



# **BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**

---

**POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
INSTITUTO DE CIENCIAS (ICUAP)**

**Estudio de la producción de biodiesel usando  
catalizadores a base de cromo y níquel metálicos  
y de sus óxidos.**

**Tesis para obtener el grado de:  
Maestro en Ciencias Químicas**

Presenta:

I.Q. Víctor Manuel Romero Lara

Directora de Tesis:

Dra. Griselda Corro Hernández

Noviembre 2018

# Índice

<b>Resumen .....</b>	<b>6</b>
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>7</b>
<b>HIPÓTESIS DE TRABAJO .....</b>	<b>9</b>
<b>OBJETIVO DE LA TESIS .....</b>	<b>10</b>
<b>Objetivos secundarios de la Tesis.....</b>	<b>10</b>
<b>CAPITULO 1. ANTECEDENTES .....</b>	<b>11</b>
<b>1.1 ¿Que es el biodiesel?.....</b>	<b>11</b>
<b>1.2 Contaminación atmosférica.....</b>	<b>11</b>
<b>1.3 Agotamiento de combustibles fósiles.....</b>	<b>12</b>
1.3.1 Agotamiento de petróleo en México.....	13
<b>1.4 Uso de biodiesel como combustible alternativo. ....</b>	<b>13</b>
<b>1.5 Fuentes usadas para la producción de biodiesel. ....</b>	<b>14</b>
1.5.1 Problemáticas del uso de aceites comestibles para la producción de biodiesel. ....	15
1.5.2 Materias primas alternativas para la producción de biodiesel. ....	15
<b>1.6 Procesos de obtención de biodiesel.....</b>	<b>16</b>
1.6.1 Transesterificación.....	16
1.6.2 Esterificación. ....	17
<b>1.7 Catalizadores usados para la producción de biodiesel.....</b>	<b>18</b>
1.7.1 Catalizadores Homogéneos.....	18
1.7.2 Catalizadores Heterogéneos.....	19
<b>1.8 Calidad biodiesel.....</b>	<b>20</b>

<b>1.9 Producción de biodiesel.....</b>	<b>21</b>
1.9.1 Producción de biodiesel en el mundo. ....	21
1.9.2 Producción de biodiesel en México. ....	21
<b>1.10 Avances científicos en la producción de biodiesel en dos pasos. ....</b>	<b>22</b>
<b>CAPITULO 2. METODOLOGÍA.....</b>	<b>26</b>
<b>2.1 Reactor.....</b>	<b>26</b>
<b>2.2 Catalizadores.....</b>	<b>26</b>
2.2.1 Caracterización de catalizadores.....	26
2.2.1.1 Medida potenciométrica de acidez y basicidad.....	26
2.2.1.2 Medida de área superficial específica (BET). ....	28
2.2.1.3 Espectroscopia UV-Vis. ....	29
2.2.1.4 Difracción de Rayos X. ....	34
<b>2.3. Producción de Biodiesel. ....</b>	<b>35</b>
2.3.1 Caracterización del aceite de fritura de desecho.....	35
2.3.1.1 Medida de número ácido. ....	35
2.3.2 Caracterización de biodiesel. ....	36
2.3.2.1 Densidad.....	37
2.3.2.2 Viscosidad. ....	37
2.3.2.2.1 Viscosidad Dinámica.....	37
2.3.2.2.2 Viscosidad Cinemática. ....	38
2.3.2.3 Número ácido. ....	38
2.3.2.4 Análisis de glicerina libre y total.....	39
<b>CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>40</b>
<b>3.1 Preparación de catalizadores.....</b>	<b>40</b>
3.1.1 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	40
3.1.2 Cr <sup>o</sup> .....	40
3.1.3 1%Cr/SiO <sub>2</sub> calcinado a 900°C. ....	41

3.1.3.1 Preparación de soporte. ....	41
3.1.3.2 Impregnación de Cromo en SiO <sub>2</sub> . ....	41
3.1.4 1%Cr/SiO <sub>2</sub> Reducido a 450°C. ....	42
3.1.4.1 Preparación del soporte. ....	42
3.1.4.2 Impregnación de Cr en soporte. ....	42
3.1.4.3 Reducción de catalizador con H <sub>2</sub> . ....	43
3.1.5 NiO.....	43
3.1.6 Ni <sup>0</sup> . ....	44
3.1.7 5%Ni/SiO <sub>2</sub> calcinado a 1100°C. ....	44
3.1.7.1 Preparación de soporte. ....	44
3.1.7.2 Impregnación de Ni en SiO <sub>2</sub> .....	45
<b>3.2 Producción de biodiesel.....</b>	<b>45</b>
3.2.1 Aceite de fritura de desecho.....	45
3.2.1.1 Análisis de Número Ácido de aceite de fritura de desecho.....	46
3.2.2 Paso 1: Esterificación de ácidos grasos libres. ....	46
3.2.3 Paso 2: Transesterificación de Triglicéridos.....	47
<b>CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>49</b>
<b>4.1 Caracterización del aceite de desecho de fritura. ....</b>	<b>49</b>
<b>4.2 Caracterización de Catalizadores.</b>	<b>49</b>
4.2.1 Caracterización de catalizadores de Cromo.....	49
4.2.1.1 Caracterización de los catalizadores por su densidad específica de sitios ácidos y básicos. ....	50
4.2.1.2 Caracterización de los catalizadores de cromo por la espectroscopia UV-Vis. ....	50
4.2.1.3 Caracterización de los catalizadores de Cr por difracción de Rayos-X (DRX). ....	51
4.2.2 Caracterización de catalizadores de Níquel. ....	53
4.2.2.1 Caracterización de los catalizadores por su densidad específica de sitios ácidos y básicos. ....	54
4.2.2.2 Caracterización de los catalizadores de Ni por la espectroscopia UV-Vis. ....	54

4.2.2.3 Caracterización de los catalizadores de Ni por DRX.....	55
4.2.3 Caracterización de la actividad de los catalizadores en la reacción de esterificación de AGL. ....	58
4.2.4 Caracterización del área superficial de catalizadores. ....	59
<b>4.3 Optimización de las condiciones de reacción para el catalizador 1%Cr/SiO<sub>2</sub> calcinado a 900°C. ....</b>	<b>62</b>
4.3.1 Optimización del tiempo de reacción de esterificación. ....	62
4.3.2 Optimización de la relación Aceite / Metanol. ....	63
4.3.3 Optimización de la temperatura de reacción.....	64
4.3.4 Estabilidad del catalizador 1%Cr/SiO <sub>2</sub> calcinado a 900°C en reacción de esterificación de AGL. ....	66
4.3.5 Mecanismo propuesto para la reacción de esterificación de AGL presentes en el aceite de desecho de fritura utilizando el catalizador 1%Cr/SiO <sub>2</sub> calcinado a 900°C.....	69
<b>4.4 Optimización de las condiciones de reacción del catalizador Ni<sup>0</sup>.....</b>	<b>71</b>
4.4.1 Optimización del tiempo de reacción. ....	71
4.4.2 Optimización de la temperatura de reacción.....	72
4.4.2.1 Optimización del tiempo de reacción a temperatura ambiente. ....	72
4.4.3 Optimización de la relación Metanol / Aceite. ....	73
4.4.4 Estabilidad del catalizador Ni <sup>0</sup> en la reacción de esterificación de AGL. ....	75
4.4.5 Mecanismo propuesto para la reacción de esterificación de AGL presentes en el aceite de desecho de fritura utilizando el catalizador Ni <sup>0</sup> .....	78
<b>4.5 Recuperación de Metanol. ....</b>	<b>81</b>
<b>4.6 Análisis del biodiesel producido. ....</b>	<b>82</b>
4.6.1 Resultados de análisis de las propiedades físicas de los diferentes biodiesel obtenidos usando los diferentes catalizadores para la esterificación de los AGL. ....	83
4.6.1.1 Propiedades físicas del biodiesel obtenido del aceite esterificado con el catalizador 1%Cr/SiO <sub>2</sub> calcinado a 900°C.....	83
4.6.1.2 Propiedades físicas del biodiesel obtenido del aceite esterificado con el catalizador Cr <sup>0</sup> .....	84

4.6.1.3 Propiedades físicas del biodiesel obtenido del aceite esterificado con el catalizador 5%Ni/SiO <sub>2</sub> calcinado a 1100°C.....	84
4.6.1.4 Propiedades físicas del biodiesel obtenido del aceite esterificado con el catalizador Ni <sup>0</sup> .....	85
4.6.2 Análisis de glicéridos en biodiesel.....	85
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>87</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>88</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS .....</b>	<b>91</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>92</b>

# Resumen

El Biodiesel se define como un sustituto o un aditivo del combustible diésel o también como mono-alquil-ésteres de cadena larga derivados de aceites vegetales o grasas animales. En México, el análisis económico muestra que, en la mayoría de los casos, los precios de producción del biodiesel son mayores en costo que el diésel comercializado por PEMEX. De manera inmediata, la introducción del biodiesel podría basarse sobre todo en el uso de materias primas de bajo costo como aceites y grasas recicladas, para poder disminuir los costos de producción y de esta manera minimizar el precio de comercialización del biodiesel. Por esta razón en este trabajo se propone un estudio de la fabricación de biodiesel a partir del aceite usado de cafeterías, este tipo de aceite presenta gran cantidad de ácidos grasos libres los cuales merman el rendimiento del biodiesel, por este motivo se propone un método que incluye 2 pasos, en el primer paso se esterificará los Ácidos Grasos Libres (AGL) contenidos en el Aceite de Fritura de Desecho (AFD) haciendo uso de la catálisis heterogénea, y en el segundo paso se transesterificará los triglicéridos para obtener los Metil Esteres de Ácidos Grasos (MEAG).

Este trabajo investiga un proceso de producción de biodiesel a partir de aceite de fritura de desecho, usando catalizadores de metales de transición y óxidos de metales de transición, para la esterificación de los ácidos grasos libres contenidos en el aceite y de esta manera obtener un biodiesel de alta calidad para su uso en motores diésel, y así contribuir en el abatimiento de las emisiones de gases de escape.

Se investigó las condiciones de producción de biodiesel utilizando catalizadores con sitios ácidos y metálicos. Se determinó la actividad catalítica de superficie de los metales y óxidos metálicos en la esterificación de los AGL en el aceite por medio del análisis de número ácido, el cual nos da un indicativo del contenido de ácidos grasos libres contenidos en 1 gramo de aceite de fritura de desecho. Con los resultados obtenidos se propondrá un método optimizado de la producción de biodiesel, donde se minimizarán costos para que este biodiesel sea competitivo en precio de venta al diésel comercializado por PEMEX.

# INTRODUCCIÓN

El Panel Intergubernamental de expertos sobre Cambio Climático (IPCC) de la Organización de Naciones Unidas presentó el pasado 1 octubre 2018, un informe, después de tres años de estudios, en Corea del Sur, en el que se ha instado a poner en marcha cambios de gran alcance y sin precedentes en todos los aspectos de la sociedad, para limitar el calentamiento global a 1.5°C y evitar daños irreversibles. En el documento se exige el desarrollo de programas a gran escala de “emisiones negativas” para eliminar volúmenes significativos de dióxido de carbono de la atmósfera. Aunque las tecnologías básicas existen, existen formas de mejorarlas e implementarlas, mediante esfuerzos de los gobiernos y de la ciencia y la tecnología.

El uso de las energías renovables puede tener un efecto sorprendentemente positivo. Es inadmisibles continuar con la quema de combustibles fósiles para generar energía. Se esperaría que para el año 2050, el 60% de la electricidad generada provendrá de fuentes sostenibles, como el biodiesel.

El biodiesel es una mezcla de esteres metílicos de ácidos grasos que puede sustituir al diésel y se obtiene de la reacción de aceites vegetales o grasas con metanol. Como subproducto se obtiene glicerina. El biodiesel es usado principalmente en Europa y en USA en mezclas con diésel al 5% o 20% (B5, B20) o como biodiesel puro (B100). En Brasil y Argentina se utiliza el B5.

La producción mundial de biodiésel alcanzó 7 952 millones de galones (26.8 millones de toneladas) en 2015, siendo USA el líder en producción, seguido de Brasil, Indonesia, Alemania, Francia y Argentina, este último es el mayor exportador actualmente.

En México no hay estadísticas recientes de la producción y uso de biodiésel, pero se prevé que vaya en aumento debido en parte al incremento en el precio del diésel fósil. Aunque harían falta incentivos fiscales, que fue lo que detonó el desarrollo del mercado del biodiésel en otros países.

La mayor parte (75-85%) del costo de producción del biodiésel corresponde a la materia prima (grasa o aceite), por lo que las tecnologías encaminadas a uso y producción de aceites alternativos tendrían gran impacto, ya que los estudios ambientales indican que el uso de aceites y grasas residuales produce el biodiésel con las menores emisiones de gases de

efecto invernadero. Sin embargo, sigue siendo un reto tecnológico el trabajar con materias primas de residuos, por lo que los resultados presentados en esta tesis van encaminados a solucionarlo. La transición energética debe hacerse en el inmediato, el uso de las energías renovables no es únicamente para luchar contra el cambio climático: también es para conseguir soberanía energética.

Esta investigación pretende ser parte de los esfuerzos científicos para lograr esta transición energética, limitando el aumento de las temperaturas globales del planeta.

La tesis presenta un proceso catalítico para la producción de biodiesel a partir del aceite de fritura de desecho, usando catalizadores altamente activos y energía solar como fuente de energía.

El reto científico y tecnológico fue en esta investigación, que los aceites de fritura de desecho presentan alto contenido de ácidos grasos libres (AGL) los cuales reaccionan con el catalizador, produciendo productos secundarios (jabón) y un muy bajo porcentaje de conversión de biodiesel. Este problema hace de los aceites no comestibles y del aceite de desecho inutilizables para la producción de biodiesel. Para evitarlo se efectuó el siguiente proceso:

- Esterificación previa de los AGL presentes en los aceites con metanol en presencia de un catalizador sintetizado en esta investigación.
- Transesterificación de los triglicéridos con metanol en presencia de NaOH como catalizador homogéneo.

Este proceso en dos etapas es una solución *ad-hoc* para usar los aceites no comestibles y de desecho. Los estudios realizados hasta la fecha demuestran que los catalizadores sólidos utilizados, son disueltos en la mezcla aceite-metanol, haciendo irre recuperable al catalizador. Otro problema encontrado es la baja actividad que presentan los catalizadores sólidos en la esterificación de los AGL.

Los resultados presentados en esta investigación, ofrecen una razón para el optimismo. Es posible contribuir con la reducción del uso de los combustibles fósiles, causantes de la desequilibrada producción de dióxido de carbono, por medio de la producción de biodiesel de bajo costo y alta calidad como se describe en esta tesis.

# HIPÓTESIS DE TRABAJO

## 1ª Hipótesis

1. El problema principal en la fabricación del biodiesel a partir del aceite reciclado y de los aceites no comestibles (jatropha, palma de coco, etc.) es la alta concentración de los ácidos grasos libres, que impiden la transesterificación de los triglicéridos a metil-esteres de forma directa.
2. La esterificación de los ácidos grasos libres a metil-esteres puede ser acelerada utilizando catalizadores sólidos que presenten propiedades superficiales fuertemente básicas para la esterificación de los ácidos grasos libres.
3. Los electrones deslocalizados de una superficie metálica pueden actuar como bases de Lewis.

Por lo tanto, metales como Cromo y Níquel acelerarán catalíticamente la esterificación básica de los ácidos grasos libres permitiendo en una segunda etapa, la transesterificación de los triglicéridos para producir biodiesel a partir de aceites de alto contenido en ácidos grasos libres.

## 2ª Hipótesis

1. El problema principal en la fabricación del biodiesel a partir del aceite reciclado y de los aceites no comestibles (jatropha, palma de coco, etc.) es la alta concentración de los ácidos grasos libres, que impiden la transesterificación de los triglicéridos a metil-esteres de forma directa.
2. La esterificación de los ácidos grasos libres puede ser acelerada utilizando catalizadores sólidos que presenten propiedades superficiales fuertemente ácidas para la esterificación de los ácidos grasos libres.
3. Los óxidos de metales de transición presentan fuerte acidez debido a la presencia de cationes multivalentes en su superficie.

Por lo tanto, los óxidos de metales de transición como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , y  $\text{NiO}$  acelerarán catalíticamente la esterificación ácida de los ácidos grasos libres permitiendo en una segunda etapa, la transesterificación de los triglicéridos para producir biodiesel a partir de aceites de alto contenido en ácidos grasos libres.

## **OBJETIVO DE LA TESIS**

Investigar un proceso de la producción de biodiesel a partir de aceites de fritura de desecho, utilizando catalizadores de metales de transición y de óxidos de estos metales para la esterificación de ácidos grasos libres (AGL) contenidos en los aceites, que sean activos, selectivos, estables y de bajo costo para generar biodiesel de alta calidad para su uso como combustible en motores diésel, contribuyendo de esta manera al mejoramiento ambiental global.

### **Objetivos secundarios de la Tesis**

1. Investigar la posibilidad de reacción de los aceites reciclados de desecho con metanol catalizada por sólidos de alta actividad electrónica.
2. Determinar la actividad de superficies metálicas en la esterificación básica de los ácidos grasos libres presentes en los aceites de desecho.
3. Determinar la actividad catalítica de los óxidos de metales de transición en la reacción de esterificación ácida de ácidos grasos libres en los aceites de desecho.
4. Optimizar las condiciones fisicoquímicas de reacción de los aceites de fritura de desecho para la generación de combustibles renovables.

# CAPITULO 1. ANTECEDENTES

## 1.1 ¿Que es el biodiesel?

El biodiesel es una mezcla de ésteres mono-alquílicos y puede ser usado como un sustituto o un aditivo del diésel. El biodiesel puede ser mezclado con diésel en cualquier proporción (B5, B10, B20 etc.) para ser usado en los motores de combustión interna sin necesidad de realizarles alguna modificación al motor.

El biodiesel tiene una viscosidad, un punto de ebullición y un número de cetano adecuados para los motores diésel. Su uso es sencillo, es biodegradable, no es tóxico, su transporte es más seguro y no contiene compuestos aromáticos [1-3].

La forma más usual para sintetizar el biodiesel es por medio de la reacción de transesterificación, la cual es una reacción química entre los triglicéridos de un aceite vegetal o grasa animal y un alcohol, en presencia de un catalizador homogéneo ácido o básico (Reacción 1) para producir alquil-ésteres de ácidos grasos (biodiesel) y glicerol o glicerina [4-11].

La cantidad de biodiesel producido depende de las condiciones de reacción: temperatura, tipo y cantidad de catalizador, relación alcohol/aceite, velocidad de agitación de la mezcla alcohol-aceite y del tiempo de reacción [12]. En general, para acelerar la transesterificación de triglicéridos son utilizados catalizadores homogéneos.

## 1.2 Contaminación atmosférica.

El crecimiento de la industria motorizada ha provocado el aumento de emisiones contaminantes a la atmósfera. Es sabido que durante los últimos años la contaminación atmosférica ha ocasionado muchas muertes, esto debido a los diferentes factores de contaminación, siendo la principal fuente artificial la quema de combustibles fósiles, así tenemos que los contaminantes gaseosos más comunes en la atmósfera provenientes de esta actividad son:

- Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).
- Monóxido de carbono (CO).

- Hidrocarburos (HC).
- Óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>); y
- Óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>).

Un alto porcentaje de las emisiones de gas de efecto invernadero es generado por el sector del transporte por la quema de combustibles fósiles (Figura 1).



*Figura 1. Emisiones de motores diésel.*

La Agencia Internacional de Energía (AIE) predice que entre 1990 y 2020 las emisiones de CO<sub>2</sub> del transporte aumentará en un 92% y que 8.2 billones de toneladas de CO<sub>2</sub> serán emitidas entre los años 2020-2035.

Es importante destacar el punto de la contaminación atmosférica ya que de acuerdo con la segunda edición del informe: Ambientes saludables y prevención de enfermedades, se revela una estimación de la carga de morbilidad atribuible a la contaminación del aire, una cifra que ha llegado a 4.2 millones anuales [13]. Además de que estos gases son la principal fuente que propicia el cambio climático global.

### **1.3 Agotamiento de combustibles fósiles.**

Los combustibles fósiles son una fuente no renovable, la teoría de Hubbert, también conocida como teoría de agotamiento de petróleo, es una teoría muy influyente acerca de las predicciones de la tasa de agotamiento del petróleo, esta teoría nos dice que la producción mundial del petróleo llegará a un máximo y después decrecerá tan rápido como creció, aunque aún no ha sido declarado el año del cenit con precisión a nivel mundial, existen países donde la producción de petróleo ha ido en decremento.

### 1.3.1 Agotamiento de petróleo en México.

En México en los últimos años se ha observado una decreciente producción de petróleo, en el portal de PEMEX se presentan los datos de la Tabla 1, en la cual podemos visualizar como ha ido en decremento la producción de petróleo crudo a partir del 2013 a febrero del 2018.

*Tabla 1. Producción de Petróleo Crudo en Mexico.*

Año	Producción (Miles de barriles diarios)
2013	2,522
2014	2,429
2015	2,267
2016	2,154
2017	1,948
2018 (febrero)	1,895

La baja en la producción de petróleo nos pone a pensar en buscar alternativas energéticas para hacer frente a los requerimientos energéticos.

### 1.4 Uso de biodiesel como combustible alternativo.

El transporte en un país es un factor de alta importancia para su desarrollo económico. Una de las principales funciones del transporte es poner en contacto a consumidores y proveedores, así como también trasladar a las personas a su centro de trabajo. El factor clave para el transporte es el suministro de energía, en México es provista principalmente por combustibles fósiles.

El uso de combustibles fósiles conlleva problemáticas debido a que es una fuente no renovable, es decir es limitada y por consiguiente llegará el momento donde este recurso se agote, así también provoca tensión social y conflictos bélicos, debido a que en los lugares

donde se concentran los yacimientos de estos combustibles fósiles, se encuentran presionados por tener el control de la explotación de este recurso.

