$.
- X. Se evapora el exceso de agua hasta quedar una pasta suave.
- XI. Se toma un agitador de vidrio con la pasta del catalizador y se deposita manualmente a forma de pincel sobre la malla de acero inoxidable previamente tratada.

Nota Importante: El paso X se implementó hasta ver que esta técnica ofrecía una mayor cantidad de catalizador sobre la malla de acero inoxidable en vez de las técnicas de Dip coating, Dr. Blade y electroforesis.

- XII. Se coloca en estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas.
- XIII. Finalmente se calcina a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas.

De esta manera es como se consigue el catalizador y puede ser empleado en la reacción heterogénea de transésterificación en por lecho fijo.

Cabe mencionar que uno de los objetivos al realizar el catalizador, es el de soportarlo sobre una malla de acero inoxidable, por lo que a continuación se describe la preparación del soporte.

6.1.4 Soporte (Malla de acero inoxidable).

Se usó una malla de acero inoxidable de 18 x 16 mesh (1 mm de espacio por in²) con un área total de 43.75 cm² que funcionara como portador para el catalizador generado.

- I. La malla fue preparada de la siguiente forma:
- II. Se lavó con abundante agua y jabón.
- III. Se colocó con ácido oxálico a 55 °C por 10 minutos en sonicador por ultrasonido, con el propósito de generar porosidad en la superficie de la malla.
- IV. Se sónico en acetona por 10 minutos.

6.1.5 Depósito de catalizador por electroforesis.

La técnica de depósito por electroforesis, es un método de recubrimiento que mediante la inducción de un campo eléctrico en una solución, genera el movimiento, en este caso de partículas de óxido hacia el electrodo elegido (malla de acero inoxidable).

Todos los catalizadores de óxidos metálicos aquí expuestos fueron soportados con el siguiente procedimiento:

- I. 0.5 gramos del catalizador preparado se coloca en una solución 2 propanol-Agua (5 % V/V).
- II. Se coloca la malla de acero inoxidable en forma de cilindro para recubrirse electroforéticamente por 40 segundos y 4 volts.
- III. Se seca la malla con el catalizador depositado electroforéticamente a 110 °C por 30 minutos.
- IV. Se sinteriza posteriormente a 450 °C por 30 minutos.

6.2 Diseño de experimentos y especificación de catalizadores empleados.

Se realizó un cuadro de experimentos con 2 factores (Catalizador y porcentaje de fase activa) con 3 niveles cada uno (10, 20 y 30 % de fase activa) como se muestra en la tabla 5, los experimentos se realizaron por triplicado. Los factores con sus respectivos niveles a considerar fueron:

- Tipo de catalizador: K/TiSHT, ZnO/TiSHT y CaO/TiSHT.
- Porcentaje de precursor metálico en el catalizador: (10, 20, 30) % X/TiSHT.

Las condiciones de reacción serán las mismas para la prueba de los 3 distintos catalizadores con los 3 distintos porcentajes de fase activa presentes en cada uno de ellos.

Tabla 5.- Diseño de experimentos.

Diseño de Experimentos.			
	% Óxido soportado en (TiSHT)		
	10	20	30
	Catálisis	Catálisis	Catálisis
K/TiSHT			
ZnO/TiSHT			
CaO/TiSHT			

6.3 Reacción De Transesterificación.

6.3.1 Reactivos y condiciones de reacción.

Para realizar la reacción de transesterificación, estequiometricamente, se requieren de 3 moles de alcohol por un mol de triglicéridos y se obtienen 1 mol de glicerol (glicerina) por 3 moles de FAMES (Ácidos grasos de metil éster) (Figura 6.1).

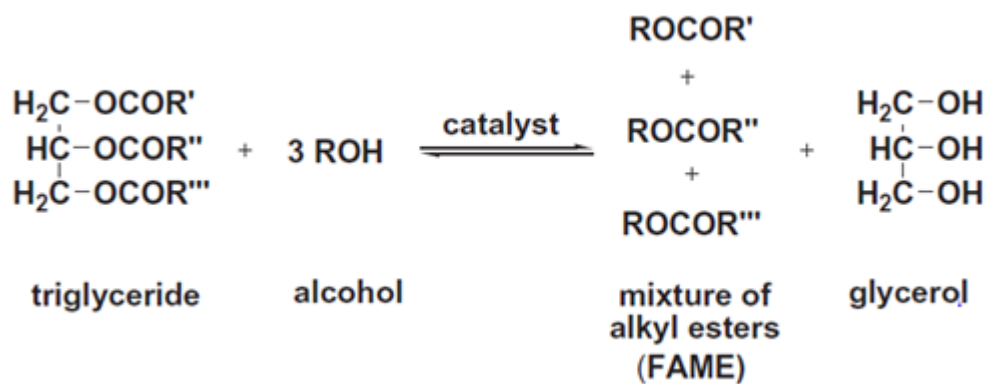


Figura 6.1. Reacción de transesterificación, donde R', R'' y R''' son ácidos grasos.

Como materia prima se emplearon los siguientes reactivos.

- Metanol Anhidro grado reactivo, J. T. Baker, 99.9 % de pureza.
- Aceite de Soya marca comercial **Imperial**®, especificaciones ver anexo C.

Las condiciones de reacción utilizadas para probar la eficiencia de los catalizadores desarrollados en este trabajo de maestría fueron: Temperatura, Relación molar Alcohol/Aceite, Carga de catalizador, tiempo de reacción y agitación. Cada variable se justifica a continuación.

Temperatura: La Temperatura de reacción fue de $55\text{ }^\circ\text{C}$, esto por la temperatura de ebullición del metanol, $59.93\text{ }^\circ\text{C}$ según lo estimado en Pedro Escobedo Querétaro.

Relación Molar Alcohol/Aceite: Este fue de 96 moles de metanol por uno de aceite, esta relación se justifica por 3 razones: **1)** La relación molar debe ser superior a lo estequiométricamente señalado para evitar la reversibilidad de la reacción, un exceso de alcohol asegura inclinar la ecuación hacia el lado de los productos. **2)** La malla de acero inoxidable colocado en un vaso de precipitados de 100 ml, requiere de 60 ml de volumen para cubrir el área de la malla. **3)** Cumplir con el requerimiento del 6 % en peso del catalizador soportado en la malla respecto al aceite, al ser poco el catalizador soportado en la malla se requiere menor cantidad de aceite para cumplir con este porcentaje. Tal condición se puede lograr con un exceso considerable de alcohol.

Carga de catalizador, tiempo: Estas se basaron en lo encontrado comúnmente en la literatura, donde diferentes autores reportan una carga de catalizador entre el 2 y el 10 % respecto al peso del aceite. Salinas y colaboradores reportan el desarrollo de un catalizador con K y TiO_2 en donde emplean 6 % W Cat/ W aceite y un tiempo de 5 horas de conversión. (45). Estas condiciones fueron empleadas para llevar a cabo la experimentación en este proyecto de tesis.

6.4 Sistema de Reacción.

Al emplear condiciones de reacción no peligrosas ($55\text{ }^\circ\text{C}$, presión atmosférica), se empleó como reactor un vaso de precipitado de 100 ml, al cual se le adaptó un tapón de silicón para evitar fuga por evaporación del metanol. Sobre este se fijó un termómetro de vidrio con una lectura de 0 a $100\text{ }^\circ\text{C}$. El contenido de la reacción fue

agitado y calentado por una parrilla de agitación magnética, con programación automática de temperatura.

Por condiciones de seguridad todo experimento fue realizado en una campana de extracción de gases para evitar una atmosfera peligrosa con metanol en estado vapor. El modelo de reactor se muestra en la figura 6.2.

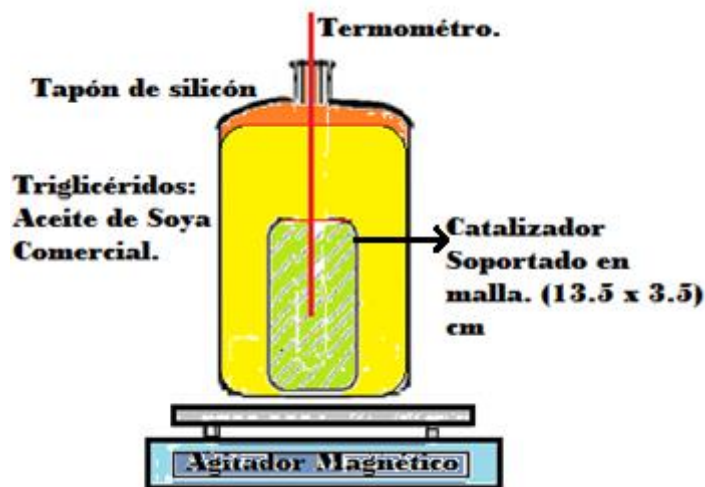


Figura 6.2. Sistema de reacción a nivel laboratorio empleado.

6.5 Seguimiento de reacción.

6.5.1 Rendimiento Real contra Teórico.

Este se midió en % considerando la estequiometria de la reacción (ver anexo G)

$$\% = \frac{Fames Reales}{Fames Teóricos} \times 100$$

6.5.2 HPLC (*High performance liquid chromatography*).

Para seguimiento cualitativo, cuantitativo y velocidad de conversión de triglicéridos, se ha implementado la técnica de cromatografía de líquidos.

La **cromatografía líquida de alta eficacia** o ***high performance liquid chromatography*** (HPLC) es un tipo de cromatografía en columna utilizada frecuentemente en bioquímica y química analítica. También se la denomina a veces **cromatografía líquida de alta presión** o **cromatografía líquida de alta resolución** (***high pressure liquid chromatography***) (HPLC), El HPLC es una técnica utilizada para separar los componentes de una mezcla basándose en diferentes tipos de interacciones químicas entre las sustancias analizadas y la columna cromatográfica.

El equipo empleado fue un cromatógrafo de líquidos Agilent 1260 Infinity, con una columna modelo Zorbax Eclipse XDB-C18 (3 x 150 mm con 5 micras de tamaño de partícula) como se muestra en la figura 6.3.



Figura 6.3 Cromatógrafo líquido empleado en laboratorio.

Las condiciones de trabajo de HPLC se encuentran en el Anexo D.

6.5.3 Toma de muestras durante reacción.

Se tomó muestras representativas y homogéneas de la mezcla reactiva en el reactor, esta se tomó cada 15 minutos cuando se trataba de ver la eficiencia del catalizador y cada 30 cuando se trataba de ver cuántas veces era posible emplear el catalizador para realizar la transformación química. La cantidad de muestra fueron 38 μ l (microlitros) y 961 μ l de hexano-2 propanol (5:4 V/V).

6.6 Caracterización de Catalizador.

6.6.1 Difracción de rayos X (DRX).

La técnica de difracción de rayos X (DRX) permite identificar las fases cristalinas presentes en el soporte además de permitir hacer una estimación del tamaño de cristal.



Figura 6.4 Difractor de Rayos X (XRD).

El análisis se realizó empleando un equipo por XRD D8 ADVANCE con una longitud de onda de 1.806 Å como el que se muestra en la imagen 6.4. Las muestras de los catalizadores analizados fueron en polvo y pre tratados a 600 °C antes del análisis con el fin de tener un perfil real del catalizador sin presencia de otros agentes contaminantes como agua o CO₂.

6.6.2 Microscopio Electrónico de Barrido.

La posibilidad de observar muestras íntegras y en sus tres dimensiones mediante la microscopía electrónica, fue hecha realidad con la aparición del microscopio electrónico de barrido (SEM), en el año 1965. El fundamento del SEM radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho vacío.

Existen señales que se producen por la interacción entre el haz electrónico y el tipo muestra, las que darán lugar a la formación de la imagen. Estas señales pueden ser clasificadas en tres grupos (51):

- a) Señales con carácter de ondas electromagnéticas, tales como rayos X y catodoluminiscencia.
- b) Señales compuestas por e⁻, que incluyen e⁻ reflejados ("backscattered"), e secundarios, transmitidos y absorbidos.
- c) Solamente en el caso de especímenes semiconductores, señales de fuerza electromotriz (f.e.m.).

Las muestras de cada uno de los catalizadores fueron analizados en polvo y uno de ellos en específico el catalizador Zn/TiSHT fue analizado soportado sobre malla de acero inoxidable en un microscopio SEM marca Jeol modelo JSM-6510LV de presión variable como el que muestra en la figura 6.5.



Figura 6.5 Microscopio de barrido electrónico (SEM).

6.6.3 Espectroscopia de Infrarrojo (IR).

Una de las grandes ventajas de la espectroscopia IR es que permite estudiar prácticamente cualquier muestra independientemente del estado en que se encuentre: líquidos, disoluciones, pastas, polvos, fibras, films, gases o superficies son algunos ejemplos. Un espectro IR se obtiene al pasar radiación a través de una muestra y determinar que fracción de esta radiación incidente ha sido absorbida. La energía particular a la que aparece cada pico en un espectro guarda relación con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula.

Las muestras se analizaron en polvo preparando una pasta con KI y se empleó un Espectrofotómetro de infrarrojo FTIR marca Thermo Nicolet modelo Nexus con interferómetro como el que se muestra en la figura 6.6, Los espectros se obtuvieron por reflectancia especular con un ángulo de 30 °.



Figura 6.6 Espectrofotómetro de Infrarrojos (FT-IR).

6.7 Desarrollo Experimental.

El desarrollo para realizar los catalizadores consistió en 4 etapas las cuales se desarrollaron como se describe a continuación.

6.7.1 Etapa 1.- Eficiencia de TiO_2 como catalizador soportado sobre acero inoxidable.

Se realizó un set de experimentos para comprobar la eficiencia del TiO_2 p25 Degussa como catalizador y foto catalizador, este se depositó sobre una malla de acero inoxidable por electroforesis (Figura 6.7) y por la técnica dip coating ver tabla 8 La intención era saber cuál de las dos técnicas permitía depositar una mayor cantidad de catalizador y ofrecer un buen anclaje.



Figura 6.7 Deposito de TiO_2 por electroforesis.

Para analizar el anclaje se realizó una prueba de desprendimiento que consistió en tomar una malla con recubrimiento electroforético y otra por dip coating, se colocaron en un sonicador por ultrasonido por 15 minutos.



Figura 6.8 *Sonicador por ultrasonido.*

Al mismo tiempo se realizaron experimentos empleando TiO_2 sono-hidrotratado (TiSHT) dopado con potasio (K/TiSHT).

Las pruebas se realizaron por duplicado. Se seleccionó una malla que contenía 20 mg de TiO_2 depositados y se colocó en un vaso de pp de 100 ml, conteniendo 50 ml de metanol y 12.8 ml de aceite comestible de soya (Rel Molar. 94:1). Por otra parte se pesó 20 mg de (K/TiSHT) y se colocó bajo la misma relación molar, ambos experimentos se corrieron a 55 °C durante 12 horas en dos lapsos, una de 5 horas seguida por otra de 7 horas.

Al experimento con malla se le colocó una lámpara UV para realizar fotoactividad en el medio. Al experimento con el K/TiSHT se colocó en suspensión en el medio como ambos se pueden observar en la figura 6.9.



Figura 6.9 De izquierda a derecha, Transesterificación por UV y TiO₂ y transesterificación por catalizador de KTiSHT.

Tabla 6. Depósitos por EPD y Dip Coating a mallas de acero inoxidable.

Malla	Método	Peso neto (gr)	Mg depositados	Mg desprendidos*
1	Dip Coating	3.05	25	9
2	Dip Coating	3.152	34	
3	Dip Coating	3.141	25	
4	EPD	2.803	22	6
5	EPD	2.793	25	
6	EPD	2.894	20	

* Prueba de desprendimiento por 15 min de sonicación y posterior secado a 100 °C por 30 min.

- La solución de EPD y DIP se preparó como se describe en índice adjunto.
- Tiempo de depósito de 2 minutos, 4 volts y secado a 110 °C por 30 min y sinterizado a 450 °C por 1 hora.
- Malla con un área superficial de (12.5 x 3.5) cm= 43.75 cm²

Efectos.

Se observó un cambio de color (Figura 6.10) en el experimento realizado con K/TiSHT, cambio que no fue observado en la malla recubierta de TiO_2 .



Figura 6.10 De izquierda a derecha el primero corresponde al catalizador con UV, el segundo corresponde al TiSHT.

Al experimento con K/TiSHT se procedió a su purificación; el cual consistió en la separación de las 3 fases y posterior ebullición del exceso de metanol.



- Glicerina + metanol
- Biodiesel + metanol
- Catalizador + Biodiesel-metanol

Figura 6.11 Separación de fases de biodiesel por gravedad.

