



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

"Estudio y diseño de la producción de biodiesel usando catalizadores de óxidos metálicos y radiación solar como fuente de energía"

TESIS

Presentada para obtener el título de:
DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS

Presenta:
M.C.Q. NALLELY GUADALUPE SÁNCHEZ CRUZ

Asesora de Tesis:
DRA. GRISELDA CORRO HERNÁNDEZ

PUEBLA, PUE. JUNIO 2017



ÍNDICE

ÍNDICE

Resumen	1
Abstract	3
Introducción	4
1ra Hipótesis de investigación	10
2da Hipótesis de investigación	11
Objetivo principal de la Tesis	12
Objetivos secundarios de la Tesis	12
Capítulo I. Antecedentes	13
I.1. Combustibles fósiles	13
I.1.1. Diésel.....	13
I.1.2. Contaminación por emisiones diésel.....	14
I.1.2.1. Emisiones diésel	14
I.2. Agotamiento de los combustibles fósiles	17
I.2.1. Cenit del petróleo	17
I.3. El uso de energías alternativas	18
I.3.1. Energías renovables.....	18
I.4. Biodiesel	19
I.4.1. Producción de biodiesel	22

ÍNDICE

I.4.2. Producción mundial de biodiesel	23
I.4.3. Producción nacional de biodiesel	25
I.4.4. Aspectos ambientales del biodiesel.....	27
I.4.5. Ventajas y desventajas del empleo del biodiesel	28
I.4.5.1. Ventajas del empleo de biodiesel	28
I.4.5.2. Desventajas del empleo de biodiesel.....	28
I.4.6. Propiedades y cualidades del biodiesel	29
I.4.7. Materia prima utilizada en la producción de biodiesel	31
I.4.7.1. Aceite vegetal	31
I.4.7.2. Aceite reciclado de cocina.....	31
I.5. Avances científicos sobre la producción de biodiesel	33
I.5.1. Diseño del catalizador	34
I.5.2. Catalizadores homogéneos y sus limitaciones	34
I.5.3. Catalizadores heterogéneos y sus ventajas.....	36
I.5.4. Catalizadores básicos	36
I.5.4.1. Catalizadores heterogéneos a base de materiales de desecho	36
I.5.4.2. Óxidos de metales alcalinotérreos	38
I.5.4.3. Catalizadores soportados en CaO	38
I.5.4.3. Catalizadores soportados en MgO.....	40
I.5.4.4. Catalizadores soportados en SiO ₂	41
I.5.4.5. Óxidos de metales de transición y derivados	41
I.5.5. Catalizadores sólidos ácidos.....	42
I.5.5.1. Heteropoliácidos.....	42
I.5.5.2. Catalizadores metálicos	42
I.5.5.3. Catalizadores de óxidos metálicos.....	43

ÍNDICE

I.6. Introducción a la fotocatalisis heterogénea	45
I.6.1. Estructura del átomo.....	45
I.6.2. Clasificación de los materiales	45
I.6.3. Niveles y bandas de energía	47
I.6.4. Clasificación de los semiconductores	48
I.6.5. Generación y recombinación de portadores de carga en un semiconductor	50
I.6.6. La fotocatalisis	51
I.6.7. Fotocatalisis heterogénea	52
I.6.8. Fotocatalizador heterogéneo	53
I.6.9. Fuente de radiación para la fotoactivación de los semiconductores	53
Capítulo II. Metodología	54
II.1. Métodos de caracterización de los catalizadores	54
II.1.1. Método para determinar el área superficial específica	54
II.1.2. Método de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS).....	55
II.1.3. Método de difracción de rayos-X	55
II.1.4. Método de espectroscopia de FT-IR	56
II.1.5. Método de espectroscopia de reflectancia difusa.....	56
II.1.6. Método para determinar la densidad específica de sitios ácidos y básicos.....	57
II.2. Métodos de caracterización de la calidad del biodiesel	59
II.2.1. Caracterización del aceite reciclado de fritura inicial	59
II.2.2. Caracterización del biodiesel	59
II.2.2.1. Densidad.....	60
II.2.2.2. Viscosidad cinemática.....	61

ÍNDICE

II.2.2.3. Número ácido	62
II.2.2.4. Determinación del % de conversión de los AGL.....	62
II.2.2.5. Naturaleza de los metil ésteres.....	63
II.2.2.6. Análisis de mono, di, triglicéridos residuales	65
II.2.2.7. Análisis de glicerina libre y total	67
Capítulo III. Parte experimental.....	68
III.1. Preparación de catalizadores utilizados en esterificación de ácidos grasos libres (AGL)	68
III.1.1. Preparación del catalizador sólido básico a base del hueso de animal.....	68
III.1.2. Preparación del catalizador sólido ácido 1%Cr/SiO ₂	69
III.1.3. Tabla de catalizadores estudiados.....	70
III.2. Sistema de producción de biodiesel	71
III.2.1. Características del sistema térmico de producción de biodiesel.....	71
III.2.1.1 Esquema del proceso total termocatalítico	72
III.2.2. Características del sistema termo-solar para la producción de biodiesel	73
III.2.2.1 Esquema del proceso total solar.....	74
III.2.2.2 Mediciones preliminares de la actividad catalítica	75
III.2.2.3 Primer paso: Esterificación de los AGL con desecho de hueso de animal.....	76
III.2.2.4 Optimización de las condiciones de la reacción	76
III.2.2.5 Segundo paso: Transesterificación de triglicéridos del aceite reciclado de fritura	78
III.2.3. Características del sistema fotocatalítico para la producción de biodiesel.....	80
III.2.3.1. Sistema de esterificación fotocatalítico	80

ÍNDICE

III.2.3.2 Esquema del proceso total fotocatalítica.	82
III.2.3.3 Primer paso: Fotoesterificación de los AGL con 1% Cr/SiO ₂	83
III.2.3.4 Segundo paso: Transesterificación de triglicéridos del aceite reciclado de fritura	84
Capítulo IV. Resultados y discusión	85
IV.1. Reactor solar	85
IV.2. Análisis cualitativo y cuantitativo del aceite reciclado de fritura	87
IV.3. Caracterización de los catalizadores activos en la reacción de esterificación de ácidos grasos libres (AGL).....	88
IV.3.1. Caracterización del catalizador sólido de hueso de animal calcinado.....	88
IV.3.1.1 Caracterización del catalizador del hueso de animal calcinado por su densidad de sitios básicos y su área superficial específica.	88
IV.3.1.2. Caracterización del catalizador de hueso de animal calcinado por difracción de rayos-X (XRD)	89
IV.3.1.3. Caracterización del catalizador del hueso de animal calcinado por su espectro de absorción FTIR	90
IV.3.1.4. Caracterización del hueso de animal calcinado por su actividad en la reacción de esterificación de AGL presentes en el aceite reciclado de fritura	92
IV.3.2. Caracterización del fotocatalizador 1%Cr/SiO ₂ (x).....	103
IV.3.2.1. Caracterización del fotocatalizador 1%Cr/SiO ₂ por su área específica y su densidad específica de sitios ácidos y básicos	103
IV. 3.2.2. Caracterización del fotocatalizador 1%Cr/SiO ₂ por su espectro de reflectancia difusa UV-vis (DRS).....	106
IV.3.2.3. Caracterización del fotocatalizador 1%Cr/SiO ₂ por la espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS).....	108

ÍNDICE

IV.3.2.4. Caracterización del fotocatalizador 1%Cr/SiO ₂ por difracción de rayos X (XRD)	110
IV.3.2.5. Caracterización del fotocatalizador 1%Cr/SiO ₂ en la fotoesterificación de los AGL en el aceite reciclado de fritura	112
IV.3.2.6. Efecto de la temperatura de calcinación del fotocatalizador y de la irradiación solar en el % de conversión de los AGL catalizada por 1%Cr/SiO ₂	113
IV.3.2.7. Mecanismo de reacción de la fotoesterificación de los AGL catalizado por Cr/SiO ₂	117
IV.3.2.8. Prueba de estabilidad de 1%Cr/SiO ₂ en la reacción de fotoesterificación de AGL	121
IV.4. Análisis del biodiesel producido	122
IV.4.1. Propiedades físicas y químicas del biodiesel obtenido a partir del aceite reciclado de fritura, usando hueso-animal calcinado a 800°C como catalizador heterogéneo para la esterificación de AGL	122
IV.4.1.1. Estudio de la eficiencia de costos del proceso de producción de biodiesel...	125
IV.4.2. Propiedades físicas y químicas del biodiesel obtenido a partir del aceite reciclado de fritura, usando 1%Cr/SiO ₂ como catalizador heterogéneo para la fotoesterificación de AGL	126
Conclusiones	130
Conclusiones generales	132
Bibliografía	133
Índice de tablas.....	144
Índice de figuras.....	146
Anexos.....	150

RESUMEN

Durante varias décadas, la crisis energética se ha enfrentado al mundo debido a la utilización excesiva de la reserva mundial de petróleo en vías de agotamiento, para satisfacer la demanda del aumento de la población humana. La economía mundial depende en gran medida del transporte de bienes y servicios, que a utilizan principalmente el combustible a base de petróleo. Aparte de los precios del petróleo cada vez más altos, las cuestiones relacionadas con su uso, como la emisión de materiales tóxicos y peligrosos que afectan a la salud humana y al medio ambiente son de mayor preocupación. Estos problemas han llevado a la búsqueda de alternativas sostenibles de biocombustibles con un mejor perfil de combustión, generando menores cantidades de dióxido de carbono y dióxido de azufre que los combustibles a base de petróleo. El biodiesel, que es un éster alquílico de ácidos grasos, se considera como la fuente de biocombustible más limpio, producido a partir de fuentes renovables como aceites vegetales y grasas animales. El biodiesel es biodegradable, no tóxico y puede sustituir en parte o totalmente al diésel, disminuyendo la dependencia del petróleo.

En esta Tesis se investiga la producción de biodiesel del aceite reciclado de fritura, por medio de un proceso en dos etapas.

Los ácidos grasos libres presentes en los aceites fueron esterificados con metanol en la primera etapa. Esta reacción fue catalizada por (I) Hueso de animal calcinado, el cual presentó una gran densidad de sitios básicos; (II) Cr/SiO₂, el cual presentó comportamiento de semiconductor, y por lo tanto actividad fotocatalítica bajo irradiación UV-visible (solar) para la reacción de esterificación de AGL. Cada uno de los catalizadores siguió etapas de reacción diferentes. Para cada proceso (básico y fotocatalítico), se propone un mecanismo de reacción. Los catalizadores heterogéneos utilizados en esta investigación, presentaron ventajas importantes tales como la de no ser disueltos en los reactivos o en los productos de reacción, mostraron alta actividad para la esterificación de los ácidos grasos libres y también presentaron una muy buena estabilidad,

Durante la segunda etapa del proceso, los triglicéridos del aceite reciclado de fritura fueron transesterificados con metanol catalizados por el NaOH.

RESUMEN

Los biodiesel obtenidos fueron caracterizados por sus propiedades físicas y químicas, los resultados obtenidos revelaron que los procesos propuestos en esta Tesis para la producción de biodiesel, generan un producto de alta calidad que cumple con los requerimientos internacionales para su uso y comercialización como combustible en motores diésel.

ABSTRACT

For several decades, energy crisis is confronting the world due to the excessive utilization of the world's depleting oil reserve to meet the demand of increasing human population. The world's economy is largely dependent on the transportation of goods and services, which depends mainly on petroleum-based fuel. Apart from the ever increasing prices of petroleum-based fuels, issues associated with their usage like the emission of toxic and hazardous materials affecting human health and the environment are of greater concern. These concerns have led to the search for sustainable biofuel alternatives with better combustion profile, generating lesser amounts of carbon dioxide and sulfur dioxide than petroleum-based fuels. The main aims of such research are to curb the menace of climate change, and sustaining a stable world economy with reduced health problem. Biodiesel, which is a fatty acid alkyl ester, is considered as the source of cleaner biofuel, produced from renewable sources like vegetable oils and animal fats. Biodiesel is biodegradable, non-toxic and can partially or totally replace diesel, reducing dependence on oil.