En los últimos 30 años las investigaciones han estado dirigidas hacia la búsqueda de energías más limpias para el sector energético, que provengan de fuentes de energías renovables y sustentables, que mitiguen la crisis energética y medio ambiental.

El uso de biocombustibles (Biodiesel, bioetanol y biogas) es una alternativa real que ha crecido en los últimos años, debido a que estos biocombustibles usan biomasa como materia prima para su producción, y siendo esta una fuente de energía renovable. El uso del biodiesel como sustituto de los combustibles fósiles ha incrementado enormemente debido a que ayuda a la solución de la crisis energética y al cambio climático global [14].

### 1.5 Fuentes usadas para la producción de biodiesel.

El biodiesel, ha sido producido de variedad de aceites vegetales comestibles, algunos de los cultivos más usados para la obtención de aceite se enlistan en la Tabla 2. En esta tabla, se observan las cantidades típicas de aceite obtenidas de las diferentes plantaciones por hectárea cultivada. En la tabla se ve claramente que existen muchas fuentes de obtención de aceites para la producción de biodiesel, pero el uso de los cultivos para la extracción de aceites para la producción de biodiesel, presenta diferentes conflictos.

*Tabla 2. Rendimiento típico de cosecha de variedad de oleaginosas para la producción de aceite vegetal [15,16].*

<b>Cultivo</b>	<b>Litros de aceite / hectárea · año</b>
Maíz	172
Soya	446
Girasol	890
Cacahuete	990
Moringa oleífera	(1000-1700)

Colza	1190
Ricino	1320
Coco	2689
Palma	5950

### **1.5.1 Problemáticas del uso de aceites comestibles para la producción de biodiesel.**

El uso de los aceites comestibles debe ser evitado, debido al riesgo de crisis alimentaria global. El vínculo biocombustibles–seguridad alimentaria tiene que ver con el uso de productos agrícolas alimenticios para la producción de biocombustibles, que se viene desarrollando en los últimos años. La preocupación no es sólo por el futuro impacto, sino que desde el año 2006 se ha observado un aumento en los precios de los principales granos, especialmente el maíz. Por décadas, el mercado global agrícola se había caracterizado por el aumento creciente en los niveles de producción y productividad, una débil demanda y una baja significativa en los precios agrícolas y de alimentos. Por lo que el uso de los aceites comestible debe de ser evitado, además el uso de estos aceites incrementa el costo de la producción de biodiesel.

### **1.5.2 Materias primas alternativas para la producción de biodiesel.**

Existen algunas especies de semillas oleaginosas no comestibles cuyo uso es considerado como una solución renovable y sostenible en la producción de biodiesel. Una de estas especies es la *Jatropha Curcas* cuyo aceite presenta excelentes propiedades [7]. Sin embargo, el cultivo de esta planta a gran escala, puede provocar paulatinamente la deforestación y un cambio importante en los sistemas ecológicos.

El aceite vegetal tiene gran uso en los hogares, expendios de comida rápida, restaurantes etc. Una gran parte de aceites vegetales comestibles se utiliza en el proceso de fritura donde sufre cambios y alteraciones químicas que hace necesario su desecho. Un litro de aceite de

fritura de desecho puede contaminar hasta 40,000 litros de agua, lo que equivale aproximadamente al consumo anual de agua de una persona. El aceite de fritura de desecho no presenta ninguno de los problemas de los aceites vegetales no comestibles antes mencionados. Además, el uso del aceite de fritura de desecho en la producción de biodiesel representa una forma de reducir costos, ya que al ser un desecho no tiene un valor preciso y puede ser obtenido de forma gratuita, así como también se evita que en una disposición inadecuada sea vertido en los campos y en las alcantarillas urbanas, generando una fuente de contaminación de difícil solución.

Ahora bien, los análisis de los aceites de desecho de fritura revelan un alto contenido en AGL (15% aprox.).

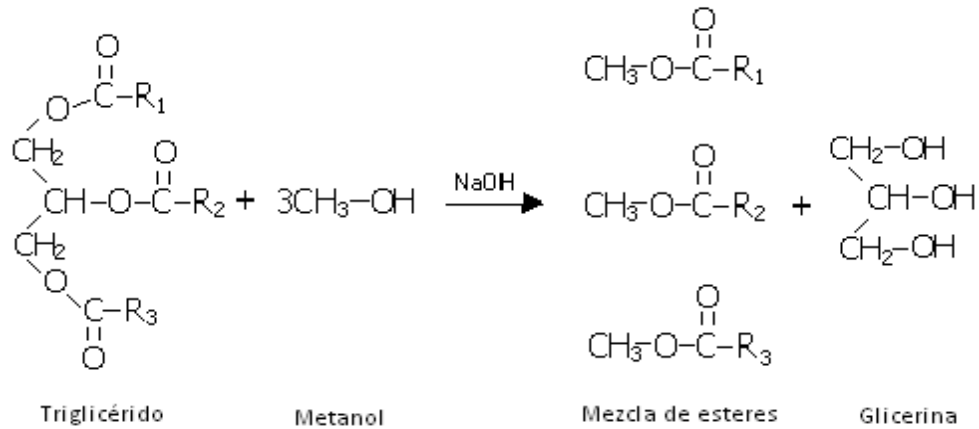
Para los aceites con altos contenidos de AGL, se reportan en varios trabajos que es mejor la producción de biodiesel, con un proceso catalizado por ácidos, a pesar de que el proceso requeriría cantidades de metanol en exceso, alta presión (170-180 kPa) y un reactor de acero inoxidable de alto costo [17-19].

## **1.6 Procesos de obtención de biodiesel.**

### **1.6.1 Transesterificación.**

La transesterificación alcalina es el método de fabricación de biodiesel más usado debido a su simplicidad. Este proceso requiere que la materia prima sea baja en ácidos grasos libres, humedad y otras impurezas.

En el proceso de transesterificación solo pueden ser usados aceites con bajos contenidos de AGL [20]. En esta reacción los triglicéridos reaccionan con un alcohol (metanol), en presencia de un catalizador (Reacción 1), para producir alquil-ésteres de ácidos grasos (biodiesel) y glicerol o glicerina [4-9].



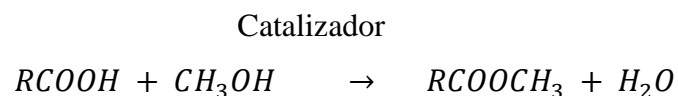
Reacción 1. Transesterificación de triglicéridos.

Los triglicéridos, que son los componentes principales del aceite vegetal, consisten de tres cadenas largas de ácidos grasos esterificadas a una estructura glicerólica. Cuando los triglicéridos reaccionan con un alcohol (metanol), las tres cadenas de ácidos grasos son retiradas de la estructura glicerólica y se combinan con el metanol para generar los metil-ésteres de ácidos grasos (MEAG). Estos compuestos son precisamente el biodiesel. El glicerol o glicerina se produce consecuentemente de la reacción 1.

### 1.6.2 Esterificación.

El proceso de esterificación se lleva a cabo cuando los aceites destinados para la producción de biodiesel presentan altos contenidos de AGL, como son los aceites reciclados y algunos no comestibles.

En la esterificación, los ácidos grasos libres reaccionan con el metanol en presencia de un catalizador ácido o básico (Reacción 2) [21].



Reacción 2. Esterificación de ácidos grasos libres con metanol en presencia de catalizadores ácidos o básicos.

La esterificación convierte a los AGL a metil ésteres de ácidos grasos (MEAG) de esta manera es posible obtener un mayor rendimiento de biodiesel.

### 1.7 Catalizadores usados para la producción de biodiesel.

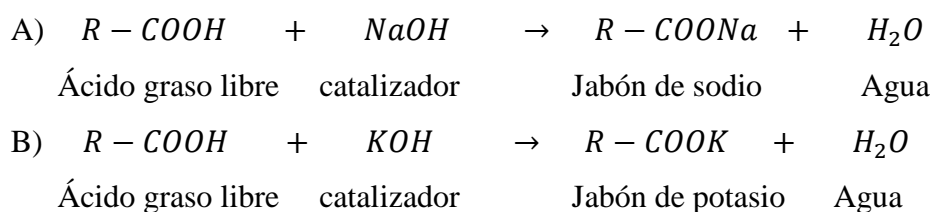
Un catalizador se define como una sustancia que aumenta la velocidad de reacción sin consumirse. El catalizador no puede cambiar el estado de equilibrio termodinámico, solo aumenta la velocidad para alcanzar el equilibrio.

Se han usado gran cantidad de catalizadores para la obtención del biodiesel, pero en general hay dos tipos de catálisis que han sido las más usadas para este fin.

#### 1.7.1 Catalizadores Homogéneos.

Los catalizadores homogéneos básicos más utilizados son NaOH y KOH los cuales son muy activos para estos fines [22].

Un proceso catalizado por bases fuertes, puede lograr la obtención de biodiesel de alta pureza en corto tiempo (30-60 min). Sin embargo, es muy sensible a la pureza de los reactivos. La humedad y altos contenidos en ácidos grasos libres (AGL) en los aceites vegetales son parámetros importantes durante las reacciones catalizadas de transesterificación [23]. Los AGL reaccionan con el catalizador, conduciendo a la formación de jabón y reduciendo la conversión de triglicéridos a biodiesel (Reacción 3) [17-19, 24-26].



Reacción 3. Reacción de los ácidos grasos libres presentes en los aceites con A) NaOH, como catalizador B) KOH, como catalizador usado para la transesterificación.

Únicamente aceites vegetales con bajos contenidos en AGL pueden ser usados como reactivos en este proceso [20].

Por otro lado, un proceso acelerado por catalizadores homogéneos ácidos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ...etc.) requiere tiempos de reacción más largos que el proceso acelerado por catalizadores homogéneos básicos. Los catalizadores homogéneos ácidos son usados para procesos con aceites con alto contenido en AGL. Sin embargo, estos catalizadores no se recuperan fácilmente, produciendo grandes cantidades de agua acidificada desechada, aumentando la contaminación de aguas, requiere de uso de reactores y equipos resistentes a la corrosión, provocando que aumente el costo de la producción de biodiesel [16,27].

### **1.7.2 Catalizadores Heterogéneos.**

Los catalizadores heterogéneos se clasifican en dos grupos: ácidos y básicos. Algunos estudios recientes se han enfocado en la viabilidad técnica y económica para la producción de biodiesel a través de transesterificación heterogénea. Es importante señalar que los catalizadores heterogéneos pueden ser diseñados para dar una mayor actividad y selectividad en diversas reacciones como en el caso de la producción de biodiesel.

Los catalizadores heterogéneos tienen las ventajas de:

- Fácil recuperación
- Evita el uso de ácidos homogéneos,
- Evita el exceso de metanol.
- No requiere altas presiones.
- No es necesario equipo costoso.
- No genera aguas residuales de desecho.

Estos catalizadores a pesar de tener una menor actividad que los homogéneos y se requiere un mayor tiempo de reacción, estos pueden ser reusados, lo que implica la reducción de costos por uso de catalizador, y reducción de desechos.

Los catalizadores heterogéneos más usados para producción de biodiesel son:

- $\text{CaO}$  [28].
- Óxidos de metales de transición [29].

- Zeolitas [30].
- Hidrotalcitas [31].

Estos catalizadores presentan buena actividad, aunque en algunos casos es difícil su recuperación, debido a la morfología propia del catalizador puede presentar lixiviación haciendo difícil su recuperación [32].

### **1.8 Calidad biodiesel.**

La calidad del biodiesel depende mucho de las materias primas usadas para su producción. La calidad debe ser revisada rigurosamente ya que si en su contenido lleva trazas en exceso de materiales como glicerina que es un subproducto de la transesterificación de los triglicéridos, el biodiesel puede causar corrosión a partes del motor o degradación del biodiesel, la calidad del biodiesel esta normado por la norma ASTM D-6751.

Los parámetros principalmente caracterizados son:

- Densidad. - Se define como la cantidad de masa de un líquido contenida en un determinado volumen.
- Viscosidad. - Es la resistencia que opone un líquido a fluir.
- Número de cetano. - Es la relación entre la velocidad de combustión de un combustible y la compresión necesaria para la ignición.
- Número ácido. - Son los miligramos de KOH necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres contenidos en 1 gramo de aceite o grasa.
- Contenido de esteres. - Indica la cantidad de esteres contenidos en el biodiesel.
- Punto de inflamación. - Es la temperatura a la que los vapores del biodiesel en presencia de una chispa comienzan a quemarse.
- Glicerina Total. - Es la glicerina presente en el biodiesel, que por ser un co-producto de la reacción se encuentra en el biodiesel, es necesaria su separación del biodiesel debido a que causa problemas en el motor.

## **1.9 Producción de biodiesel.**

### **1.9.1 Producción de biodiesel en el mundo.**

La producción mundial del biodiesel ha ido en aumento en los últimos años, siendo los principales productores Estados unido, Alemania, Argentina e Indonesia.

En el 2015 fue la última modificación realizada a las políticas públicas referentes al mercado de los biocombustibles. La expansión de la producción mundial de biodiesel está impulsada por las políticas vigentes, estas políticas tienen una proyección de aumento en la producción de 31 billones de litros en 2015 a 41.4 billones de litros en 2025, el cual refiere a un aumento del 33%.

En la Unión Europea de acuerdo al marco de las políticas de la Directiva de Energías Renovables debe aumentarse al 10% el consumo de biocombustibles en el consumo total de combustibles para el transporte en el 2020.

En Estados Unidos de América se asume una perspectiva de desarrollo de producción de cumplimiento de 9.7 billones de litros para el 2025.

En Brasil la producción de biodiesel se encuentra respaldada por sus mandatos nacionales. En Argentina su producción se encuentra respaldada también por sus mandatos nacionales, así como por la demanda de importación de biodiesel a Estados Unidos de América durante este periodo de la proyección [33].

### **1.9.2 Producción de biodiesel en México.**

El biodiesel es una fuente de energía renovable y más limpia que el diésel, por esta razón es una alternativa en crecimiento. Su producción se puede llevar a cabo usando muchos tipos de aceites como materia prima para su fabricación, pero en México las más usadas son los aceites comestibles usados y las grasas animales, debido a que la producción de biodiesel usando los aceites comestibles tienen un alto costo.

La materia prima de mayor uso en México para la producción de biodiesel es el aceite usado de fritura, sin embargo, existe poca captación de este aceite, siendo en México solo cuatro empresas dedicadas a la recolección de este aceite para la producción de biodiesel que son: Reoil México, Moreco, Biofuels México y Solbean.

La capacidad de producción instalada de este sector en México es menos a 2 mil metros cúbicos por año y de acuerdo con unos expertos la producción de aceite usado se encuentra entre los 120 mil y 360 mil metros cúbicos por año en ciudades con más de 100 mil habitantes, lo que indica que este recurso no está siendo aprovechado.

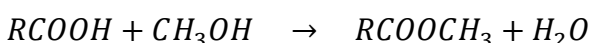
En México hasta el 2017 se tenían 6 plantas de producción las cuales en conjunto tenían una capacidad de producción de alrededor de 4 mil 182 metros cúbicos al año [34].

### **1.10 Avances científicos en la producción de biodiesel en dos pasos.**

Para la producción de biodiesel a partir de aceites con alto contenido de AGL, se prefiere realizar el proceso de producción de biodiesel en dos pasos, en el primer paso se realiza la esterificación de los AGL, al reducir los AGL en el aceite, se evita que se lleve a cabo la saponificación, y en el segundo paso se lleva a cabo la transesterificación de los triglicéridos obteniendo una mayor conversión a metil ésteres de ácidos grasos (MEAG).

En unos estudios recientes, para la producción de biodiesel a partir de aceite de *Jatropha Curcas* de alto contenido en ácidos grasos libres (18%), se aplicó un proceso catalítico combinado de dos pasos [26,35]. En el Paso 1, se lleva a cabo la esterificación de los AGL con metanol, a la temperatura de ebullición del metanol, catalizada por un sólido ácido ( $\text{SiO}_2$  fluorada) para convertirlos en metil-ésteres de ácidos grasos (Reacción 4).

$\text{SiO}_2$  fluorada



Reacción 4. Esterificación de ácidos grasos libres con metanol en presencia de catalizadores sólidos.

Después de este paso, el aceite (los AGL ya esterificados) es sometido al Paso 2 en el que se lleva a cabo la transesterificación de los triglicéridos con metanol, a la temperatura de ebullición del metanol, catalizada por NaOH, como se muestra en la Reacción 1.

En este proceso, se demostró que el uso de un catalizador de  $\text{SiO}_2$  pre-tratado con HF es muy activo en la esterificación de los ácidos grasos libres presentes en el aceite. La fuerte

actividad del catalizador fue explicada con base al alto número de sitios ácidos (Lewis) en su superficie, estos sitios serían responsables de la reacción de esterificación de AGL.

El mecanismo de reacción de la esterificación de ácidos grasos libres propuesto considera que la energía de activación de la reacción se alcanza incrementando la temperatura para aumentar la velocidad de adsorción del ácido graso libre en un sitio ácido (Lewis) de la superficie del catalizador según la Figura 2. En la cual se muestra el mecanismo esquematizado de la reacción de esterificación de los ácidos grasos libres con metanol y catalizado con  $\text{SiO}_2(\text{HF})$ .

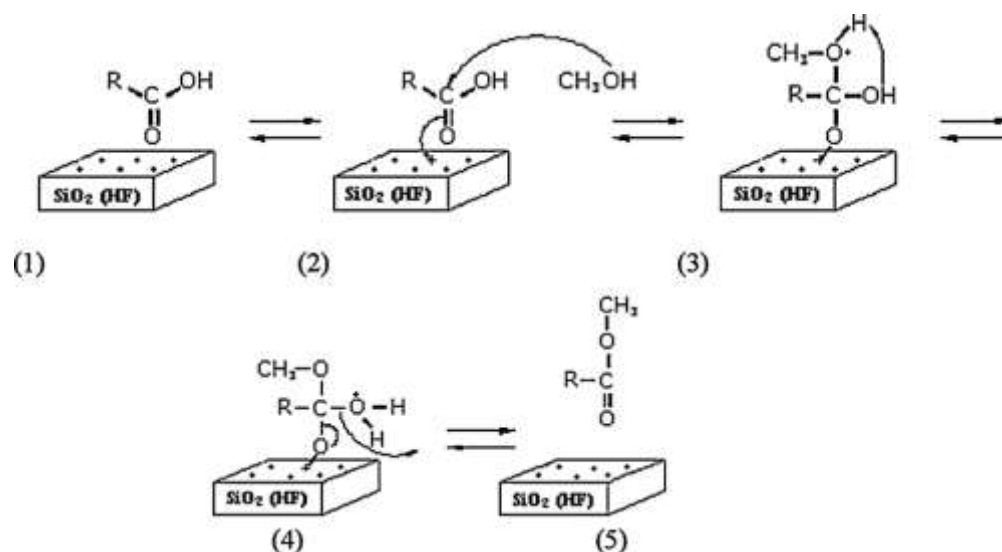


Figura 2. Mecanismo propuesto para la esterificación de AGL catalizado por  $\text{SiO}_2(\text{HF})$  [35].

El mecanismo de reacción tiene los siguientes pasos:

1. Adsorción de los FFA sobre los sitios ácidos de  $\text{SiO}_2(\text{HF})$ .
2. Formación del complejo de Lewis.
3. Formación del enlace nucleofílico con el metanol.
4. Formación del metil éster y agua.
5. Desorción del metil éster del sitio ácido de Lewis de la superficie de  $\text{SiO}_2(\text{HF})$ .

Los resultados obtenidos de la calidad del biodiesel producido por el método descrito, muestran que cumple con todas las Normas Estándar Internacionales, ASTM D-6751 demandadas para su uso y su comercialización.

La esterificación catalizada por superficies básicas también es un tema de mucho interés ya que este minimiza el problema de aguas residuales generadas por el lavado del biodiesel, así como también la reducción de pasos en la purificación de biodiesel [36-38]. En un estudio reciente se realizó pruebas a un catalizador metálico el cual presenta una gran actividad en el proceso de esterificación de AGL, en el estudio se propone el siguiente mecanismo de reacción según la Figura 3, donde se proponen los siguientes pasos:

1. Adsorción de los ácidos grasos libres (RCOOH) y el metanol en dos átomos vecinos libres de la superficie catalítica de Zn.
2. Ataque del anión metóxido al carbonilo de ácido graso libre (RCOOH) adsorbido para formar un intermediario en superficie.
3. Desorción del intermediario en superficie para formar metil-éster y agua.

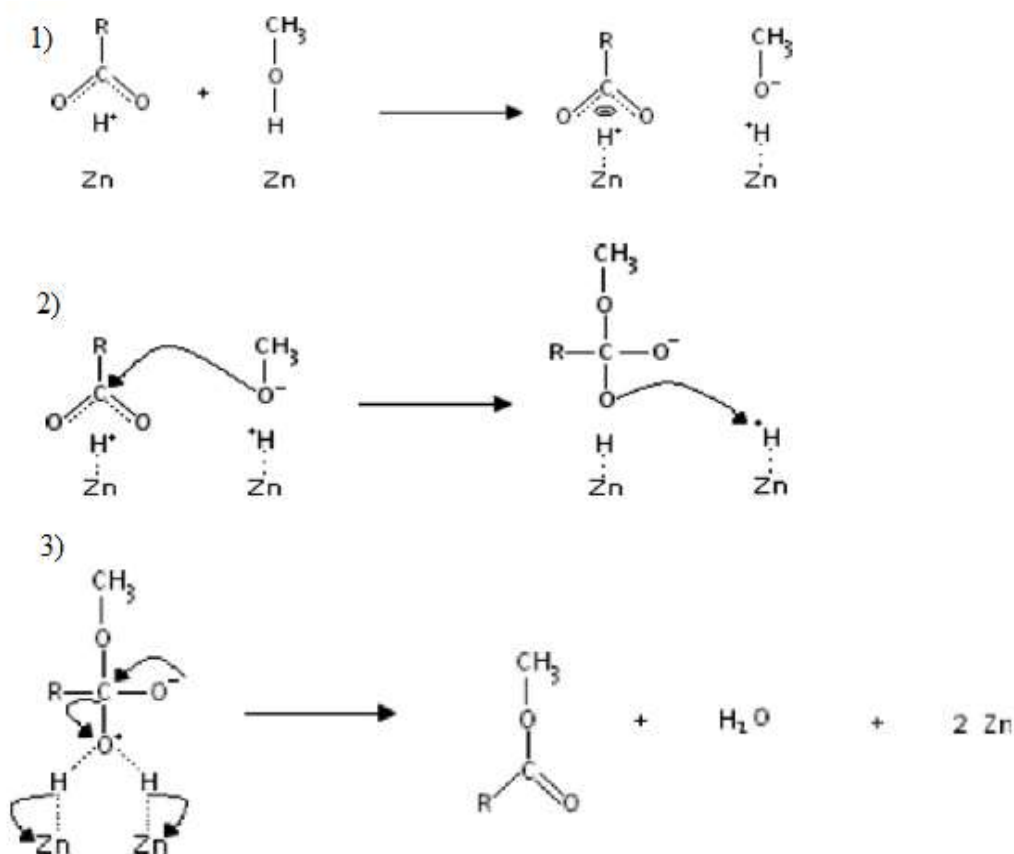


Figura 3. Mecanismo propuesto para la esterificación de AGL catalizado por limaduras de Zn [36].