Respecto al (K/TiSHT), se encontró que se requiere un porcentaje mínimo de catalizador ($25 \text{ mg}=0.21 \% \text{ W cat/aceite}$) respecto al aceite para generar biodiesel, sin embargo se sacrifica tiempo para completar la reacción, por otra parte la malla no presentó actividad foto catalítica ni catalítica a pesar de estar en las mismas condiciones de reacción que su experimento homólogo.

En este sentido, se puede considerar que el tubo de vidrio donde se coloca la lámpara UV influya negativamente en la incidencia de la radiación UV al medio de reacción, dejando pasar poca o nula radiación, suponiendo que este podría ser el caso se optó por cambiar a una celda de cuarzo que se emplea para mediciones de UV-Vis. Sin embargo sucedió lo mismo y no se observó reacción química.

Otro factor importante a considerar es el transporte de materia, ya que la malla no permite una adecuada homogeneización de los reactivos en el medio, debido a que la malla al encerrar el agitador magnético impide una agitación turbulenta adecuada. Cabe mencionar que se intentó dopar una malla de TiO_2 con $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ como precursor, tal precursor se sintetizó haciendo reaccionar estequiométricamente Zinc metálico con ácido nítrico diluido, todo esto para obtener ZnO/TiO_2 sinterizando a 450°C , sin embargo no se observó reacción química alguna.

Consideraciones.

1. Cambiar la forma de las mallas, para promover turbulencia en el medio de reacción.
2. Mallas con recubrimiento de TiO_2 se les hará el tratamiento por el método 1 descrito en el capítulo 7.
3. Mallas con recubrimiento de TiO_2 se les dará un tratamiento por impregnación húmeda empleando una solución de KNO_3 .

6.7.2 Etapa 2.- Malla Con deposito electroforético de TiO_2 hidrotratada y dopada con K.

Respecto a las consideraciones anteriores se modificó el tipo de corte de la malla de acero inoxidable para favorecer la turbulencia y transporte de materia. Quedando el diseño de la malla como se muestra en la figura 6.12.

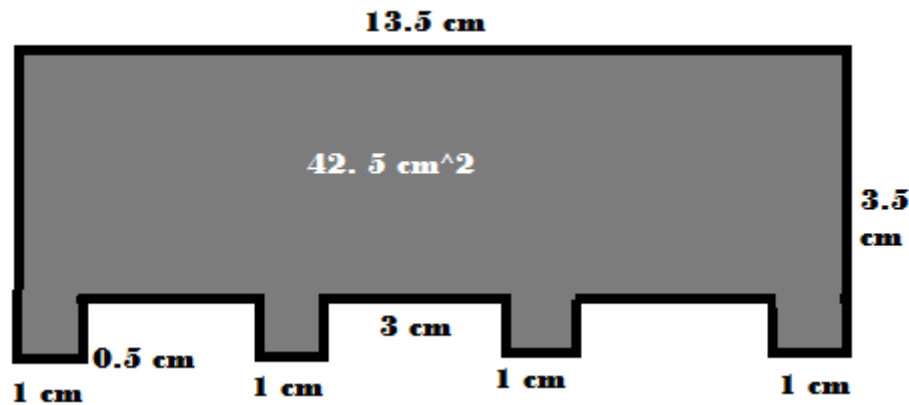


Figura 6.12. Diseño de malla de acero inoxidable para anclaje de catalizador.

Se realizaron depósitos electroforéticos con TiO_2 , los recubrimientos se realizaron por un lapso de 2 min y con un potencial de 4 volt (los recubrimientos se describen en la tabla 7).

Después de depositar el TiO_2 sobre la malla por campo de carga (EPD), se tomaron 4 mallas, dos de ellas para adaptarlas al método 1 para formar (TiSHT) y las 2 restantes para doparlas solo con nitrato de potasio.



Resultados.

1. Se observó durante el experimento que el arreglo de la malla, favorece la turbulencia dentro del Reactor.
2. Dos de las 4 mallas con recubrimiento de TiO_2 por EPD se emplearon en el método 1 para generar K/TiSHT; sin embargo, se observó que las mallas 1 y 2 no soportaron el tratamiento hidrotérmico y el recubrimiento se degradó tornándolo de blanquecino a negrozco, además de que el hidróxido se precipita en forma de sales y es una barrera física para la malla se tendría que lavar con agua lo cual causaría reacción, al ver esto la otra malla se retiró de la evaporación y se procedió a colocarla en un vaso de pp de 100 ml con agua destilada para su neutralización del posible exceso de NaOH.
3. Tanto la malla # 3 como la # 4 se doparon solo con potasio colocándolas en una solución de KNO_3 al 20 % W de K/ W de TiO_2 . Al final de la evaporación se observa que no toda la sal se soporta sobre el TiO_2 /malla. Sin embargo se prosigue a sinterizar a $450\text{ }^\circ\text{C}$ para su posterior prueba de reacción.
4. Las mallas 3 y 4 se trabajaron a condiciones de reacción de $55\text{ }^\circ\text{C}$ con 50 ml de metanol y 13.8 ml de aceite comestible, donde se pudo observar que en ninguno de los dos casos ocurrió reacción significativa, sin embargo en el caso de la malla 4 se pudo observar un cambio de color muy tenue y la evaporación parcial del metanol al menos 20 ml como se ve en figura 6.13.



Figura 6.13 Cambio de color en el medio de transesterificación auxiliada por malla de acero inoxidable.

Tabla 7. Recubrimientos electroforéticos.

Malla	Método	Peso	P. con TiO ₂	Mg depositados	Peso con catalizador preparado
1	Tratamiento hidrotérmico (TiSHT)	2.696	2.709	13	Se desprendio
2	Tratamiento hidrotérmico (TiSHT)	2.742	2.765	23	Se desprendió
3	Impregnación húmeda solo con KNO ₃	2.807	2.833	26	2.842 
4	Impregnación húmeda solo con KNO ₃	2.703	2.726	23	 2.767

Las mallas 1 y 2 electroforéticamente recubiertas con TiO₂ a posteriori tratadas hidrotérmicamente como marca el método 1, sufrieron desprendimiento de TiO₂ depositado así como ataque químico a la superficie de la malla de acero inoxidable, esto por la solución de NaOH al 10 M, en consecuencia no fue posible probar estas mallas en reacción química.

Las mallas 3 y 4 a pesar de que se observó un indicio favorable durante la reacción química como el cambio de color, presento problemas desde el inicio de la síntesis del catalizador, ya que la sal de KNO₃ no se depositó en su totalidad sobre la malla recubierta, es posible que este mal depósito, sea la causante de la nula o poca reactividad vista durante la reacción.

Consideraciones.

1. Realizar el proceso de electroforesis, empleando el TiO_2 hidrotratado dopado con K (K/TiSHT), en vez de solo TiO_2 . %
2. Realizar la técnica de Dip Coating, y por método manual el anclaje del catalizador sobre la malla de acero inoxidable.

6.8 Etapa 3. Electroforesis y otros métodos para soportar en malla empleando K/TiSHT.

Para esta etapa de experimentación al ver que la limitante sigue siendo el anclaje del catalizador sobre la malla, se ejecutaron las consideraciones de la etapa anterior.

1. Se preparó una solución con K/TiSHT para emplear por electroforesis. Las condiciones de depósito fueron de 2 minutos y 4 volts, empleando como ánodo un tornillo de acero inoxidable y como cátodo la malla a recubrirse.
2. Tres gramos de catalizador de K/TiSHT previamente generado por el método 1, se colocó en 50 ml de agua y se agitó por 15 minutos hasta homogenizar. Posteriormente la malla previamente tratada y moldeada en forma cilíndrica se sumergió en la solución e inmediatamente se metió a horno por 10 minutos a 100° , este procedimiento se repitió hasta por 5 veces. A la vez, otros 3 gramos de K/TiSHT se colocaron en 20 ml de agua y se agitó por 15 minutos hasta homogenizar, posteriormente el exceso de agua se evaporó hasta quedar un aglomerado suave y homogéneo. Enseguida se tomó un agitador de vidrio con el aglomerado y se depositó manualmente en toda la superficie de la malla.

Resultados.

1. Se observó un ataque químico en la superficie de la malla al momento de estar realizando la electroforesis, la solución alrededor de la malla se tornó de blanco a gris. La Causa es atribuible al pH de la solución ya que esta era de 14 y como consecuencia género que la malla sufriera un mal recubrimiento pero sobre todo corrosión en su superficie.
2. Las mallas recubiertas manualmente y por dip coating dieron buenos resultados, al poderse observar cambio de color en el medio de reacción así como cambio en la apariencia física, estas fueron probadas a condiciones de reacción de $55\text{ }^\circ\text{C}$ con relación molar alcohol aceite de 94:1 y 6 % W cat/ W aceite. Sin embargo la malla por dip coating tardo alrededor de 7 horas para completar aparentemente la reacción, mientras que la malla recubierta manualmente tardo solo alrededor de 2 horas. Esto solo se pudo corroborar visualmente.



Figura 6.14 Cambio físico durante la reacción de transesterificación.

Otro problema que se detectó, es la nula separación por gravedad de los productos de reacción al llegar a temperatura ambiente, esto según la literatura se debe a la siguiente razón:

- Un sobre exceso de alcohol en la relación molar con el aceite, lleva a la lenta separación de sus productos (Biodiesel y glicerina).

Al detectar esto, se corrió otro experimento con una malla recubierta manualmente de K/TiSHT y con las condiciones molares empleadas por Daniela Salinas y colaboradores (47) 54 moles de alcohol y 1 de triglicéridos (Aceite), 55 °C de temperatura y 2 horas de reacción.

El resultado fue distinto, la separación fue rápida, sin embargo se detectó conglomerados sólidos en los productos de reacción. La probable razón de esto es la siguiente:

- <Generación de productos secundarios o subproductos debido a un tiempo mayor de reacción o una alta acidez o basicidad por causa del catalizador>.

Otros puntos importantes son:

1. La limitante de anclaje del catalizador a la malla quedó resuelta al colocar el catalizador manualmente y como se describió anteriormente, cabe mencionar que el anclaje es firme ya que el recubrimiento queda en forma de cerámica sobre la malla.
2. El problema de separación de fases se resolvió al bajar la relación molar alcohol aceite de 94:1 a 54:1 respectivamente.
3. La formación de los conglomerados se puede deber a la alta basicidad del catalizador o al exceso en el tiempo de reacción, el pH del catalizador se verificó y este fue de 14.

Consideraciones.

Realizar un experimento probando el catalizador K/TiSHT pH 14 y probar el mismo catalizador con un pH 9.

6.9 Etapa 4.- Prueba de pH en el catalizador de K/TiSHT, por lecho fluido.

1. Se realizó el método 1 como se describe hasta el paso V, a continuación la pasta obtenida se separó y se colocó en una capsula de porcelana la cual se coloca en parrilla hasta total evaporación.
2. Posteriormente se dividió en dos muestras, una para pH 14 y otra para lavar hasta bajar el pH como se muestra a continuación.

MI gastados	pH
100	14
200	13
300	12
400	11
500	10
600	10
700	10

Durante los lavados, no se observó lixiviado de catalizador como se ve en la figura 6.15.



Figura 6.15 Filtración y lavado de catalizador.

3. A cada muestra, por separado se le colocó en una solución de KNO₃, 20 % w K.
4. Se revisó el pH nuevamente siendo de 14 y 10.
5. Se calcino a 600 °C por 3 horas.

Resultados.

Las pruebas se corrieron en lecho fluido bajo las condiciones y resultados descritos en la tabla 8:

Tabla 8. Resultados de prueba de reacción por diferencia de pH.

Condiciones	pH 10	pH14
Rel molar	54-1	54-1
W aceite	16.628	16.624
W cat	0.999	0.999
W metanol	40 ml	40 ml
Temp	55	55
Tiempo de Reacción	5 horas	5 horas
Rendimiento Biodiesel	91.9 %	No fue posible cuantificar.

En conclusión:

El pH en el catalizador si afecta en la calidad de la reacción, así se comprobó al realizar este experimento en donde al final de la reacción los productos correspondientes al pH 14 no se pudieron cuantificar al formarse conglomerados en el seno de la solución, por otra parte se tomó el pH a lo reactado siendo de 14 el resultado.

Mientras que por otra parte la reacción correspondiente a un pH 10, dio la oportunidad de obtener productos estables, de fácil separación para los productos y cuantificación, además, usando esta técnica sobre la malla de acero inoxidable, permite una separación del catalizador con poca o nula pérdida de este, ventaja que tiene a comparación del lecho fluido ya que no se tiene que centrifugar o realizar otra operación unitaria para realizar la separación, tal característica se muestra en la siguiente imagen, el pH tomado de lo reactado fue de 8.



Figura 6.16 Arriba se aprecia el biodiesel generado, abajo se aprecia la glicerina que es un subproducto de reacción.

En el siguiente capítulo se exponen los resultados obtenidos después de encontrar las mejores condiciones para el desarrollo del catalizador y para la reacción de transesterificación. Condiciones que fueron posibles encontrar gracias al desarrollo experimental aquí expuesto.

CAPITULO 7.

7 RESULTADOS Y DISCUSIONES.

En este capítulo se mostrarán los resultados obtenidos de la caracterización de los catalizadores y sus propiedades catalíticas en la reacción química (velocidad de reacción), también se mostrarán y compararán otros trabajos encontrados en la literatura que emplearon los mismos óxidos metálicos con sus respectivos resultados obtenidos.

7.1 Caracterización morfológica.

En esta sección se muestran los resultados de análisis por difracción de rayos X (XRD), se empleó el Software “EVA X-Ray Diffraction” para la identificación de los picos correspondientes a los cristales encontrados por esta técnica (las cartas cristalográficas se encuentran en el anexo H), así como también referencias de otros autores, estas se enlistan a continuación.

7.1.1 XRD K/TiSHT, K= 20%.

El difractograma de la izquierda corresponde al difractograma de Sálinas y colaboradores, donde realizaron, bajo distinta metodología, el mismo catalizador de K/TiSHT (47). El difractograma de la derecha corresponde al realizado en este proyecto de tesis.

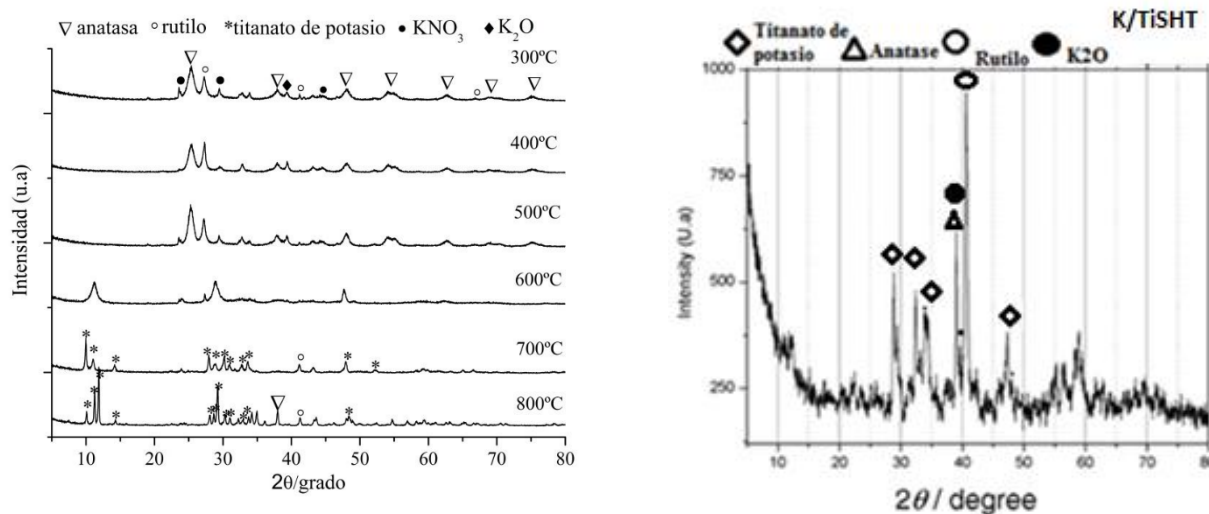


Figura 7.1 Difractogramas de K/TiSHT.

El hecho de incorporar potasio a un catalizador heterogéneo permite obtener sitios activos básicos, esta cualidad, en el caso de precursores del potasio se ha documentado la formación K_2O al ser calcinado en aire (52). Varios autores explican que es en el cristal de K_2O donde se lleva a cabo la reacción de transesterificación.

7.1.2 XRD CaO/TiSHT , $\text{CaO}=20\%$.

A la izquierda se encuentra el difractograma realizado por Kawashima y colaboradores (53), donde realizaron un catalizador heterogéneo con CaO y TiO_2 .