In this Thesis, the biodiesel production from waste frying oil by a two-stage process is investigated.

The free fatty acids present in the oil were first esterified with methanol. This reaction was catalyzed by (I) calcined animal bone, which presented a high basic sites specific density; (II) Cr/SiO₂, which presented semiconductor behavior, and therefore photocatalytic activity under uv-Visible (solar) irradiation for the esterification reaction. Each of the catalysts followed different reaction pathways. For each catalytic process (basic and photocatalytic), a probably reaction mechanism is proposed. The heterogeneous catalysts used in this investigation had important advantages such as not being dissolved in the reactants or the reaction products, they showed a high activity for the esterification of the free fatty acids and also presented high stability.

During the second step of the process, triglycerides from the waste frying oil were transesterified with methanol catalyzed by NaOH.

The various biodiesel obtained were characterized by their physical and chemical properties, the results obtained revealed that the processes proposed in this Thesis, for the

RESUMEN

production of biodiesel, led to a high quality product, meeting the international requirements for its use and commercialization as a fuel in diesel engines.

INTRODUCCIÓN

Cuando a principios del siglo XX Rudolf Diesel, inventor del motor que lleva su nombre, propuso el uso de aceite vegetal como combustible no podía imaginar los problemas energéticos, medioambientales y políticos que, a finales de siglo, convertirían su propuesta en una opción nada despreciable.

Desde entonces la industria ha crecido notoriamente y con ella nuestras necesidades energéticas, que se traducen en una manifiesta dependencia hacia los combustibles de origen fósil, nuestra forma más valiosa de energía. Por desgracia, como ocurre en cualquier transacción económica, su disfrute nos exige un alto costo no sólo económico sino energético y ambiental.

Las previsiones sobre el suministro mundial de petróleo y gas varían en función de la fuente. La mayoría de los pronósticos calculan que existen suficientes reservas de petróleo y gas para satisfacer la demanda durante los próximos 20 a 30 años. Aunque son pocos los científicos que opinan que la producción mundial ha alcanzado ya su punto máximo, existen otros que afirman que estamos muy cerca de alcanzarlo.

Desde 1981, se ha consumido en el mundo más petróleo del que se ha descubierto (Figura 1). Actualmente, se utilizan en el mundo aproximadamente cuatro barriles de petróleo por cada barril que se descubre. Para complicar aún más la situación, la naturaleza de la exploración ha cambiado. En épocas anteriores se explotaban los yacimientos petrolíferos de fácil acceso. A medida que el tiempo transcurre y la producción de estos yacimientos de mayor tamaño disminuye, es necesario acceder a nuevas fuentes. Estos nuevos yacimientos son de menor tamaño y producción y, a menudo, presentan índices de disminución superiores. En consecuencia, se hace cada vez más difícil para la industria del petróleo mantener y mucho más aumentar el suministro mundial de petróleo a lo largo del tiempo [1].

Se espera que la demanda mundial de petróleo aumente un 54 por ciento durante los primeros 25 años del siglo XXI, según la Administración de Información de Energía del gobierno de los Estados Unidos. Para satisfacer esa demanda, hacia el año 2025 los países productores de petróleo deberán extraer diariamente 44 millones de barriles adicionales.

INTRODUCCIÓN

Debido a esta problemática y a los altos precios del petróleo se estima que a largo plazo se expanda el uso de las energías renovables como es el biodiesel, el biogás y el bioetanol. Respecto a los combustibles fósiles, continuarán aportando la mayor parte de demanda mundial de energía. La expectativa es que los combustibles líquidos, el gas natural y el carbón aporten alrededor de 78% del consumo mundial de energía en 2040 [2].

En México, el sector transporte se ubica como el de mayor demanda de petrolíferos, en 2015 requirió 1,209.8 mbd (miles de barriles diarios) para cubrir las necesidades de consumo, 1.4% más respecto a 2014. El 91.8% se destinó al autotransporte, 5.8% al aéreo, 1.3% al marítimo y el 1.1% a ferroviario. La demanda de petrolíferos en el autotransporte está en gran medida vinculada al comportamiento creciente del parque vehicular a gasolina y diesel. El mayor consumo de estos combustibles se presentó en las regiones Centro y Centro-Occidente, 26.5% y 22.4% del total nacional, respectivamente; en tanto que las regiones de menor consumo fueron la Noreste con 19.8%, Sur-Sureste con 18.4% y Noroeste con 13.0% [1].

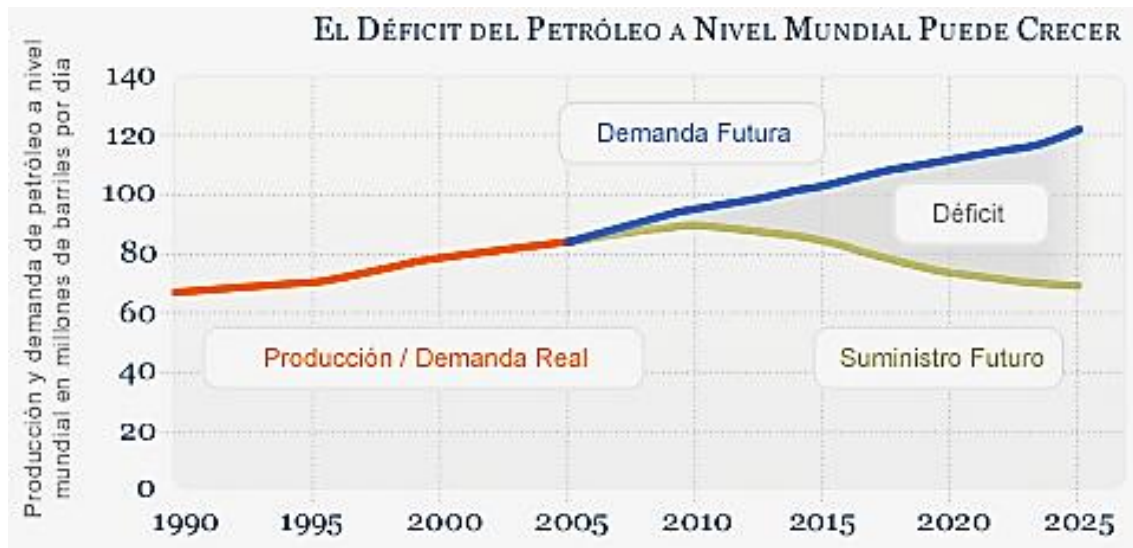


Figura 1. Producción y demanda de petróleo a nivel mundial.

Por otro lado y aunque hace más de 100 años, S. Arrhenius (1858-1927) se percató que la combustión industrial de petróleo generaba un rápido aumento en las emisiones de gases contaminantes (entre ellos el dióxido de carbono), y que era probable que estos gases condujeran en el transcurso del tiempo a una atmósfera más cálida, es hasta hace pocos

INTRODUCCIÓN

años que los países comenzaron a preocuparse por el aumento en las temperaturas de la atmósfera (calentamiento global).

La Figura 2 muestra la evolución de las anomalías de temperatura registradas en los últimos años.

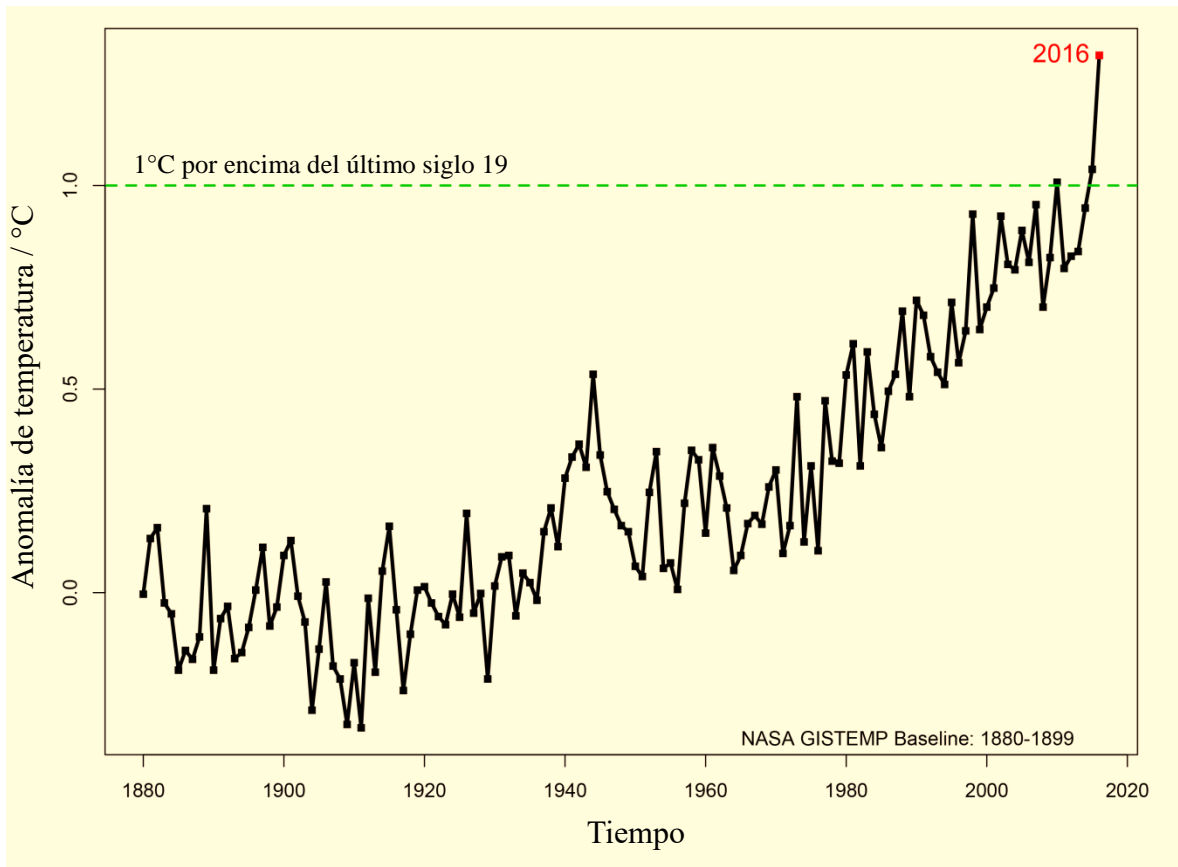


Figura 2. Anomalías registradas desde 1880 a la fecha.

Los científicos dicen que la Tierra podría calentarse 7.2 grados Fahrenheit más durante el Siglo XXI si no reducimos las emisiones causadas por los combustibles fósiles, como el carbón y el petróleo. Este aumento en la temperatura promedio tendrá efectos trascendentales. Los niveles del mar aumentarán, inundando las áreas costeras, cambiando el patrón de precipitación y una expansión de los desiertos subtropicales. Las ondas de calor serán más frecuentes y más intensas. Las sequías y los incendios forestales ocurrirán más a menudo. Los mosquitos portadores de enfermedades expandirán su zona de distribución. Y se empujará a especies a la extinción debido a los cambios bruscos de temperatura y cambios en los productos agrícolas.

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de soluciones al problema energético por un lado, y al problema de crisis ambiental por el otro, ha formado una corriente de ideas, sin precedente, tanto en la ciencia y tecnologías como en los ámbitos sociales y en los mercados internacionales. Una fusión de inteligencias que sin duda generará la aceleración necesaria en la evolución en nuestra sociedad.

Una de las soluciones para resolver el problema energético y medioambiental es la utilización del biodiesel, el cual es un combustible renovable que se produce de los aceites vegetales y de las grasas animales a través de procesos químicos y puede ser usado como sustituto directo o como aditivo del diésel en los motores diésel. Una cualidad importante del biodiesel es que puede ser utilizado sin modificar a los motores existentes, además de que generan menos emisiones contaminantes que el diésel.