Posteriormente el aceite obtenido del primer paso de esterificación se le realizó un segundo paso, en este paso se lleva a cabo la transesterificación catalizada con NaOH de forma homogénea.

Los resultados obtenidos de la calidad del biodiesel producido por el método descrito, muestran que cumple con todas las Normas Estándar Internacionales, ASTM D-6751 demandadas para su uso y su comercialización.

Los catalizadores sólidos son muy utilizados, el problema que presentan algunos es que, con el uso en las reacciones, la separación de las fases de aceite-metanol en la reacción de esterificación y la separación de las fases de biodiesel-glicerina en la reacción de transesterificación, la recuperación de los catalizadores genera una merma, además la separación es tediosa y se requiere técnicas de separación como la centrifugación y la filtración [39, 40].

Los catalizadores de base sólida magnética presentan la ventaja que se pueden separar fácilmente de los reactivos mediante un campo magnético externo, de esta manera se puede prevenir eficazmente la pérdida de catalizador, la separación magnética es rápida y simple, y mejorar su tasa de recuperación durante el proceso de separación [41-45].

# CAPITULO 2. METODOLOGÍA

## 2.1 Reactor.

Los reactores usados para las pruebas de actividad de los catalizadores fueron reactores de vidrio herméticos.

## 2.2 Catalizadores.

El método de impregnación es un método económico, fácil de realizar y es el más común para dispersar especies catalíticas en un soporte que ofrezca una gran área superficial específica.

Este método usado en la síntesis de los catalizadores en esta investigación fue el método de impregnación, consiste en impregnar los soportes con las especies catalíticas contenidas en soluciones de sales precursoras.

### 2.2.1 Caracterización de catalizadores.

Los catalizadores fueron caracterizados por su densidad de sitios básicos y sitios ácidos mediante un método optimizado en el Laboratorio de Catálisis y Energía. Las áreas específicas superficiales se obtuvieron mediante las isothermas de fisisorción de N<sub>2</sub> a 77 °K usando métodos de análisis BET. Los catalizadores fueron caracterizados por sus espectros de UV-Vis, y de difracción de rayos X (DRX).

#### 2.2.1.1 Medida potenciométrica de acidez y basicidad.

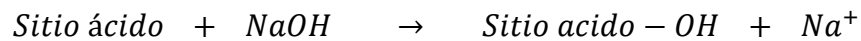
Para la caracterización de la densidad de sitios ácidos y básicos de los catalizadores. Se empleó un método optimizado en el laboratorio de catálisis y energía que tiene su base en el método potenciométrico [46].

Este método se lleva a cabo de la siguiente manera:

- Medida de densidad específica de sitios ácidos:

- Se calibra el potenciómetro
- En un vaso de precipitados se adicionan 10 ml de una solución 0.005 M de NaOH.
- Se mide el pH de esta solución.
- Se pesa 1 gramo de catalizador.
- Una vez que se ha registrado el pH de la solución (pH inicial), se adiciona el catalizador a la solución y después de 2 horas de contacto se registra nuevamente el pH (pH final).

Durante el contacto de la solución y el catalizador se lleva a cabo la siguiente reacción (Reacción 5):



Reacción 5. Interacción de sitios ácidos con el grupo OH<sup>-</sup>.

La densidad de sitios ácidos se determina por la diferencia observada entre pH inicial y pH final.

➤ Medida de densidad específica de sitios básicos:

- Se calibra el potenciómetro.
- En un vaso de precipitados se adicionan 10 ml de una solución al 5% en volumen de ácido acético.
- Se mide el pH de esta solución.
- Se pesa 1 gramo de catalizador.
- Una vez que se ha registrado el pH de la solución (pH inicial), se adiciona el catalizador a la solución y después de 2 horas de contacto se registra nuevamente el pH (pH final).

Durante el contacto de la solución y el catalizador se lleva a cabo la siguiente reacción (Reacción 6):



Reacción 6. Interacción entre el sitio básico y el grupo H<sup>+</sup>.

La densidad de sitios básicos se determina por la diferencia observada entre pH inicial y pH final.

El equipo usado para la medición de pH fue un Thermo Scientific Orion (Figura 4).



*Figura 4. Potenciómetro Thermo Scientific Orion.*

#### **2.2.1.2 Medida de área superficial específica (BET).**

El proceso estándar para determinar el área superficial de un material poroso está basado en la adsorción física del nitrógeno a la temperatura de 77 °K que es la temperatura a la cual se condensa [47]. Cada molécula de nitrógeno absorbida en la superficie de un material ocupa un área seccional de 16.2 Å<sup>2</sup>. Con base en esto al saber la cantidad de moléculas de N<sub>2</sub> que se encuentra adsorbidas en la superficie de un material, se puede saber el área superficial del material, el analizador usado fue un ASAP 2010 (Figura 5).

La ecuación **BET** describe la relación entre el volumen adsorbido a una presión parcial dada y el volumen adsorbido en una cobertura de monocapa en un material poroso.

$$\frac{p}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0}$$

Donde:

P: es la presión parcial de N<sub>2</sub>.

P<sub>0</sub>: es la presión de saturación a la temperatura experimental.

V: es el volumen absorbido a la presión P.

$V_m$ : es el volumen adsorbido por una monocapa.

C: constante relacionada exponencialmente con la energía de absorción de la capa absorbida.



*Figura 5. Analizador de áreas superficiales por adsorción de gases (BET).*

### **2.2.1.3 Espectroscopia UV-Vis.**

La espectroscopia es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia, con absorción o emisión de energía radiante. El análisis espectral permite detectar la absorción o emisión de radiación electromagnética a ciertas longitudes de onda y relacionar éstas con los niveles de energía implicados en una transición cuántica.

La energía de un fotón (un cuanto de luz) de una onda electromagnética o su correspondiente frecuencia, equivale a la diferencia de energía de dos estados cuánticos de la sustancia estudiada.

La ecuación general de la espectroscopia es:

$$\Delta E = h \cdot \nu$$

$h$  =constante de Planck.

$\nu$  =frecuencia del haz de luz u onda electromagnética asociada a ese cuanto de luz.

$\Delta E$  =diferencia de energía.

La frecuencia ( $\nu$ ), proviene de la definición de longitud de onda ( $\lambda$ ) la cual se define como la distancia entre dos máximos o mínimos de una onda, y ahora la frecuencia ( $\nu$ ) se define como el número de ondas que hay en 1 segundo

$$\nu = \frac{\text{número de ondas}}{1 \text{ segundo}}$$

La espectroscopia UV- Vis es una espectroscopia de emisión de fotones en la zona de longitudes de onda que se registran en un espectro UV-Visible entre 200 nm y 900 nm. Se usa ampliamente en la determinación cuantitativa de una gran cantidad de especies inorgánicas, orgánicas y biológicas. Los compuestos que tengan un cromóforo o instauraciones son visibles en esta región. Un cromóforo es cualquier grupo de átomos que absorben luz independientemente de que presente color o no, aunque también puede presentar un grupo auxócromo que es el que amplía la conjugación de un cromóforo mediante la compartición de electrones de no enlace [48].

Para el análisis de catalizadores suele utilizarse una variante de esta espectroscopia llamada espectroscopia de reflectancia difusa. La reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión, y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son débiles absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda. El principio de la absorción UV-Visible es que las moléculas que contienen electrones  $\pi$  o electrones de anti-enlace puedan absorber la energía en forma de luz ultravioleta o visible para excitar los electrones de los orbitales moleculares anti-enlace superiores. Los electrones más fácilmente excitables, son los que pueden absorber mayor cantidad de energía. Basándose en el hecho de cuatro tipos de transición  $\pi$ - $\pi^*$ ,  $n$ - $\pi^*$ ,  $\sigma$ - $\sigma^*$ ,  $n$ - $\sigma^*$ . La energía necesaria para las diversas transiciones obedece al siguiente orden  $\sigma$ - $\sigma^* > n$ - $\sigma^* > \pi$ - $\pi^* > n$ - $\pi^*$ .

### **Teoría de orbitales moleculares:**

Cuando se combinan dos orbitales atómicos se origina un orbital molecular enlazante de baja energía y un orbital molecular antienlazante de alta energía. Los electrones en estado fundamental ocupan el primero.

Orbitales moleculares asociados con enlaces sencillos:

- Orbitales sigma ( $\sigma$ ).

Orbitales moleculares asociados con enlaces dobles son:

- Orbitales sigma ( $\sigma$ ): par de electrones enlazantes y antienlazantes.
- Orbitales  $\pi$ : par de electrones enlazantes y antienlazantes.

Electrones que no participan en ningún enlace:

- Electrones n.

Los modos de excitación electrónica para que se lleve a cabo las transiciones de los estados basales a los estados excitados, es cuando un fotón UV-Visible de energía adecuada incide en una especie absorbente, un electrón es promovido desde su estado fundamental a un estado electrónico excitado. En absorción UV-Visible, pueden observarse las siguientes transiciones electrónicas:

#### **Transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$**

$\lambda < 150$  nm. Este tipo de transiciones se dan sobre todo en hidrocarburos que únicamente poseen enlaces  $\sigma$  C-H o  $\sigma$  C-C. La energía requerida para que tenga lugar esta transición es relativamente grande, perteneciente a la región espectral denominada **ultravioleta de vacío**.

#### **Transiciones $n \rightarrow \sigma^*$**

$\lambda$  entre 150-200 nm. Correspondientes a hidrocarburos que poseen átomos con pares de electrones no compartidos (electrones de no enlace). La energía necesaria para que se produzca esta transición sigue siendo alta (aunque menor que en las  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ) perteneciendo éstas a la región espectral **UV lejano**.

#### **Transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$**

$\lambda$  entre 200-700 nm. La mayoría de las aplicaciones de espectroscopia **UV-Visible** están basadas en transiciones que ocurren en esta zona. Se requiere que las especies participantes aporten un sistema de electrones  $\pi$  (grupos cromóforos: compuestos con insaturaciones, sistemas aromáticos multicíclicos, etc.).

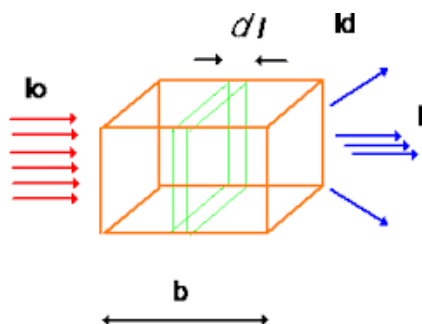
La energía de excitación en las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  son medianamente altas, correspondiendo a la región UV lejano y próximo, mientras que las  $n \rightarrow \pi^*$  son considerablemente menores, correspondiendo a la región visible del espectro.

En espectroscopia UV-Vis se irradia con luz de energía conocida suficiente como para provocar transiciones electrónicas, es decir promover un electrón desde un orbital de baja energía a uno vacante de alta energía.

La espectroscopia por absorción molecular se basa en la medición de la transmitancia  $T$  o de la absorbancia  $A$  de soluciones que están en celdas transparentes que tienen una trayectoria de  $b$  cm. Normalmente, la concentración de un analito absorbente se relaciona en forma lineal con la absorbancia según la ley de Beer.

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I}$$

Considerar el bloque de material absorbente que se muestra en la Figura 6.



*Figura 6. La radiación de la potencia radiante inicial  $I_0$  es atenuada y se transforma en energía transmitida  $I$ , mediante una solución que contiene  $c$  moles por litro de solución absorbente con una longitud de trayectoria de  $b$  cm.*

Un haz de radiación monocromático paralelo de potencia  $I_0$  choca de forma perpendicular contra la superficie del bloque. Después de atravesar una longitud  $b$  de material, su potencia se ve disminuida hasta  $I$ .

La transmitancia ( $T$ ) de un material se define como:  $T = \frac{I}{I_0}$

La absorbancia se define como:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc$$

Dónde:

$\epsilon$ : coeficiente de absorptividad molar ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

$b$ : espesor de la célula (cm).

$c$ : concentración (moles/L).

Coeficiente de absorptividad molar: es una medida de la cantidad de luz absorbida por unidad de concentración. Un compuesto con un alto valor de coeficiente de extinción molar

es muy eficiente en la absorción de luz de la longitud de onda adecuada y, por lo tanto, puede detectarse por medidas de absorción cuando se encuentra en disolución aún a concentraciones muy bajas.

Una sustancia cualquiera, X, que absorbe en el rango ultravioleta-visible, debido a su configuración electrónica no lo hará a una única energía, sino que podrá absorber en un rango de energías con distinta eficiencia en cada una de ellas, esto da lugar al espectro de absorción de esta sustancia que indica la intensidad de luz absorbida de cada longitud de onda o energía.

La absorbancia para disoluciones que contienen más de una clase de especies absorbentes, siempre que no haya interacción entre las distintas especies es:

$$A = A_1 + A_2 + \dots + A_n$$

$$\text{Como } A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

$$A = \epsilon_1 \cdot b \cdot c_1 + \epsilon_2 \cdot b \cdot c_2 + \dots + \epsilon_n \cdot b \cdot c_n$$

Donde los subíndices se refieren a los componentes absorbentes 1, 2, ... n.

Un espectro ultravioleta-visible es esencialmente un gráfico de absorbancia de luz frente a una longitud de onda en el rango del ultravioleta-luz visible.

El espectro se registra: absorbancia (A) vs Longitud de onda ( $\lambda$ ).

El equipo usado para la caracterización de los catalizadores en UV-Vis de esta investigación fue un espectrofotómetro Varian 2450 UV-Vis Shimadzu (Figura 7).



*Figura 7. Espectrofotómetro UV-Vis, Shimadzu.*

#### 2.2.1.4 Difracción de Rayos X.

La Difracción de rayos X es uno de los métodos más importantes para la identificación de productos naturales complejos, así como también proporciona un medio adecuado para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos.

Cada sustancia cristalina presenta un patrón de difracción único, por lo que si al analizar una muestra incógnita, presenta picos idénticos a un patrón de una muestra conocida y confiable, se puede determinar que se trata de esa sustancia [49].

Esta técnica tiene su base en la ley de Bragg:

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

Dónde:

**n** es un número entero

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

**d** es la distancia entre los planos de la red cristalina

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

La muestra cristalina debe ser triturada hasta quedar un polvo homogéneo, esto para que una gran parte de partículas se encuentren orientadas de tal manera que cumplan con la ley de Bragg, posteriormente la muestra se ingresa en el equipo (Figura 8) para realizar el análisis. Los análisis se realizaron en un difractómetro Bruker.



*Figura 8. Difractómetro de rayos X.*

### **2.3. Producción de Biodiesel.**

En esta investigación, debido a que se utiliza aceite de fritura de desecho, es necesario realizar la producción de biodiesel en dos pasos para evitar la reacción de saponificación de los AGL con el catalizador:

En el primer paso se llevó a cabo la reacción de esterificación de AGL por medio de la catálisis heterogénea, usando catalizadores sólidos.

En el segundo paso se realizó la transesterificación de triglicéridos por medio de la catálisis homogénea, usando NaOH como catalizador básico.

#### **2.3.1 Caracterización del aceite de fritura de desecho.**

El aceite de fritura de desecho se obtuvo de un proveedor local. El aceite fue filtrado para retirar los residuos sólidos de comida antes de usarlo para la reacción de esterificación. Al aceite de fritura de desecho se le midió en número ácido, referenciado al método EN 14104.

##### **2.3.1.1 Medida de número ácido.**

Al aceite de fritura de desecho se le realiza un análisis de número de ácido que se lleva a cabo con el siguiente procedimiento:

- Se preparan una mezcla de alcohol etílico y éter etílico con relación 1:1, esta mezcla se debe de titular hasta llegar al punto neutro.
- Se pesa la muestra.
- Se mezclan la muestra con la solución de alcohol etílico con éter etílico.
- Se adiciona a esta mezcla 1 gota de indicador de pH.
- Se homogeniza esta mezcla.
- Posteriormente se titula hasta neutralizar con una solución de KOH disuelto en alcohol (Figura 9).

Para la determinación del número ácido se utiliza la siguiente ecuación:

$$\text{Número ácido} \left( \frac{\text{mgKOH}}{\text{gaceite}} \right) = 56.1 \times M \frac{(A - B)}{W}$$

Dónde:

56.1= Peso molecular de KOH (g/mol).

A= Volumen de solución de KOH necesaria para alcanzar el punto neutro (ml).

B= Volumen de solución de KOH necesaria para neutralizar el blanco de la mezcla de alcohol etílico y éter etílico (ml).

M= Concentración de la solución de KOH utilizada (mol/L).

W= Masa de la muestra (g).



*Figura 9. Sistema para medir número ácido.*

### **2.3.2 Caracterización de biodiesel.**

El biodiesel producido se le caracterizaran diferentes propiedades físicas y químicas como lo son:

### 2.3.2.1 Densidad.

La densidad de un líquido es la cantidad de masa contenida en un determinado volumen. La densidad se determinó de acuerdo con el procedimiento EN 14214. En el análisis se utilizó un picnómetro (Figura 10).



*Figura 10. Picnómetro.*

### 2.3.2.2 Viscosidad.

Es la resistencia que opone un líquido para fluir. Esta medida es realizada al biodiesel con la finalidad de obtener un dato similar con la viscosidad del diésel, para que este pueda ser usado en motores sin que este cause problemas.

#### 2.3.2.2.1 Viscosidad Dinámica.

En esta viscosidad se toma el tiempo que tarda en fluir un líquido a través de un tubo capilar a una determinada temperatura, para este análisis se utiliza un viscosímetro (Figura 11), el análisis se lleva a cabo a 40°C.

Se determina por la siguiente ecuación:

$$\mu = k\tau$$

Dónde:

$k$  es la constante del viscosímetro.

$\tau$  es el tiempo que tarda en pasar el fluido.



*Figura 11. Viscosímetro.*

#### **2.3.2.2.2 Viscosidad Cinemática.**

La viscosidad cinemática se define como el cociente de la viscosidad dinámica del fluido y su densidad.

$$v = \frac{\mu}{\rho}$$

Dónde:

$\mu$  es la viscosidad dinámica

$\rho$  es la densidad

De acuerdo a la norma ASTM D445, ISO 3104. El análisis se lleva a cabo a 40°C.

#### **2.3.2.3 Número ácido.**

El número ácido, nos indica la cantidad de mg de KOH necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres contenidos en 1 g de biodiesel, el método potenciométrico usado es referenciado al método EN 14104.

- Se pesa la muestra.
- Se mezclan la muestra con la solución buffer.
- Se adiciona a esta mezcla 1 gota de indicador de pH.

- Se homogeniza esta mezcla.
- Posteriormente se titula hasta neutralizar con una solución de KOH alcohólica.

Para la determinación del número ácido se utiliza la siguiente ecuación:

$$\text{Número ácido} \left( \frac{\text{mgKOH}}{\text{gaceite}} \right) = 56.1 \times M \frac{(A - B)}{W}$$

Dónde:

56.1= Peso molecular de KOH (g/mol).

A= Volumen de solución de KOH necesaria para alcanzar el punto neutro (ml).

B= Volumen de solución de KOH necesaria para neutralizar el blanco de la mezcla de alcoholes (ml).

M= Concentración de la solución de KOH utilizada (Molar).

W= Masa de la muestra (g).

Se utiliza el mismo sistema de la Figura 9.

#### 2.3.2.4 Análisis de glicerina libre y total.

Dentro de los parámetros importantes que se requiere para que el biodiesel no cause problemas en su uso en el motor es que no debe de haber glicerina en exceso por lo que las normas EN 14105 nos informan que la glicerina libre permitida es del 0.02% y la cantidad de glicerina total debe ser menor a 0.25% en el biodiesel.

El análisis se realizó en un cromatógrafo de gases GC 2014, marca Shimadzu (Figura 12).



Figura 12. Cromatógrafo de gases GS 2014.

# CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL.

## 3.1 Preparación de catalizadores.

### 3.1.1 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El catalizador fue preparado usando como sal precursora el Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O. La sal se colocó en un crisol y posteriormente fue calcinada en una mufla a 1200°C. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min. El tiempo de calcinación fue de 4 horas con flujo de aire.



### 3.1.2 Cr°.

El Cr (Merck 99%) fue tomado directamente del envase.



### 3.1.3 1%Cr/SiO<sub>2</sub> calcinado a 900°C.

#### 3.1.3.1 Preparación de soporte.

El catalizador fue preparado usando como soporte la sílice aerosil (Aldrich), es un polvo volátil, por lo que hay que aglomerarla.

El proceso se describe a continuación.

1. Se realiza mezclando la SiO<sub>2</sub> con agua hasta formar una suspensión homogénea.
2. Esta suspensión es secada en una parrilla a 120 °C, mientras se realiza el secado se continúa homogenizando con una espátula para que el secado sea uniforme.
3. Una vez que ya no se observe ausencia de agua en la superficie de los gránulos aglomerados, estos se secan en un horno a 135°C por 8 horas.