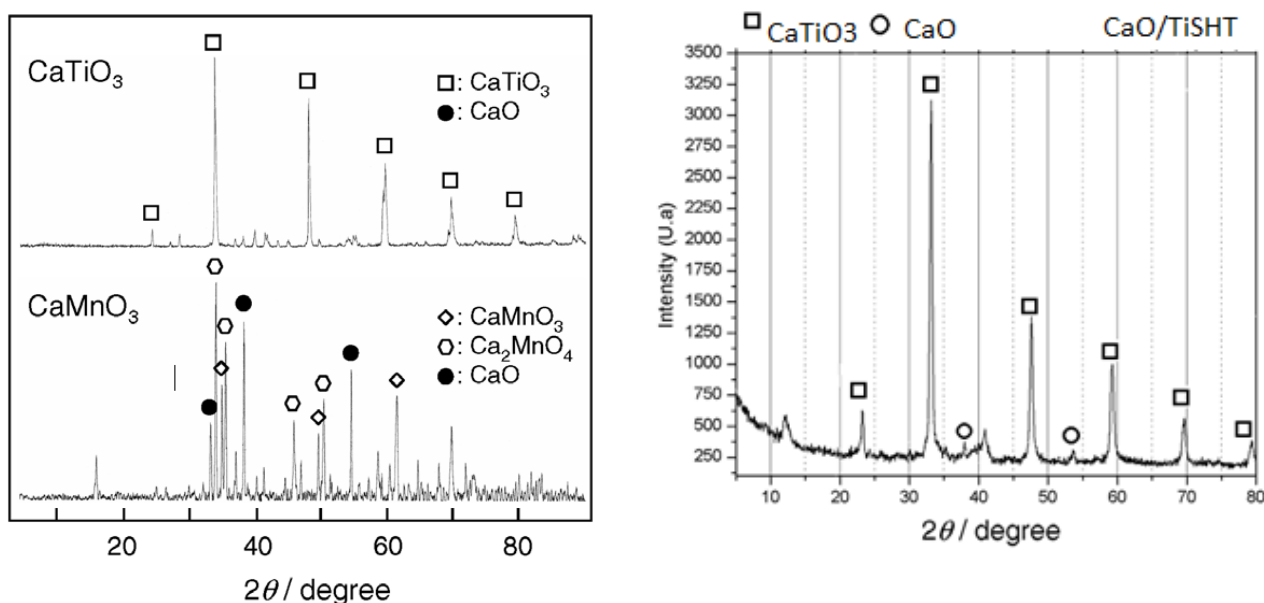


Figura 7.2 Difractograma de referencia y de trabajo de CaO/TiSHT .

El difractograma a la derecha corresponde al catalizador CaO/TiSHT , donde se puede apreciar los mismos picos reportados por Ayato Kawashima y colaboradores, así como también se encontró en el software de identificación “EVA”. De acuerdo a investigaciones reportadas por Lizuka y colaboradores (54), la propiedad catalítica básica del CaO se origina en anión (oxígeno). El calcio (catión), metal con propiedades ácidas de Lewis, juega un rol importante, ya que la gran diferencia de electronegatividades entre el oxígeno y el calcio le confiere propiedades para poseer sitios activos básicos muy fuertes.

7.1.3 XRD ZnO/TiSHT, ZnO= 20%.

Análisis por rayos X de ZnO-TiO₂ calcinado en mufla, el material fue preparado en molino mecánico por K. Assaker y colaboradores (Difractograma A) (55).

El difractograma B fue realizado por Rajesh Madhuvilakku y colaboradores (48), el inciso a) corresponde a un nano catalizador de ZnO y b) a un nano catalizador de ZnO-TiO₂. Ambos fueron generados para la transésterificación de triglicéridos.

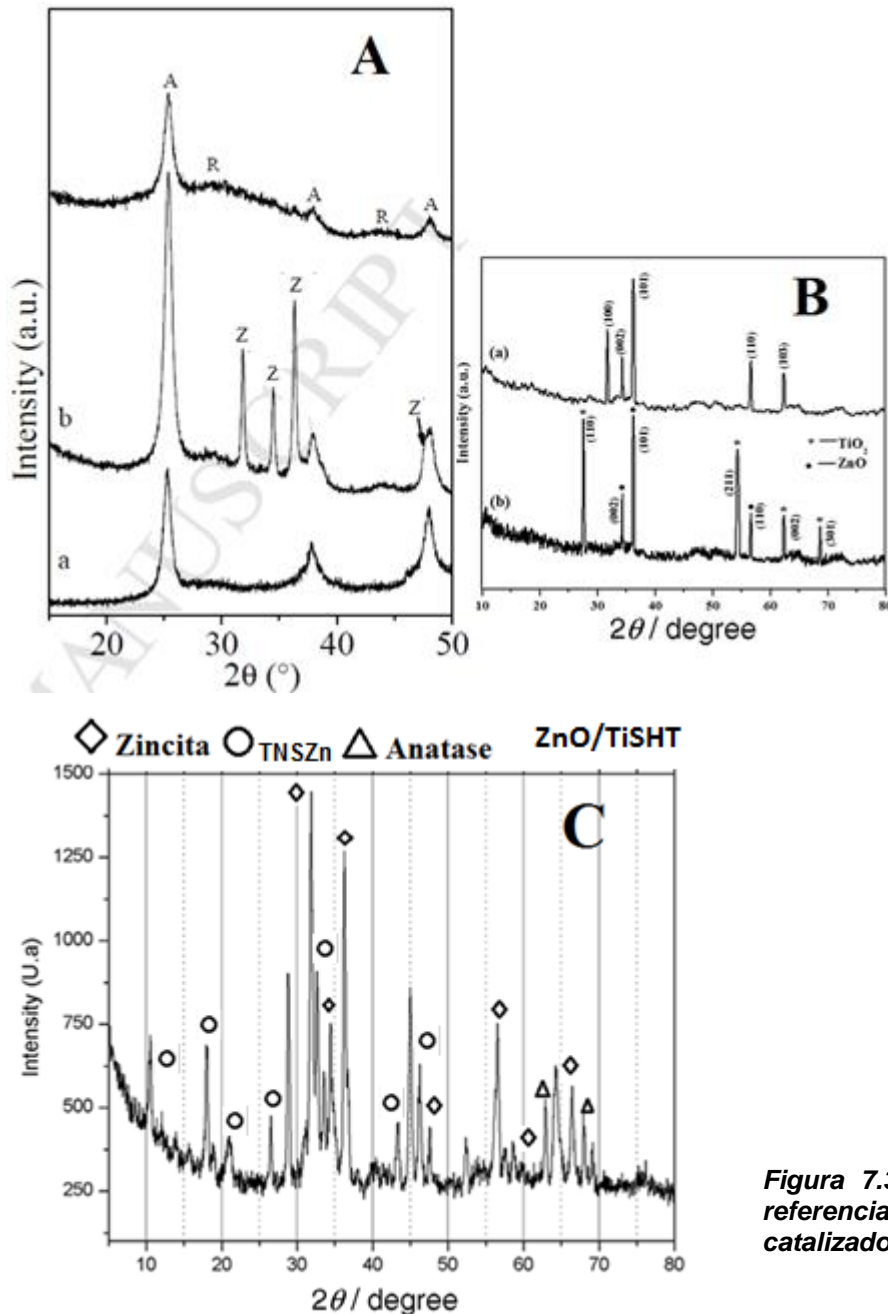


Figura 7.3 Difractogramas de referencia y de trabajo para el catalizador ZnO/TiSHT.

El difractograma C, corresponde al catalizador Zn/TiSHT, el cual, de acuerdo a los difractogramas de referencia y al software para su identificación “EVA” este posee Zincita y titanato de sodio-Zinc (TNSZn). La zincita es la forma mineral del óxido de zinc (ZnO). Su nombre alude a su elevado contenido de este metal (hasta el 80%) y tiene estructura cristalina hexagonal.

De acuerdo a LiaO y colaboradores (56), la presencia de la fase zincita ayuda a disminuir la tasa de recombinación de portadores de carga o disminuir la energía de la <band gap> en fotocatalisis.

7.2 Espectroscopia de Infrarrojo.

Se realizaron espectroscopias de infrarrojo para cada uno de los catalizadores aquí empleados, La figura 7.4 muestra los espectrogramas obtenidos.

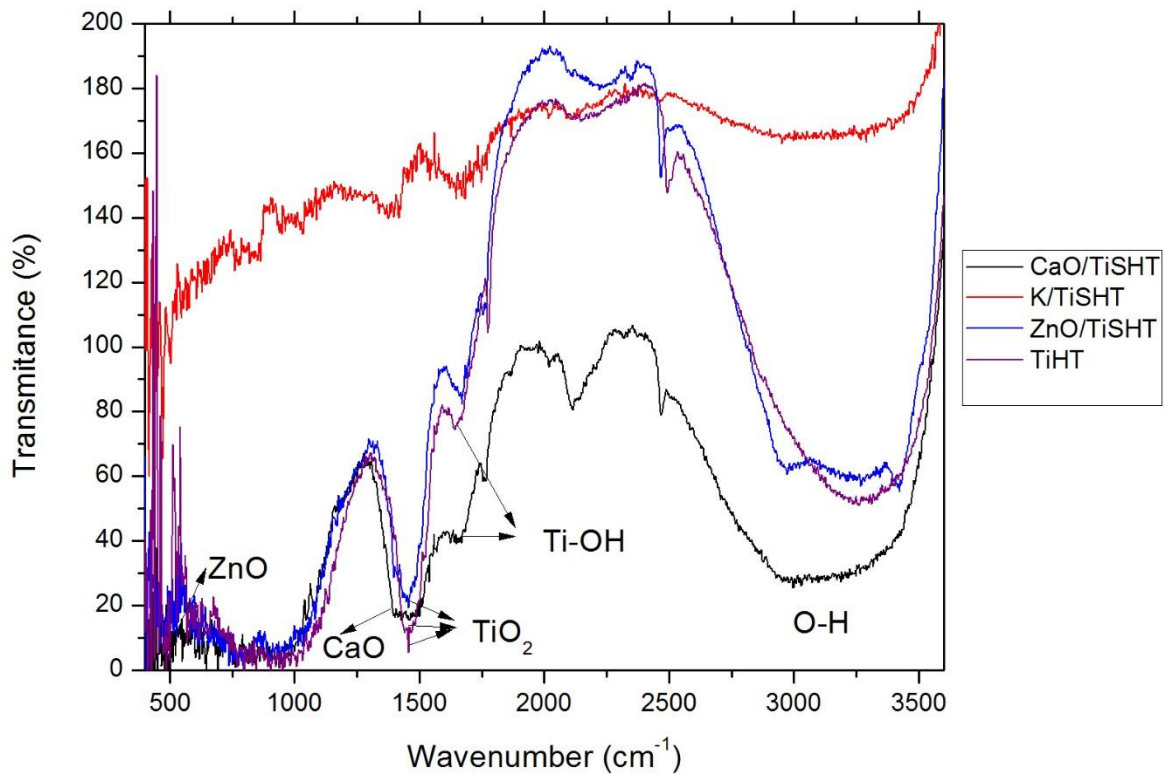


Figura 7.4 Ir's de Catalizadores generados.

El pico correspondiente a 1400 puede ser atribuido a las vibraciones de red de TiO_2 . Todos los espectrogramas poseen perfiles de TiO_2 , de acuerdo a Sawanta S. Mali y colaboradores (57), la banda a 664 cm^{-1} se debe a óxido de titanio asignándose al estiramiento de Ti-O-Ti. El pico agudo a 1400 cm^{-1} se puede atribuir a las vibraciones de la red de TiO_2 . La banda de absorción sobre los 1627 cm^{-1} puede ser causada por una vibración de flexión de H_2O , así como Ti-OH. Se puede observar que hay picos anchos en 3400 cm^{-1} , que corresponden a los grupos hidroxilo y de agua adsorbidas en la superficie. Zaki y colaboradores reportan en 1444 cm^{-1} la vibración del CaO (58) y Rezende y colaboradores indican la presencia de ZnO en el rango de 465 cm^{-1} a 550 cm^{-1} (59).

7.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

El objetivo de esta técnica, es mostrar la morfología o propiedades físicas que en este caso poseen los catalizadores.

A continuación se exponen las micrografías que representan a los catalizadores (K, CaO, ZnO)/TiSHT, todos con carga del 20 %. También se presenta una micrografia sobre la morfología que tiene el catalizador al estar soportado sobre la malla de acero inoxidable.

La figura 7.5 muestra las micrografías para solo el dióxido de titanio hidrotratado (TiSHT) a 65, 1000 y 3000 X respectivamente.

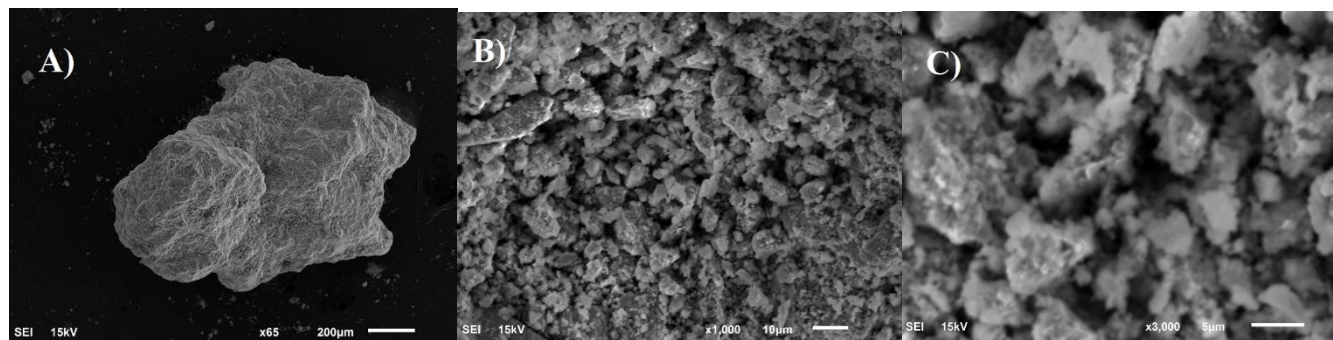


Figura 7.5 Micrografías de Dióxido de titanio hidrotratado (TiSHT).

La figura 7.6 muestra las micrografías sobre el catalizador K/TiSHT a 200 y 1900 X respectivamente.

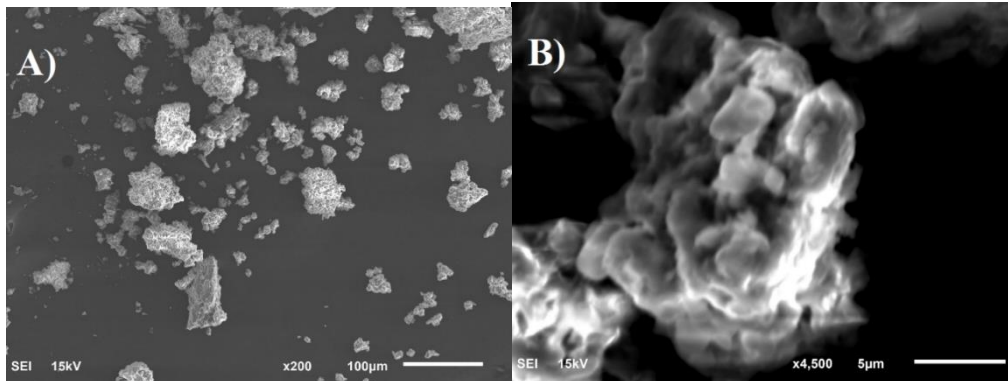


Figura 7.6 Micrografías de K/TiSHT.

La figura 7.7 muestra las micrografías de CaO/TiSHT a 200, 1000 y 3000 X respectivamente.

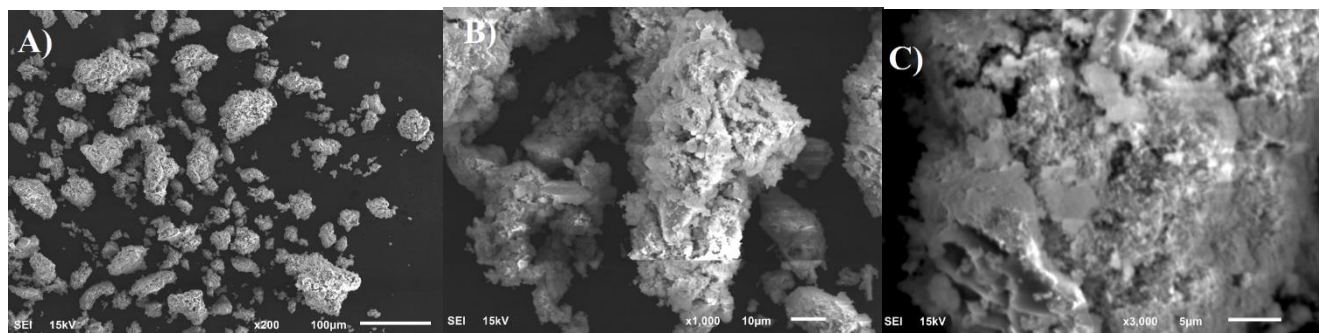


Figura 7.7 Micrografías de CaO/TiSHT.