El biodiesel puede ser producido a partir de aceites vegetales comestibles y no comestibles. Los aceites comestibles son producidos de las tierras de cultivo. El uso de estos aceites para la producción de biodiesel se debe evitar, pues se establece un problema de abastecimiento de alimento para la población. Además que la tierra que se usa normalmente para el cultivo de vegetales comestibles, se usaría para la producción de plantas oleaginosas generadoras de biodiesel con los consecuentes problemas económicos y medioambientales. Si esto ocurre a nivel mundial, el impacto de abastecimiento alimentario sería catastrófico.

En la actualidad, más del 95% del biodiesel mundial es producido de aceites comestibles los cuales se obtienen fácilmente a gran escala de la industria agrícola. Una posible solución a este problema es el uso de los aceites no comestibles para la producción de biodiesel. Estos aceites son menos caros que los aceites comestibles.

Ante el desafío que se enfrenta la realidad actual para resolver los problemas energéticos, medioambientales y económicos, esta Tesis pretende ser una parte del esfuerzo mundial para encontrar soluciones a estos problemas.

En esta tesis se estudió un aceite no comestible.

- El aceite reciclado de fritura. Este aceite fue proporcionado por restaurantes locales

De una manera general, se puede decir que el biodiesel es producido de la transesterificación de triglicéridos presentes en los aceites vegetales con metanol o etanol

INTRODUCCIÓN

en presencia de un catalizador ácido (H_2SO_4) o básico ($NaOH$), para producir metil ésteres de ácidos grasos (biodiesel) y glicerol. Esta reacción ocurre a temperaturas moderadas y con alto porcentaje de conversión [3-5].

Sin embargo, el aceite reciclado de cocina, presenta un 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 [6].

Este problema hace de los aceites no comestibles y del aceite de desecho inutilizables para la producción de biodiesel. Para evitarlo se efectúa el siguiente proceso [7]:

- Esterificación previa de los AGL presentes en los aceites con metanol en presencia de un catalizador sólido ácido.
- Transesterificación de los triglicéridos con metanol en presencia de $NaOH$ como catalizador homogéneo.

Este proceso en dos etapas podría ser la 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.

INTRODUCCIÓN

1ª Parte de la Tesis

Estudio de catalizadores sólidos básicos para la esterificación de los AGL con metanol.

Con el fin de buscar nuevos catalizadores sólidos de bajo costo, altamente eficiente para la esterificación de los AGL en metanol y nuevas técnicas para optimizar el proceso de producción de biodiesel, se investigó la actividad catalítica de hueso de animal de desecho en la reacción de la esterificación de AGL. Para ello se construyó la siguiente hipótesis de investigación.

1ª HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN

Premisas.

1. El hueso de animal presenta como componente principal al fosfato de calcio.
2. El fosfato de calcio puede ser transformado a la hidroxiapatita,
3. La hidroxiapatita tiene relativamente alta actividad catalítica en reacciones ácido-base, buena estabilidad térmica y química, buena capacidad de intercambio de iones y alta capacidad de adsorción.
4. La reacción de esterificación de los ácidos grasos libres con metanol es una reacción ácido-base.

Por lo tanto, el hueso de animal podría ser un catalizador efectivo, de bajo costo, para la esterificación de los AGL, sin presentar problemas en su eficiencia y en la separación y recuperación posterior del catalizador.

INTRODUCCIÓN

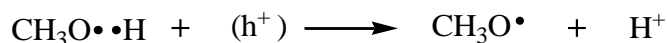
2ª Parte de la Tesis

Con el fin de buscar nuevas posibilidades de aceleración de la esterificación de AGL con metanol y nuevas técnicas económicas y amigable para el medio ambiente utilizando como fuente de energía la radiación solar, se investigó la posibilidad de llevar a cabo la esterificación de AGL mediante un proceso fotocatalítico. Para ello se construyó la siguiente hipótesis.

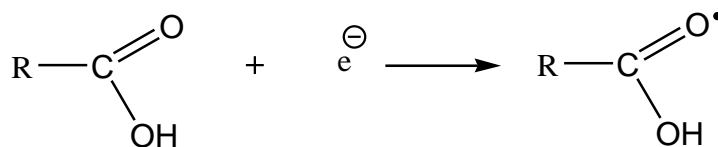
2ª HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN

Premisas.

1. El 1%Cr/SiO₂ es un buen semiconductor.
2. La absorción de fotones UV-visible por un semiconductor genera el par electron e⁻, hueco h⁺.
3. Debido al alto potencial oxidativo, los foto-huecos generados (h⁺) pueden reaccionar con el CH₃OH adsorbido en la superficie del fotocatalizador, produciendo (H⁺) y radicales CH₃O•, como se puede observar en la siguiente reacción:



4. Al mismo tiempo los radicales •HOOC-R pueden ser formados por la oxidación de los HOOC-R adsorbidos en la superficie del fotocatalizador reaccionando con los e⁻:



Las posibilidades de la generación de radicales CH₃O• y la posible reacción entre los AGL presentes en el aceite reciclado de fritura y los e⁻ fotogenerados sugiere que el proceso de esterificación de AGL con metanol puede ser llevado efectivamente bajo radiación UV-visible en presencia del fotocatalizador 1%Cr/SiO₂ a bajas temperaturas.

OBJETIVO PRINCIPAL DE LA TESIS

Investigar un proceso de la producción de biodiesel utilizando radiación solar como fuente de energía a partir de aceites no comestibles y de desecho usando catalizadores metálicos y de óxidos de metal de base para la esterificación de AGL que sean fuertemente 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.

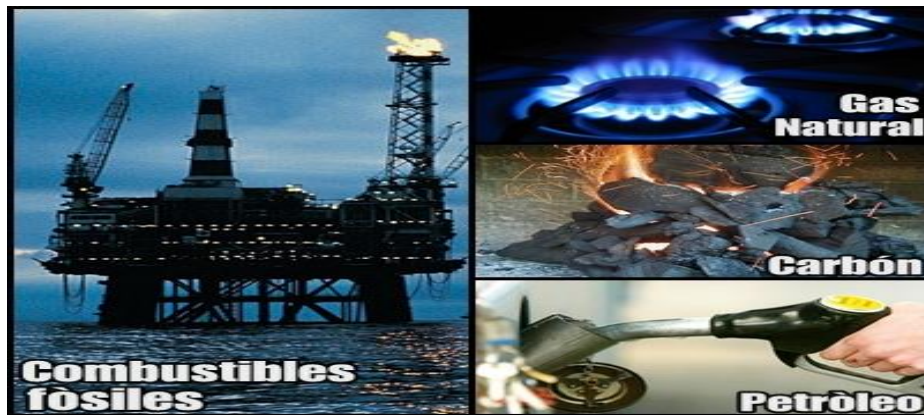
Objetivos secundarios de la Tesis

1. Construcción de reactores solares de producción de biodiesel originales, para la investigación científica.
2. Investigar las condiciones de producción de biodiesel a partir de aceites vegetales no comestibles utilizando energía solar.
3. Investigar la posibilidad de reacción de los aceites reciclados con metanol catalizada por sólidos catalíticos obtenidos de desechos diversos.
4. Determinar la actividad de superficies metálicas en la esterificación de los ácidos grasos libres presentes en el aceite no comestible y de desecho.
5. Determinar la actividad fotocatalítica de semiconductores en la reacción de esterificación de ácidos grasos libres en los aceites no comestibles y de desecho utilizando la radiación solar como fuente de radiación UV-visible.

CAPITULO I. ANTECEDENTES

I.1. COMBUSTIBLES FÓSILES

Los combustibles fósiles fueron formados hace millones de años por la descomposición de materiales orgánicos como la biomasa de plantas y animales; estos combustibles son considerados no renovables. Los principales combustibles fósiles son el carbón mineral, el gas natural y el petróleo [8].



I.1.1. Diésel

Es una mezcla de hidrocarburos que se obtiene por destilación fraccionada del petróleo a partir de 200°C a 350°C a presión atmosférica como se ilustra en la Figura I.1. Esta constituido el 64% por compuestos alifáticos (con número de carbonos de 9 a 20), 35% de hidrocarburos aromaticos (incluyendo benceno e hidrocarburos aromaticos policiclicos), y entre 1 a 2 % de hidrocarburos olefinicos. El diesel tiene un punto de ebullicion en el rango de 163°C a 357°C. Es uno de los combustibles más utilizados y genera emisiones más contaminantes que la gasolina [9].

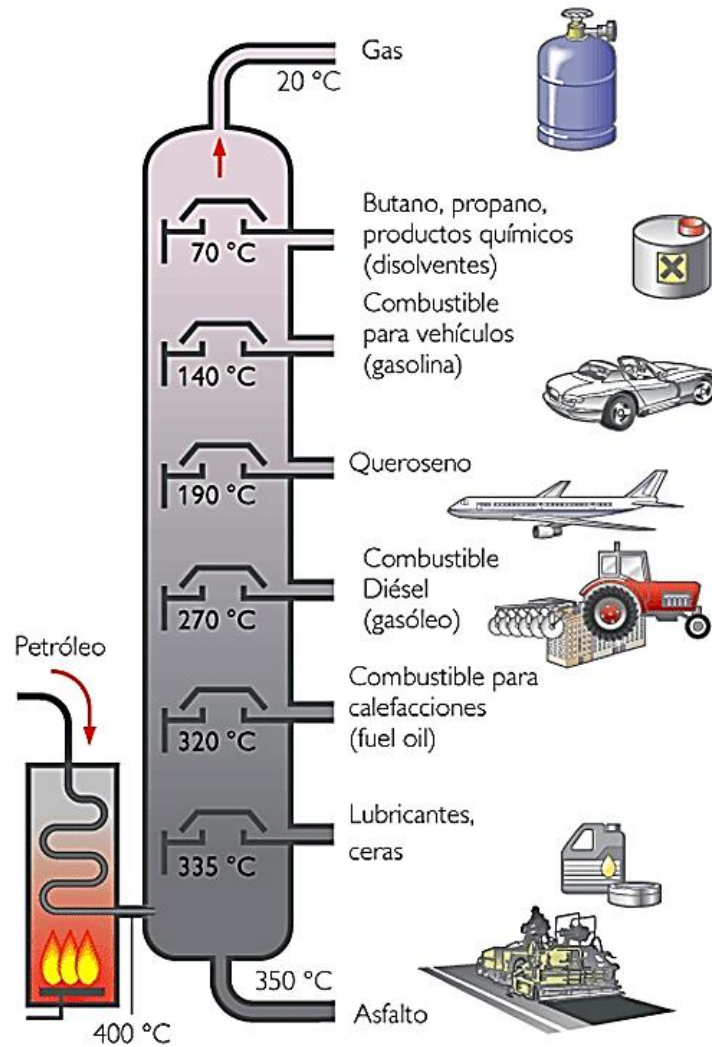


Figura I.1. Destilación del petróleo.

I.1.2. Contaminación por emisiones diésel

I.1.2.1. Emisiones diésel

Las emisiones diésel (ED) son una mezcla de cientos de compuestos tanto en forma gas como partícula. En los compuestos gaseosos se incluye al dióxido de carbono, el oxígeno, el nitrógeno, el vapor de agua, monóxido de carbono, compuestos de nitrógeno, compuestos de azufre y numerosos hidrocarburos de bajo peso molecular como se observa en la Figura I.2. Entre los compuestos de hidrocarburos gaseosos que tienen relevancia

ANTECEDENTES

toxicológica encontramos a los aldehídos, los bencenos, el 1,3 butadieno, los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y los nitro-HAP [10].