#### 3.1.3.2 Impregnación de Cromo en SiO<sub>2</sub>.

Ya teniendo la sílice amorfa esta se impregna usando como sal precursora Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, adicionando la cantidad necesaria para obtener el 1% en peso de Cr, de la siguiente manera:

1. El Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O es diluido con la cantidad necesaria de agua para cubrir totalmente al soporte antes de ser adicionado.
2. Se homogeniza con agitación mínima durante 2 horas con el propósito de que se homogenice el catalizador.
3. Posteriormente es secado a 60°C con agitación mínima durante el tiempo que sea necesario para secar totalmente.
4. Una vez ya seco es calcinado en la mufla a 900°C con flujo de aire durante 4 horas.



### 3.1.4 1%Cr/SiO<sub>2</sub> Reducido a 450°C.

#### 3.1.4.1 Preparación del soporte.

El catalizador fue preparado usando como soporte la sílice aerosil (Aldrich), es un polvo volátil, por lo que hay que aglomerarla.

El proceso se describe a continuación.

1. Se realiza mezclando la SiO<sub>2</sub> con agua hasta formar una suspensión homogénea.
2. Esta suspensión es secada en una parrilla a 120 °C, mientras se realiza el secado se continúa homogenizando con una espátula para que el secado sea uniforme.
3. Una vez que ya se observe sin agua en la superficie, de los gránulos aglomerados se secan en un horno a 135°C por 8 horas.

#### 3.1.4.2 Impregnación de Cr en soporte.

Ya teniendo la sílice amorfa esta se impregna usando como sal precursora Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, adicionando la cantidad necesaria para obtener el 1% en peso de Cr, de la siguiente manera:

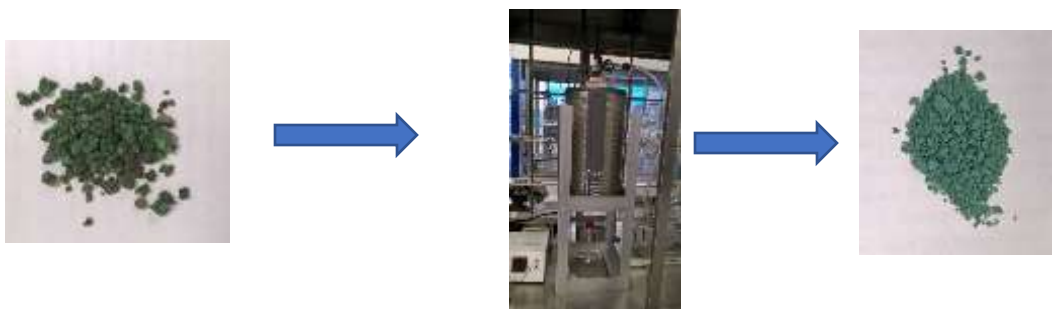
1. El Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O es diluido con la cantidad necesaria de agua para cubrir totalmente al soporte antes de ser adicionado.
2. Se homogeniza con agitación mínima durante 2 horas con el propósito de que se homogenice el catalizador.
3. Posteriormente es secado a 60°C con agitación mínima durante el tiempo que sea necesario para secar totalmente.

4. Una vez ya seco es calcinado en la mufla a 900°C con flujo de aire durante 4 horas.

### 3.1.4.3 Reducción de catalizador con H<sub>2</sub>.

Posteriormente el catalizador se reduce en un reactor de cuarzo de lecho fijo de la siguiente forma:

1. Se hace pasar un flujo de hidrogeno de 80 ml/min.
2. La temperatura de reducción fue de 450°C.
3. La velocidad de calentamiento fue de 5°C/min.
4. El tiempo de la reducción fue de 2 horas.



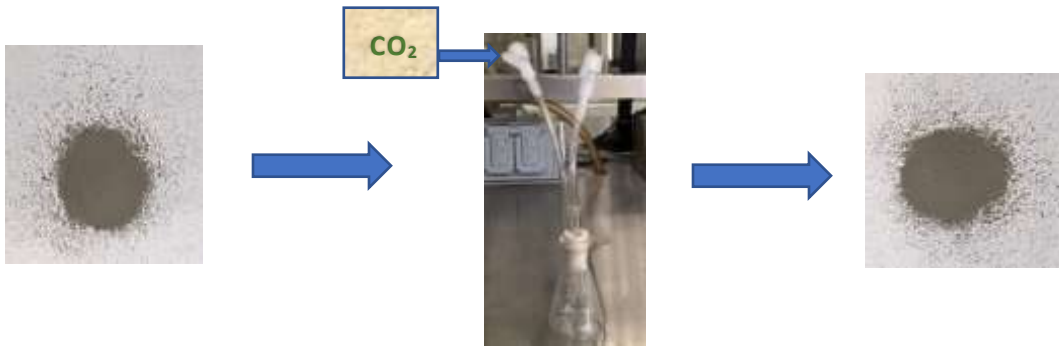
### 3.1.5 NiO.

El catalizador fue preparado usando como sal precursora al  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , esta sal fue calcinado en mufla a 750°C (a una velocidad de calentamiento de 10°C/min) durante 4 horas con flujo de aire.



### 3.1.6 Ni<sup>0</sup>.

El Ni metálico (Meyer 99.94%) se le hizo pasar un flujo de CO<sub>2</sub> durante 10 min y se dejó en atmósfera de CO<sub>2</sub> durante 1 día. El catalizador se almacenó en un frasco hermético.



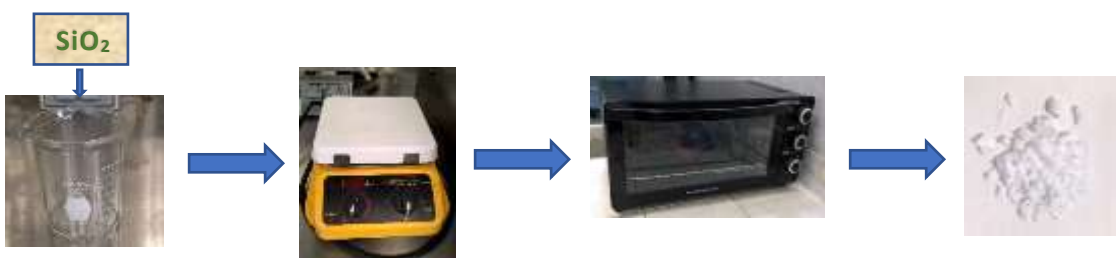
### 3.1.7 5%Ni/SiO<sub>2</sub> calcinado a 1100°C.

El catalizador fue preparado usando como soporte la sílice aerosil (Aldrich), la presentación es un polvo volátil, por lo que hay que aglomerarla.

#### 3.1.7.1 Preparación de soporte.

El proceso se describe a continuación.

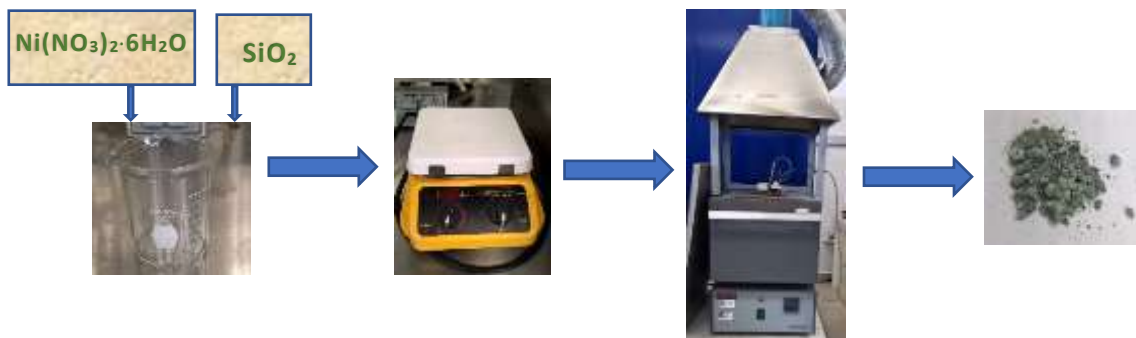
1. Se realiza mezclando la SiO<sub>2</sub> con agua hasta formar una suspensión homogénea.
2. Esta suspensión es secada en una parrilla a 120 °C, mientras se realiza el secado se continúa homogenizando con una espátula para que el secado sea uniforme.
3. Una vez que haya ausencia de agua en la superficie de los gránulos aglomerados, estos se secan en un horno a 135°C por 8 horas.



### 3.1.7.2 Impregnación de Ni en SiO<sub>2</sub>.

Ya teniendo la sílice amorfa esta se impregna usando como sal precursora Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, adicionando la cantidad necesaria para obtener el 5% en peso de Ni. El Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O es diluido con la cantidad necesaria de agua para cubrir totalmente al soporte antes de ser adicionado.

Posteriormente se seca a 60°C con agitación mínima durante el tiempo que sea necesario para secar totalmente. Una vez ya seco es calcinado en la mufla a 1100°C con flujo de aire durante 4 horas.



## 3.2 Producción de biodiesel.

### 3.2.1 Aceite de fritura de desecho.

El aceite de fritura de desecho se obtiene de un proveedor local, el aceite es filtrado en un embudo para eliminar los restos solidos de comida.



### 3.2.1.1 Análisis de Número Ácido de aceite de fritura de desecho.

Antes de iniciar con el proceso de esterificación se caracteriza el número ácido al aceite se realiza de la siguiente manera:

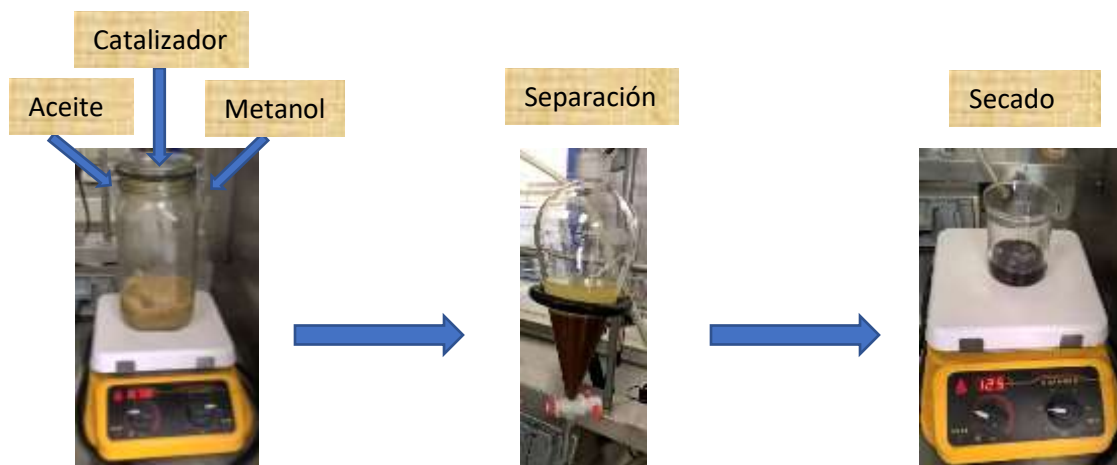
- Se preparan 10 ml de una mezcla solución buffer.
- Se pesan 1.25 ml de aceite.
- Se mezclan el aceite con la solución buffer ya neutralizada.
- Se adiciona a esta mezcla 1 gota de fenolftaleína como indicador de pH.
- Se homogeniza esta mezcla. Posteriormente se titula hasta neutralizar con una solución de 0.1 M de KOH alcohólica.



### 3.2.2 Paso 1: Esterificación de ácidos grasos libres.

1. La reacción de esterificación se lleva a cabo en un reactor de vidrio con sello hermético, en el que se adicionan:
  - 100 ml de aceite de desecho de fritura
  - 50 ml de Metanol
  - 10% en masa de catalizador sólido en relación a aceite.
2. El reactor se sella herméticamente, se calienta a 70 °C en agitación magnética (400 rpm).
3. Se deja en reacción por el tiempo necesario para que se lleve a cabo la reacción de esterificación (2-6 horas).

- Una vez terminado el tiempo de reacción se deja enfriar y posteriormente se pasa a un embudo de separación, dejando reposar la mezcla hasta que se separe el aceite del metanol.
- El catalizador se recupera de la mezcla de Aceite-Metanol.
- El aceite se pasa a un vaso de precipitados para ser secado a 125°C por 2 horas, con agitación moderada.



Posterior al secado se deja enfriar para analizar su número ácido, y de esta manera poder cuantificar la disminución de AGL.

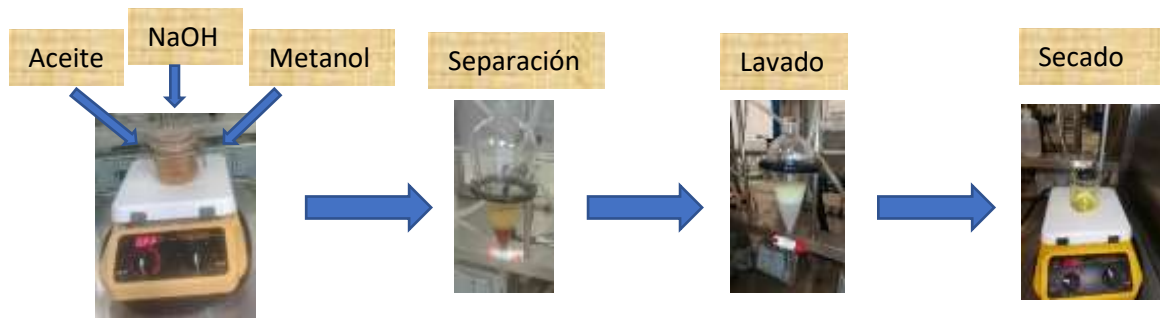
### 3.2.3 Paso 2: Transesterificación de Triglicéridos.

- Ya teniendo el aceite esterificado frío y seco, se agrega a un reactor de vidrio, junto con el metanol y catalizador homogéneo (NaOH), en las siguientes proporciones:
  - 50 ml de aceite
  - 25 ml de metanol
  - 0.35 g de NaOH

Nota: el NaOH viene en escamas por lo que hay que tritularlo para que la disolución en la mezcla de Aceite esterificado- Metanol sea homogénea.

- El reactor se sella herméticamente, se calienta con una parrilla eléctrica a 60°C, en agitación magnética (200 rpm) por 45 min.

3. Posterior a la reacción se deja enfriar y se pasa a un embudo de separación, se deja reposar hasta que se separen las fases, quedando en la parte inferior la mezcla de glicerol, agua, metanol, y en la parte superior los metil ester de ácidos grasos.




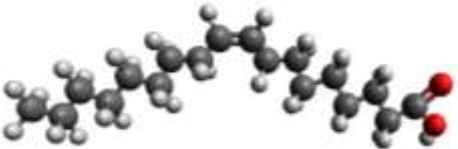

Posterior a este procedimiento el biodiesel es caracterizado por sus propiedades fisicoquímicas.

# CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

## 4.1 Caracterización del aceite de desecho de fritura.

El aceite de fritura de desecho usado en esta investigación tiene un número ácido de 32.68 mg de KOH/g de aceite y su composición fue analizada por cromatografía de gases-masas HP 6890, provisto de un detector Network Agilent Technology 5973, como se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3. Composición de ácidos grasos libres en el Aceite de Fritura de Desecho.

Compuesto	%
Ácido hexadecanoico (Palmitico) 	87
Ácido cis-9-Octadecanoico (Oleico) 	7
Ácido Octadecanoico (esteárico) 	5
otros	1

## 4.2 Caracterización de Catalizadores.

### 4.2.1 Caracterización de catalizadores de Cromo.

Los catalizadores de cromo fueron caracterizados por la densidad específica de sitios ácidos y básicos en superficie, por su área superficial específica, por los estados electrónicos de cromo y por su actividad en la reacción de esterificación de ácidos grasos libres (AGL).

#### 4.2.1.1 Caracterización de los catalizadores por su densidad específica de sitios ácidos y básicos.

En la Tabla 4 se reportan los valores de la caracterización de la densidad específica de sitios ácidos y básicos de los catalizadores de cromo. En esta tabla se puede ver que los tratamientos térmicos y el uso de soportes afectan la densidad específica de sitios ácidos y básicos. De acuerdo a los valores obtenidos se puede observar claramente que el catalizador que presenta un mayor número de sitios ácidos en superficie es el catalizador 1%Cr/SiO<sub>2</sub> calcinado a 900°C.

Tabla 4. Densidad específica de sitios ácidos y básicos de los catalizadores de cromo.

Catalizador	Temperatura de calcinación	Centros ácidos/ g de catalizador	Centros básicos/ g de catalizador
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1200°C	9.17x10 <sup>10</sup>	0
1%Cr/SiO <sub>2</sub>	900°C	4.56x10 <sup>14</sup>	1.48x10 <sup>11</sup>
SiO <sub>2</sub>	900°C	8.83x10 <sup>11</sup>	9.71x10 <sup>10</sup>
Cr metálico	Sin tratamiento	1.22x10 <sup>11</sup>	2.24x10 <sup>11</sup>
1%Cr/SiO <sub>2</sub>	Reducido 450°C	1.17x10 <sup>13</sup>	4.17x10 <sup>10</sup>

#### 4.2.1.2 Caracterización de los catalizadores de cromo por la espectroscopia UV-Vis.

La caracterización de los catalizadores por espectroscopia UV-Vis, nos proporciona la información de los diferentes estados electrónicos que tienen los componentes del catalizador.

En la Figura 13 se pueden observar los espectros obtenidos de los catalizadores. En estos espectros se confirma la presencia de cromo en diferentes estados de oxidación. Las bandas características se detectan en 600 nm, 468 nm, 368 nm, 250 nm y 230 nm.

1. El espectro del catalizador Cr metálico presenta una absorción entre 400 y 800 nm, la cual es atribuida a la absorción plasmónica de la resonancia de los electrones en la banda de conducción de cromo metálico.
2. En los espectros de los catalizadores 1%Cr/SiO<sub>2</sub> calcinado a 900°C y 1%Cr/SiO<sub>2</sub> reducido a 450°C, se presenta una banda a 600 nm, que se asigna a la absorción de Cr<sup>3+</sup>. Las señales en 250 nm, 368 nm y 460 nm se asignan a la absorción de Cr<sup>6+</sup> [50,51,52].

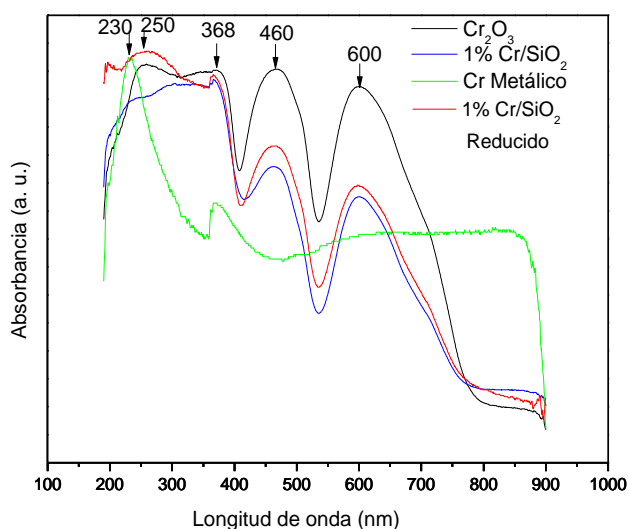


Figura 13. Espectro de absorción UV-Vis de los catalizadores con Cr.

#### 4.2.1.3 Caracterización de los catalizadores de Cr por difracción de Rayos-X (DRX).

En la Figura 14 se puede ver el espectro de DRX del catalizador Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el cual se aprecian los picos en 24.5°, 33.5°, 36°, 39°, 41°, 50°, 55°, 58.5°, 65°, 73°, 77°, 79°, 82°, 84°, 85.7° y 86.5°, que de acuerdo a la base de datos Z. Anorg. Allg. Chem. corresponden a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Eskolaita, este material es usado en recubrimientos y es resistente a la corrosión [53,54].

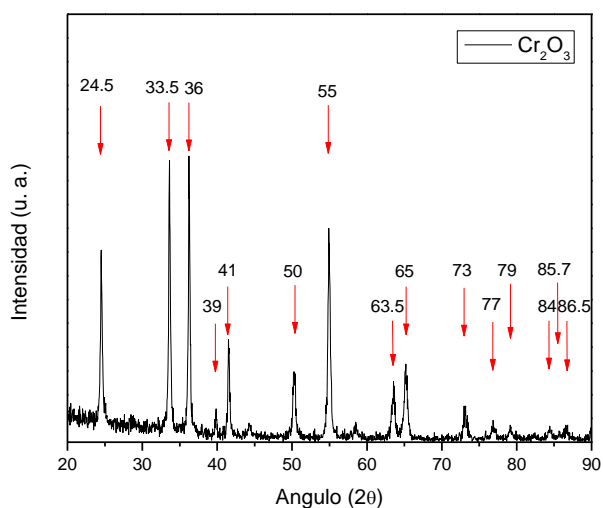


Figura 14. Espectro XRD de  $Cr_2O_3$ .

En la Figura 15 se presenta el espectro de DRX del catalizador  $1\%Cr/SiO_2$  calcinado a  $900^\circ C$  en donde se aprecian los picos en  $24.5^\circ$ ,  $33.5^\circ$ ,  $36^\circ$ ,  $39^\circ$ ,  $41^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $55^\circ$ ,  $58.5^\circ$ ,  $65^\circ$ ,  $73^\circ$ ,  $77^\circ$ ,  $79^\circ$ ,  $82^\circ$ ,  $84^\circ$ ,  $85.7^\circ$  y  $86.5^\circ$  y de acuerdo a la base de datos Anal. Chem. podemos afirmar que el espectro corresponde al óxido de cromo [54].