La figura 7.8 muestra las micrografías del catalizador ZnO/TiSHT a 200, 1000 y 3000 X respectivamente.

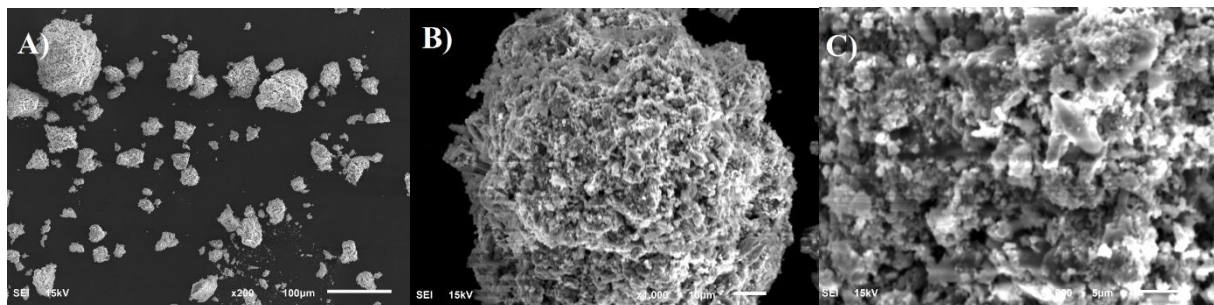


Figura 7.8 Micrografías de ZnO/TiSHT,

La figura 7.9 muestra las micrografías del catalizador ZnO/TiSHT soportado en la malla de acero inoxidable a 18, 100 y 1200 X respectivamente.

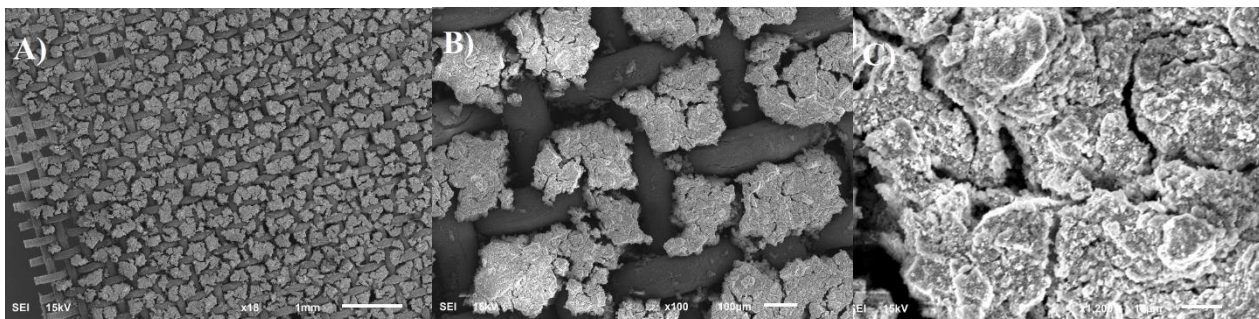


Figura 7.9 Micrografías de ZnO/TiSHT sobre malla de acero inoxidable.

7.4 Resultados de pruebas de catalizadores (K/TiSHT, ZnO/TiSHT y CaO/TiSHT).

Conociendo el comportamiento que tiene la reacción de transesterificación, se realizaron las pruebas de reacción con la metodología de reacción descrita en el capítulo 7 y bajo las condiciones que se describen en la tabla 9.

Tabla 9. Condiciones de reacción empleadas para toda la experimentación.

Catalizador	K/TiSHT, CaO/TiSHT, ZnO/TiSHT
% W Cat/Aceite	6
Relación molar Alcohol:Aceite	54:1
Temperatura de reacción (°C)	55
Tiempo de reacción (hrs)	5
Volumen de Reacción promedio (ml)	60
Presión de Reacción (mm Hg)	611
Agitación (rpm)	300

A continuación, en la tabla 10, se reportan en porcentaje de conversión a biodiesel, los rendimientos obtenidos de los 3 distintos catalizadores a las 3 distintas concentraciones de cada fase activa.

Tabla 10. Condensado de Resultados de prueba de catalizadores.

Diseño de Experimentos.			
% Óxido soportado en TiO ₂ -NaOH (TiSHT)			
	10	20	30
	Catálisis	Catálisis	Catálisis
K/TiSHT	87	94.42	90
	89	98	91
	86	98	88
CaO/TiSHT	89	97	80
	94	96	98
	93	86	93
ZnO/TiSHT	95	95	96
	97	98	97
	98	98	90

Donde ponderando los rendimientos, la serie de catalizadores al 20 % obtienen el mayor rendimiento, siendo el ZnO/TiSHT quien obtiene el más alto de todos los catalizadores empleados como se muestra en la tabla 11.

Tabla 11. Promedio de Rendimientos.

Catalizador / %	10	20	30
Catalizador			
K/TiSHT	87.3	96.8	89.6
CaO/TiSHT	92	93	90.3
ZnO/TiSHT	96.6	97	94.3

7.4.1 Análisis de la actividad catalítica en la conversión de triglicéridos.

Se realizaron cromatografías para registrar la transformación de triglicéridos respecto al tiempo en cada uno de los catalizadores de carga 20 %. Tal análisis requirió realizar cromatografías de estándares de biodiesel (Anexo E), donde se identificaron los tiempos de retención para cada uno, además de la glicerina y los triglicéridos (Aceite de soya comercial).

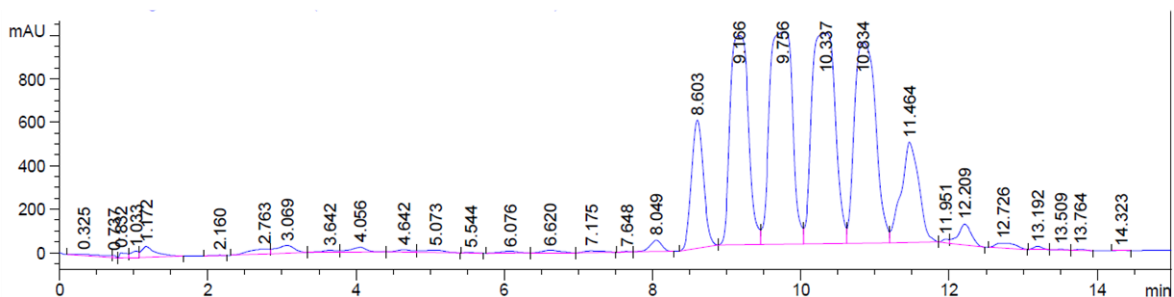
Estos tiempos de retención, que significa el tiempo que le toma a cada molécula pasar a través de la fase estacionaria (columna), son únicos para cada compuesto. El peso molecular y polaridad, son factores que determinan el tiempo de retención. En la presente tabla se presentan los tiempos de retención para cada estándar, esto permitirá identificar los cromatogramas abajo expuestos.

Tabla 12. Tiempos de Retención de Estándares.

Molécula.	Formula.	Peso molecular.	Intervalo de Tiempo de retención. (min)
Glicerina	C ₃ H ₈ O ₃	92.09 g/mol	0.891 a 0.927
Métil Linoleato	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294.47 g/mol	1.895 a 1.91
Metil Oleato	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296.49 g/mol	2.355 a 2.387
Metil Palmitato	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270.45 g/mol	2.436 a 2.452
Aceite de Soya			8.049 a 13.764

El cromatograma que a continuación se presenta, corresponde al tiempo cero, este es el mismo para todas las pruebas catalíticas. Donde se puede apreciar que solo corresponde a triglicéridos (Aceite de soya) que van desde el tiempo de retención 8.049 al 13.764.

Cromatograma Tiempo cero.

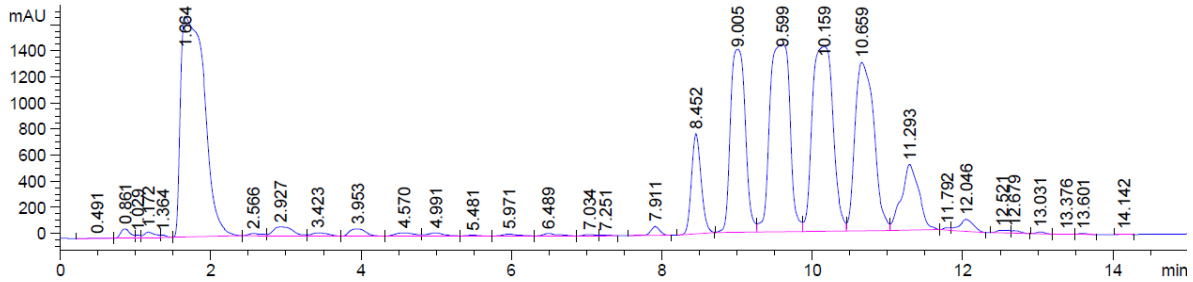


7.4.2 Actividad catalítica de Alcohol-Aceite sin catalizador.

Se corrió un blanco el cual consistía en realizar la reacción bajo las mismas condiciones de reacción pero sin catalizador, que con la ayuda de los cromatogramas abajo expuestos se obtuvo una conversión máxima del 25.3 % a los 60 minutos.

Tiempo (min)	Glicerina. %	Fames. %	Trigliceridos. %	Total
0	0	0	100	100
15	0.03075034	22.15136	58.5144931	80.6966034
30	0.43133474	22.2871447	75.1799648	97.8984443
45	0.50014806	21.8768737	75.5013732	97.878395
60	0.40526957	25.3158287	72.3908121	98.1119105

60 minutos de reacción.

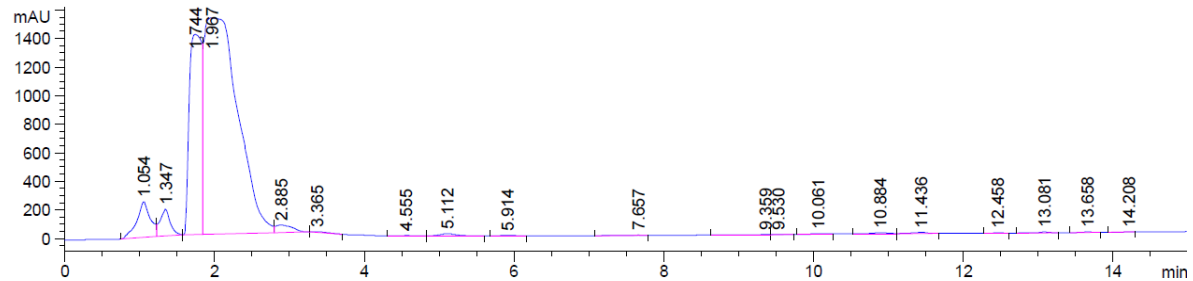


7.4.3 Actividad catalítica de K/TiSHT, K=20%.

El catalizador con K como fase activa, tuvo una conversión mayor al 97 % desde el minuto 15 de reacción. El perfil de la reacción se resume en la siguiente tabla.

Tiempo. (min)	Glicerina. %	Fames. %	Triglicéridos. %	Total
0	0	0	100	100
15	0.3466704	97.5141195	0.98426382	98.8450537
30	0.14711034	97.7490694	1.14044835	99.0366281
60	0.148432	98.6994032	0.6616711	99.3610743
90	0.147342	98.7070281	0.59295225	99.2999804

60 minutos de reacción.

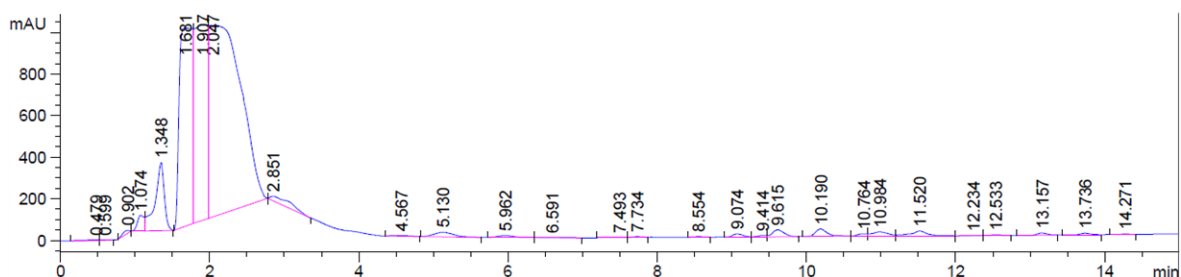


7.4.4 Actividad catalítica de CaO/TiSHT, CaO=20 %.

Este obtuvo una conversión del 96 % a los 45 minutos de reacción como se muestra en la tabla.

Tiempo. (min)	Glicerina. %	Fames. %	Triglicéridos. %	Total
0	0	0	100	100
15	0.10808962	31.9739766	57.0043998	89.086466
30	0.56530445	71.0405713	24.5206835	96.126593
45	0.22306167	96.1084806	2.98239427	99.3139366
60	0.1826857	95.1215309	3.40383776	98.7080543

60 minutos de reacción.

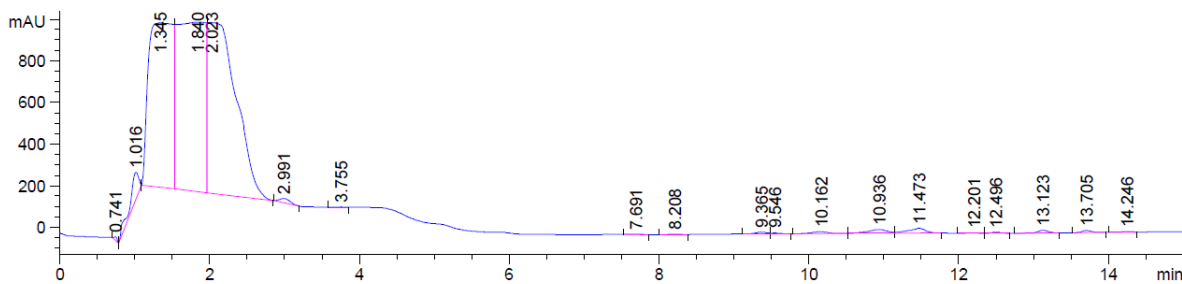


7.4.5 Actividad catalítica de ZnO/TiSHT, ZnO=20 %.

Con 60 minutos de reacción el catalizador alcanzo un máximo de conversión mayor al 97 %.

Tiempo. (min)	Glicerina. %	Fames. %	Triglicéridos. %	Total
0	0	0	100	100
15	0.1524594	19.5498749	69.6862817	89.388616
30	0.346537	41.44619	49.8917823	91.6845092
45	0.50166605	90.07411	6.69505239	97.2708284
60	0.07140188	97.8681965	2.01546172	99.9550601

60 minutos de reacción.



Analizando los datos en cada una de las tablas de los distintos catalizadores junto con la prueba del blanco (Reacción sin catalizador), se obtiene la siguiente tendencia de actividad catalítica (Figura 7.10).

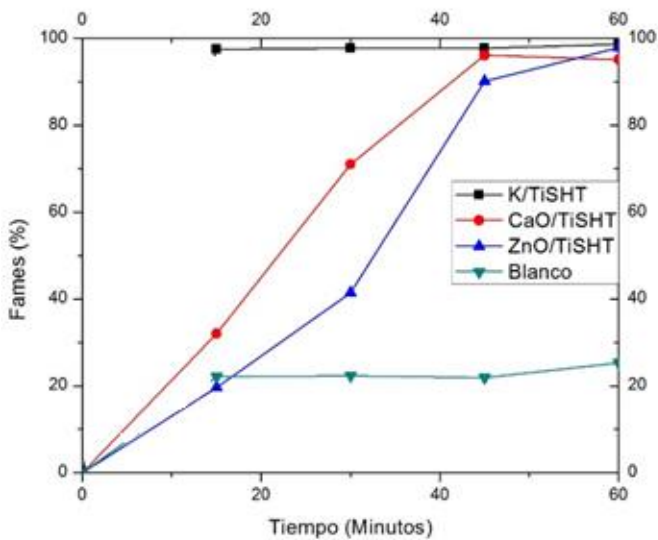


Figura 7.10 Perfiles de actividad catalítica.

Donde se puede observar una conversión superior al 96 % para los tres tipos de catalizador en el lapso de 1 hora, mientras que el blanco solo llega a un 25 % de transformación.