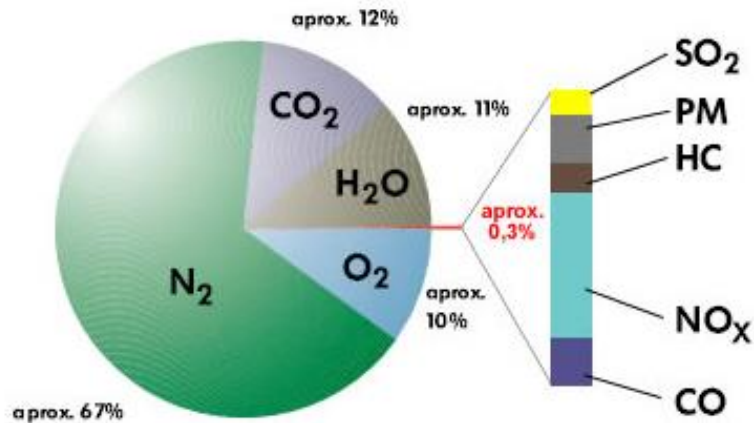


Figura I.2. Composición de los gases de las emisiones diésel.

Las partículas presentes en las emisiones diésel, es decir el material particulado (MP) diésel, se compone de un núcleo central de carbono elemental y compuestos orgánicos adsorbidos, así como pequeñas cantidades de sulfato, nitrato, metales y otros elementos como se puede observar en la Figura I.3. Estas partículas tienen una gran área superficial, lo que hace que sean un excelente medio para la adsorción de compuestos orgánicos [10].

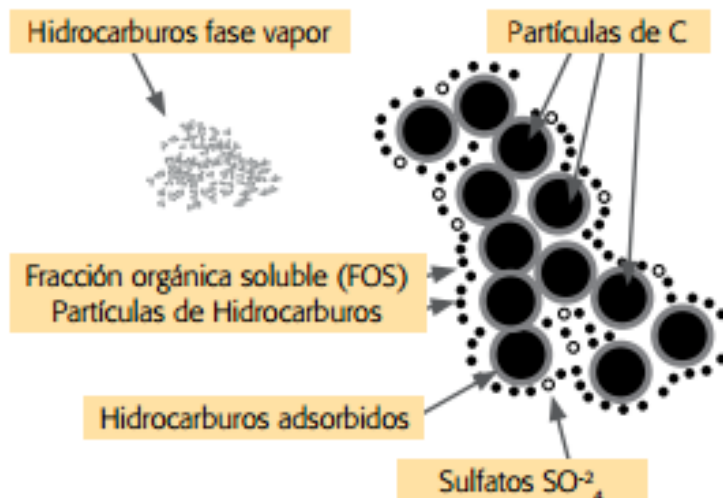


Figura I.3. Composición del material particulado diésel.

ANTECEDENTES

Las principales sustancias de las ED están expuestas en la Tabla I.1. La mayoría de estas se encuentran catalogadas como contaminantes atmosféricos con diversos efectos tóxicos, mutagénicos y carcinogénicos. La Tabla I.2. muestra el impacto de las ED en la salud humana [11,12].

Tabla I.1. Principales emisiones diésel

EMISIONES DIESEL		
Monóxido de carbono	Benceno	Compuestos de mercurio
Dióxido de Sulfuro	Formaldehído	Metanol
Compuestos de Cianuros	Plomo inorgánico	Fenol
Acetaldehído	Compuestos de manganeso	Arsénico

Tabla I.2. Impacto de las emisiones diésel en la salud humana.

Emisiones diésel	Impacto en la salud
PM	Cáncer de pulmón y problemas cardiopulmonares.
NO _x	Causa irritación de los pulmones, edema, bronquitis y neumonía; da lugar a un aumento de sensibilidad al polvo y al polen en asmáticos.
CO	Afecta el crecimiento fetal en las mujeres embarazadas y el desarrollo del tejido de los niños pequeños. Tiene unas acciones sinérgicas con otros contaminantes de impulsar la morbilidad en las personas con problemas respiratorios o circulatorios.
HC	Irritación de los ojos, tos y estornudos, somnolencia y síntomas similares a la embriaguez. Algunos hidrocarburos tienen una estrecha afinidad por las partículas de diésel y puede contribuir a la enfermedad pulmonar
HAP	Irritación de los ojos y la nariz, tos, náuseas y dificultad para respirar.
Formaldehido	Irritación de los ojos y la nariz, tos, náuseas y dificultad para respirar.

I.2. AGOTAMIENTO DE LOS COMBUSTIBLES FÓSILES

I.2.1. Cenit del petróleo

La teoría del pico de Hubbert, también conocida como cenit del petróleo, petróleo pico o agotamiento del petróleo, es una influyente teoría acerca de la tasa de agotamiento a largo plazo del petróleo, así como de otros combustibles fósiles. Predice que la producción mundial de petróleo llegará a su cenit (producción máxima) y después declinará tan rápido como creció [13].

Una lista de las fechas del pico del petróleo estimadas por algunos de los expertos más reconocidos en este campo se presenta la Tabla I.3. Sin embargo, a pesar de las incertidumbres, la Tabla I.3 muestra que las predicciones apuntan a fechas del pico centradas alrededor del 2010 ó como máximo, hasta mediados de la próxima década. La fecha exacta no es lo trascendente, sino el hecho de que estamos en los tiempos en que la producción ya no va a poder incrementarse de forma significativa, y en todo caso la tendencia que se espera para los próximos años es que comience a disminuir [13,14].

Tabla I.3. Estimación de la fecha del cenit del petróleo

Fecha del pronóstico	Fuente	Fecha del cenit del petróleo
2000	IEA	Después del 2020
2001	Deffeyes	2003–2008
2002	Nemesis	2004–2011
2002	Smith	2011–2016
2003	Simmons	2007–2009
2003	World Energy Council	Después del 2010
2004	Skrebowsk	Después del 2007
2004	CERA	Después del 2020
2005	Koppelaar	Después del 2010
2006	Skrebowski	Después del 2010
2006	IEA	Después del 2030
2007	Robelius	2008–2018
2008	CERA	Después del 2017

I.3. EL USO DE ENERGÍAS ALTERNATIVAS

La solución a los problemas de agotamiento de combustibles y aumento en la contaminación parece encontrarse, en el uso de energías alternativas como son:

- La energía nuclear
- Las energías renovables

I.3.1. Energías renovables

Las energías renovables son aquellas cuya fuente reside en fenómenos de la naturaleza, procesos o materiales susceptibles de ser transformados en energía aprovechable por la humanidad, y que se regeneran naturalmente, por lo que se encuentran disponibles de forma continua. Las fuentes renovables de energía perdurarán por miles de años.

Las energías renovables se clasifican en:

- Energía solar
- Energía eólica
- Energía geotérmica
- Energía hidráulica
- La energía de la biomasa



En la actualidad, el sector energético se ha convertido en una condición para el crecimiento económico de los países, debido a la estrecha relación que existe entre el crecimiento del producto interno bruto y la demanda de energía de cada país. El incremento en el nivel de vida de la población, ha generado un aumento persistente de la demanda

ANTECEDENTES

energética. La naturaleza finita de los recursos ha obligado a buscar una mayor eficiencia en la producción y el uso de la energía; así como a desarrollar el potencial del uso de fuentes de energía no fósiles. Bajo este contexto, el uso de las energías renovables aparece como un elemento que contribuye a aumentar la seguridad energética del país, al diversificar su matriz energética ante la expectativa del encarecimiento y la volatilidad de las fuentes convencionales de energía, así como a mitigar las emisiones de gases efecto invernadero y las graves consecuencias del cambio climático provenientes del uso de energéticos fósiles.

Los biocombustibles han empezado a ganar atención como sustitutos de los derivados de los combustibles fósiles, los cuales pueden ser producidos a partir de diferentes fuentes de biomasa y son una fuente de energía limpia y renovable. Los biocombustibles más comunes en estos días son el bioetanol, biogás y el biodiesel.

I.4. BIODIESEL

Según la Sociedad Americana de Pruebas de Materiales (ASTM), el biodiesel se define como ésteres monoalquílicos derivados de materias primas lipídicas, tales como aceites vegetales o grasas animales, que han reaccionado con un alcohol de cadena corta (1-4 carbonos), y que cumple con las especificaciones para ser utilizado en un motor diésel (puro o en mezcla) [15].

A través del tiempo ha ido evolucionando el concepto, los procesos de producción, los estándares de calidad y los descubrimientos claves en el desarrollo del biodiésel los cuales pueden ser observados en la Tabla I.4.

ANTECEDENTES

Tabla. I.4. Descubrimientos clave en el desarrollo del biodiesel.

Fecha	Evento	
1893	En Augsburd, Alemania; Rudolf Diesel obtiene el primer modelo del motor comprensión-ignición que funciona con aceite de maní.	
1900	Rudolf Diesel muestra su máquina al mundo en París, su máquina funcionaba 100% de aceite de maní.	
1937	El científico Belga, G. Chavanne, obtuvo la patente de “el proceso de la transformación de aceites vegetales para su uso como combustible”. El concepto que conocemos como “biodiesel” hoy en día, fue propuesto por primera vez.	
1977	El científico brasileño, Expedito Parente, obtuvo la primera patente del proceso industrial del biodiesel.	
1979	La búsqueda del uso de la transesterificación del aceite de girasol y la refinación de éste para cumplir los estándares del combustible diésel, fue iniciado en el sur de Africa.	

ANTECEDENTES

1983 El proceso para la producción de un combustible de calidad y las pruebas del motor de biodiesel fueron completadas y publicadas internacionalmente.



1987 Una compañía australiana, Gaskoks estableció la primera planta piloto de biodiesel.



1989 Gaskoks, estableció la primera planta a escala industrial.

1991 En Austria se emitió la primera norma de biodiesel.



1997 Fue formalizada, la norma alemana DIN 51606.

2002 La norma ASTM D6751 fue por primera vez publicada.



2003 Fue publicada una nueva norma europea la DIN EN14214.

2005 Minnesota se convirtió en la primer ciudad de los Estados Unidos en imponer que todo el combustible diésel vendido debía de contener al menos 2% de biodiesel.



Octubre, 2008 La ASTM publicó los estándares de las especificaciones de las mezclas de biodiesel.

Noviembre, 2008 La versión actual de los estándares europeos EN 14214 fue publicada y seguida de la EN 14214:2003.



I.4.1. Producción de biodiesel

La reacción del aceite (triglicéridos) con alcohol (comúnmente metanol, etanol, propanol o butanol) en presencia de un catalizador genera glicerina y ésteres, los cuales son conocidos como biodiesel. Esta reacción se conoce como transesterificación (Figura I.4). Los principales factores que influyen en el proceso son la relación molar alcohol/triglicéridos, el tipo de catalizador (álcalino, ácido), la temperatura, el tiempo de reacción y el contenido de agua y ácidos grasos libres en la materia prima [18-20].

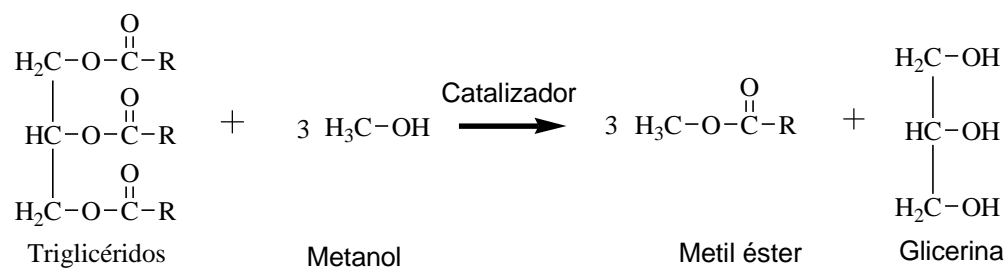


Figura I.4. Reacción de transesterificación entre un triglicérido y metanol.