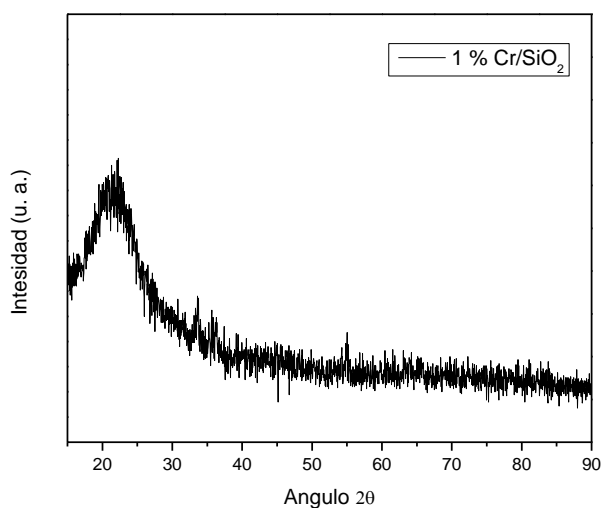


Figura 15. Espectro XRD de catalizador  $1\%Cr/SiO_2$  calcinado a  $900^\circ C$ .

Este espectro muestra también la presencia del óxido de silicio como cristobalita, como lo determinan las señales en 21.9°, 28.4, 31.4°, 36.1°, 38.4°, 42.6°, 47°, 48.6°, 57.5°, 60.3°, 62°, 65.1°, 68.6°, 70.5°, 72.7° y 73.4°, las señales del óxido de cromo no se aprecian muy definidas debido a que el equipo no es suficientemente sensible cuando la concentración de las especies se encuentran < 3%, pero de acuerdo a las señales podemos afirmar que el óxido de cromo se encuentra soportado en el óxido de silicio por lo que en adelante el catalizador será nombrado como 1%Cr/SiO<sub>2</sub> (900°C) [50].

En la Figura 16 se puede ver el espectro DRX del catalizador Cr metálico. Se aprecian los picos a 44.5°, 64.5° y 82°, los cuales corresponden sólo a cromo metálico (Cr<sup>0</sup>). Con este resultado se puede confirmar que el cromo se encuentra en estado metálico [55].

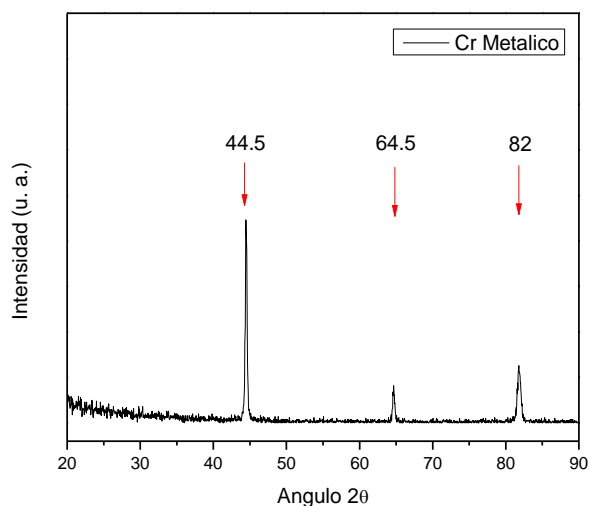


Figura 16. Espectro DRX de Cr metálico.

#### 4.2.2 Caracterización de catalizadores de Níquel.

Los catalizadores de Ni, fueron caracterizados por su densidad específica de sitios ácidos y básicos en superficie, por su área superficial específica, por sus estados electrónicos y su actividad en la reacción de esterificación de AGL.

#### 4.2.2.1 Caracterización de los catalizadores por su densidad específica de sitios ácidos y básicos.

En la Tabla 5 se reporta la densidad específica de sitios ácidos y básicos de los catalizadores de Ni. En esta tabla se observa que la densidad de sitios ácidos y básicos del catalizador, varía en función de los tratamientos térmicos y del soporte usado.

Tabla 5. Densidad específica de sitios ácidos y básicos de los catalizadores de níquel.

Catalizador	Temperatura de activación	Centros ácidos/ g de catalizador	Centros básicos/ g de catalizador
Ni Polvo	Sin tratamiento	$1.03 \times 10^{11}$	$8.19 \times 10^{12}$
NiO	750°C	$2.84 \times 10^{11}$	$2.72 \times 10^{11}$
5%Ni/SiO <sub>2</sub>	1100°C	$2.27 \times 10^{11}$	$7.57 \times 10^{09}$
SiO <sub>2</sub>	900°C	$8.83 \times 10^{11}$	$9.71 \times 10^{10}$

#### 4.2.2.2 Caracterización de los catalizadores de Ni por la espectroscopia UV-Vis.

La caracterización de los catalizadores de Ni por medio de sus espectros de absorción UV-Vis, nos muestra la información de los diferentes estados electrónicos que tienen los elementos del catalizador.

En la Figura 17 se muestran los espectros UV-Vis de los catalizadores de Ni<sup>0</sup>, NiO y 5%Ni/SiO<sub>2</sub>.

En estos espectros se puede observar lo siguiente:

1. Las bandas características en 239 nm, 377 nm, 416 nm y 719 nm, se atribuyen al NiO. En los espectros de los catalizadores NiO y 5%Ni/SiO<sub>2</sub>, las bandas que se encuentran entre 350 nm – 800 nm pueden ser asignadas a:
  - Las transiciones electrónicas del Ni<sup>2+</sup> al oxígeno en sitios octaédricos del estado fundamental  $^3A_{2g}$  a  $^3T_{2g}(G)$ , se asigna a la banda de 377 nm, la transición de  $^3A_{2g}$  a  $^3T_{1g}(P)$  se asigna a la banda de 420 nm y la transición de  $^3A_{2g}$  a  $^3T_{1g}(F)$  se asigna la banda 720 nm [56,57].

2. En el espectro del catalizador NiO se presenta una banda a 235 nm la cual se asigna a presencia de NiO.
3. En el espectro del catalizador de Ni metálico la señal detectada entre 400-800 nm, se asigna que corresponde a la absorción plasmónica de la resonancia de los electrones de la banda de conducción de Ni<sup>0</sup>.

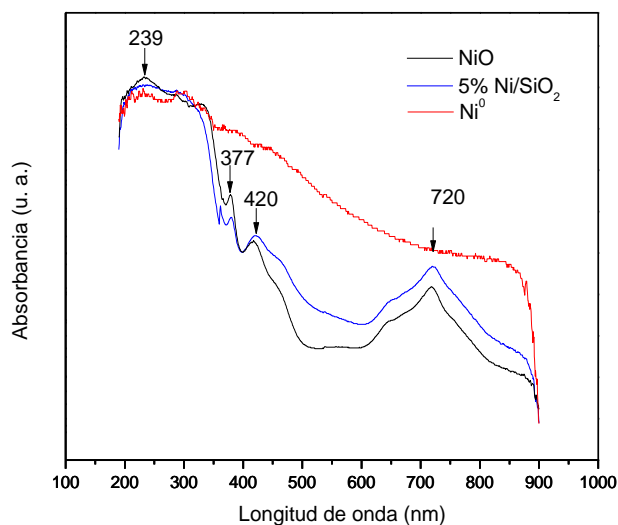
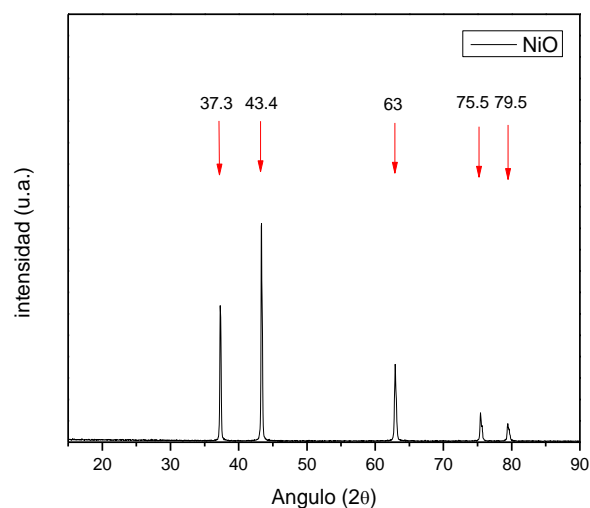


Figura 17. Espectros UV-Vis de los catalizadores de Ni.

#### 4.2.2.3 Caracterización de los catalizadores de Ni por DRX.

En la Figura 18 se muestra el espectro DRX del catalizador de NiO, en esta se observan los picos a 37.3°, 43.4°, 63°, 75.5° y 79.5°, los que son característicos del NiO, por lo que se confirma que la calcinación de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O a 750°C con flujo de aire por cuatro horas genera una conversión total a NiO [58].



*Figura 18. Espectro DRX del catalizador NiO.*

En la Figura 19 se presenta el espectro de DRX del catalizador 5%Ni/SiO<sub>2</sub> calcinado a 1100°C, en el que se aprecian los picos en 37.3°, 43.4°, 63°, 75.5° y 79.5°, por lo que se trata del óxido de Ni bunsenita, así como también se encuentra el óxido de silicio como cristobalita, como lo determinan las señales características en 21.9°, 28.4°, 31.4°, 36.1°, 38.4°, 42.6°, 47°, 48.6°, 57.5°, 60.3°, 62°, 65.1°, 68.6°, 70.5°, 72.7° y 73.4°, por lo que podemos afirmar que el NiO se encuentra soportado en el óxido de silicio y en adelante el catalizador será nombrado como 5%Ni/SiO<sub>2</sub> (1100°C) [57].

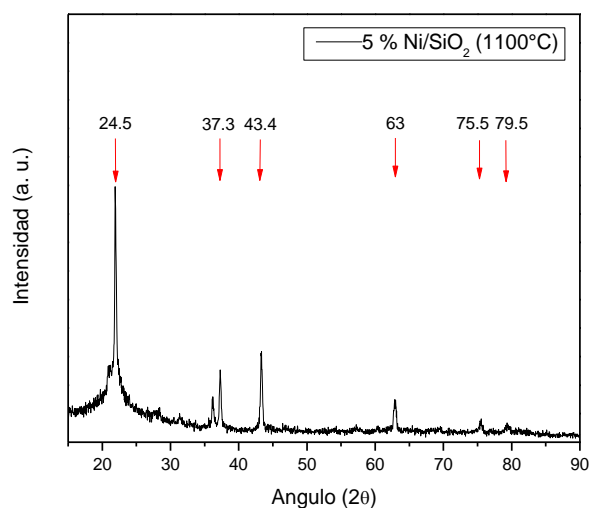


Figura 19. Espectro DRX de catalizador de 5%Ni/SiO<sub>2</sub>.

En la Figura 20 se muestra el espectro del catalizador de Ni metálico, en el cual se observan los picos a 44.5°, 51.8° y 76.4°. De acuerdo a la base de datos Natl. Bur. Stand. (U. S.), Circ. 539 los picos corresponden únicamente a Ni metálico [59]. Con esto se confirma que el catalizador es Ni metálico por lo que en adelante será nombrado Ni<sup>0</sup>.

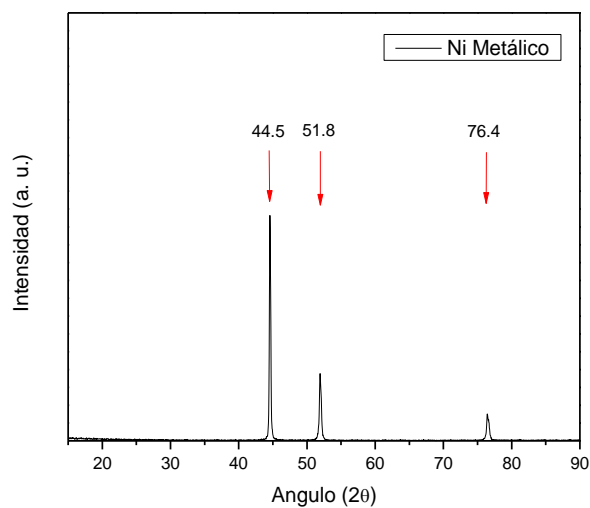


Figura 20. Espectro DRX de catalizador de Ni Metálico.

### 4.2.3 Caracterización de la actividad de los catalizadores en la reacción de esterificación de AGL.

En la Tabla 6 se enlistan los valores de actividad de los catalizadores en la reacción de esterificación de AGL presentes en el aceite. La actividad del catalizador se mide relacionándola al valor absoluto del cambio de número ácido durante la reacción de esterificación.

La reacción de esterificación de AGL se llevó a cabo en las condiciones siguientes:

Relación aceite / catalizador:	10 / 1 en peso.
Relación aceite / metanol:	2 / 1 en volumen.
Temperatura:	70 °C
Agitación:	400 rpm

Tabla 6. Actividad de los catalizadores en la reacción de esterificación de AGL.

Catalizador	Tiempo de Reacción (Hora)	Cambio de número ácido ( $\frac{mg \text{ de } KOH}{g \text{ de } aceite}$ )	Observaciones
Sin catalizador	6	0.65	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	2.1	No fue posible separar el catalizador del aceite
1%Cr/SiO <sub>2</sub> (900°C)	6	6.96	
Cr Metálico	6	6.14	
1%Cr/SiO <sub>2</sub> Reducido	6	6.07	
NiO	6	1.7	No fue posible separar el catalizador del aceite
5%Ni/SiO <sub>2</sub> (1100°C)	6	5.53	
Ni Metálico	6	6.98	

No fue posible separar los catalizadores Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiO del aceite después de la reacción de esterificación con los métodos usados en esta investigación, por lo cual, se decidió ya no continuar con su estudio.

Los catalizadores que presentaron actividad en la reacción de esterificación de AGL y se pudieron recuperar después de la reacción fueron estudiados por su estabilidad, exponiéndolos a varios ciclos de reacción de esterificación de AGL. En la Figura 21 se representan los resultados obtenidos de las pruebas realizadas.

Como se puede observar en esta figura la actividad de los catalizadores de 1%Cr/SiO<sub>2</sub> Reducido y 5%Ni/SiO<sub>2</sub>, en la reacción de esterificación de AGL cae drásticamente en el segundo ciclo de reacción, el catalizador Cr Metálico (Cr<sup>0</sup>) presenta buena estabilidad en la actividad en los primero 3 ciclos pero en el cuarto ciclo presenta desactivación, mientras que la actividad de los catalizadores 1%Cr/SiO<sub>2</sub> a 900°C y Ni metálico (Ni<sup>0</sup>) se mantiene invariable.

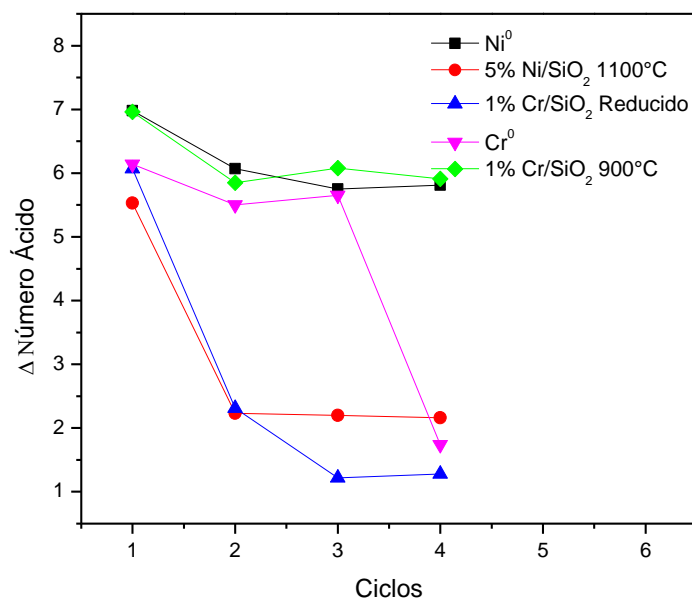


Figura 21. Variación del número ácido en función del número de ciclos de la reacción de esterificación de AGL.

#### 4.2.4 Caracterización del área superficial de catalizadores.

Los catalizadores que mostraron actividad en la reacción de esterificación fueron caracterizados por su área superficial. En la Tabla 7 se pueden apreciar los datos obtenidos.

Tabla 7. Área superficial de catalizadores.

Catalizador	Area Superficial
	BET (M <sup>2</sup> /g)
1%Cr/SiO <sub>2</sub> (900°C)	168.03
Cr <sup>0</sup>	0.031704
5%Ni/SiO <sub>2</sub> (1100°C)	0.27489
Ni <sup>0</sup>	<0.01

En la tabla anterior se puede observar que el catalizador de 1%Cr/SiO<sub>2</sub> presenta la mayor área superficial, mientras que los catalizadores de Cr<sup>0</sup> y 5%Ni/SiO<sub>2</sub> presentan un área superficial <1.

En la Figura 22 se representan los valores de la densidad específica de sitios ácidos de los catalizadores. En esta figura se aprecia que el catalizador que presenta mayor cantidad de sitios ácidos en superficie es 1%Cr/SiO<sub>2</sub> calcinado a 900°C, el cual tiene un valor de 4.56x10<sup>14</sup>.

En la Figura 23 se presenta la densidad específica de sitios básicos de los diferentes catalizadores. En esta figura se observa que el catalizador que presenta una mayor cantidad de sitios básicos es el Ni<sup>0</sup> el cual tiene 8.19x10<sup>12</sup>.

De acuerdo a los resultados obtenidos se observa que el catalizador de 1%Cr/SiO<sub>2</sub> (900°C) tiene la mayor densidad de sitios ácidos y el catalizador de Ni<sup>0</sup> tiene la mayor cantidad de sitios básicos y estos dos catalizadores son los que presentan mayor actividad en la reacción de esterificación de AGL, por lo que podemos decir que la actividad de los catalizadores en esta reacción está relacionada directamente a la densidad específica de sitios ácidos y básicos en superficie de los catalizadores.

El estudio para los catalizadores de Ni<sup>0</sup> y 1%Cr/SiO<sub>2</sub> a 900°C se continuó con más pruebas para encontrar las condiciones de reacción de esterificación de AGL óptimas debido a que estos catalizadores son los que presentan una actividad invariable en los múltiples ciclos de reacción.

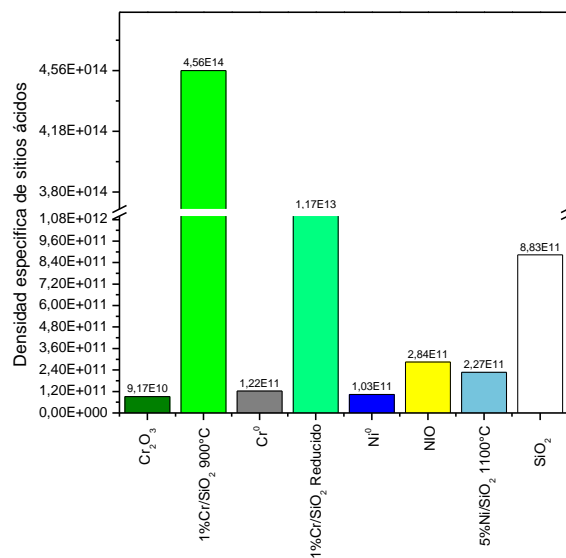


Figura 22. Densidad específica de sitios ácidos de los catalizadores.

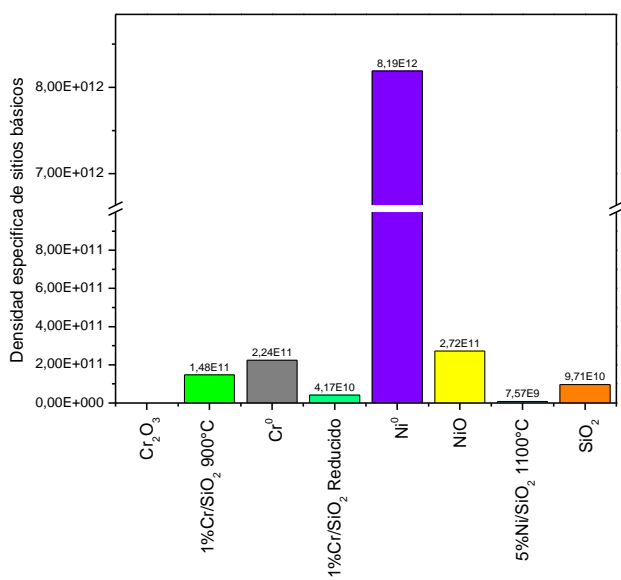


Figura 23. Densidad específica de sitios básicos de los catalizadores.

### 4.3 Optimización de las condiciones de reacción para el catalizador 1%Cr/SiO<sub>2</sub> calcinado a 900°C.

El catalizador 1%Cr/SiO<sub>2</sub> calcinado a 900°C es el que presenta mayor densidad específica de sitios ácidos y también presenta una gran actividad y estabilidad en la reacción de esterificación de AGL.

#### 4.3.1 Optimización del tiempo de reacción de esterificación.

En la Figura 24 se representan los datos obtenidos del cambio de número ácido en la reacción de esterificación de AGL variando el tiempo de reacción, sin variar las demás condiciones de reacción.

Las condiciones de reacción de esterificación de AGL fueron:

Temperatura:	70 °C
Agitación:	400 rpm
Relación Catalizador / Aceite:	1 / 10de 1%Cr/SiO <sub>2</sub> calcinado a 900°C.
Relación Aceite / Metanol:	2 / 1

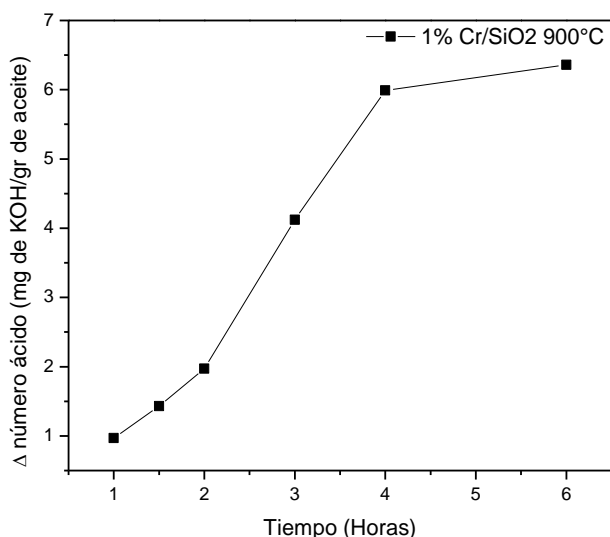


Figura 24. Evolución del cambio de número ácido del aceite en relación a tiempo de reacción.