7.5 Constantes de velocidad. (Rapidez de reacción)

Se realizaron los cálculos matemáticos para conocer la cinética y el orden de reacción y de esta manera obtener la constante de velocidad de los 3 catalizadores desarrollados (Tabla 13).

Para realizar estos cálculos, se tomaron los datos correspondientes a la desaparición de los triglicéridos respecto al tiempo como se muestra en la siguiente tendencia (Figura 7.11).

Tabla 13. Constantes de velocidad y orden de reacción.

Catalizador	% Fase activa	Constante de velocidad	Orden de reacción.
Blanco (No Catalizador)	Sin fase activa.	0.01305 M ⁻¹ min ⁻¹	Pseudo segundo orden
K/TiSHT	20	188.911 M ⁻² min ⁻¹	Pseudo tercer orden
CaO/TiSHT	20	0.0546 min ⁻¹	Pseudo primer orden
ZnO/TiSHT	20	0.04541 min ⁻¹	Pseudo primer orden

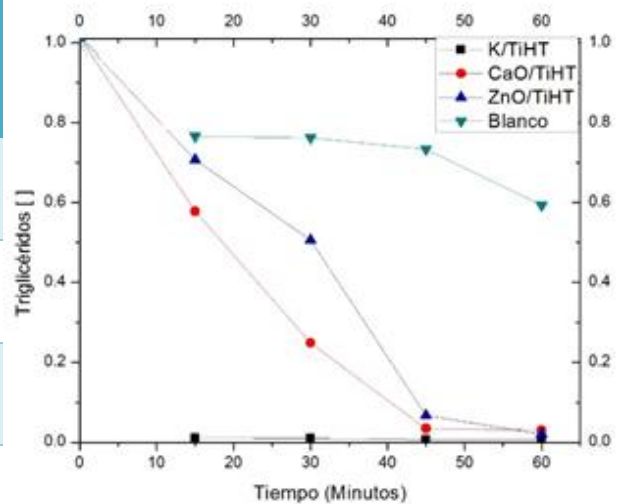


Figura 7.11 Perfil de desaparición de triglicéridos respecto al tiempo.

7.6 Vida catalítica.

Bajo las mismas condiciones de reacción anteriormente citada, se realizaron pruebas de la vida catalítica de los catalizadores, donde se encontró que solo son capaces de ser empleados hasta un máximo de 3 veces (Figura 7.12) sin reactivar o dar un tratamiento previo al catalizador con conversiones mayores al 90 % pero aumentando el tiempo de reacción a 3 horas, después del cuarto la conversión ya es menor al 90 %.

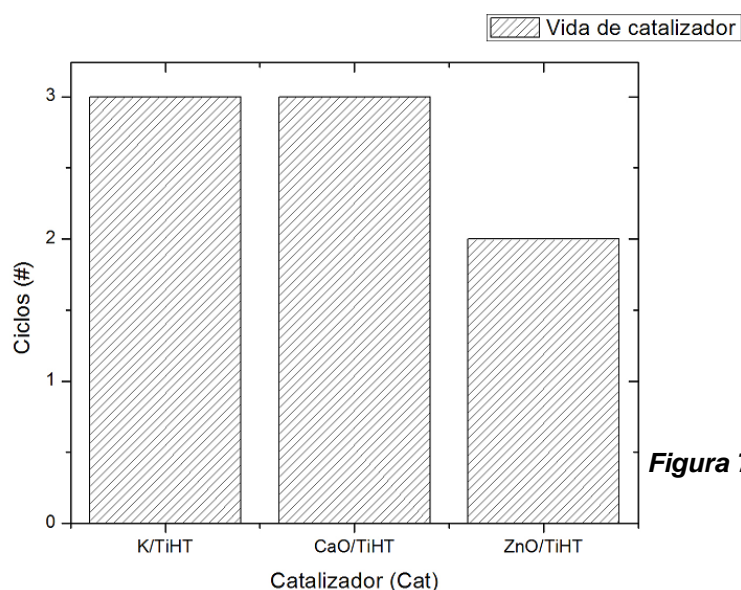


Figura 7.12 Veces de empleo de catalizador.

7.6.1 Discusión de resultados.

La velocidad de reacción en la industria es angular en el desempeño de sus procesos, un tiempo largo de manufactura representa elevados costos. De ahí la importancia de un buen catalizador.

En este estudio, con apoyo de la constante de velocidad de la tabla 13, se obtuvo que la velocidad de reacción del K/TiSHT es **14 476 veces** más rápido que si no

hubiera catalizador, seguido por el CaO/TiSHT con **4.1 veces** más rápido y por último el ZnO/TiSHT con **3.5 veces** más rápido.

Por último se presenta una tabla de catalizadores que emplean como promotor de alta área superficial el TiO₂ y la comparación con los catalizadores realizados en este proyecto de maestría.

Tabla 14. Comparativa de resultados obtenidos.

<i>Catalizador</i>	T de Reacción °C	Rel Molar. MeOH/aceite	W Catalizador w/aceite %	Horas de rxn	Conversión %	Reúso de catalizador	Ref.
<i>TiO₂-SO₄⁻²</i>	230	12:1	2	8	> 90	5	
<i>Na₂Ti₃O₇·n H₂O</i>	100-120	40:1	1-3	8	97-100	3	70
<i>K/TiO₂</i>	70	36:1	6	5	>95	-	71
<i>MgO/TiO₂</i>	170	50:1	10	6	91.6	-	72
<i>TiO₂/La⁺³</i>	200	15:1	5	2	90	5	
<i>K/TiSHT</i>	55	54:1	6	3	>95	4	8
<i>ZnO/TiO₂</i>	60	6:1	200 mg	5	92.2	-	73
<i>CaTiO₃</i>	60	6:1	-	-	79	-	74
<i>Catalizadores generados en esta Tesis.</i>							
<i>ZnO/TiSHT</i>	55	54:1	6	1	97.86	2	
<i>CaO/TiSHT</i>	55	54:1	6	0.75	96.1	3	
<i>K/TiSHT</i>	55	54:1	6	0.25	97.51	3	

CONCLUSIONES.

8 CONCLUSION.

La catálisis heterogénea ha sido considerada parte de la química verde al poseer características como: 1) Ahorro de agua y químicos para neutralizar el catalizador (Catálisis homogénea), 2) Tiempo de reacción, 3) Selectividad, 4) Reutilización de catalizador. Esto último hace que este tipo de catálisis sea muy atractiva a la industria en cuestión de costos.

Respecto a los catalizadores generados y probados en la reacción de transesterificación del aceite de soya con metanol y posteriormente caracterizados, se llega a las siguientes conclusiones.

- El peso del catalizador es determinante ya que una relación por debajo del 6 % en peso respecto al aceite disminuye el tiempo de reacción.
- Para cumplir la condición del punto anterior, el catalizador solo pudo ser soportado por recubrimiento manual, ya que métodos como dip coating y electroforesis no depositaban sobre la superficie suficiente catalizador para realizar una transesterificación rápida.
- El catalizador que ofreció mayor rendimiento fue el ZnO/TiSHT al obtener por triplicado un rendimiento promedio del 97 %, seguido por el K/TiSHT con un 98.8 %.
- El mejor catalizador estudiado cinéticamente fue el de potasio sobre dióxido de titanio hidrotratado (K/TiSHT) siendo 14476 veces más rápido que si no hubiera catalizador.
- El hecho de incorporar potasio a un catalizador heterogéneo permite obtener sitios activos básicos, esta cualidad, en el caso de precursores del potasio se ha documentado la formación K₂O al ser calcinado en aire. Varios autores explican que es en el cristal de K₂O donde se lleva a cabo la reacción de transesterificación.

- El calcio, metal con propiedades ácidas de lewis, juega un rol importante, ya que la gran diferencia de electronegativades entre el oxígeno y el calcio le confiere propiedades para poseer sitios activos básicos muy fuertes. Es por eso que el CaO es resultado ser también un buen catalizador.
- El difractograma del ZnO/TiSHT , que en el muestra poseer Zincita, le confiere a este catalizador sitios activos básicos y además esta reportado que la zincita que es la forma mineral del ZnO tiene propiedades foto-catalíticas al disminuir la energía de la band gap.
- Se ha generado bajo una metodología distinta a la reportada un portador de alta área superficial hidrotratado (TiSHT) eficaz.
- Catalizadores como ZnO/TiSHT y CaO/TiSHT aún no han sido reportados y patentados para la reacción de transésterificación.

9 Perspectivas.

Este proyecto tiene áreas de oportunidad y alcances que en un futuro cercano se podrían explorar. El realizar el catalizador sobre la malla de acero inoxidable da la pauta para continuar optimizando la técnica y caracterizar bajo otras técnicas el catalizador, un factor importante que quedo por estudiar fue el área superficial de los catalizadores y su relación con los sitios básicos que estos poseen. De este estudio se podría llegar a concluir que no es importante poseer un catalizador con una alta área superficial mientras se tenga gran abundancia de sitios activos básicos.

Otro punto a destacar es el empleo de este catalizador bajo condiciones comunes en la industria; es decir, reacciones de flujo continuo y lecho empacado o reacciones tipo batch y de lecho fluido.

Por otra parte, las micrografías por SEM, muestran que los catalizadores tienen una morfología irregular y porosa, esto podría ser de utilidad si utilizáramos estos catalizadores sobre acero como DSA (Ánodos dimensionalmente estables) para electro síntesis orgánica de biodiesel u otro biocombustible.

Otro punto a trabajar es estudiar para que otras reacciones orgánicas este catalizador también pueda funcionar, como hipótesis, puede que por ser óxidos metálicos y estos reaccionan siempre con alcoholes formando metóxidos, etóxidos etc y estos al ser complejos muy nucleofilicos es probable que funcione para todas aquellas reacciones que involucre un alcohol como reactivo.

En resumen, este trabajo de tesis da pautas para investigar y optimizar los siguientes puntos:

1. Optimizar la técnica de anclaje del catalizador sobre la malla de acero inoxidable u otro sustrato.
2. Realizar pruebas de catálisis por reacción continua y lecho empacado.
3. Explorar rutas electroquímicas para la generación de Biocombustibles.
4. Explorar en que otras reacciones orgánicas puedan funcionar los catalizadores desarrollados.

10 Anexo A.

10.1 Sustentabilidad al año 2100.

En 1973, el club de Roma solicitó a la Universidad de Michigan un estudio sobre la proyección de sustentabilidad de la Tierra para el año 2000. Por medio de un software denominado “World3”, desarrollado especialmente para proyectar y enlazar distintas variables, concluyeron que para el 2000, la Tierra alcanzaría un nivel de sustentabilidad del 120 por ciento, es decir, que para ese año se rebasaría en un 20 por ciento la capacidad de regeneración de la misma. En el 2000 fueron corroborados los resultados proyectados contra la realidad del planeta. Este estudio y sus resultados están publicados en el libro “Limits to Growth”.

Conociendo esta información, se debieron haber iniciado cambios radicales en la década de los 70’s. El reciclaje de metales ligeros y papel representa un porcentaje pequeño para solución del problema y eso es algo que solo se hace de manera responsable y ordenada en países del primer mundo. En el tercer mundo equivalente al 70 por ciento de la población mundial, el reciclaje no existe o existe de manera desordenada. El uso del petróleo como combustible, debió haberse eliminado hace varias décadas y sustituido por energías limpias. En la actualidad, el 80 por ciento de los consumibles que utilizamos son fósiles.

En el año 2000, contando con datos más precisos, se volvió a hacer una proyección a 100 años y se publicaron los resultados en el segundo libro de la serie titulado “Limits to Growth: The 30-Year Update”. Estos resultados muestran que a nuestro agradable y cómodo sistema de vida sólo le quedan 25 años; posteriormente, todo irá en declive.

Las consecuencias proyectadas para el año 2100, en el peor de los escenarios, son realmente desoladoras, la Tierra alcanzará un nivel de 200 por ciento de sustentabilidad, lo que significa que habremos rebasado en un 100 por ciento la

capacidad de regeneración del planeta, las proyecciones apuntan a que en el futuro, el motivo de las guerras será por comida y agua.

Al primer trimestre del 2015, la población alcanzó la cifra de 7,380,000,000 de habitantes y para el año 2055, el Departamento de Estudios de Población de Naciones Unidas estima 10 billones de habitantes.

Sabemos que existe una sobre explotación de recursos pero no existe a la fecha un organismo o autoridad mundial que asuma la responsabilidad de un cambio ordenado y comunique la verdad del futuro. La ONU es un simple títere del sistema que solo sirve como placebo para ocultar la verdad y legalizar las mentiras del gobierno. El ser humano tiene la capacidad de adaptación, solo debe de existir un organismo comprometido que marque el camino. En el mejor de los escenarios, podemos mejorar el nivel de sustentabilidad del planeta, pero es necesario exigir a los gobiernos medidas ecológicas radicales para no llegar a porcentajes tan altos de consumo. Estos cambios se debieron haber iniciado en 1973.

Prólogo del Libro 2012: La llave de las revelaciones. De: Rodrigo Gómez.

11 Anexo B

Ejemplo de cálculo basado en la preparación del catalizador: 20%K/TiSHT.

Base de cálculo: 2 gramos de TiO₂.

$$\frac{X}{2 + X} = 0.2$$

$$X = 0.4 + 0.2X$$

$$X = 0.5 \text{ gr de K}$$

De esta forma:

$$\frac{\frac{0.5 \text{ gr de K}}{39.1 \text{ g/mol}}}{101.11 \text{ g/mol}} = 1.293 \text{ gramos de KNO}_3$$

Por tanto:

Por cada 2 gramos de TiO₂ se le agregaran 1.293 gramos de KNO₃.

12 Anexo C. Características físico químicas del aceite de Soya marca Imperial ®.



Hoja Técnica del Aceite de Soya

PRODUCTO: ACEITE DE SOYA RBD

DESCRIPCIÓN:

Producto que se obtiene al procesar el aceite desgomado de soya pasando por las etapas de refinado, blanqueado y deodorizado.

COMPOSICIÓN:

Parámetros	Mínimo	Máximo
Ácido Láurico C12:0	0	0.1
Ácido Mirístico C14:0	0	0.2
Ácido Palmítico C16:0	9.7	13.3
Ácido Palmitoléico C16:1	0	0.2
Ácido Esteárico C18:0	3.0	5.4
Ácido Oléico C18:1	17.7	28.5
Ácido Linoléico C18:2	49.8	57.1
Ácido Linolénico C18:3	5.5	9.5
Ácido Araquídico C20:0	0.1	0.6
Ácido Gadoléico C20:1	0	0.3
Ácido Eicosadiénoico C20:2	0	0.1
Ácido Behénico C22:0	0.3	0.7
Ácido Erúsico C22:1	0	0.3
Ácido Lignocérico C24:0	0	0.4



Hoja Técnica del Aceite de Soya

CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS:

Parámetros	Mínimo	Máximo
Ácidos grasos libres (como ácido oléico), en %	--	0,05
Humedad y materia volátil, en %	--	0,05
Prueba fría a 273 (° C) horas	5,5	--
Estabilidad en horas OSI a 110 ° C	6	--
Impurezas insolubles, en %	--	0,02
Materia insaponificable en %	--	1,0
Índice de refracción a 313 K (40 ° C) nD	1,466	1.470
Índice de saponificación mg KOH /g	189	195
Gravedad específica (20°C/agua 20 °C)	0,916	0,925
Jabón (como oleato de sodio) (ppm)	--	0
Índice de peróxido (meq/kg)	--	1,5
Fósforo (ppm)	--	4
Índice de Yodo	112	143
Color en escala Lovibond	--	20 Amarillo / 2.0 Rojo



Hoja Técnica del Aceite de Soya

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS:

Propiedad	Valor
Gravedad específica a 25 °C	0.9175
Índice de refracción	1.4728
Refracción específica	0.3054
Viscosidad , centipoise a 25 ° C	50.09
Punto de solidificación ° C	-10 a -16
Calor específico cal/g a 19.7 ° C	0.458
Calor de combustión, cal/g	9.478
Punto de desprendimiento de gases °C	363
Punto de ignición espontánea ° C	363
Aspecto:	Claro y brillante a 21 – 29 ° C
Sabor (intensidad)	Suave a frijol
Olor (intensidad)	Suave a frijol
Humedad y materia volátil (%)	0.05 máximo
Punto de humo ° C	234 mínimo
Prueba de frío (5.5 hrs mínimo)	Negativo
Temperatura ° C	32. máximo



Hoja Técnica del Aceite de Soya

TABLA NUTRICIONAL:

Información Nutricional	
Tamaño de la porción:	
1 cucharada	(15.4 ml)
Cantidad por porción	
Contenido Energético	532 KJ (126 Kcal)
Proteína	0 g
Carbohidratos	0 g
Grasa total	14 g
De la cual:	
Poliinsaturada	8.5 g
Monoinsaturada	3.4 g
Saturada	2.1 g
Ácidos Grasos Trans	0 g
Ácido Linolénico (OMEGA 3)	1.0 g
Ácido Linoléico (OMEGA 6)	7.5 g
Colesterol	0 mg
Sodio	0 g

13 Anexo D. Condiciones y método cromatográfico.

Inyección de muestra: 20 µl (microlitros)

Flujo volumétrico: 1 ml/min.