Es importante notar que esta reacción sucede en tres etapas, mediante las transformaciones [20]:

- triglicérido-diglicérido
- diglicérido-monoglicérido
- monoglicérido-metilester

En caso de tener una materia prima con contenido de ácidos grasos libres mayor al 4%, se debe realizar una primera etapa de esterificación, utilizando un ácido fuerte (por ejemplo ácido sulfúrico) como catalizador (Figura I.5), y posteriormente una segunda etapa con catalizador alcalino (transesterificación) [20].

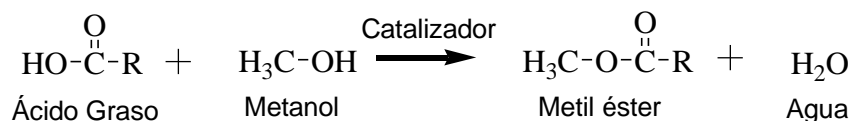


Figura I.5. Reacción de esterificación entre ácido graso y metanol.

ANTECEDENTES

De no realizar esta primera reacción, se pueden generar problemas durante las siguientes etapas [18-20]. Como se muestra en la Figura I.6, cuando un ácido graso reacciona con un catalizador alcalino, se produce la formación de jabones y agua, disminuyendo la producción de ésteres, y por otro lado, complicando las etapas posteriores como la separación de ésteres, glicerina y agua, formando una emulsión.

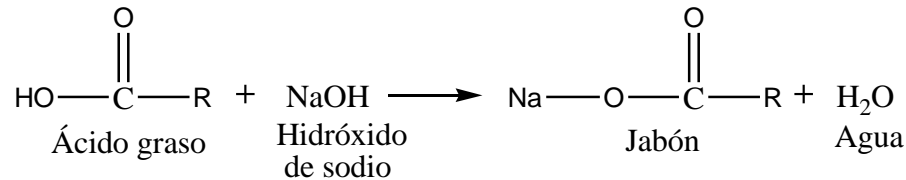


Figura I.6. Reacción de neutralización de un ácido graso con hidróxido alcalino.

I.4.2. Producción mundial de biodiesel

En el inicio de los años 90's, el proceso de industrialización del biodiesel fue iniciado en Europa. Por tanto, el principal mercado productor y consumidor de biodiesel en gran escala es la Unión Europea, que produce anualmente más de 12 mil millones de litros de biodiesel, eso corresponde a casi el 40% de la producción mundial. Actualmente el biodiesel también se está produciendo en muchos países del mundo de los que sobresalen: Estados Unidos, Brasil, Argentina, Indonesia, Tailandia, entre otros.

Como se puede observar en la Figura I.7 la producción mundial de biodiesel ha ido en aumento a lo largo del tiempo, produciéndose actualmente más de 35 mil millones de litros y se estima que para el 2025 se alcance una producción de 42 mil millones de litros [21].

El aumento en la demanda de biodiesel en el sector del transporte se debió sobre todo a las leyes y normativas obligatorias para los energéticos ambientales y al constante uso de combustibles fósiles en todo el mundo. Por lo que, son las políticas, más que las fuerzas del mercado, las que mantendrán su influencia en los patrones de producción de biodiesel en casi todos los países.

ANTECEDENTES

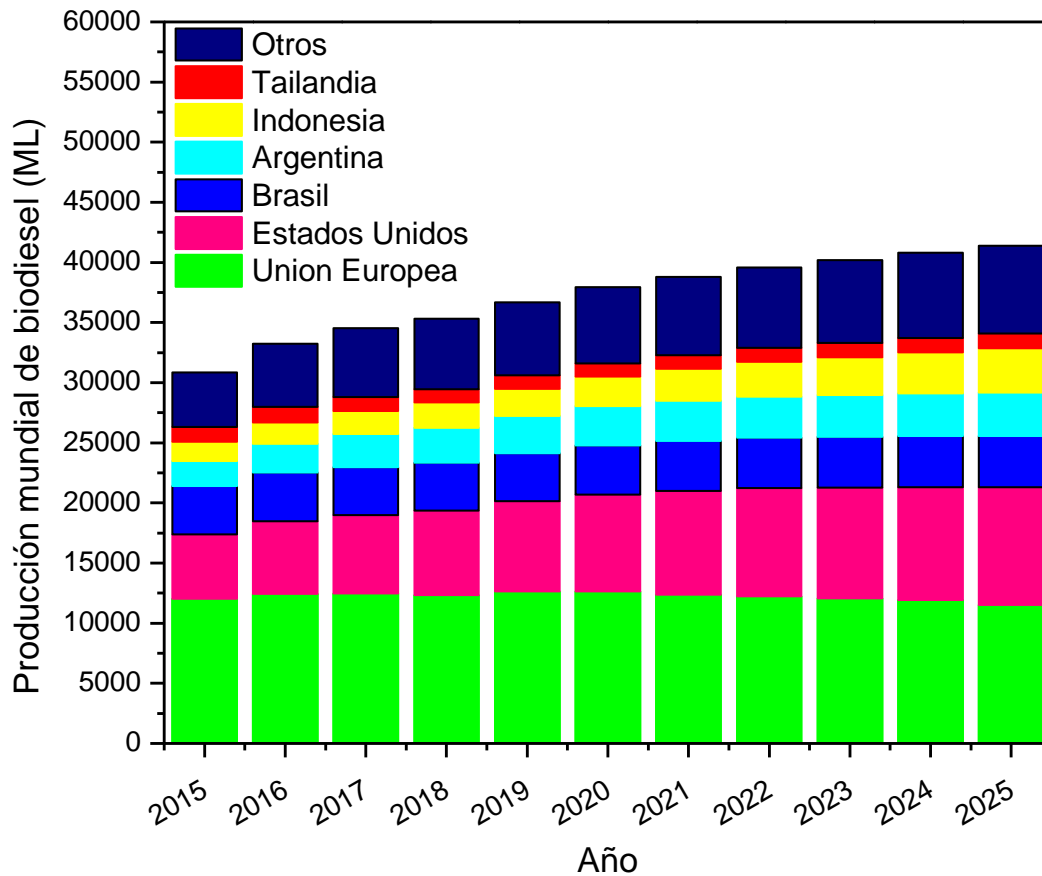


Figura I.7. Producción mundial de biodiésel por país.

La Tabla I.5 muestra las materias primas utilizadas para la producción de biodiésel, de las cuales sobresale el aceite vegetal, el cual representa el 95% de la producción mundial de biodiésel [21].

Tabla I.5. Producción mundial de biodiésel a partir de diferentes materias prima

Materia prima	Año 2017
Aceite vegetal	26,584.98
Desechos	3,431.68
Biomasa	0.26

Los precios del biodiésel están estrechamente vinculados a los precios de los aceites vegetales (materia prima) y, en menor grado, a los precios del petróleo crudo. En el año 2016, los precios mundiales del biodiésel disminuyeron como resultado de la debilidad de

ANTECEDENTES

los precios del combustible a base del petróleo y de las materias primas para biocombustibles. Sin embargo, se prevé un aumento del precio del biodiesel entre el año 2018 y 2025 impulsado por la alta demanda del biodiesel por diversos países principalmente la Unión Europea y también debido a los altos precios del combustible fósil (Figura I.8) [21].

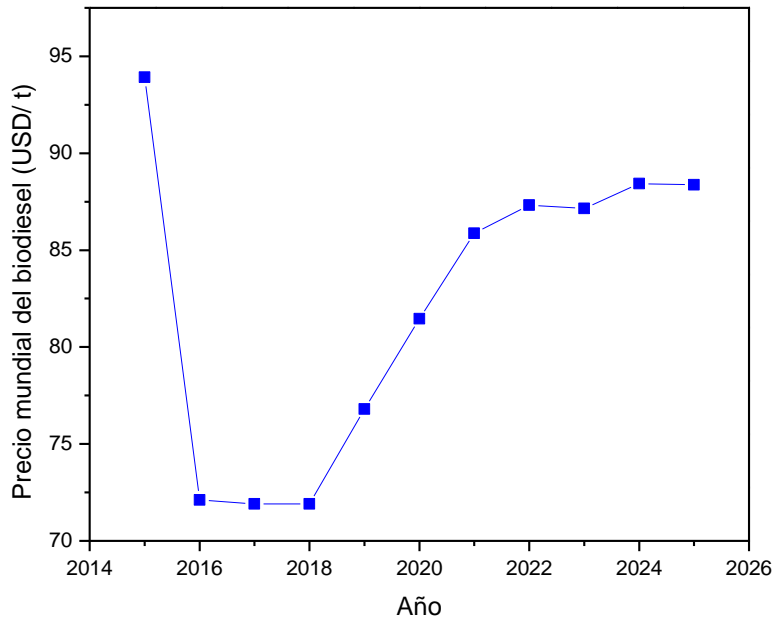


Figura I.8. Precio mundial del biodiesel.

I.4.3. Producción nacional de biodiesel

En México se tiene muy poca experiencia con el uso de biodiesel, por lo que corresponde al gobierno, en agosto de 2004, el Senado de la República aprobó un punto de acuerdo por el que solicitó a las secretarías de Medio Ambiente y Recursos Naturales, así como la de Energía (SENER): "Realizar los estudios y proyectos técnicos necesarios para promover las inversiones en el campo de las energías renovables a través de la producción privada de biogás, biodiesel y generación de energía eléctrica y otros combustibles para reducir las emisiones contaminantes y ayudar al país en la producción de combustibles no reservados al Estado".

ANTECEDENTES

México ha promulgado políticas para la producción de Bioenergéticos, pero no de una forma obligatoria como se han dado en muchos de los países líderes en la materia. Por parte del Gobierno Federal se está buscando cómo promover e introducir los biocombustibles de tipos Etanol Anhidro, Biodiesel y Bioturbosina en las mezclas con los combustibles de origen fósil [2]. México cuenta con plantas de biodiesel que en conjunto poseen una capacidad de producción de 4,182 m³/a, a escala demostrativa, que se encuentran operando o próximas a iniciar operaciones (Tabla I.6)

Tabla I.6. Plantas comerciales de biodiesel.

Año	Estado	Beneficiario	Materia prima	Capacidad
2010	Puebla	GRIMA Biodiesel	Aceite usado	90
2011	Puebla	PROBIORAM	Grasa animal	950
2014	Baja California	ENRIMEX	Higuerilla	74
2015	Durango	Coop. Agr. Luz Michell	Grasa animal	1,440
2015	México	BIORECEN	Grasa animal	628
2015	Oaxaca	RICINOMEX	Higuerilla	1,000
			TOTAL	4,182

Además, existen 4 empresas dedicadas a recolectar aceite de cocina usado para la producción de biodiésel:

1. Reoil México recolecta ARUC (Aceite Residual Usado de Cocina).- opera principalmente en la Ciudad de México y Toluca; produce “Pre TPO” (Pre aceite técnico de planta), que exporta a la Unión Europea donde se lo procesa para biodiésel. Cuenta con 2 plantas en Europa.

2. MORECO.- recolecta aceite usado de cocina y lo transforma en biodiésel. Trabaja en Michoacán, Guanajuato y Querétaro. Tiene 3 plantas instaladas, una en cada estado. Procesa de 100 a 200 m³/a.

3. Biofuels de México.- recolecta aceite usado de cocina y produce biodiésel en Puebla, Toluca, Cuernavaca, Tlaquepaque, Zapopán, Tonalá, Veracruz, Córdoba, Xalapa, Boca del Río, Querétaro, Cancún, Playa del Carmen, Chetumal. Produce 288 m³/a, la cantidad máxima es de 3 m³/día.

ANTECEDENTES

4. SOLBEN, de Monterrey (Nuevo León).- recolecta aceite usado de cocina, produce biodiesel, vende plantas de biodiesel y presta servicios como caracterización de semillas y aceites, soporte técnico, automatización y análisis de calidad del biodiesel. La capacidad de producción de su planta es de 80 m³/mes o 960 m³/año.