En esta figura se puede observar que el comportamiento del cambio de número ácido a tiempos menores de cuatro horas presenta una variación considerable, al llegar a las cuatro horas de reacción, el comportamiento en el cambio de número ácido presenta variaciones mínimas.

Por lo que el tiempo óptimo de reacción de esterificación de AGL para el catalizador 1%Cr/SiO<sub>2</sub> calcinado a 900°C es de 4 horas.

### 4.3.2 Optimización de la relación Aceite / Metanol.

En la Tabla 8 se presentan los valores obtenidos de la variación del % de conversión de AGL del aceite en la reacción de esterificación, al variar la relación de Metanol / Aceite.

Las condiciones de reacción de esterificación fueron:

Temperatura:	70 °C
Agitación:	400 rpm
Relación Aceite / Catalizador:	1 / 10
Tiempo de reacción:	4 horas

Como se puede observar en la Tabla 8 la relación óptima Aceite / Metanol en la reacción de esterificación de AGL usando el catalizador de 1%Cr/SiO<sub>2</sub> calcinado a 900°C es 2 / 1, ya que a esta relación logra una gran conversión y al aumentar la relación de metanol ya no hay un aumento considerable en el % de conversión de AGL.

*Tabla 8. Comportamiento del % de conversión de AGL del aceite variando la relación aceite / Metanol en la reacción de esterificación.*

Relación Aceite: Metanol	$\Delta$ de número ácido	% de conversión de AGL.
3/1	3.54	10.8
2/1	6.36	19.4
1/1	6.42	19.6
1/2	6.40	19.5

### 4.3.3 Optimización de la temperatura de reacción.

En la Tabla 9 se presentan los valores obtenidos de realizar la reacción de esterificación a diferentes temperaturas.

Las condiciones de reacción de esterificación de AGL fueron:

Tiempo de reacción: 4 horas

Agitación: 400 rpm

Relación Aceite / Catalizador: 1 / 10

Relación Aceite / Metanol: 2 / 1

En la Tabla 9 se puede observar que a temperaturas por debajo de los 60°C la reacción de esterificación usando el catalizador 1%Cr/SiO<sub>2</sub> calcinado a 900°C, no presenta una actividad apreciable, mientras que al llevarse a cabo la reacción a 60°C el valor absoluto cambio de número ácido es grande y a temperaturas por encima de esta el cambio de número ácido ya no presenta un variación importante, por lo que la temperatura optima de reacción para este catalizador es de 60°C, debido a que esta temperatura ya presenta una actividad comparable a cuando es llevada a mayor temperatura por lo que no tiene caso que la reacción se realice a temperaturas mayores a 60°C

*Tabla 9. Valores de cambio el número ácido al variar la temperatura.*

Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (horas)	$\Delta$ número ácido ( $\frac{mg \text{ de KOH}}{g \text{ de aceite}}$ )
28	4	1.98
45	4	2.98
60	4	6.14
70	4	6.36

Para relacionar el número ácido del aceite de fritura de desecho con el porcentaje de ácidos grasos libres presentes en este, se realizó de forma experimental, se prepararon muestras variando el % de contenido de ácido oleico presente en un aceite.

En la Tabla 10 se enlistan los valores obtenidos de la caracterización de número ácido de las diferentes muestras preparadas a los % de ácido oleico.

*Tabla 10. Número ácido a diferentes % de ácido oleico.*

% de ácido oleico	Número ácido
1	4.4
2	8.8
5	20.2
10	40.5
20	80.8

En la Figura 25 se representa la relación entre el ácido oleico, el cual es uno de los ácidos grasos libres presentes en los aceites, y de esta manera ya podemos relacionar el número ácido a los ácidos grasos libres referenciándolos a él % de ácido oleico presente en el aceite.

Se encontró la ecuación de la línea recta en el programa Origin Pro 8.5, la ecuación fue utilizada para realizar la interpolación del número ácido equivalente al 3% de ácido oleico, para de esta manera poder saber que aceites se encuentran por debajo de este valor solo realizando el análisis de número ácido, y debido a que este análisis es simple y rápido, podemos minimizar tiempo de análisis y el uso de un equipo costoso.

De acuerdo a la ecuación de la recta el valor de número ácido que hace referencia al 3% de AGL es de  $13.3609 \frac{mg \text{ de } KOH}{g \text{ de aceite}}$ . Por lo que los aceites que se tengan un valor de número ácido menor a  $13.3609 \frac{mg \text{ de } KOH}{g \text{ de aceite}}$ , son aceites que pueden ser usados en la transesterificación triglicéridos.

Por lo que para llegar a tener un valor de número ácido menor a  $13.36 \frac{mg \text{ de } KOH}{g \text{ de aceite}}$ , se requirió de 3 ciclos de reacción al aceite de fritura de desecho, obteniendo un valor de número ácido de  $13.3 \frac{mg \text{ de } KOH}{g \text{ de aceite}}$ .

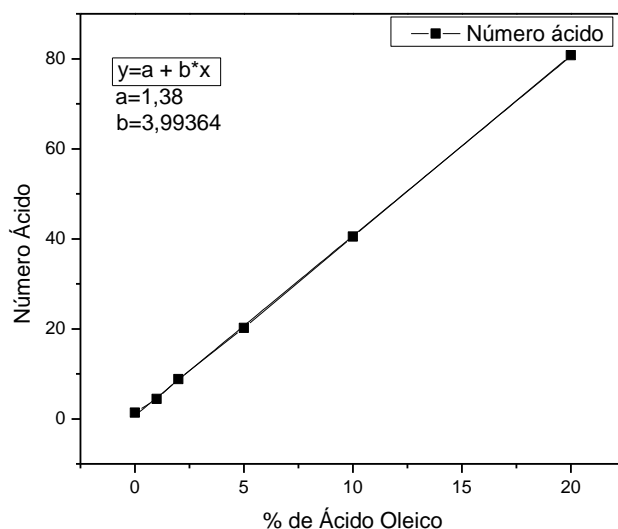


Figura 25. Relación entre el número ácido y el % de ácido oleico.

#### 4.3.4 Estabilidad del catalizador 1%Cr/SiO<sub>2</sub> calcinado a 900°C en reacción de esterificación de AGL.

El catalizador fue expuesto a varios ciclos de reacción de esterificación de AGL presentes en el aceite de fritura de desecho. El valor inicial de número ácido del aceite de fritura de desecho fue de 32.68 mg de KOH/g de aceite, después de la reacción de esterificación de AGL con el catalizador 1%Cr/SiO<sub>2</sub> calcinado a 900°C, se observa que la disminución del valor de número ácido es de 6.36 mg de KOH/g de aceite.

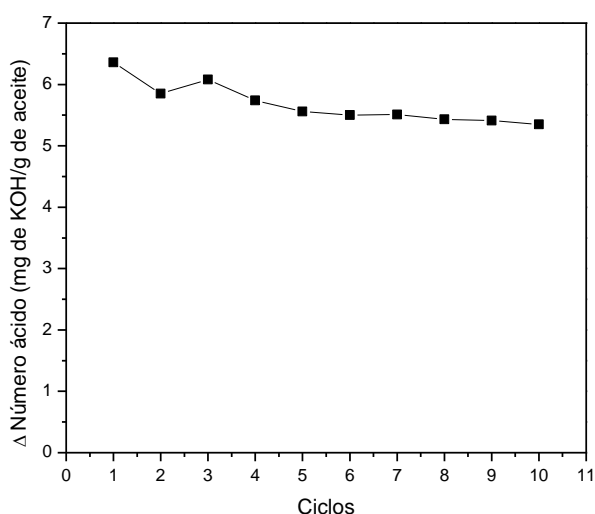
En la Figura 26 se representan la evolución del catalizador durante 10 ciclos de reacción de esterificación de AGL.

Las condiciones de reacción de esterificación de AGL fueron las óptimas encontradas:

Temperatura:	60°C
Agitación:	400 rpm
Relación Aceite / Catalizador:	1 / 10.
Relación Aceite / Metanol:	2 / 1
Tiempo de reacción:	4 horas

Como se puede observar la actividad se mantiene casi constante, la disminución de la actividad se puede relacionar a la pérdida de catalizador en el proceso de separación del catalizador y el aceite.

El proceso de separación de este catalizador y el aceite se lleva a cabo por filtración, en este proceso se utiliza un filtro con poro de 1 micra y la filtración es por gravedad. Este proceso es tardado y parte del catalizador se queda en las paredes del filtro, por lo que las pequeñas variaciones en la actividad de este catalizador pueden ser atribuidas a la merma del catalizador.



*Figura 26. Estabilidad del catalizador 1%Cr/SiO<sub>2</sub> calcinado a 900°C en la reacción de esterificación de AGL.*

Para verificar que el catalizador no cambio su estructura después de su uso en los ciclos de reacción de esterificación, se realizó un análisis de UV- Vis y DRX al catalizador después de ser usado por 10 ciclos.

Como se puede observar en las Figura 27 los espectros de UV-Vis presentan las mismas señales, y en la Figura 28 los espectros de Difracción de Rayos X presentan las mismas señales por lo que se puede decir que el catalizador sigue conservando su estructura después de ser usado en 10 ciclos de reacción de esterificación de AGL del aceite de fritura de desecho.

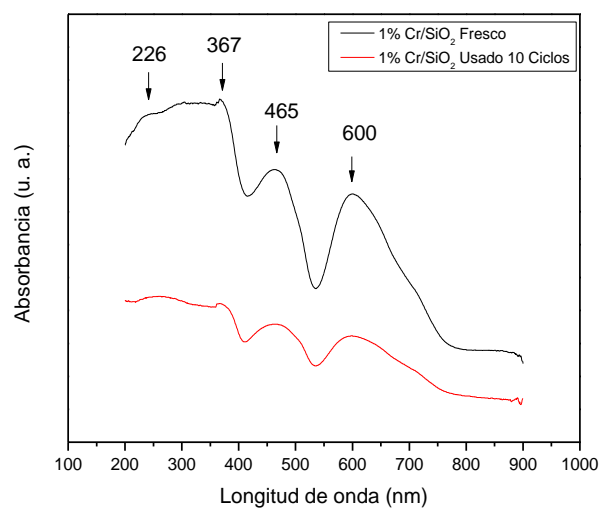


Figura 27. UV-Vis de catalizador 1%Cr/SiO<sub>2</sub> fresco y usado 10 Ciclos en reacción de esterificación de AGL.

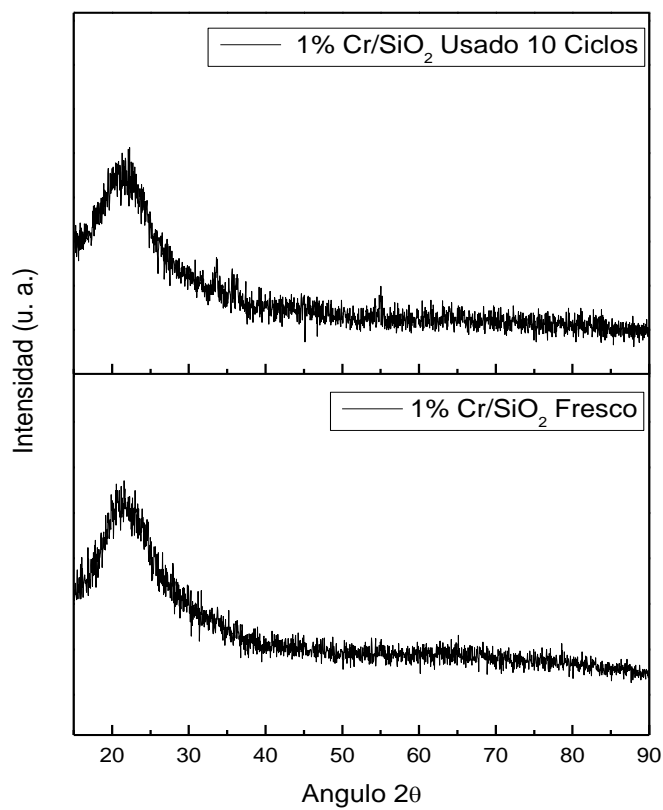


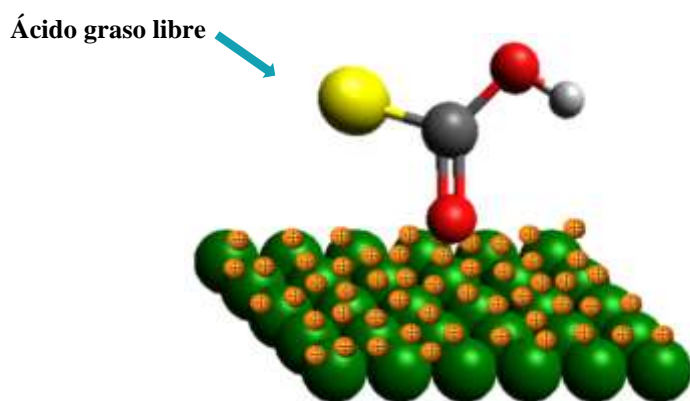
Figura 28. Espectros de DRX de catalizador 1%Cr/SiO<sub>2</sub> fresco y usado 10 ciclos en la reacción de esterificación de AGL.

#### 4.3.5 Mecanismo propuesto para la reacción de esterificación de AGL presentes en el aceite de desecho de fritura utilizando el catalizador 1%Cr/SiO<sub>2</sub> calcinado a 900°C.

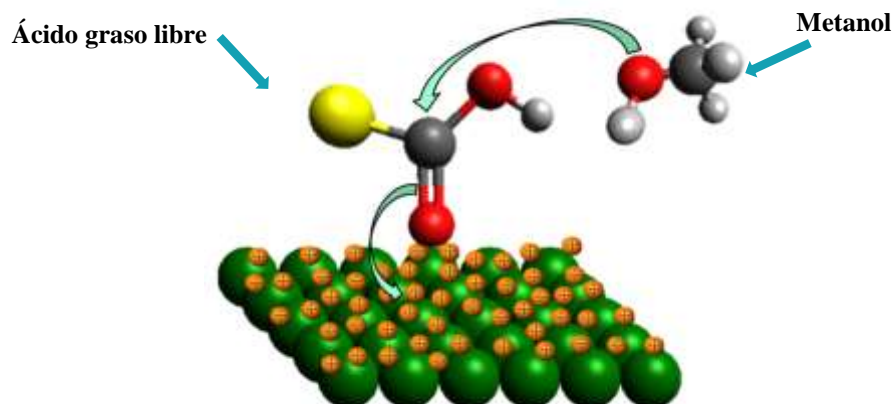
Para el catalizador de 1%Cr/SiO<sub>2</sub> calcinado a 900°C se propone un mecanismo de reacción Eley Redaal para la reacción de esterificación de los AGL en superficie. En el cual los ácidos grasos libres tienen interacción con los sitios ácidos en la superficie del catalizador, mientras que el metanol se encuentra en fase gaseosa (no se encuentra adsorbido en la superficie del catalizador), el metanol en la reacción solo tiene interacción con el ácido graso libre adsorbido en la superficie del catalizador.

En el mecanismo de reacción de esterificación de AGL se proponen los siguientes pasos:

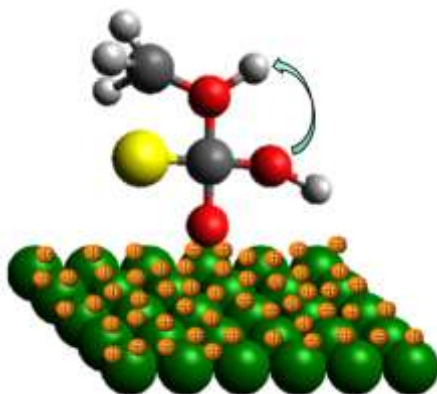
1. Adsorción de los AGL en la superficie del catalizador.



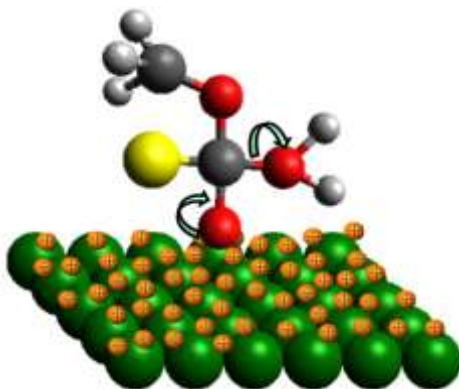
2. Formación del complejo de Lewis.



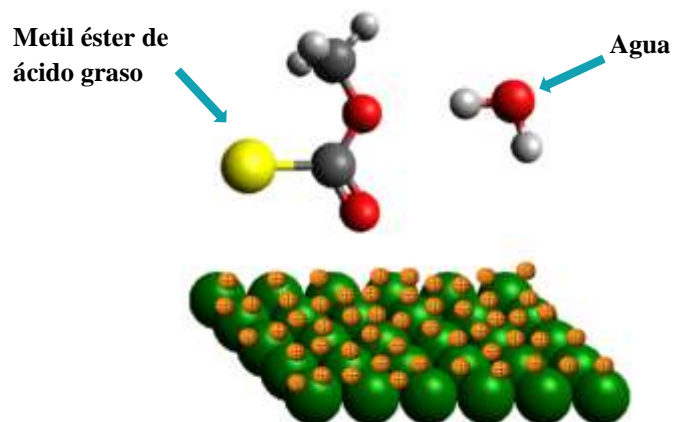
3. Ataque nucleofílico con el metanol.



4. Formación del metil éster y agua.



5. Desorción del metil éster del sitio ácido del catalizador 1%Cr/SiO<sub>2</sub> calcinado a 900°C.



En los esquemas anteriores las esferas representan a un elemento, como se describe a continuación.



#### 4.4 Optimización de las condiciones de reacción del catalizador Ni<sup>0</sup>.

El catalizador Ni<sup>0</sup> es el catalizador que presenta mayor cantidad de sitios básicos ( $8.19 \times 10^{12}$ ) y también presenta una gran actividad en la reacción de esterificación de AGL y una fácil y rápida recuperación de catalizador.

##### 4.4.1 Optimización del tiempo de reacción.

En la Figura 29 se representan los datos del cambio de número ácido en función del tiempo de reacción de esterificación de AGL del aceite, en esta gráfica podemos observar la evolución del cambio de número ácido del aceite en la reacción de esterificación a diferentes tiempos de reacción, en el cual se observa que el cambio de número ácido tiene un mayor incremento entre 1 hora y 1.5 horas, sin embargo, después de las 2 horas de reacción, la variación en el cambio de número ácido se mantiene casi imperceptible, tendiendo a un equilibrio, por lo que se determina que 2 horas es el tiempo óptimo de reacción de esterificación de AGL.

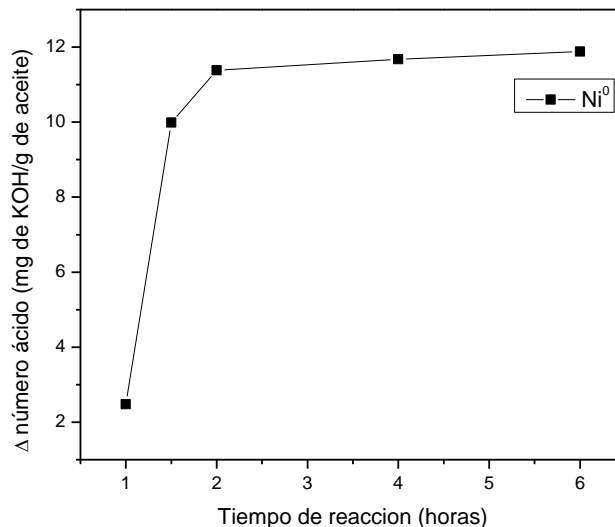


Figura 29. Evolución del cambio de número ácido a diferentes tiempos de reacción.

#### 4.4.2 Optimización de la temperatura de reacción.

En la Tabla 11 se presentan los valores del cambio de número ácido del aceite, obtenidos al realizar la reacción de esterificación a diferentes temperaturas. En esta tabla se aprecia que desde la temperatura ambiente (28°C), la reacción de esterificación de AGL se lleva a cabo. Se observa que a temperatura ambiente la disminución del número ácido del aceite es comparable al observado a temperaturas mayores. Por esta razón, las pruebas de optimización del tiempo de reacción se llevaron a cabo a temperatura ambiente, usando el catalizador Ni<sup>0</sup>.

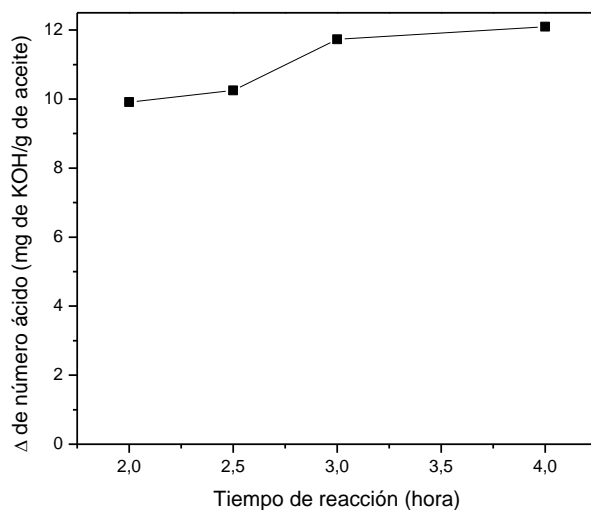
Tabla 11. Cambio de número ácido en el aceite, en la reacción de esterificación de AGL a diferentes temperaturas de reacción.

Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (horas)	$\Delta$ número ácido $\left(\frac{mg\ de\ KOH}{g\ de\ aceite}\right)$
28	2	9.91
45	2	10.94
60	2	11.78
70	2	11.88

##### 4.4.2.1 Optimización del tiempo de reacción a temperatura ambiente.

En la Figura 30 se presentan los datos obtenidos de la reacción de esterificación de AGL usando el catalizador de Ni<sup>0</sup> a temperatura ambiente.

En la figura, se puede observar que la disminución de los AGL es máxima, cuando el tiempo de reacción es de 3 horas, después de este tiempo la variación del número ácido se mantiene casi constante, además de que este valor es comparable a la actividad presentada a la temperatura de 60°C, por lo que el tiempo óptimo de reacción de esterificación a temperatura ambiente usando el catalizador de Ni<sup>0</sup>, es de 3 horas.