Solventes:

Metanol grado HPLC, J. T. Beaker.

Mezcla Hexano-2 Propanol (5:4 V/V), ambos de J.T Beaker.

Acetonitrilo grado HPLC. J.T. Beaker.

Agua grado HPLC. J.T. Beaker.

Gradiente de Elusión:

0 minutos -- 100 % Metanol.

15 minutos – 40 % Metanol, 60 Mezcla Hezxno-2 propanol.

Temperatura de columna: 35 °C

Columna: Columna Zorbax Eclipse XDB--C18 (3 x 150 mm con 5 µm partícula).

Longitudes de onda para detección por espectro UV-Visible:

205 nm.

254 nm.

280 nm.

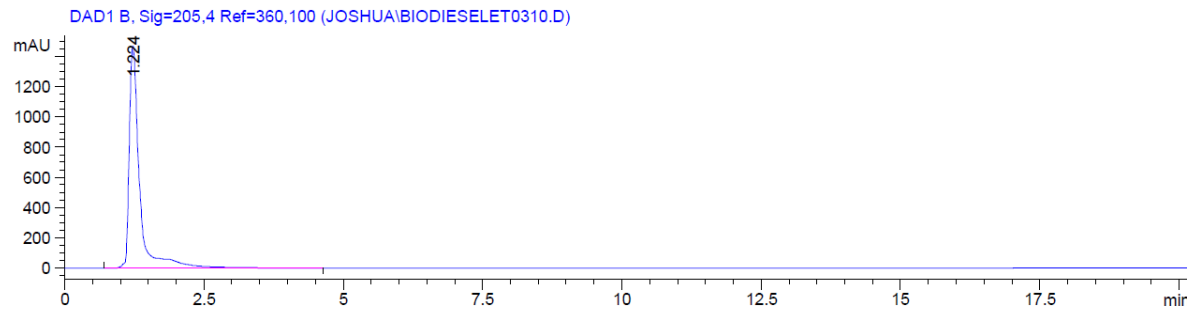
500 nm.

Tiempo de Análisis: 15 minutos.

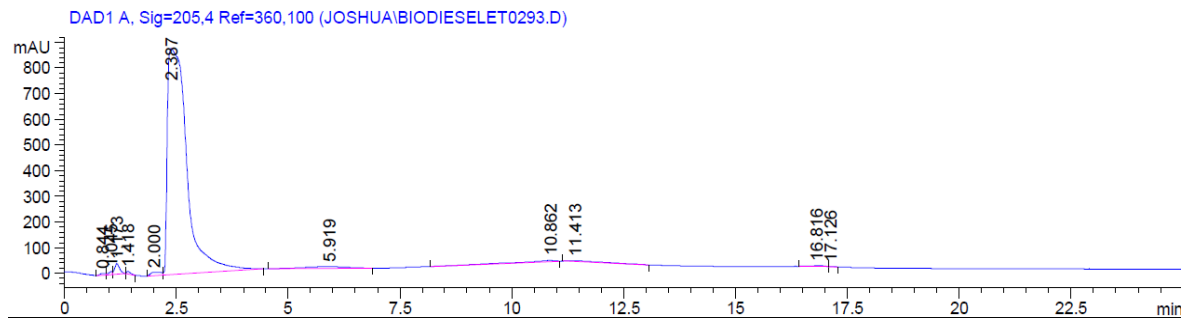
Post Corrida: 1 minuto.

14 Anexo E. Estándares de FAMES, glicerina y triglicéridos.

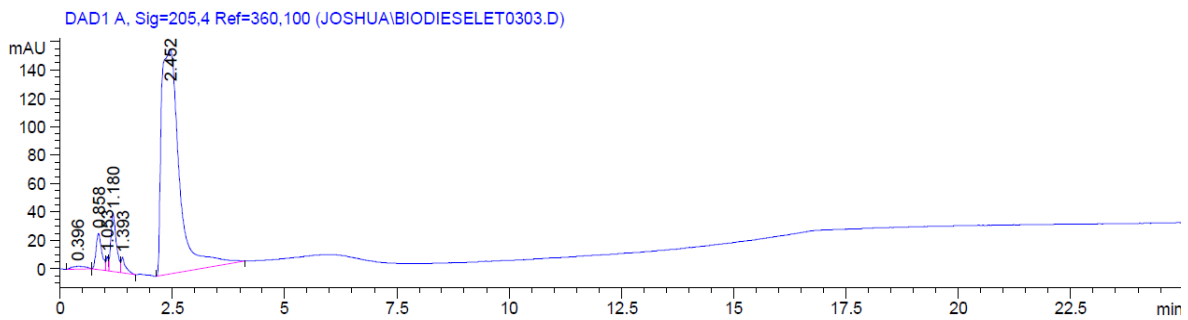
Metil Linoleato.



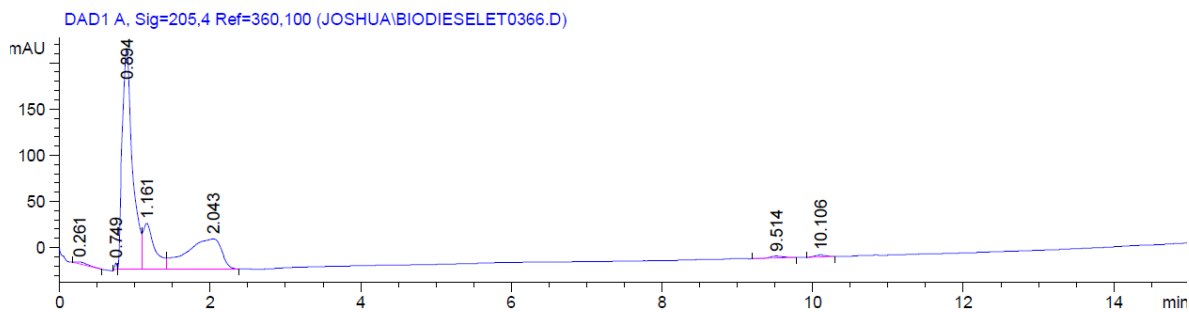
Metil Oleato



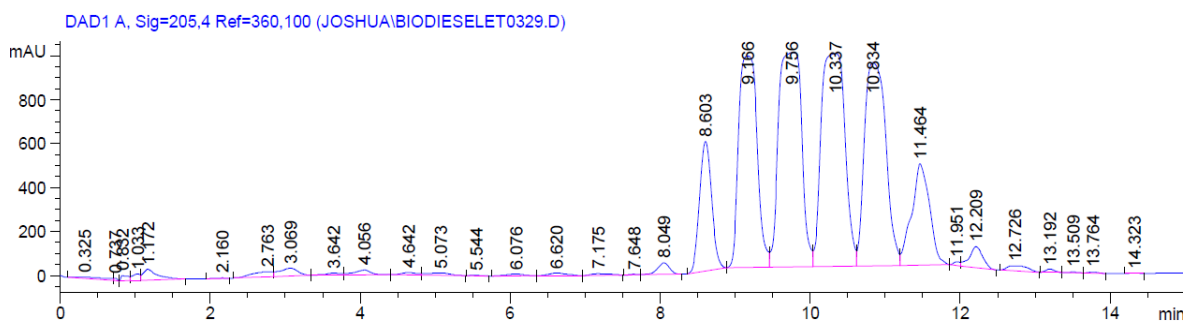
Metil Palmitato.



Glicerina.



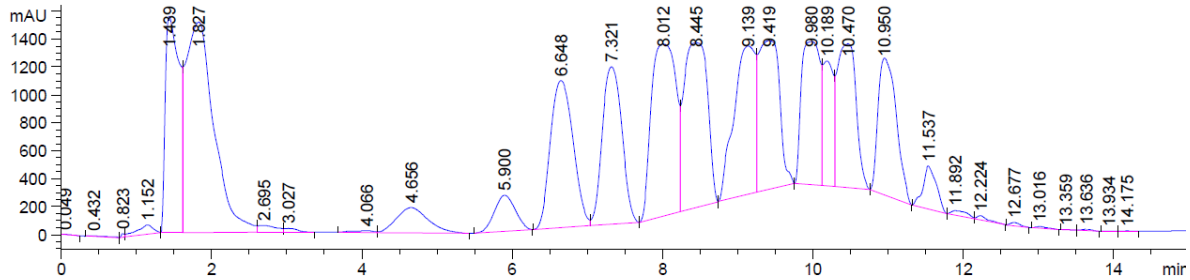
Triglicéridos (Aceite de Soya).



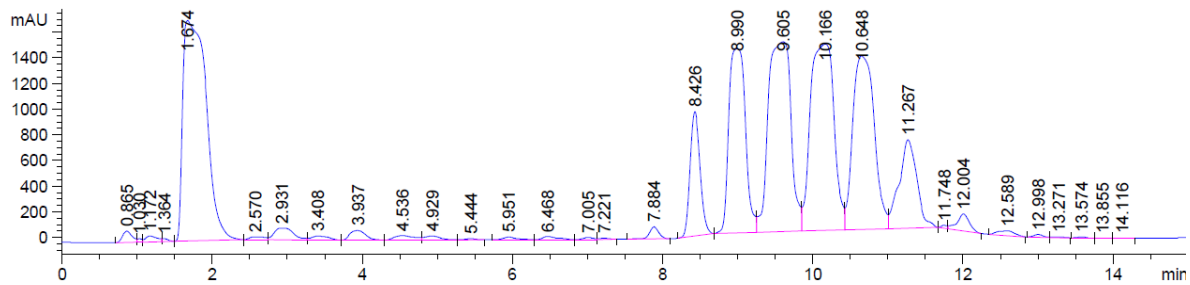
15 Anexo F.

Actividad catalítica de Alcohol-Aceite sin catalizador.

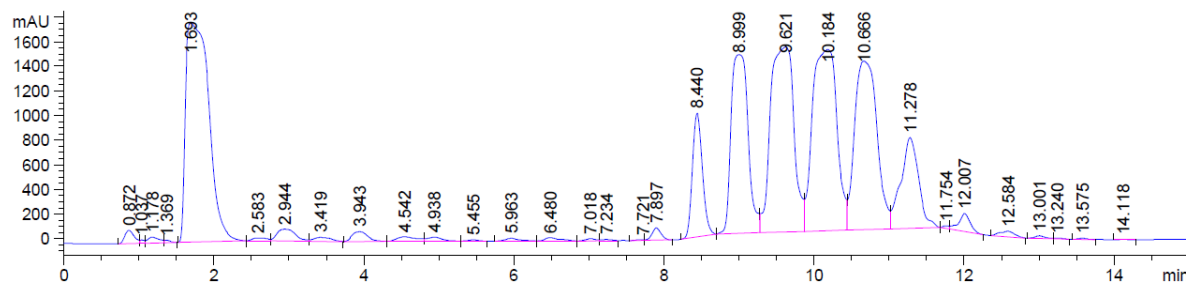
15 minutos de reacción.



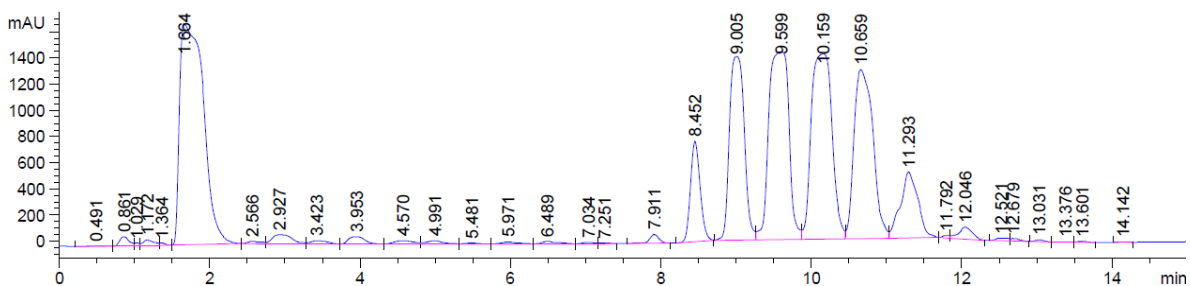
30 minutos de reacción.



45 minutos de reacción.

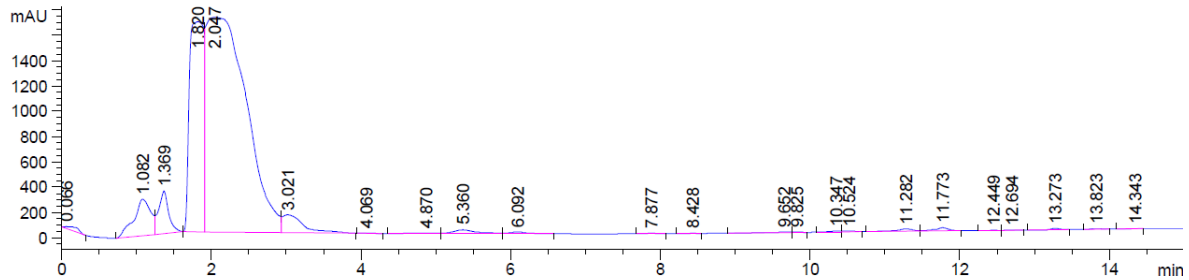


60 minutos de reacción.

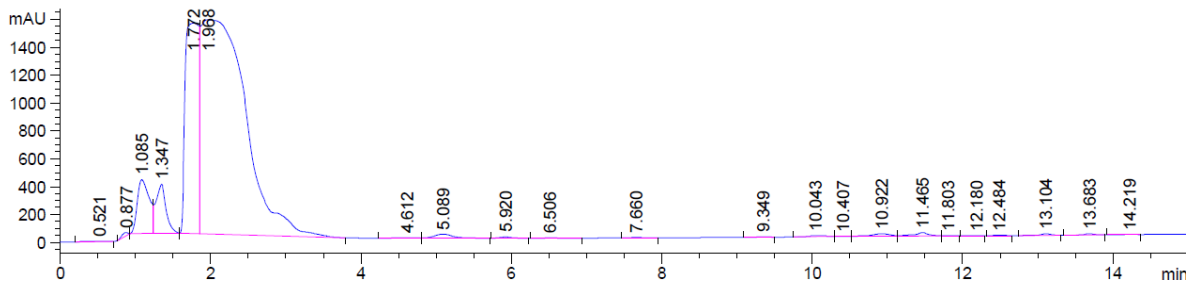


Actividad catalítica de K/TiSHT, K=20%.

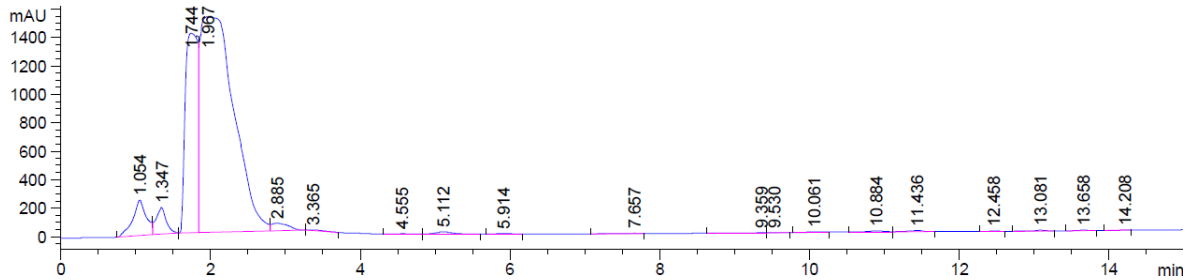
15 minutos de reacción.



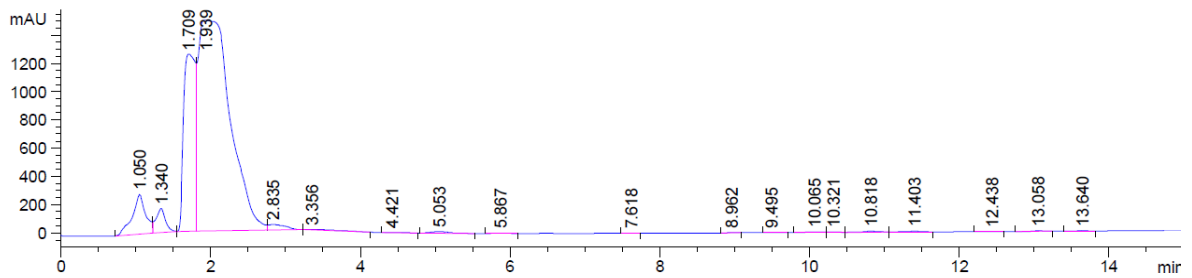
30 minutos de reacción.