I.4.4. Aspectos ambientales del biodiesel

El biodiesel es un combustible alternativo de combustión limpia, el uso del biodiesel crea menos impactos ambientales que el uso del diésel del petróleo. El biodiesel (y las mezclas de biodiesel) tiene un fuerte efecto benéfico en las emisiones de hidrocarburos (HC), el monóxido de carbono (CO) y el material particulado (MP), pero tiene un efecto variable en las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) ver Tabla I.7. Generalmente un ligero incremento en las emisiones NO_x es observado con el uso del biodiesel. Este incremento es conocido como “efecto de biodiesel NO_x”. De acuerdo con el ciclo de vida del estudio desarrollado por el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos, la producción del biodiesel comparado con la producción del combustible a base del petróleo, genera 78 % menos dióxido de carbono, 79% menos de agua de desecho y 96% menos desechos peligrosos [22-25]. En la Tabla I.7 se resumen los cambios en el promedio de las emisiones usando mezclas B20 y B100.

Tabla I.7. Comparación de las emisiones de biodiesel con el diésel convencional.

Tipo de emisiones	B100	B20
Reguladas		
Hidrocarburos no quemados	-93%	-30%
Monoxido de Carbono	-50%	-20%
Material Particulado	-30%	-22%
NO _x	12%	2%
No reguladas		
Sulfatos	-100%	-20%
PAH (hidrocarburos aromáticos policíclicos)	-80%	-13%
Hidrocarburos susceptibles de producir ozono	-50%	-10%

I.4.5. Ventajas y desventajas del empleo del biodiesel

I.4.5.1. Ventajas del empleo de biodiesel [26]

- Es renovable, no es tóxico, no es inflamable, fácilmente disponible, biodegradable, sustentable, ecológicamente amistoso, libre de sulfuro y contenido de sustancias aromáticas.
- Puede ser usado en los motores diésel sin alguna modificación
- El biodiesel tiene 10-11% de oxígeno, esto hace al biodiesel un combustible con unas características altas de combustión.
- Es un combustible con un alto punto de inflamación, tiene un balance energético positivo y produce una reducción de las emisiones de monóxido de carbono (CO), hidrocarburos totales (HCT) y material particulado (PM).
- Ayuda al desarrollo rural, a restaurar las tierras degradadas durante un período. Además, tiene un buen potencial para la generación de empleos rurales.
- Tiene un alto número de cetano (alrededor de 60-65 dependiendo del aceite vegetal) que el diésel del petróleo (53) el cual reduce el retardo de la ignición.
- La producción del biodiesel puede aumentarse fácilmente y consume menos tiempo.
- No hay necesidad de perforación, transporte o refinación, como el diésel de petróleo.
- Tiene propiedades de lubricación mucho mejores que el diésel del petróleo.
- Es seguro para transportarse, manipularse, distribuirse, utilizarse y almacenarse; debido a que tiene un alto punto de inflamación (100-170°C) comparado con el del diésel del petróleo (60-80 °C).
- Reduce el efecto ambiental de los productos de desechos, ya que estos son utilizados como materia prima para la producción de biodiesel.

I.4.5.2. Desventajas del empleo de biodiesel [26]

- Debido al alto contenido de oxígeno presente en el biodiesel, este combustible produce relativamente mayor NO_x que el diésel del petróleo en un rango de 10% a 14% durante la combustión.

ANTECEDENTES

- El biodiesel tiene 12% menor contenido de energía que el diésel, por lo que disminuye la potencia del motor y el consumo de combustible se incrementa.
- El aceite de motor (lubricante) puede degradarse mucho más rápido si el combustible utilizado es biodiesel en vez de diésel.
- El biodiesel es una alternativa tecnológica factible al diésel, pero actualmente el costo es 1.5-3 veces más costoso que el diésel en países desarrollados. La competitividad del biodiesel depende de las políticas que hagan los gobiernos, tales como subsidios y exención de impuestos, porque sin estas ayudas no es factible económicamente.

I.4.6. Propiedades y cualidades del biodiesel

En la actualidad, las propiedades y cualidades del biodiesel deben cumplir con las especificaciones internacionales estándares de biodiesel. Estas especificaciones incluyen los estándares americanos para las pruebas de materiales (ASTM 6751-3) o los estándares de la Unión Europea para el combustible de biodiesel (EN 14214). Aunque, existen algunos otros estándares disponibles globalmente como el de Alemania (DIN 51606), Austria (ON) y república checa (CSN). Las propiedades del biodiesel son caracterizadas por sus propiedades fisicoquímicas. Algunas de estas propiedades son: el valor calórico (MJ/kg), el número de cetano, la densidad (kg/m^3), la viscosidad (mm^2/s), los puntos de nube y fluidez ($^{\circ}\text{C}$), punto de inflamación ($^{\circ}\text{C}$), el número ácido (mg KOH/g-aceite), contenido de cenizas (%), corrosión de cobre, residuo de carbón, contenido de agua y sedimento, rango de destilación, contenido de sulfuro, glicerina (% m/m), fósforo (mg/kg) y la estabilidad de oxidación [27].

Las propiedades físicas y químicas del biodiesel básicamente dependen del tipo de materia prima y el contenido de ácidos grasos libres presentes en la materia prima. La Tabla I.8 presenta los parámetros generales para la calidad del biodiesel.

ANTECEDENTES

Tabla I.8. Parámetros generales para la calidad de biodiesel

Parámetros	Unidades	Método	Límites	Método	Límites
		ASTM D6751		EN 14214	
Densidad a 15°C	kgm ⁻³	D1298	880	EN ISO 3675/12185	860-900
Viscosidad cinemática a 40°C	mm ² s ⁻¹	D445	1.6-6.0	EN ISO 3104	3.5-5.0
Punto de inflamación	(°C)	D93	130 mín	EN ISO 3679	101 mín
Agua y sedimentos	Vol. %	D2709	0.050 máx		
Cenizas sulfatadas	Masa %	D874	0.002 máx	EN ISO 3987	0.02 máx
Número de cetano	----	D613	47 mín	EN ISO 5165	51 mín.
Punto nube	°C	D2500	-3 a -12	---	---
Punto de fluidez	°C	D97	-15 a -16	---	---
Punto de obstrucción del filtro en frío	°C	---	+5 máx	EN 14214	---
Número ácido	mgKOHg ⁻¹	D664	0.50 máx	EN14104	0.50 máx
Glicerina libre	Masa %	D6584	0.020 máx		
Glicerina total	Masa %	D6584	0.240 máx		
Cont. Fosforo	Masa %	D4951	0.001 máx		
Sodio/potasio	ppm	UOP391	5 máx		
Índice de yodo	gI ₂ /100g	---	---	EN 14111	120
Estabilidad de oxidación	---	---	---	EN 14112	3h mín
Relación estequiometrica aire/combustible	Peso/peso	PS121	13.8	---	---
Residuo de carbón	% m/m	D4530	0.050 máx	EN ISO 10370	0.3 máx
Corrosión del cobre	---	D130	No. 3 máx	EN ISO 2160	Clase 1
Temperatura de destilación	°C	D1160	360	---	---
lubricidad	M	D6079	520 máx	---	---

I.4.7. Materia prima utilizada en la producción de biodiesel

I.4.7.1. Aceite vegetal

Los aceites vegetales son la principal materia prima para la producción de biodiesel, razón por la cual el uso de cultivos de alto contenido oleaginoso ha sido estudiado exhaustivamente. Los principales materiales oleaginosos utilizados derivan de la palma, colza y soya, además del girasol, coco, cacahuete, oliva, mostaza, entre otros [28].

El mercado creciente de producción de biodiesel a partir de aceites vegetales comestibles, requeriría del uso de enormes extensiones de terreno fértil, situación que podría conllevar a crisis alimentarias ante la escasez de suelos cultivables. En el caso particular del sureste asiático y Brasil, el considerable incremento en su tasa de producción de biodiesel a partir de palma y soya, ha ocasionado problemas ambientales inherentes a la deforestación de regiones tropicales [29,30]. En consecuencia, se ha planteado el uso de aceites no comestibles procedentes de cultivos marginales tales como *Jatropha curcas* (piñón), *Calophyllum inophyllum* (tamanu), *Pongamia pinnata* (haya de la India, karanja), *Madhuca indica*, *Swida wilsoniana*, *Ricinus communis* (higuerilla) y *Vernicia fordii* (tung). Estos cultivos marginales no requieren de terrenos fértiles, ya que proliferan en suelos áridos, pobres en nutrientes, con altos niveles de radiación y baja precipitación pluvial [20]. Por lo tanto, estos cultivos no generarán escasez de agua la cual sería utilizada en cultivos de productos vegetales alimentarios.

I.4.7.2. Aceite reciclado de cocina

El aceite reciclado de cocina es el aceite de desecho después de ser utilizado en la cocina y es una de las alternativas más atractivas para la producción de biodiesel debido a su bajo costo y efectos positivos medio ambientales; ya que es un producto casi gratis o con un valor aproximadamente menor del 60%, que el de los aceites vegetales convencionales [31].

ANTECEDENTES

La inadecuada disposición de estos residuos supone serios problemas de [32]:

- Contaminación ambiental asociada a la toxicidad de este residuo en los ecosistemas receptores, que generalmente corresponden a cuerpos de agua. Además la formación de una capa superficial que disminuye el paso de luz e impide el intercambio de oxígeno entre el agua y el aire.
- Obstrucción de las líneas de drenaje y alcantarillado municipales, debido a la formación de una capa superficial al interior de las tuberías que progresivamente disminuye el diámetro de las mismas, traducándose en mayor probabilidad de inundación durante las épocas de lluvias, malos olores y atracción de plagas.
- Mayores costos e inconvenientes de operación de las plantas de tratamientos de aguas residuales y de mantenimiento de los sistemas de drenaje y alcantarillado municipales.
- Salud pública asociada a la generación de compuestos tóxicos, incluso del tipo carcinogénico. Estos compuestos pueden clasificarse en aquellos originados por la degradación del aceite y los contaminantes liposolubles, como es el caso de las dioxinas, bifenoles policlorados e hidrocarburos aromáticos policíclicos.

I.5. AVANCES CIENTÍFICOS SOBRE LA PRODUCCION DE BIODIESEL

Los catalizadores utilizados en las reacciones para la producción de biodiesel generalmente son clasificados en homogéneos, heterogéneos y biocatalizadores (Figura I.9).