*Figura 30. Cambio de número ácido del aceite variando el tiempo de reacción de esterificación de AGL a temperatura ambiente.*

#### **4.4.3 Optimización de la relación Metanol / Aceite.**

En la Tabla 12 se presentan los valores obtenidos de la variación del % de conversión de AGL del aceite en la reacción de esterificación, al variar la relación de Metanol / Aceite.

Las condiciones de reacción de esterificación fueron las siguientes:

Temperatura:	28°C
Agitación:	400 rpm
Peso catalizador / peso aceite:	1 / 10
Tiempo de reacción:	3 horas

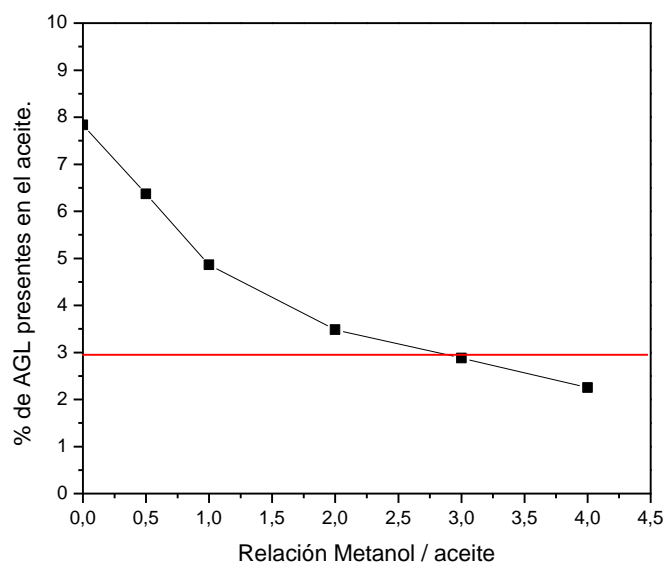
En esta tabla se puede apreciar el cambio del % de conversión de AGL. Se observa que a mayor cantidad de metanol usado en la reacción de esterificación el % de conversión de AGL es mayor. Para obtener una buena conversión de triglicéridos a biodiesel y que el biodiesel sea de alta calidad, se recomienda el uso de aceites que tengan una concentración de AGL menor a 3% [40,60,61]. Al usar aceites con bajos contenidos de AGL se evitan problemas en la transesterificación de triglicéridos durante la producción de biodiesel, así

como también se evitan daños de corrosión en el motor y los accesorios vehiculares por la presencia de jabón [17-20, 24-26].

*Tabla 12. Comportamiento del % de conversión de los AGL del aceite, variando la relación Metanol / Aceite en la reacción de esterificación.*

Relación Metanol / Aceite	$\Delta$ de número ácido	% de conversión de AGL.
1 / 2	5.87	17.9
1 / 1	11.88	36.3
2 / 1	17.38	53.1
3 / 1	19.79	60.5
4 / 1	22.3	68.2

De acuerdo a la Tabla 12, tomando en cuenta que el valor de número ácido inicial del aceite es de  $32.68 \frac{mg \text{ de KOH}}{g \text{ de aceite}}$  y cuando se usa la relación Metanol / Aceite 4 / 1 el valor absoluto del cambio de número ácido es de  $22.3 \frac{mg \text{ de KOH}}{g \text{ de aceite}}$  lo que equivale a que el aceite de fritura de desecho tenga un valor de número ácido de  $10.38 \frac{mg \text{ de KOH}}{g \text{ de aceite}}$  y de acuerdo a la ecuación de la Figura 25 obtenemos que para este valor de número ácido es equivalente a tener 2.25 % de AGL en el aceite, por lo que su % de AGL es menor al 3%, y podría ser usado para la transesterificación con catalizador básico homogéneo. Para minimizar costos de producción en la Figura 31 se aprecia la variación del % AGL presentes en el aceite en función de la relación metanol / aceite. En esta figura se puede observar que, para el aceite usado en esta investigación, es suficiente realizar la reacción de esterificación de AGL con una relación Metanol / aceite 3 / 1 para obtener un aceite con un contenido final de AGL < 3%, por esta razón se toma como optima la relación Metanol / aceite 3 / 1.



*Figura 31. Variación de % de AGL presentes en el aceite, en función de la relación Metanol / aceite durante la esterificación de AGL.*

#### **4.4.4 Estabilidad del catalizador Ni<sup>0</sup> en la reacción de esterificación de AGL.**

El catalizador fue expuesto a 30 ciclos de reacción de esterificación de AGL presentes en el aceite de fritura de desecho.

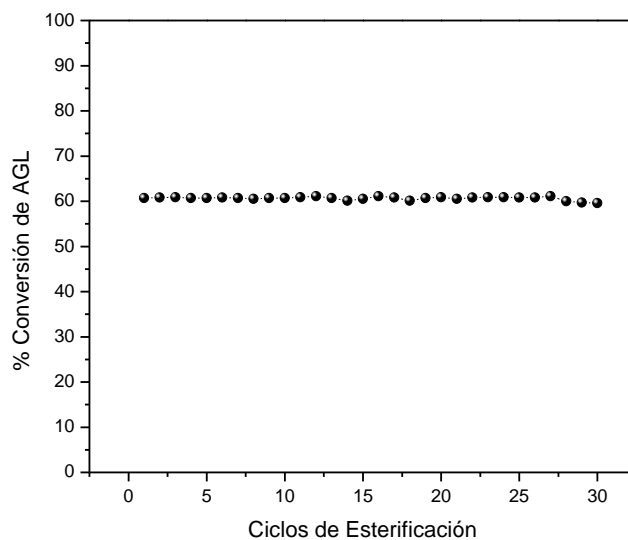
Los ciclos de reacción se llevaron a cabo usando las condiciones óptimas de reacción evaluadas anteriormente.

Temperatura:	28°C
Agitación:	400 rpm
Relación Aceite / Catalizador:	1 / 10
Relación Metanol / Aceite:	3 / 1
Tiempo de reacción:	3 horas

Al catalizador de Ni<sup>0</sup> no se le realizó ningún tratamiento entre los ciclos de reacción. En la Figura 32 se representan la estabilidad del catalizador en la reacción de esterificación de AGL durante 30 ciclos de reacción.

En esta figura se ve claramente que la actividad del catalizador se mantiene constante con el número de ciclos de reacción de esterificación de AGL. Después de la reacción de

esterificación de AGL con el catalizador  $\text{Ni}^0$ , el aceite de desecho de fritura contiene un % de AGL menor al 3% desde el primer ciclo de reacción.



*Figura 32. Variación del % conversión de AGL en el aceite en función del número de ciclos de reacción. Estabilidad de actividad del catalizador  $\text{Ni}^0$  en la reacción de esterificación de AGL.*

En la Figura 32 se puede observar que el catalizador presenta gran estabilidad en su actividad en la reacción de esterificación de AGL. Este catalizador después de ser usado durante 30 ciclos, fue analizado por espectroscopia UV-Vis y Difracción de Rayos X para poder observar algún cambio en su estructura en relación a la inicial (antes de haber estado en contacto con los reactivos de la reacción de esterificación).

Como se puede observar en la Figura 33, donde se representa los espectros UV-Vis del catalizador antes y después de las reacciones de esterificación, ambos espectros presentan las mismas señales. De la misma manera, la Figura 34, nos muestra los espectros DRX del catalizador, antes y después de los ciclos de esterificación, permite concluir que no cambio la estructura del catalizador  $\text{Ni}^0$  después de 30 ciclos de esterificación de AGL.

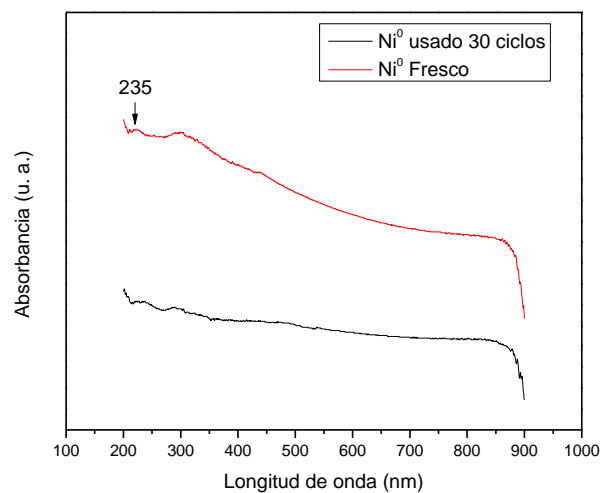


Figura 33. Espectros de UV-Vis del catalizador  $Ni^0$  fresco y usado 30 ciclos en la reacción de esterificación de AGL.

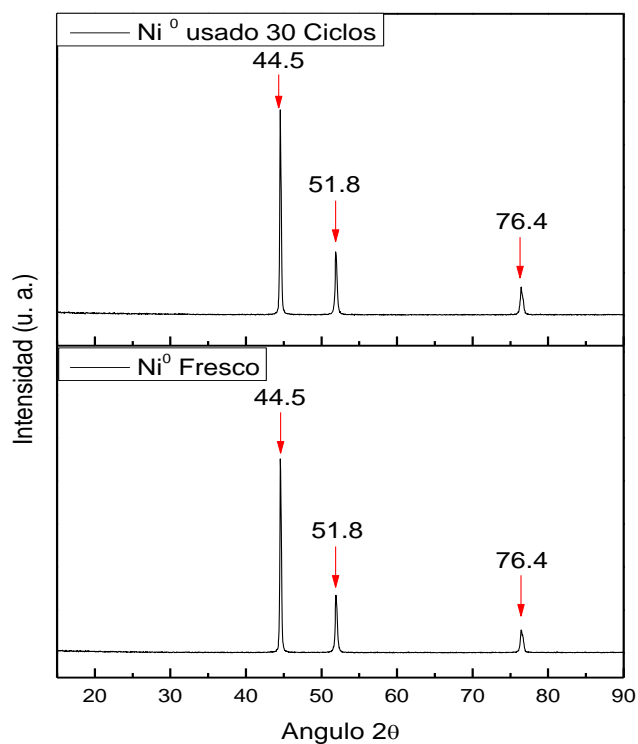


Figura 34. Espectros DRX del catalizador  $Ni^0$  fresco y usado 30 ciclos en la reacción de esterificación de AGL.

La actividad del catalizador se mantuvo constante, su recuperación fue fácil y rápida gracias a la presencia de un campo magnético externo por lo que es posible recuperar todo el catalizador evitando mermas (Figura 35), de esta manera se puede decir que el costo del catalizador es mínimo ya que puede ser usado durante mas de 30 ciclos sin realizarle algún tipo de tratamiento.

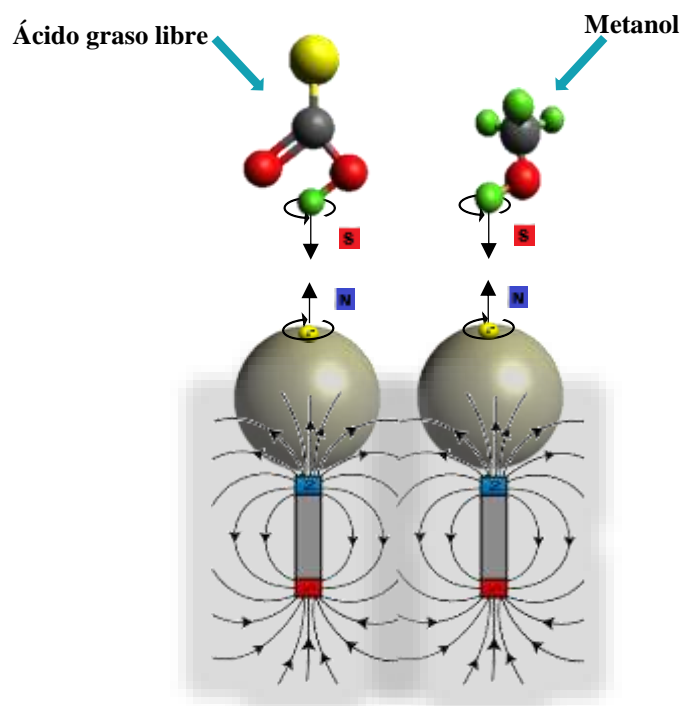


*Figura 35. La recuperación del catalizador se realizó con un campo magnético externo.*

#### **4.4.5 Mecanismo propuesto para la reacción de esterificación de AGL presentes en el aceite de desecho de fritura utilizando el catalizador Ni<sup>0</sup>.**

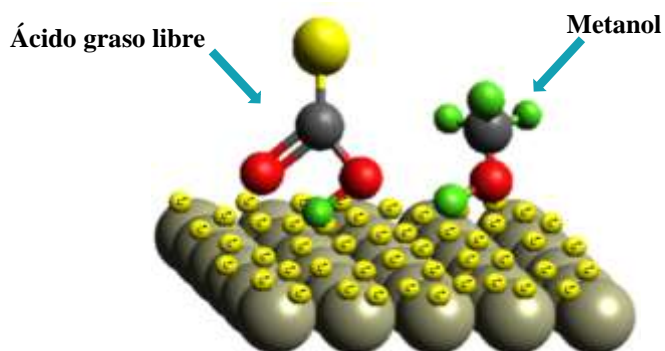
Se observó que, en el catalizador Ni metálico, la actividad de esterificación de AGL del aceite, era incrementada por el campo magnético durante la agitación magnética. Por esta razón, se propone un mecanismo de reacción donde se considera la interacción del campo magnético, en la aceleración de la etapa de adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador. Esta consideración se hace en base al efecto de alineamiento del espín del protón del grupo hidroxilo (-OH) en la molécula de metanol, [62]. En esta propuesta, el primer paso es la interacción del campo magnético con el Ni<sup>0</sup>, el cual presenta propiedades paramagnéticas, convirtiéndolo en un dipolo magnético. Posteriormente el campo magnético que genera el Ni<sup>0</sup> magnetizado, también interacciona con los protones de los grupos (-OH) de metanol (CH<sub>3</sub>-OH) y del ácido graso libre (R-CO-OH), resultando en un alineamiento magnético de estos protones con el campo magnético de Ni<sup>0</sup>. La interacción magnética entre Ni<sup>0</sup> y metanol y los AGL, genera un incremento de la energía cinética de estas moléculas, acelerando su acercamiento a la superficie metálica de Ni. De esta manera, se acelera la velocidad de adsorción de metanol (CH<sub>3</sub>-OH) y del ácido graso

libre (R-CO-OH) y por lo tanto la probabilidad de reacción entre las dos moléculas aumenta, según el mecanismo propuesto por Langmuir y Hinshelwood.

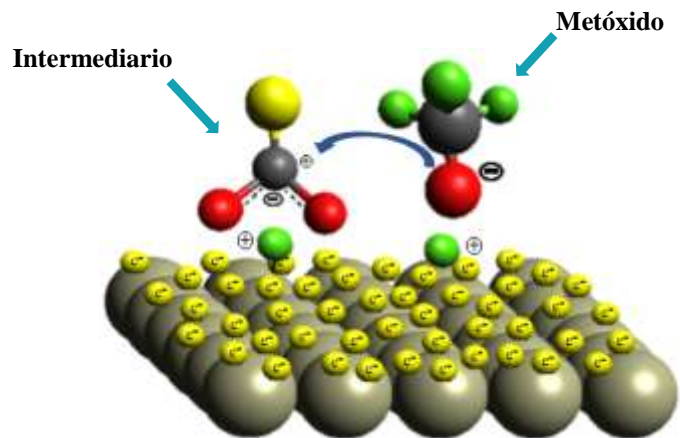


Este mecanismo de reacción se describe a continuación.

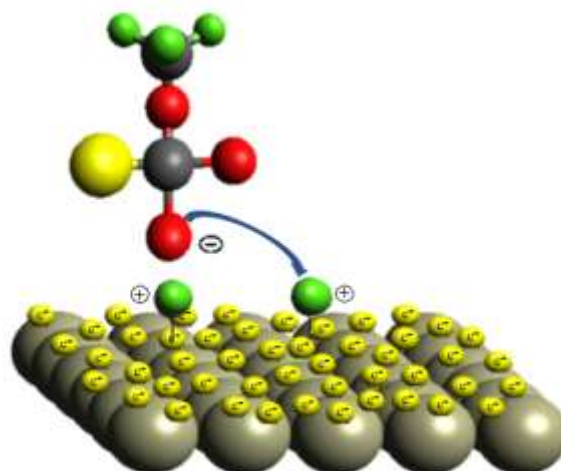
1. Adsorción de los AGL y de metanol en sitios básicos (electrones deslocalizados de la superficie metálica de  $\text{Ni}^0$ ), vecinos en la superficie del catalizador.



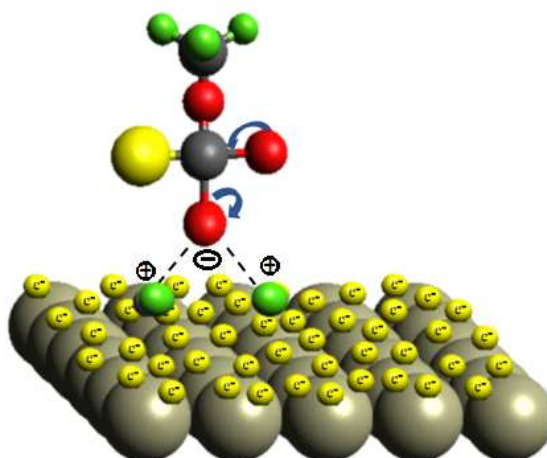
2. Formación del metóxido y del intermediario ( $\text{R-COO}^-$ )



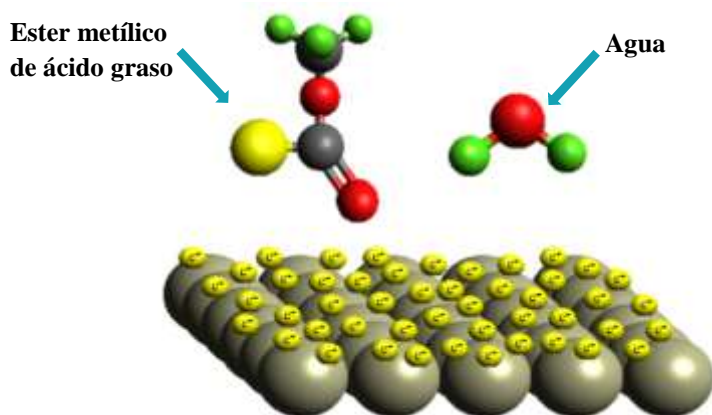
3. Ataque nucleofílico del metóxido al intermediario



4. Interacción nucleofílica del intermediario con los hidrógenos adsorbidos en la superficie del catalizador y formación del metil éster.



5. Desorción del agua de los sitios básicos del catalizador de Ni<sup>0</sup>.



En los esquemas anteriores, las esferas de diferentes colores representan un elemento.



#### 4.5 Recuperación de Metanol.

El metanol contaminado en la reacción de esterificación de AGL presentes en el aceite de fritura de desecho se recuperó mediante la destilación solar. El sistema usado para la destilación solar se representa en la Figura 36.

El proceso empleado para la destilación solar fue el siguiente:

1. En el matraz se adicionó el metanol y una barra magnética para la agitación.
2. Posteriormente se colocó en la boca del matraz una T de vidrio.
3. En una de las dos bocas del matraz disponibles se colocó un termómetro para tomar lectura de la temperatura a la cual se encontraba el metanol.
4. En la otra boca del matraz se colocó el intercambiador de calor, (en el intercambiador de calor se usó una bomba de pecera para recircular el agua, la energía fue suministrada por un panel solar).
5. En la boca del intercambiador de calor se colocó un vaso de precipitado para recibir el condensado, el calentamiento fue a través de la radiación solar, el panel solar no

tenía la capacidad de suministrar suficiente energía para realizar el calentamiento con la parrilla, por lo que la parrilla solo se usó para la agitación magnética.



*Figura 36. Destilación solar usada para la recuperación de metanol.*

La caja solar se cubrió con polietileno transparente para permitir el paso de los rayos solares, y aislar de las corrientes de aire para evitar pérdidas de calor, así como en la periferia del matraz se le colocó un tubo metálico para acelerar la transferencia de calor al matraz con el metanol. La temperatura máxima alcanzada con la radiación solar fue de 65°C, y gracias al aislamiento del sistema con la caja solar esta temperatura se mantuvo constante en presencia de los rayos solares, y podía permanecer 10 min antes de descender de los 60°C sin radiación solar, por lo que el sistema funciona muy bien para la recuperación del metanol.

#### **4.6 Análisis del biodiesel producido.**

La composición de los biodiesel producidos en esta tesis fue analizada por cromatografía de gases de acuerdo a la norma EN 14103, EN 14105 y EN 14106. Además, también fueron analizadas sus propiedades físicas:

- Densidad a 15°C de acuerdo a la norma EN ISO 3675.
- Viscosidad cinemática a 40°C según la norma EN ISO 3104.

- Número ácido según EN 14104.
- Flash Point según EN ISO 3679

#### 4.6.1 Resultados de análisis de las propiedades físicas de los diferentes biodiesel obtenidos usando los diferentes catalizadores para la esterificación de los AGL.

Los biodiesel producidos usando los aceites obtenidos de la esterificación con los diferentes catalizadores fueron analizadas sus propiedades físicas.

##### 4.6.1.1 Propiedades físicas del biodiesel obtenido del aceite esterificado con el catalizador 1%Cr/SiO<sub>2</sub> calcinado a 900°C.

Para el biodiesel obtenido del aceite de fritura de desecho esterificado con 1%Cr/SiO<sub>2</sub> calcinado a 900°C (Biodiesel 1%Cr/SiO<sub>2</sub> 900°C), se obtuvieron los datos que se presentan en la Tabla 13.

Table 13. Propiedades físicas del biodiesel obtenido del aceite de fritura de desecho esterificado con 1%Cr/SiO<sub>2</sub> calcinado a 900°C y transesterificado con NaOH.