60 minutos de reacción.

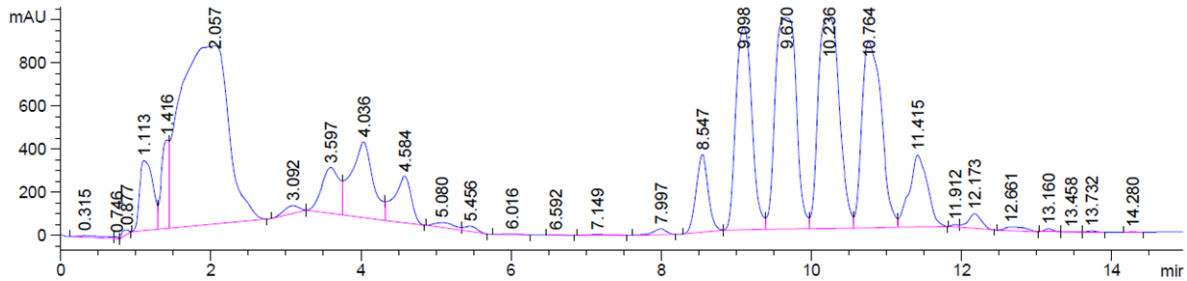


90 minutos de reacción.

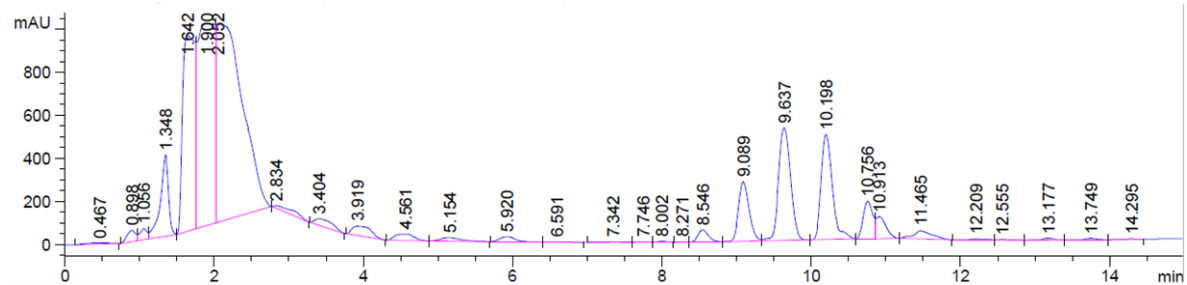


Actividad catalítica de CaO/TiSHT, CaO=20 %.

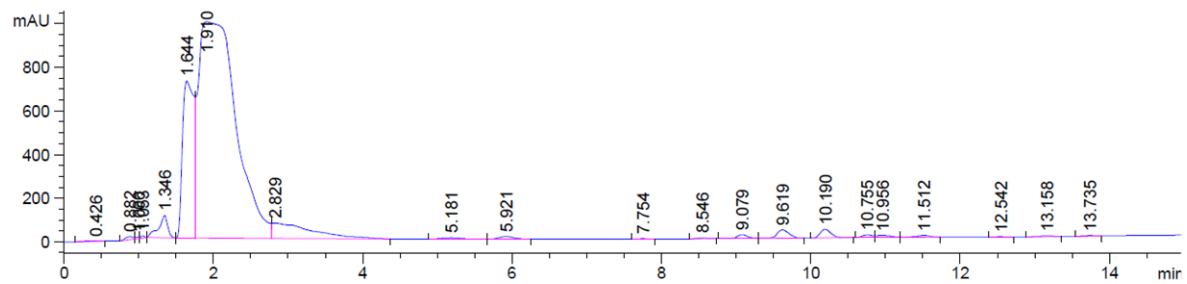
15 minutos de reacción.



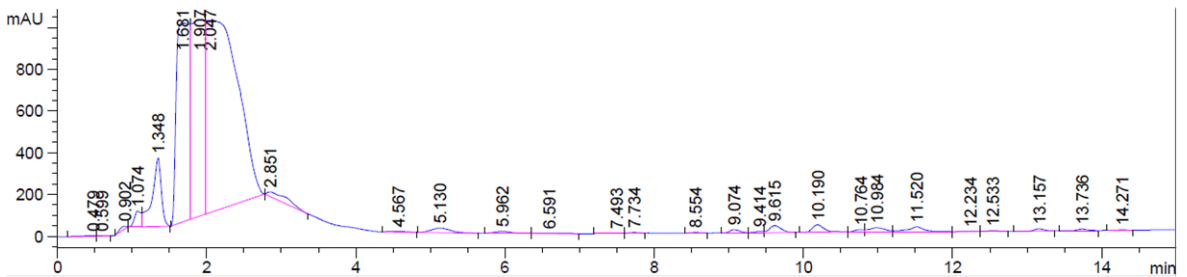
30 minutos de reacción.



45 minutos de reacción.

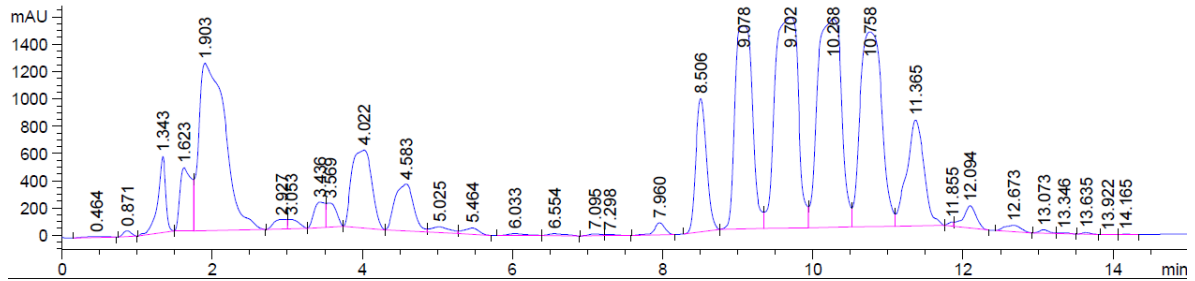


60 minutos de reacción.

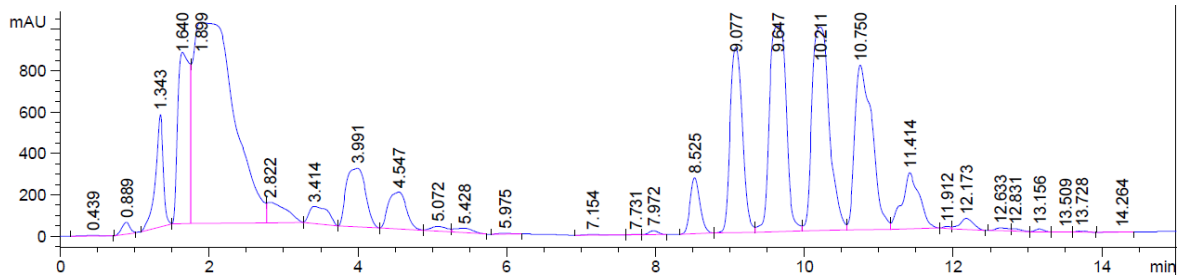


Actividad catalítica de ZnO/TiSHT , $\text{ZnO}=20\%$.

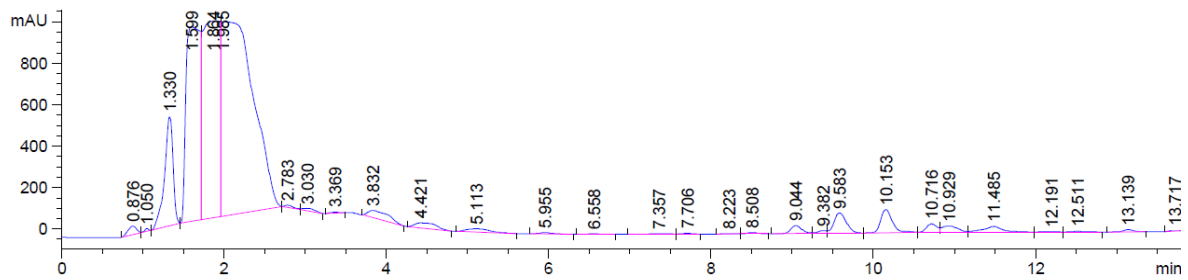
15 minutos de reacción.



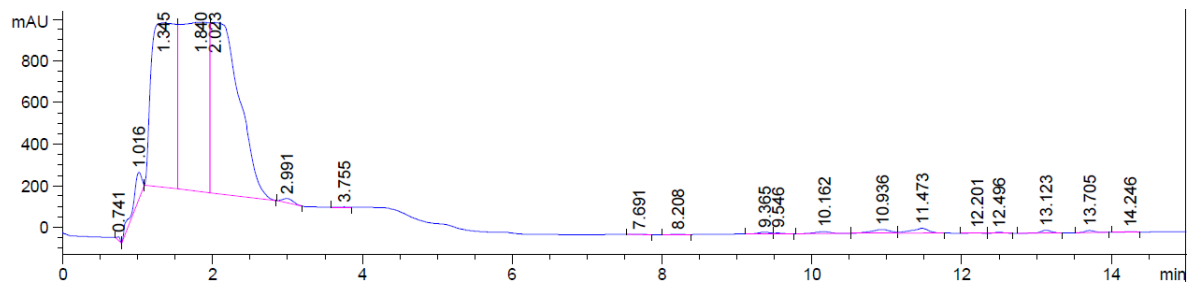
30 minutos de reacción.



45 minutos de reacción.

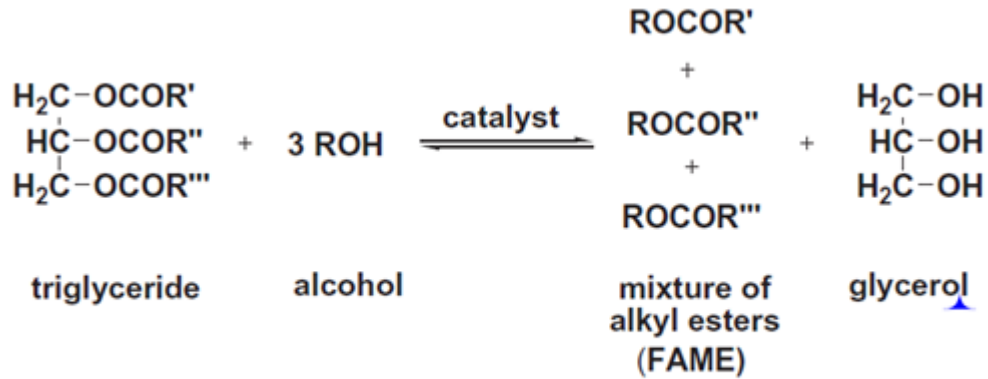


60 minutos de reacción.



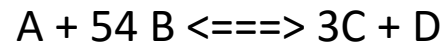
16 Anexo G.

Siendo la reacción.



R', R'', R''' = Hydrocarbon chain ranging from 15 to 21 carbon atoms

Con la siguiente relación estequiometrica:



Por ejemplo:

Cantidad de alcohol a obtener para 15 gramos de triglicéridos.

$$15 \text{ gr de A} = \frac{1}{PM \text{ Triglicerido}} \times \frac{54 \text{ mol B}}{1 \text{ mol de A}} \times \frac{PM \text{ alcohol}}{1} = 36.2 \text{ gr de alcohol.}$$

PM Triglicerido	905.3768 g/mol	PM Fame	303.1361333 g/mol
PM Metanol	32.04 g/mol	PM Glicerina	92.09382 g/mol
Densidad Tri	0.9175 g/mol		
Densidad MeOH	0.7918 g/mol		

17 Anexo H.

Pattern : 00-002-0907

Radiation = 1.540600

CaTiO ₃			2th	i	h	k	l
			23.391	40	1	0	0
			33.153	100	1	1	0
			40.991	40	1	1	1
Calcium Titanium Oxide			47.569	80	2	0	0
			53.547	20	2	1	0
			59.179	80	2	1	1
			69.583	60	2	2	0
			73.330	20	3	0	0
			79.079	60	3	1	0
			88.898	20	2	2	2
			106.719	40	4	0	0
			117.716	80	3	3	0
			122.171	20	3	3	1
			127.196	60	4	2	0
Lattice : Cubic		Mol. weight = 135.98					
S.G. : (0)		Volume [CD] = 55.74					
a = 3.82000		Dx = 4.051					
		Dm = 4.100					
Na _{1.5} Zn _{0.75} Ti _{2.75} O ₇			2th	i	h	k	l
			10.637	70	2	0	0
			18.202	30	1	1	1
			21.342	15	4	0	0
Sodium Zinc Titanium Oxide			26.547	6	4	0	2
			28.899	30	1	1	3
			31.362	30	0	2	0
			32.113	100	5	1	1
			32.692	30	3	1	3
			33.498	12	2	0	4
			35.236	24	0	2	2
			36.026	6	6	0	2
			36.915	50	2	2	2
			41.544	3	4	2	2
			43.451	35	8	0	0
			45.116	16	0	2	4
			46.134	5	3	1	5
			46.434	20	8	0	2
			52.520	14	9	1	1
			54.337	11	1	3	3
			55.044	4	10	0	0
			56.593	25	6	2	4
			*56.593	25	3	3	3
			57.756	3	9	1	3
			58.724	3	0	2	6
Lattice : Face-centered orthorhombic		Mol. weight = 327.24					
S.G. : Fmmm (69)		Volume [CD] = 1073.53					
a = 16.67000		Dx = 4.049					
b = 5.69900		Dm = 4.050					
c = 11.30000							
a/b = 2.92507	Z = 8						

Pattern : 01-089-7102

Radiation = 1.540600

ZnO		2th	i	h	k	l
		31.772	557	1	0	0
		34.420	393	0	0	2
		36.256	999	1	0	1
Zinc Oxide		47.541	197	1	0	2
Zincite, syn		56.602	285	1	1	0
		62.858	253	1	0	3
		66.384	36	2	0	0
		67.953	190	1	1	2
		69.094	97	2	0	1
		72.563	15	0	0	4
		76.967	28	2	0	2
		81.384	14	1	0	4
		89.619	58	2	0	3
Lattice : Hexagonal		Mol. weight = 81.38				
S.G. : P63mc (186)		Volume [CD] = 47.61				
a = 3.24950		Dx = 5.676				

18 Anexo I.

Hojas de seguimiento de trabajo.