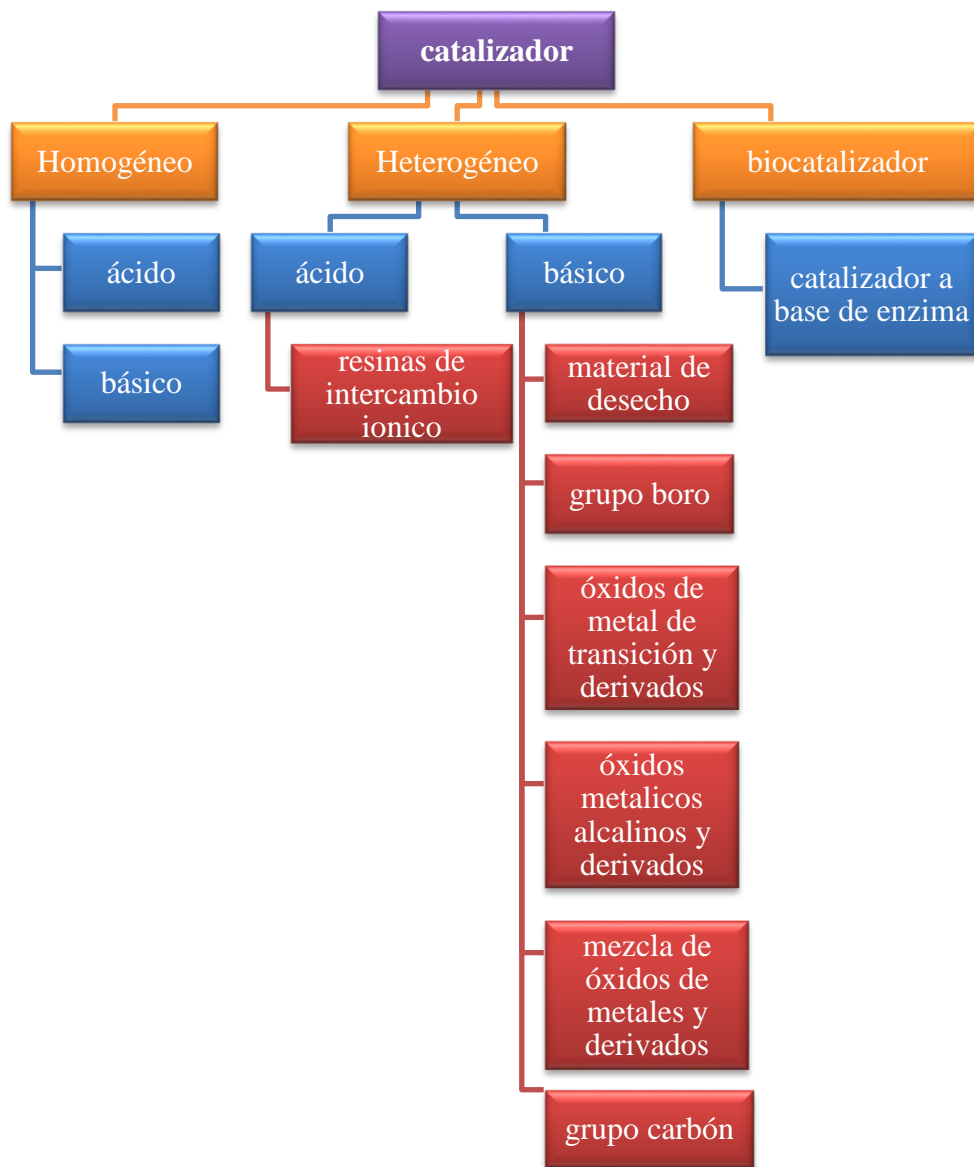


Figura I.9. Clasificación del catalizador para la producción de biodiesel.

I.5.1. Diseño del catalizador

La síntesis de nuevos catalizadores que tienen propiedades físicas y químicas deseables para la producción de biodiesel es una de las cualidades en las que se centran las investigaciones más recientes. Cada una de las propiedades que se muestran en la Figura I.10 tienen una gran influencia en el proceso de esterificación y transesterificación de los aceites vegetales [33,34].

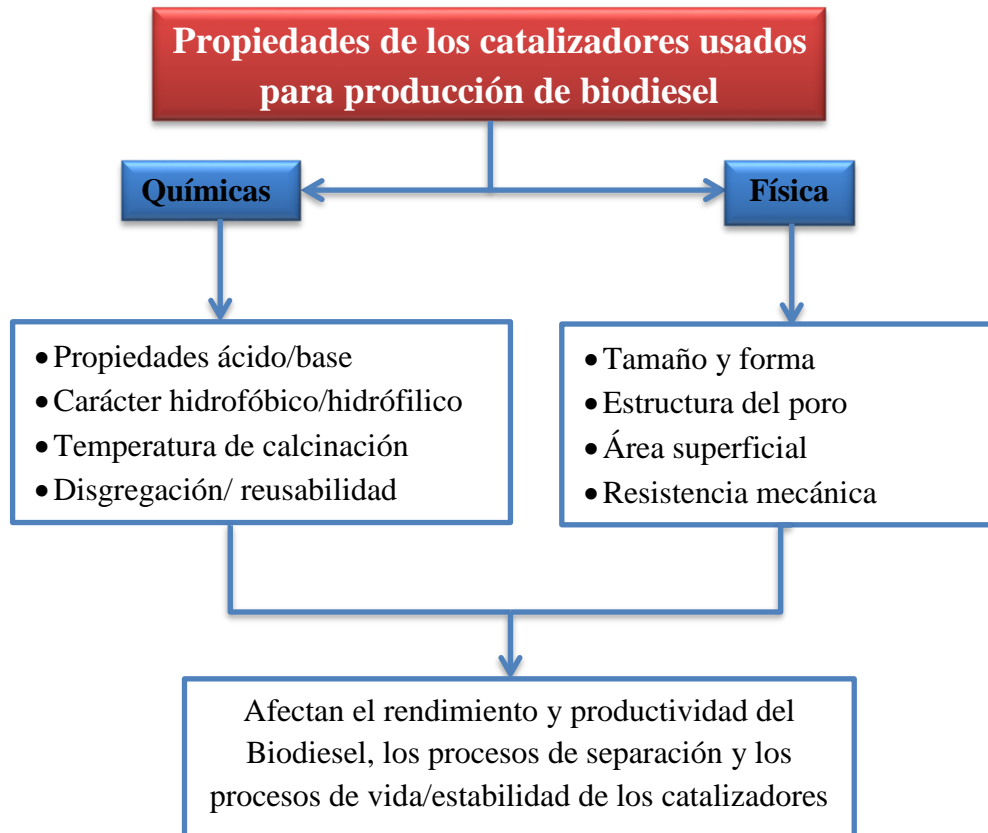


Figura I.10. Consideraciones importantes en el diseño de las propiedades de los catalizadores usados en las reacciones de transesterificación.

I.5.2. Catalizadores homogéneos y sus limitaciones

Los catalizadores homogéneos utilizados para la producción de biodiesel tienen ciertas ventajas como: efectividad-costo, alta actividad, fáciles condiciones de reacción (25-30°C, a presión atmosférica). Sin embargo, estos mismos catalizadores homogéneos se enfrentan a una variedad de obstáculos técnicos que limitan su uso para la producción de biodiesel.

ANTECEDENTES

Los catalizadores homogéneos son normalmente limitados por su proceso por lotes, además se necesita emplear otros pasos en el proceso de producción de biodiesel, los cuales consumen tiempo y aumentan el costo del biodiesel. Estos pasos incluyen: el pre-tratamiento del aceite, transesterificación catalítica, separación de metil éster, glicerina y alcohol, neutralización y lavado del catalizador, destilación del metanol, lavado de la fase MEAG (metil éster de ácidos grasos), y secado al vacío. Cada uno de estos pasos introduce un aumento en el tiempo de producción y costos. Por ejemplo, el lavado del catalizador utilizado, requiere gran cantidad de agua, por lo que se genera grandes cantidades de aguas residuales, la cual debe ser tratada antes de introducirla al medio ambiente [35].

Otras dificultades en el uso de los catalizadores homogéneos es su sensibilidad a los AGL (ácidos grasos libres) y al agua presentes en el aceite. Los AGL reaccionan con catalizadores básicos (NaOH, KOH) para formar jabón cuando el contenido de AGL y agua son mayores al 0.50 y 0.06%, respectivamente. La formación de jabón complica la separación del glicerol, y reduce el porcentaje de conversión de MEAG. La presencia del agua en el aceite ocasiona la hidrólisis del MEAG en la presencia de catalizadores básicos fuertes y ácidos. Además, algunos aceites de bajo costo, tales como los aceites vegetales crudos, aceites reciclados de cocina y desechos de grasas de animales, que generalmente contienen un alto contenido de AGL y agua, no se puede utilizar directamente los catalizadores homogéneos [35].

Para solucionar este problema, se ha desarrollado recientemente el proceso catalítico de dos pasos para la producción de biodiesel. En el primer paso, se realiza un pre-tratamiento en el cual el contenido de AGL en el aceite es reducido por el uso de catalizadores heterogéneos (básicos o ácidos) y en el segundo paso un catalizador homogéneo básico es usado para producir el biodiesel [36].

Patil y col. [37] utilizan un proceso de dos etapas para producir biodiesel a partir del aceite reciclado de cocina. El proceso involucra la reacción de esterificación (conversión de los AGL a MEAG) usando el sulfato férrico seguido de la reacción de transesterificación (conversión de triglicéridos a MEAG) usando el KOH.

Srilata y col. [38] utilizan un proceso de dos etapas para producir biodiesel a partir del aceite reciclado de cocina, el cual contiene una cantidad de 12% de ácidos grasos libres.

ANTECEDENTES

En la primer etapa utilizan el 25 wt.% TPA en Nb_2O_5 , y en la segunda zeolita ZnO/Na-Y, obteniendo un rendimiento de 95% en 10 horas de reacción.

I.5.3. Catalizadores heterogéneos y sus ventajas

En la catálisis heterogénea la separación del catalizador es más fácil, se ahorra tiempo y dinero en el paso de lavado y neutralización. Además la cantidad de agua residual del proceso es disminuida y la necesidad de aplicar un tratamiento de aguas residuales es minimizada.

La mayor ventaja de los catalizadores heterogéneos sobre los homogéneos es el tiempo de vida prolongado que tienen en el proceso de producción de biodiesel. Este atributo esta generalmente relacionado a la estabilidad de la estructura de los microcristales en la superficie del catalizador [35,36].

Los catalizadores heterogéneos pueden ser clasificados por sus propiedades ácido-base como catalizadores ácidos o básicos.

I.5.4. Catalizadores básicos

I.5.4.1. Catalizadores heterogéneos a base de materiales de desecho

El CaO es un material amigable para el medio ambiente y útil como catalizador heterogéneo. El $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCO_3 , CaPO_4 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ son la materia prima para producir CaO, pero también se han empleado fuentes naturales como la cáscara de huevo, la cáscara de camarón, la ostra, cáscara de cangrejo y hueso de animal como materia prima para la síntesis de catalizadores, que podrían eliminar los residuos y simultáneamente producir catalizadores con alta efectividad en costo. Estos materiales de desecho representan una fuente de CaCO_3 que, al ser calcinados, producen óxido de calcio [39,40]. El catalizador de CaO derivado de estos materiales de desecho podría ser un candidato potencial para la producción de biodiesel.

Recientemente Obadiah y col. estudiaron la producción de biodiesel a partir del aceite de palma utilizando los huesos de animales calcinado como catalizadores. El rendimiento del biodiesel fue de 96.78% bajo las condiciones óptimas de reacción las cuales fueron las siguientes: una relación aceite-metanol de 1:18, 20 % en peso del catalizador, una

ANTECEDENTES

velocidad de agitación de 200 rpm y una Temperatura de reacción de 65°C [41]. El hueso de animal puede utilizarse como materia prima ya que el fosfato de calcio es el componente principal de los huesos y puede ser transformado a la hidroxiapatita, que tiene relativamente alta actividad catalítica, buena estabilidad térmica y química, tiene propiedades ácido-base, buena capacidad de intercambio de iones y capacidad de adsorción por lo que puede hacer que la producción de biodiesel sea amigable ambientalmente, además que está disponible en grandes cantidades [41,42].

Boey y col. [43] reportaron el uso de las conchas de desecho como fuente de óxido de calcio para transesterificar la oleína de palma en metil éster (biodiesel). Los resultados de la caracterización revelaron que el componente principal de la concha fue el carbonato de calcio el cual fue transformado a óxido de calcio cuando se activó a 700°C por 2h. Las condiciones óptimas para la reacción de transesterificación fueron: relación metanol/aceite de 0.5:1, cantidad de catalizador: 5 % en peso, temperatura de reacción: 65°C, y una velocidad de agitación de 500 rpm. Los resultados de reusabilidad confirmaron que el catalizador preparado puede ser reusado más de 11 veces.

Viriya-empicul y col. [44] utilizaron aceite de palma para la reacción de transesterificación usando los desechos de cáscara de huevo, manzana dorada y venus de meretrix como base del catalizador heterogéneo sólido. Las condiciones operacionales fueron temperatura de reacción: 60°C, relación molecular de alcohol/aceite de 18:1, carga de catalizador 10% en peso, tiempo de reacción: 1h. Los rendimientos de biodiesel alcanzados fueron de 97%, 83% y 78% respectivamente.