Propiedad	Unidades	Valores límite		Norma	Biodiesel 1%Cr/SiO <sub>2</sub> 900°C
		Min	Max		
Densidad a 15°C	kg · m <sup>-3</sup>	860	900	EN ISO 3675	881.6
Viscosidad k	mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	3.5	5.0	EN ISO 3104	3.75
Número ácido	mg KOH·g <sup>-1</sup>	-	0.5	EN 14104	0.66
Flash Point	°C	120	-	EN ISO 3679	176

En esta tabla se puede observar que el biodiesel obtenido del aceite que fue esterificado con el catalizador de 1%Cr/SiO<sub>2</sub> calcinado a 900°C, queda dentro de parámetros de calidad con respecto a la densidad, viscosidad y flash Point, pero el número ácido queda fuera por lo que no cumple con los requerimientos de calidad.

#### 4.6.1.2 Propiedades físicas del biodiesel obtenido del aceite esterificado con el catalizador Cr<sup>0</sup>.

Para el biodiesel obtenido a partir del aceite de fritura de desecho esterificado con Cr<sup>0</sup> (Biodiesel Cr<sup>0</sup>) se obtuvieron los datos de la Tabla 14. En la tabla anterior se puede observar que el biodiesel obtenido del aceite pretratado con Cr<sup>0</sup> no cumple los requerimientos de calidad de las propiedades físicas para ser un biodiesel de uso en motores.

Tabla 14. Datos de propiedades físicas analizadas a biodiesel obtenido de aceite de fritura de desecho esterificado con Cr<sup>0</sup> y transesterificado con NaOH.

Propiedad	Unidades	Valores límite		Norma	Biodiesel Cr <sup>0</sup>
		Min	Max		
Densidad a	kg · m <sup>-3</sup>	860	900	EN ISO 3675	889.6
Viscosidad k	mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	3.5	5.0	EN ISO 3104	6,67
Número ácido	mg KOH·g <sup>-1</sup>	-	0.5	EN 14104	1.4
Flash Point	°C	120	-	EN ISO 3679	183

#### 4.6.1.3 Propiedades físicas del biodiesel obtenido del aceite esterificado con el catalizador 5%Ni/SiO<sub>2</sub> calcinado a 1100°C.

Para el biodiesel obtenido a partir del aceite de fritura de desecho esterificado con 5%Ni/SiO<sub>2</sub> calcinado a 1100°C (Biodiesel 5%Ni/SiO<sub>2</sub> 1100°C) se obtuvieron los datos que se presentan en la Tabla 15.

En esta tabla se puede observar que el número ácido del biodiesel obtenido no cumple con los requerimientos de calidad establecidos en la norma D 6751.

Tabla 15. Datos de propiedades físicas analizadas a biodiesel obtenido de aceite de fritura de desecho esterificado con 5%Ni/SiO<sub>2</sub> y transesterificado con NaOH.

Propiedad	Unidades	Valores límite		Norma	Biodiesel 5%Ni/SiO <sub>2</sub> 1100°C
		Min	Max		
Densidad a	kg · m <sup>-3</sup>	860	900	EN ISO 3675	867.6
Viscosidad k	mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	3.5	5.0	EN ISO 3104	4,38
Número ácido	mg KOH·g <sup>-1</sup>	-	0.5	EN 14104	1.6
Flash Point	°C	120	-	EN ISO 3679	175

#### 4.6.1.4 Propiedades físicas del biodiesel obtenido del aceite esterificado con el catalizador Ni<sup>0</sup>.

Para el biodiesel obtenido a partir del aceite de fritura de desecho, esterificado con Ni<sup>0</sup> (Biodiesel Ni<sup>0</sup>) se obtuvieron los datos que se presentan en la Tabla 16. Como se puede observar el biodiesel obtenido con el pretratamiento de esterificación de los AGL con el catalizador Ni<sup>0</sup> cumple con los requisitos establecidos de propiedades físicas.

Tabla 16. Datos de propiedades físicas analizadas a biodiesel obtenido de aceite de fritura de desecho esterificado con Ni<sup>0</sup> y transesterificado con NaOH.

Propiedad	Unidades	Valores límite		Norma	Biodiesel Ni <sup>0</sup>
		Min	Max		
Densidad a	kg · m <sup>-3</sup>	860	900	EN ISO 3675	864,6
Viscosidad k	mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	3.5	5.0	EN ISO 3104	4.27
Número ácido	mg KOH·g <sup>-1</sup>	-	0.5	EN 14104	0.45
Flash Point	°C	120	-	EN ISO 3679	172

#### 4.6.2 Análisis de glicéridos en biodiesel.

El análisis para determinar monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos, glicerina libre, glicerina ligada y glicerina total se realizó en un cromatógrafo de gases de acuerdo a las normas EN 14103, EN 14105 y EN 14106.

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 17 en la cual se puede observar que el biodiesel que se obtuvo del aceite esterificado con el catalizador de Ni<sup>0</sup> es el único que cumple con todos los requerimientos de calidad establecidos en la norma D-6751.

*Tabla 17. Contenidos de ésteres y glicéridos presentes en el biodiesel.*

Propiedad	Valores límite		Norma	Biodiesel Cr <sup>0</sup>	Biodiesel 5%Ni/SiO <sub>2</sub>	Biodiesel Ni <sup>0</sup>	Biodiesel 1%Cr/SiO <sub>2</sub>
	Min	Max					
Contenido de ésteres	96.5	-	EN14103	61.71	91.94	98.39	96.28
Ésteres con > de 4 enlaces dobles	-	1		0	0	0	0
Ésteres del ácido linolénico	-	12.0	EN 14103	0	0	0	0
Monoglicérido	-	0.8	EN 14105	0	0	0	0
Diglicérido	-	0.2	EN 14105	0	0.0407	0	0
Triglicérido	-	0.2	EN 14105	0.0006	0.0177	0	0
Glicerina libre	-	0.02	EN 14106	0	0	0	0
Glicerina ligada	-	0.23	EN 14106	0	0	0	0
Glicerina total	-	0.25	EN 14106	0.0006	0.0585	0	0

La producción de biodiesel de alta calidad usando el aceite de fritura de desecho como materia prima es una alternativa viable para disminuir los costos de producción (70-80% del costo total de producción de biodiesel), y al usar el aceite de fritura de desecho se evita generar otra fuente de contaminación además de darle un valor agregado a este desecho.

# CONCLUSIONES

1. Esta tesis demuestra que un proceso de producción de biodiesel a partir de aceite de fritura de desecho en dos etapas (pretratamiento de esterificación de ácidos grasos libres seguido de la transesterificación de triglicéridos de los aceites), es una solución viable para la reducción de costos de producción (materia prima 75-80%).
2. En esta tesis se demuestra que hay una relación directa entre la densidad específica de sitios ácidos y básicos de los catalizadores con su actividad en la reacción de esterificación de ácidos grasos libres.
3. En esta investigación se mostró que 1%Cr/SiO<sub>2</sub> es un buen catalizador para la reacción de esterificación de ácidos grasos libres presentes en los aceites de fritura de desecho. La alta actividad de este catalizador se explica en base a la gran densidad específica de sitios ácidos en su superficie.
4. Se demostró por medio de espectroscopia UV-Vis y Difracción de Rayos-X que el catalizador 1%Cr/SiO<sub>2</sub> después de 10 ciclos de reacción de esterificación de AGL no presenta ninguna alteración en su estructura.
5. En esta tesis se demostró que el catalizador Ni<sup>0</sup> es un catalizador eficiente en la esterificación de ácidos grasos libres presentes en el aceite de fritura de desecho. El catalizador puede ser reutilizado sin disminuir su actividad. El uso de este catalizador a temperatura ambiente en presencia de un campo magnético externo es una nueva alternativa, eficiente y segura para la esterificación de ácidos grasos libres. Su separación y recuperación es fácil y rápida gracias al uso de un campo magnético externo.
6. Se demostró por medio de espectroscopia UV-Vis y Difracción de Rayos X que el catalizador Ni<sup>0</sup> después de 30 ciclos de reacción de esterificación de AGL no presenta algún cambio en su estructura.
7. La producción de biodiesel de alta pureza cumpliendo la calidad de la norma ASTM D-6751 es posible, usando como materia prima los AFD y como catalizadores de esterificación, sólidos de bajo costo y radiación solar como fuente de energía. El proceso investigado en esta tesis se puede aplicar a la producción de un combustible alternativo de muy bajo costo, y al mejoramiento de medio ambiente.

# BIBLIOGRAFIA

- [1] Y. C. Sharma, B. Singh, S. N. Upadyay, *Fuel* 2008, 2355-2373.
- [2] B. Kegl, *Fuels Energy* 20 (2006) 1460-1470.
- [3] J. C. Pasqualino, D. Montane, J. Salvado, *Biomass Bioenergy* 30 (2006) 874-879.
- [4] Y.C. Sharma, B. Singh, *Fuel* (2010) 1470-1474.
- [5] A. Kumar, S. Sharma, *Indus. Crops Prod.* 28 (2008) 1-10.
- [6] J. Xue, T. E. Grift, A. C. Hansen, *Renew. Sustain Energy Rev.* 15 (2011) 1098-1116.
- [7] K. Openshaw, *Biomass Bioenergy* 19 (2000) 1-15.
- [8] L. C. Meher, V. D. Sagar, S. N. Naik, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 10 (2006) 248-268.
- [9] K. Narasimharao, D.R. Brown, A.F. Lee, A.D. Newman, P.F. Siril, S.J. Tavener, K. Wilson, *J. Catal.* 248 (2007) 226-234.
- [10] B. M.E. Russbueltd, W. F. Hoelderich, *J. Catal.* 271 (2010) 290-304.
- [11] M. Lopez-Granados, A.C. Alba-Rubio, F. Vila, D. Martin-Alonso, R. Mariscal, *J. Catal.* 276 (2010) 229-236.
- [12] P. K. Sahoo, L. M. Das, *Fuel* 88 (2009) 1588-1594.
- [13] Organización Mundial de la Salud [Internet]. Segundo informe: Ambientes saludables y prevención de enfermedades. <http://www.who.int/phe/publications/es/>
- [14] R. Luque, J. C. Lovett, B. Datta, J. Clancy, J. M. Campelo, A.A. Romero, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 1706-1721.
- [15] D. Tabio, M. Rondón, E. Fernández, R. Piloto, *Extracción de aceites de origen vegetal* (2017).
- [16] A. P. Vyas, J. L. Verma, R. Subrehmanyam, *Fuel* 89 (2010) 1-9.
- [17] Y. Zhang, M. A. Dube, D. D. McLean, *Bioresour. Technol.* 86 (2003) 1-16.
- [18] M. I. Al-Widyan, A. O. Al-Shyoukh, *Bioresour. Technol.* 85 (2002) 253-256.
- [19] G. M. Tashtoush, M. I. Al-Widyan, A. O. Al-Shyoukh, *Energy Convers. Manage.* 45 (2004) 2697-711.
- [20] M. Canakci, J. V. Gerpan, *Trans. Am. Soc. Agric. Eng.* 44 (2001) 1429-1436.
- [21] L. G. Wade, *Química Orgánica*, Vol. 2. Mexico (2011), 937-968, Pearson.
- [22] B. Smith, H. C. Greenwell, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 262.

- [23] J. Dupont, P. A. Z. Suarez, M. R. Meneghetti, S. M. P. Meneghetti, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 1258-1265.
- [24] B. Freedman, E. H. Pryde, T. L. Mounts, *JAOCS* 61 (1984) 1638-1643.
- [25] M. Dorado, E. Ballesteros, F. J. Lopez, *Energy & Fuels* 18 (2004) 77-83.
- [26] S. V. Ghadge, H. Rahman, *Biomass Bioenergy* 28 (2005) 601-605.
- [27] M. Feyzi, Z. Shahbazi, *Journal of the Taiwan Institud of Chemical Engineers* 71 (2017) 145-155.
- [28] C. R. V. Reddy, R. Oshel, J. G. Verkade, *Energy & Fuels* 20 (2006) 1310-1314.
- [29] R. M. de Almeida, L. K. Noda, N. S. Goncalves, S. M. P. Meneghetti, M. R. Meneghetti, *Applied Catalysis A: General* 347 (2008) 100-105.
- [30] G. J. Suppes, M. A. Dasari, E. J. Doskocil, P. J. Mankidy, M. J. Goff, *Applied Catalysis A: General* 257 (2004) 213-223.
- [31] J.J. Woodford, J. P. Dacquin, K. Wilson, A. F. Lee, *Energy & Environmental Science* 5 (2012) 6145- 6150.
- [32] M. R. Monteiro, C. L. Kugelmeier, R. S. Pinheiro, M. O. Baltaha, A. da silva, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 88 (2018) 109-122.
- [33] OCDE-FAO *Perspectivas Agrícolas 2016-2025*.
- [34] Patricia Tapia, Roberto Valadez, 12-02-2017, Biodiesel, a la espera de brillar en Mexico, Grupo Milenio.
- [35] G. Corro, N. Tellez, T. Jimenez, A. Tapia, F. Bañuelos, O. Vasquez, *Catalysis Today* 166 (2011) 116-122.
- [36] G. Corro, N. Tellez, F. Bañuelos, M. E. Mendoza, *Fuel* 97 (2012) 72-79.
- [37] G. Corro, N. Sanchez, U. Pal, F. Bañuelos, *Internet Electronic Journal Nanociencia et Moletrónica* 13 (2015) 2327-2349.
- [38] T. M. M. Marso, C. S. Kalpage, M. Y. Udugala, *Fuel* 199 (2017) 47-64.
- [39] H. Zhang, H. Li, X. Liu, K. Yang, S. Huang, S. Yang, *Energy Conversion and Management* 138 (2017) 45-53.
- [40] A. F. Lee, J. A. Bennett, J. C. Manayit, K. Wilson, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7887-7916.
- [41] W. Xie, Y. Han, H. Wang, *Renewable Energy* 125 (2018) 675-681.
- [42] Y. Deng, D. Qi, C. Deng, X. Zang, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 28-29
- [43] J. Li, X. Liang, *Energy Conversion and Management* 141 (2017) 126-132.
- [44] S. Tang, L. Wang, Y. Zhang, S. Li, S. Tian, B. Wang, *Fuel Processing Technology* 95 (2012) 84-89.

- [45] H. Zhang, H. Li, H. Pan, X. Liu, K. Yang, S. Huang, S. Yang, *Energy Conversion and Management* 138 (2017) 45-53.
- [46] G. Corro, F. Bañuelos, E. Vidal, S. Cebada, *Fuel* 115 (2014) 625-628.
- [47] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers* (1938) 309-319.
- [48] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principios de Análisis Instrumental*, sexta edición 335-384, CENGAGE Learning.
- [49] K. A. Rubinson, J. F. Rubinson, *Análisis Instrumental*, Madrid 2001 Pearson Educación.
- [50] G. Corro, N. Sánchez, U. Pal, S. Cebada, J. L. Fierro, *Applied Catalysis B: Environmental* 203 (2017) 43-52.
- [51] H. Liu, Z. Wang, H. Hu, Y. Liang, M. Wang, *Journal of solid state chemistry* 183 (2009) 1726-1732.
- [52] M. Roy, S. Ghosh, M. K. Naskar, *Material Chemistry and Physics* 159 (2015) 101-106
- [53] M. Nath, S. Song, Y. Li, Y. Xu, *Ceramics International* 44 (2018) 2383-2389.
- [54] R. O. Lorenzo, M. C. Weber, P. A. Thomas, J. Kreisel, V. Salgueiriño, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 22337-22342.
- [55] C. Quan, Y. He, *Surface & Coatings Technology* 269 (2015) 319-323.
- [56] Y. Cui, C. Wang, S. Wu, G. Liu, F. Zhang, T. Wang, *CrystEngComm* 13 (2011) 4930-4934.
- [57] S. Zhang, S. Gai, F. He, Y. Dai, P. Gao, L. Li, Y. Chen, P. Yang, *Nanoscale* 6 (2014) 7025-7032.
- [58] S.C. Chen, T. Y. Kuo, Y. C. Lin, H. C. Lin, *Thin Solid Films* 519 (2011) 4944-4947.
- [59] T. Jeon, M. Watanabe, K. Miyatake, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 18445-18449.
- [60] Y. C. Sharma, B. Singh, *Renewable Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 1646-1651.
- [61] A. S. Ramadhas, S. Jarayaj, C. Muraleedharan, *Fuel* 84 (2005) 335-340.
- [62] B. Lankhaar, W. Vlemmings, G. Surcis, H. J. Langevelde, G. C. Groenenboom, A. Avoird, *Nature Astronomy* 2 (2018) 145-150.

# Índice de Tablas

Tabla 1. Producción de Petróleo Crudo en Mexico.....	13
Tabla 2. Rendimiento típico de cosecha de variedad de granos para la producción de aceite vegetal.....	14
Tabla 3. Composición de esteres en el Aceite de Fritura de Desecho.....	49
Tabla 4. Densidad específica de sitios ácidos y básicos de los catalizadores de cromo.	50
Tabla 5. Densidad específica de sitios ácidos y básicos de los catalizadores de níquel.	54
Tabla 6. Actividad de los catalizadores en la reacción de esterificación de AGL. ....	58
Tabla 7. Área superficial de catalizadores.....	60
Tabla 8. Comportamiento del % de conversión de AGL del aceite variando la relación aceite: Metanol en la reacción de esterificación.....	63
Tabla 9. Valores de cambio el número ácido al variar la temperatura. ....	64
Tabla 10. Número ácido a diferentes % de ácido oleico. ....	65
Tabla 11. Cambio de número ácido en reacción de esterificación de AGL a diferentes temperaturas de reacción. ....	72
Tabla 12. Comportamiento del % de conversión de AGL del aceite variando la relación Metanol/Aceite en la reacción de esterificación.....	74
Tabla 13. Propiedades físicas del biodiesel obtenido del aceite “G” esterificado con 1%Cr/SiO <sub>2</sub> calcinado a 900°C y transesterificado con NaOH. ....	83
Tabla 14. Datos de propiedades físicas analizadas a biodiesel obtenido de aceite “G” esterificado con Cr <sup>0</sup> y transesterificado con NaOH.....	84
Tabla 15. Datos de propiedades físicas analizadas a biodiesel obtenido de aceite “G” esterificado con 5% Ni/SiO <sub>2</sub> y transesterificado con NaOH. ....	85
Tabla 16. Datos de propiedades físicas analizadas a biodiesel obtenido de aceite “G” esterificado con Ni <sup>0</sup> y transesterificado con NaOH.....	85
Tabla 17. Datos de contenidos de esteres y glicéridos presentes en el biodiesel. ....	86

# Índice de Figuras

Figura 1. Emisiones de motores diésel. ....	12
Figura 2. Mecanismo propuesto para la esterificación de AGL catalizado por SiO <sub>2</sub> (HF). ....	23
Figura 3. Mecanismo propuesto para la esterificación de AGL catalizado por limaduras de Zn. ....	24
Figura 4. Potenciómetro Thermo Scientific Orion. ....	28
Figura 5. Analizador de áreas superficiales por adsorción de gases (BET). ....	29
Figura 6. La radiación de la potencia radiante inicial I <sub>0</sub> es atenuada y se transforma en energía transmitida I, mediante una solución que contiene c moles por litro de solución absorbente con una longitud de trayectoria de b cm. ....	32
Figura 7. Espectrofotómetro UV-Vis, Shimadzu. ....	33
Figura 8. Difractómetro de rayos X. ....	34
Figura 9. Sistema para medir número ácido. ....	36
Figura 10. Picnómetro. ....	37
Figura 11. Viscosímetro. ....	38
Figura 12. Cromatógrafo de gases GS 2014. ....	39
Figura 13. Espectro de absorción UV-Vis de los catalizadores con Cr. ....	51
Figura 14. Espectro XRD de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	52
Figura 15. Espectro XRD de catalizador 1%Cr/SiO <sub>2</sub> calcinado a 900°C. ....	52
Figura 16. Espectro DRX de Cr metálico. ....	53
Figura 17. Espectros UV-Vis de los catalizadores de Ni. ....	55
Figura 18. Espectro DRX del catalizador NiO. ....	56
Figura 19. Espectro DRX de catalizador de 5%Ni/SiO <sub>2</sub> . ....	57
Figura 20. Espectro DRX de catalizador de Ni Metálico. ....	57
Figura 21. Variación del número ácido en función del número de ciclos de la reacción de esterificación de AGL. ....	59
Figura 22. Densidad específica de sitios ácidos de los catalizadores. ....	61
Figura 23. Densidad específica de sitios básicos de los catalizadores. ....	61
Figura 24. Evolución del cambio de número ácido del aceite en relación a tiempo de reacción. ....	62

Figura 25. Relación entre el número ácido y el % de ácido oleico. ....	66
Figura 26. Estabilidad del catalizador 1%Cr/SiO <sub>2</sub> calcinado a 900°C en la reacción de esterificación de AGL.....	67
Figura 27. UV-Vis de catalizador 1%Cr/SiO <sub>2</sub> fresco y usado 10 Ciclos en reacción de esterificación de AGL.....	68
Figura 28. Espectros de DRX de catalizador 1%Cr/SiO <sub>2</sub> fresco y usado 10 ciclos en la reacción de esterificación de AGL. ....	68
Figura 29. Evolución del cambio de número ácido a diferentes tiempos de reacción. ....	71
Figura 30. Cambio de número ácido del aceite variando el tiempo de reacción de esterificación de AGL a temperatura ambiente. ....	73
Figura 31. Variación de % de AGL presentes en el aceite, en función de la relación Metanol / aceite durante la esterificación de AGL. ....	75
Figura 32. Variación del % conversión de AGL en el aceite en función del número de ciclos de reacción. Estabilidad de actividad del catalizador Ni <sup>0</sup> en la reacción de esterificación de AGL.....	76
Figura 33. Espectros de UV-Vis del catalizador Ni <sup>0</sup> fresco y usado 30 ciclos en la reacción de esterificación de AGL.....	77
Figura 34. Espectros DRX del catalizador Ni <sup>0</sup> fresco y usado 30 ciclos en la reacción de esterificación de AGL.....	77
Figura 35. La recuperación del catalizador se realizó con un campo magnético externo. ....	78
Figura 36. Destilación solar usada para la recuperación de metanol.....	82