Etapa 1 Preparación de catalizadores.						
Rxn a titanato de sodio a 90 °C.						
Descripción	Cantidad	Unidades	Observaciones			
W TiO ₂						
V NaOH 10 M						
Tiempo de rxn						
Sonicación a 60 °C						
Tiempo						
Neutralizado de catalizador						
HCl al 0.1 M						
Filtrado a vacío y lavado de titanato hasta un pH 10-11						
ml Agua	pH		ml Agua	pH	observaciones	
100			400			
200			500			
300			600			
Impregnación de precursor						
	Sal u óxido	peso	peso Tint	ml solución	T °C/Sonica	Tiempo
Precursor 1						
Precursor 2						
Preparación de soporte de malla de acero inoxidable.						
Limpieza con acetona y sonicación. (15 minutos)						
Malla	W malla	w Total	v catalizado	Catalizador	observaciones	
1						
2						
3						
4						
5						
6						
Calcinción a 600 °C por 3 horas.						
	T °C	Minutos		T °C	Minutos	
	T.A- 100			300-400		
	100-200			400-500		
	200-300			500-600		

19 ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

ASTM	Sociedad Americana de Pruebas en Materiales
HPLC	Cromatografía de líquidos
CG	Cromatografía de Gases
CO ₂	Dióxido de Carbono
EN	Norma Europea
FAME's	Ácidos Grasos de Metil Ésteres
X	Enfoque (SEM).
FTIR	Transformación de Fourier de la Radiación Infrarroja
gr	Gramos
KHz	Kilo Hertz
EPD	Electroforesis.
Kg	Kilogramos
K	Potasio
mg	Miligramos
mg/L	Miligramos por litro
mL	Mililitro
Mm	Milímetros
Min	Minutos
UV	Ultravioleta

20 Bibliografía


1. *Opportunities and Challenges for Biodiesel Fuel*. **Lin lin, Zhou Cunsha, Savitporn Vittayapadung, Shen Xiangqian, Dong Mingdong**. 2011, Applied Energy, Vol. 88, págs. 1020-1031.
2. **SENER**. *Prospección de Petróleo Crudo y Petrolíferos 2013-2027*. México : Secretaria de Energía, 2013.
3. **2004.**, **World Watch Energy Agency**.
4. **Committee, Ren 21 Steering**. *Renewables 2014 Global status Report*. 2014.
5. *Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive Review*. **Chouhan, A.P.S., Sarma, A.K.**, 2011, Renew. Sustain. Energy Rev., págs. 15, 4378–4399.
6. *Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review*. **Meher L.C., Vidya Sagar D**. 2006, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 10, págs. 248-268.
7. **Salinas, Daniela Alejandra**. Efecto del soporte en la actividad catalítica de óxidos metálicos para la producción de Biodiesel. Santiago de Chile : s.n., Enero de 2013.
8. *Biodiesel Production from Municipal Sewage Sludges*. **Kargbo, D.M**. 2010, Energy & Fuels, Vol. 24, pág. 2791.
9. **Paula Castro, Javier Coello, Liliana Castillo**. *Opciones para la producción y uso del biodiésel en el Perú*. s.l. : Soluciones Prácticas, 2007. Vols. ISBN 978-9972-47-139-0.
10. *Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils*. **Freedman B., Pryde E.H., Mounts T.L**. 1984, Journal of the American Oil Chemists Society, Vol. 61, págs. 1638–1643.
11. *Biodiesel production: a review*. **Ma F., Hanna M.A**. 1999, Bioresource Technology, Vol. 70, págs. 1-15.
12. **Bradshaw G.B., Meuly W.C**. *Process of making pure soaps*. 2,271,619 E.U.A, 1942.
13. *New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants*. **Bournay L., Casanave D., Delfort B., Hillion G., Chodorge J.A**. 2005, Catalysis Today, Vol. 16, págs. 190–192.
14. **E. Lotero, Y. Liu, Dora E. Lopez, K.Suwannakarn, D.A. Bruce, J. G. Goodwin Jr**. 2005, Ing. Eng. Chem. Resource, Vol. 44, págs. 5353-5363.
15. *Biodiesel production via acid catalysis*. **Canakci M, Gerpen JV**. 1999, Trans. ASAE, Vol. 42, págs. 1203–1210.
16. **M. Han, W. Yi, Q. Wu, Y. Liu, Y. Hong, D. Wang**. 2009, Bioresource Technology, Vol. 100, págs. 2308-2310.

17. **A. Murugesan, C. Umarani, T.R. Chinnusamy, M. Krishnan, R. Subramanian, N. Neduzchezhain.** 2009, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 13, págs. 825-834.
18. **K. Suwannakarn, E. Lotero, J.G. Goodwin Jr, C. Lu.** 2008, *Journal of Catalysis*, Vol. 255, págs. 279-286.
19. **VAN KASTEREN J.M.N., NISWORO A.P.** A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. *Resources, Conservation and Recycling*. 2006.
20. **N.A.Adeyemi, A.K.M.Mohiuddin, A.T.Jameel.** 2011, *International Energy Journal*, Vol. 12, págs. 15-28.
21. **A. Kalva, T.Sivasankar, V. S. Moholkar.** 2009, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 48, págs. 534-544.
22. **A.P.Vyas, J.L.Verma, N.Subrahmanyam.** 2011, *Adv.Chem.Eng. Science*, Vol. 1, págs. 45-50.
23. **R. Abedini, S.M. Mousavi.** 2012, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, Vol. 18, pág. 115-127.
24. **P. Wongmaneevil, B. Jongsomjit, P. Praserttham.** 2009, *Catalysis Communication*, Vol. 10, págs. 1079-1084.
25. **A.A.Refaat, Int.J. Environ.** 2011, *Sci. Tech.*, Vol. 8, págs. 203-221.
26. **D.E. López, K. Suwannakarn, D.A. Bruce, J.G. Goodwin Jr.** 2007, *Journal of Catalysis*, Vol. 247, págs. 43-50.
27. **K. Suwannakarn, E. Lotero, J.G. Goodwin Jr, C. Lu.** 2008, *Journal of Catalysis*, Vol. 255, págs. 279-286.
28. **D.E. López, J.G. Goodwin Jr, D.A. Bruce, S.Furuta.** 2008, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 339, págs. 76-83.
29. **D.E. López, J.J.G. Goodwin, D.A. Bruce, E. Lotero.** 2005, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 295, págs. 97-105.
30. **W. Xie, H. Peng, L. Chen.** 2006, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 246, págs. 24-32.
31. **N. Barakos, S. Pasias, N. Papayannakos.** 2008, *Bioresource Technology*, Vol. 99, págs. 5037-5042.
32. **W. Xie, X. Huang, H. Li.** 2007, *Bioresource Technology*, Vol. 98, págs. 936-939.
33. **A. Corma, S. Iborra, S. Miquel, J. Primo.** 1998, *Journal of Catalysis*, Vol. 173, págs. 315-321.
34. **J. Kansedo, K.T. Lee, S. Bhatia.** 2009, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 33, págs. 271-276.
35. **A.A.Refaat.** 2011, *Int.J. Environ. Sci. Tech.*, Vol. 8, págs. 203-221.

36. **S. Yan, M. Kim, S.O. Salley, K.Y.S. Ng.** 2009, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 360, págs. 163-179.
37. **S. Yan, M. Kim, S. Mohan, S. O. Salley, K.Y. S. Ng.** 2010, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 373, págs. 104-111.
38. **O. Ilgen.** 2011, *Fuel Processing Technology*, Vol. 92, págs. 452-455.
39. **K. Noiroj, P. Intarapong, A. Luengnaruemitchai, S. Jai-In.** 2009, *K. Noiroj, P. Intarapong, A. Luengnaruemitchai, S. Jai-In*, Vol. 34, págs. 1145-1150.
40. *Synthesis of biodiesel from neem oil using sulfated zirconia via transesterification.* **Muthu H, SathyaSelvabala V, Varathachary T, Kirupha Selvaraj D, Nandagopal J, Subramanian S.** 4, 2010, *Braz J Chem Eng*, Vol. 27, pág. 601.
41. **Juan R. González Velazco.** *Los catalizadores sólidos. Cinética Química aplicada. s.l. : Sintesis*, 1999, 8.
42. *A review of current technology for biodiesel production: State of the art.* **E.F. Aransiola, T.V. Ojumu, O.O. Oyekola, T.F. Madzimbamuto, D.I.O. Ikhu-Omoregbe.** 2014, *Biomass and bioenergy*, Vol. 61, págs. 276-297.
43. *Modified titanium oxide (TiO₂) nanocomposites and its array of applications: a review.* **Dasa, S. Ghosha & A.P.** s.l. : Taylor & Francis, 17 de Junio de 2015, *Toxicological & Environmental Chemistry*.
44. *Biodiesel production with nanotubular sodium titanate as a catalyst.* **Patricia Hernández-Hipólito, Montserrat García-Castillejosa, Elena Martínez-Klimova, Nohemí Juárez-Flores, Antonio Gómez-Cortés, Tatiana E. Klimovaa.** 2014, *Catalysis Today*, págs. 4-11.
45. *Study of potassium-supported TiO₂ catalysts for the production of biodiesel.* **Daniela Salinas, Paulo Araya, Sichem Guerrero*.** Chile : s.n., 2012, *Applied Catalysis B: Environmental*, págs. 260-267.
46. *Biodiesel production from waste cooking oil catalyzed by TiO₂-MgO mixed oxides.* **Zhenzhong Wen, Xinhai Yu, Shan-Tung Tu, Jinyue Yan, Erik Dahlquist.** 2010, *Bioresource Technology*, Vol. 101, págs. 9570-9576.
47. *Study of potassium-supported TiO₂ catalysts for the production of biodiesel.* **Daniela Salinas, Paulo Araya, Sichem Guerrero.** 2012, *Applied Catalysis B: Environmental*, págs. 117-118.
48. *Biodiesel synthesis by TiO₂-ZnO mixed oxide nanocatalyst catalyzed pal oil transesterification process.* **Rajesh Madhuvilakku, Shakkthivel Piraman.** 2013, *Bioresource Technology*, Vol. 150, págs. 55-59.
49. *Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production.* **Ayato Kawashima, Koh Matsubara, Katsuhisa Honda.** 2008, *Bioresource Technology*, Vol. 99, págs. 3439-3443.

50. A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content. **Edisson Morgado Jr., Marco A.S. de Abreu, Oscar R.C. Pravia, Bojan A. Marinkovic, Paula M. Jardim, Fernando C. Rizzo, Antonio S. Araújo.** 2006, *Solid State Sciences*, Vol. 8, págs. 888–900.
51. **Faura., Jaime Renau-Piqueras & Magdalena.** Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido. Valencia, España : Centro de Investigación. Hospital "La Fé".
52. **A.P. Vyas, N. Subrahmanyam, P.A. Patel.** 2009, *Fuel*, Vol. 88, págs. 625-628.
53. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. **A. Kawashima, K. Matsubara, K. Honda.** 2008, *Bioresource Technology*, Vol. 99, págs. 3439-3443.
54. Basic sites and reducing sites of calcium oxide and their catalytic activities. **Iizuka T, Hattori H, Ohno Y, Sohma J, Tanabe K.** 1971, *J Catal*, págs. 130–9.
55. Zn-TiO₂ Mesoporous Oxides Prepared by Mechanical Milling. **K. Assaker, B. Lebeau, Dr., L. Michelin, P. Gaudin, C. Carteret, L. Vidal, M. Bonne, J.L. Blin, Pr.** 2015, *Journal of Alloys and Compounds*.
56. Preparation of Nanosized TiO₂/ZnO Composite Catalyst and its Photocatalytic Activity for Degradation of Methyl Orange, *J. Photochem.* **D.L. Liao, C.A. Badour, B.Q. Liao,.** 2008, *Photobiol. A Chem.*, págs. 11-19.
57. Synthesis, Characterization of Hydrothermally Grown MWCNT–TiO₂ Photoelectrodes and Their Visible Light Absorption Properties. **Sawanta S. Mali, Chirayath A. Betty, Popatrao N. Bhosale, and P. S. Patila.** s.l. : The Electrochemical Society, 2012, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, págs. M15-M23.
58. Influence of Phosphonation and Phosphation on Surface Acid-Base and Morphological Properties of CaO as Investigated by in situ FTIR Spectroscopy and Electron Microscopy. **M.I. Zaki, H. Knozinger, B. Tesche, G. A.H. Mekhemer.** 2006, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 303, págs. 9-17.
59. Influence of Drying on the Characteristics of Zinc Oxide Nanoparticles. **C.P. Rezende, J.B. da Silva, N.D.S. Mohallem.** 2008, págs. 248-251.
60. **Mountford, Helen.** Water: The Environmental Outlook to 2050. Paris : OECD Global Forum on Environment: Making Water Reform Happen, 2011.
61. **Trost, B. M.** 1991, *Science*, pág. 254.
62. Biofuels Policies and Feedstock in United States. **Gerasimchuch., Ivetta.** Nov de 2013, *Energy, Environmental and Resources*.
63. A Process Model to Estimate Biodiesel Production Costs. **Haas, M.J., McAloon, A.J. y Yee, W.C.** 2006, *Bioresource Technology*, Vol. 97, págs. 671-678.

64. **VIJAI K. GUPTA, MARIA G. TUOHY, CHRISTIAN P. KUBICEK, JACK SADDLER, FENG XU.** *Bioenergy Research: Advances and Applications*. s.l. : Elsevier, 2014. págs. 13-15. Vols. ISBN: 978-0-444-59561-4.
65. *Algal Biodiesel: The Promise and the Reality*. **Schill, S.R.** Oct de 2009, *Biodiesel Magazine*.
66. *Perspectives of Microbial Oils for Biodiesel Production*. **Li, Q. y Du, W. y Lui, D.** 2008, *Appl Microbiol Biotechnol*, Vol. 80, págs. 749-756.
67. **D., Matthys.** *Producing Biodiesel A Simple Affair? A Practical Guide To Read*. American Soybean Association. 2003. pág. 23.
68. *A low waste process for the production of biodiesel*. **Ahn E., Mittelbach M., Marr R. (1995).** «. 7-9, 1995, *Separation Science and Technology*, Vol. 30, págs. 2021-2033.
69. *Biodiesel processing and production*. **J., Van Gerpen.** 2005, *Fuel Processing Technology*, Vol. 86, págs. 1097–1107.
70. *Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing*. **Y. Shimada., Watanabe Y., Sughira A., Tominaga Y.** 2002, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, Vol. 17, págs. 133–42.
71. *Lipase catalyzed production of biodiesel*. **Nelson L.A., Foglia T.A., Marmer W.N.** 8, 1996, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 73, págs. 1191–5.
72. *Lipase-catalyzed transesterification of rapeseed oils for biodiesel production with a novel organic solvent as the reaction medium*. **Li L., Du W., Liu D., Wang L., Li Z.** 2006, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*.
73. **M.I. Al-Widyan, A.O. Al-Shyoukh,** s.l. : *Bioresource Technology*, 2002, Vol. 85, págs. 253-256.
74. **Rafael Luque, Juan Campelo, James Clark.** *Handbook of biofuels production*. Philadelphia : Woodhead Publishing Limited, 2011. págs. 95-127. Vol. 15, ISBN 978-0-85709-049-2.
75. **K. Narasimharao, A. Lee, K. Wilson.** 2007, *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, Vol. 1, págs. 19-30.
76. **M.G. Kulkarni, A.K. Dalai, N.N. Bakhshi.** 2007, *Bioresource Technology*, Vol. 98, págs. 2027-2033.
77. **H. Nouredini, S. Bandlamudi, E. Guthrie.** 2009, *Journal of the American Oil Chemistry Society*, Vol. 86, págs. 83-91.
78. **M. Kaieda, Samukawa, T., Matsumoto, T., Ban, K., Kondo, A., Shimada, Y., Noda, H., Ohtsuka, K., Izumoto, E., Fukuda.** 1999, *Journal of Bio-sci. Bioeng.*, Vol. 88, págs. 627-631.
79. **Y. Linko, M. Lämssä, X. Wu, Uosukainen, W. Sappälä, J. Linko.** 1998, *Journal of Biotechnology*, Vol. 66, págs. 41-50.

80. **H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda.** 2001, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Vol. 92, págs. 405-416.
81. **PLATFORM, BIOFUELS TECHNOLOGY.** [En línea] 2007. <http://www.biofuelstp.eu/btl.html>. Biomass to liquid (Btl) biofuel production in Europe.
82. **I.Rosenthal, J.Z.Sostaric, P.Riesz.** 2004, *Ultrason. Sonochem*, Vol. 6, págs. 349-363.
83. **T.M. J.Kaita, N.Fukuoda, Y.Hattori.** 6407269 E.U.A, 2002.
84. **S. Nakagaki, A. Bail, V.C.d. Santos, V.H.R.d. Souza, H. Vrubel, F.S. Nunes, L.P. Ramos.** 2008, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 351, págs. 267-274.
85. **W. Xie, H. Li.** 2006, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 255, págs. 1-9.
86. **W. Xie, H. Peng, L. Chen.** 2006, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 300, págs. 67-74.
87. **A.P. Vyas, N. Subrahmanyam, P.A. Patel.** 2009, *Fuel*, Vol. 88, págs. 625-628.
88. **W.N.N. W Omar, N. A. S. Amin.** 2011, *Fuel Processing Technology*, Vol. 92, págs. 2397-2405.
89. *Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils.* **Abebe K. Endalew, Yohannes Kiros*, Rolando Zanzi.** 2011, *biomass and bioenergy*, Vol. 35, págs. 3787-3809.
90. *Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review.* **Masoud Zabeti, Wan Mohd Ashri Wan Daud** , **Mohamed Kheireddine Aroua.** 2009, *Fuel Processing Technology*, Vol. 90, págs. 770-777.
91. **M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, Y. Sugimoto, S. Yamanaka, J. Hidaka.** 87, 2008, *Fuel*, pág. 2798.
92. *Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide.* **Granados, M.L., Poves, M.D.Z., Alonso, D.M., Mariscal, R., Galisteo, F.C., Tost, R.M.,** 2007, *Catal. B: Environ*, Vol. 73, págs. 317-326.
93. **IUPAC.** *Amphoteric, Compendium of Chemical Terminology.*
94. *Biodiesel production from Jatropha curcas crude oil using ZnO/SiO₂ photocatalyst for free fatty acids esterification.* **Grisel Corroa, Umapada Palb, Nallely Tellez.** 2013, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 129, págs. 39- 47.
95. **Martínez, José Luis Serrano.** *ESPECTROSCOPIA INFRARROJA 1-Fundamentos. s.l. : CURSO: INSTRUMENTACIÓN Y MÉTODOS DE ANÁLISIS QUÍMICO.*