Correia y col. [45] reportaron el uso de cáscaras de huevo y cáscaras de cangrejo como fuente del catalizador de CaO. El catalizador obtenido se usó para catalizar la reacción de transesterificación entre el aceite de girasol y el metanol, donde se observó que el CaO derivado de cáscaras de huevo poseía una actividad catalítica superior debido a su mayor basicidad. Se obtuvo un rendimiento de biodiesel del 94.1% después de 3h de reacción llevada a cabo a 60°C utilizando una relación molar de metanol/aceite de 9:1 y una cantidad de catalizador de 3% en peso.

I.5.4.2. Óxidos de metales alcalinotérreos

Se ha presentado mucha atención a los óxidos metálicos de tierras alcalinas, debido a que muestran menor solubilidad en la mezcla de reacción y menor corrosión en comparación con los catalizadores alcalinos soportados. En realidad, los óxidos metálicos de tierras alcalinas han sido usados como catalizadores básicos en la mayoría de las reacciones orgánicas [46]. Con respecto a la producción de biodiesel, la basicidad de este tipo de óxidos metálicos ha mostrado una influencia en la actividad del catalizador para la generación de biodiesel. La fuerza básica de los óxidos metálicos del grupo II sigue el siguiente orden: $\text{MgO} < \text{CaO} < \text{SrO} < \text{BaO}$. Investigaciones correspondientes han demostrado que la actividad catalítica para la transesterificación de aceite con metanol sigue el mismo orden [47-49]. Sin embargo, el BaO es tóxico y se disuelve en metanol, lo que lo hace un catalizador no deseable para la producción de biodiesel. En cambio el SrO tiene una alta actividad y es insoluble en metanol, sin embargo reacciona fuertemente con CO_2 y el agua en el aire y forma el SrCO_3 y Sr(OH)_2 que son inactivos [50].

I.5.4.3. Catalizadores soportados en CaO

El CaO es el catalizador sólido básico más ampliamente estudiado, ya que presenta varias ventajas, entre las que se encuentran una larga vida útil, una gran fuerza básica, es amigable con el medio ambiente, debido a su baja solubilidad en metanol, puede ser sintetizada a partir de fuentes de bajo precio como la piedra caliza e hidróxido de sodio, además que es más fácil de manejar que el KOH y sólo requiere de condiciones moderadas de reacción [51]. Sin embargo, la velocidad de la reacción de transesterificación es insuficiente para aplicaciones prácticas, debido a la baja actividad relativa.

Recientemente, se ha reportado que la actividad catalítica del CaO puede ser mejorada empleando un tratamiento de activación térmica y lavado, con el fin de eliminar el CO_2 y humedad adsorbidas. Esto implica trabajar bajo condiciones de vacío o condiciones de flujo de nitrógeno con el fin de evitar su carbonatación. También se puede realizar el proceso de calcinación para remover los grupos hidroxilos y carbonatos de la superficie [52-55].

ANTECEDENTES

Granados y col. [56] han estudiado el efecto del agua y el CO_2 en el deterioro del catalizador en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con metanol. Se encontró que, al ponerlo en contacto con el aire, se hidrata y se carbonata rápidamente. Con el fin de evitar el envenenamiento, se debe realizar un tratamiento térmico previo a una temperatura de hasta 700°C . Otro estudio realizado por el mismo autor [57] investigó la disgregación del catalizador y su contribución en la reacción homogénea en fase líquida en la transesterificación de aceite de girasol con metanol. Se obtuvo que la contribución del catalizador disgregado es insignificante y que en la porción no disgregada se encontró porciones de calcio como Ca-diacilglicérido.

El CaO calcinado es una partícula nano cristalina, la cual presenta características eficientes para ser utilizado como catalizador en la reacción de transesterificación debido a su gran área superficial asociada con el tamaño pequeño de los cristales, por lo que investigaciones recientes han mostrado que el catalizador de CaO con tamaños de partículas pequeñas, puede incrementar la cantidad total de sitios básicos y la fuerza básica, lo que conduce a un mejoramiento en la actividad de la reacción de transesterificación

Reddy y col. [58] probaron la actividad del CaO nanocristalino, y encontraron que son activos a temperatura ambiente. Sin embargo, Gryglewics [59,60], Martyanov y Sayari [61] puntualizaron que el CaO puro, forma una suspensión debido a su débil fuerza mecánica, lo cual dificulta la separación del catalizador usado del biodiesel y glicerol después de la transesterificación. Desde que estas investigaciones podrían tener un impacto potencial en aplicaciones industriales, varios investigadores han tratado de resolver este problema, utilizando el CaO en diferentes soportes de óxidos metálicos.

En particular el CaO ha sido combinado con ZnO [62], MgO [63,64], Al_2O_3 [65], zeolitas [66], SiO_2 [65,67], y La_2O_3 [68], obteniendo un mejoramiento en las características básicas, actividad y vida catalítica. Rubio-Caballero y col. [62] usaron el zincato de calcio calcinado como catalizador sólido para la metanolisis del aceite de girasol, dando una conversión mayor al 90% después de 45 min. Las condiciones de reacción del proceso heterogéneo (60°C , relación molar metanol /aceite de girasol de 12% y catalizador en 3% peso) fueron muy similares a las observadas con la reacción homogénea con KOH.

ANTECEDENTES

Dermirbas [69] estudió el CaO en condiciones supercríticas de metanol, donde la temperatura fue de 252°C. La reacción de transesterificación fue completada a los 6 min con el 3% en peso de catalizador y una relación molar metanol/aceite de 41:1.

Suppes y col. [70] encontraron que el CaCO₃ es activo cuando la temperatura es mayor a 200°C y requiere cerca de 18 minutos para convertir todo el alcohol; los AGL del aceite fueron esterificados por el CaCO₃ y parece que no hubo inhibición del catalizador, además la actividad del catalizador no disminuyó después de semanas de trabajo, lo que sugiere que hay poca disgregación o desactivación del mismo.

I.5.4.3. Catalizadores soportados en MgO

Una desventaja de usar catalizadores a base de CaO es su baja área superficial, esta propiedad está relacionada con la actividad, la cual tiene un gran efecto en la conversión a biodiesel. El MgO es un sólido de gran importancia técnica, su interés catalítico radica en el carácter básico de su superficie, lo que lo convierte en un catalizador y soporte catalítico eficaz. El óxido de magnesio presenta una alta basicidad en virtud de la presencia en la superficie de iones O²⁻ por lo que fácilmente puede capturar protones. Pero exhibe una débil basicidad de Lewis debido a los iones Mg²⁺. [71]

Recientemente, se ha encontrado que el MgO posee una buena actividad catalítica para la síntesis del biodiesel. Di Serio y col. [72,73] observaron una conversión a biodiesel del 92% usando el MgO como catalizador, una relación molar metanol/aceite de 12:1 con 5% en peso del catalizador y un tiempo de reacción de 1h.

En otra investigación de Di Serio y col. [74] se estudió la actividad del MgO a partir de tres precursores diferentes en la transesterificación de aceite de soya con metanol. El MgO preparado a partir de (MgCO₃)₄. El Mg(OH)₂ demostró tener un área superficial y basicidad mayor que el MgO obtenido a partir de Mg(OH)₂ y Mg(NO₃)₂. Los catalizadores se calcinaron a 400°C durante 18 h. El rendimiento de biodiesel obtenido fue del 98% con el MgO más básico a una temperatura de reacción de 200°C, 5% en peso de catalizador y 1h de tiempo de reacción.

Dossin y col. [75] estudiaron que el MgO trabaja eficazmente en un reactor batch a temperatura ambiente durante la reacción de transesterificación con una capacidad de producción de biodiesel de 500 toneladas. El costo de producción de biodiesel es

ANTECEDENTES

reducido en el reactor batch debido al uso de la temperatura ambiente. Tateno, Sasaki [76] y Di Serio y col. [73] investigaron que el MgO trabaja muy bien en condiciones supercríticas durante la transesterificación a 300°C en una alta relación molar de metanol/aceite de 39.6:1 y reportaron una conversión de biodiesel de 91%.

I.5.4.4. Catalizadores soportados en SiO₂

El uso de sílice o silicatos está teniendo gran interés en la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel.

El calcio también ha sido soportado en la sílice mesoporosa. Samart y col. [77] estudiaron la reacción de transesterificación del aceite de soya con CaO/sílice mesoporosa. Las condiciones optimizadas fueron: Ca al 15% en peso sobre la sílice mesoporosa, cantidad de catalizador de 5% en peso, una temperatura de reacción de 60°C y un tiempo de reacción de 8 h, proporcionando un rendimiento de biodiesel del 95.2%.

Guo y col. [78] examinaron el uso de silicato de sodio calcinado como catalizador de base sólida en la transesterificación de aceite de soya con metanol a una temperatura de reacción de 60°C, logrando una alta actividad. Sin embargo, se observó una pérdida considerable de actividad catalítica cuando el catalizador se recicló durante más de cinco veces.

Kim y col. [79], investigaron la actividad catalítica de un hidróxido de fosfazenio soportado en sílice como catalizador para la transesterificación de aceites vegetales con metanol en un rango de temperatura de reacción de 55-75°C. El catalizador mostró una alta actividad debido a su fuerte basicidad, logrando aproximadamente un 90% de conversión a 75°C.

I.5.4.5. Óxidos de metales de transición y derivados

Silva y col. [80] reportaron el uso del óxido de metal de transición como un catalizador básico heterogéneo para la reacción de transesterificación. Se utilizaron cationes de cobre (II) y cobalto (II) incorporados al quitosano en la síntesis de biodiesel a partir de aceite de Babasu. Los valores máximos de adsorción establecidos para los cationes de cobre

y cobalto fueron 1.584 y 1.260 mg.g⁻¹, respectivamente, en un tiempo de 3h, obteniendo un mejoramiento en la conversión de biodiesel con el Co (II) adsorbido en el quitosano.

I.5.5. Catalizadores sólidos ácidos

Aunque existe muchos catalizadores básicos que han sido reportados con una alta actividad para la síntesis de biodiesel, tiene poca tolerancia a la presencia de ácidos grasos libres > 3.5 %, es decir, cuando nos encontramos con un aceite con alta cantidad de AGL, se observa una disminución en el porcentaje de producción, por lo que se prefiere utilizar catalizadores ácidos como H₂SO₄ que sea capaz de tolerar las altas cantidad de AGL y agua. Usando este razonamiento las investigaciones se han alineado a encontrar catalizadores sólidos ácidos capaces de convertir los AGL del aceite en biodiesel.

I.5.5.1. Heteropoliácidos

Un heteropoliácido está constituido por oxígeno y un metal de transición. Este tipo de ácidos se utilizan con frecuencia como un catalizador reutilizable en reacciones químicas. La presencia de los dobles enlaces M=O (metal-oxígeno) polarizan la carga negativa de los átomos de oxígeno hacia los positivos (metálicos). La deslocalización de la carga hace que se presente una acidez Brönsted relativamente alta, mayor que el H₂SO₄ y que algunos sólidos como: alúmina, sílice y zeolitas [81,82]. Los heteropoliácidos pueden ser ligeramente solubles en los medios de reacción y presentar una fase homogénea en el producto, debido a la alta velocidad de reacción y a la fácil filtración en los sitios activos que algunas veces causa la desactivación del catalizador [83]. Se ha reportado la aplicación de heteropoliácidos en la síntesis de biodiesel empleando aceite de cocina reciclado, obteniendo rendimientos de 87% a una temperatura de reacción de 65°C, utilizando 15.65 % en peso del catalizador, una relación molar metanol/aceite de 70:1 y un tiempo de reacción de 14 h [84].

I.5.5.2. Catalizadores metálicos

Los catalizadores de níquel y platino soportados sobre sílice mesoporosa SBA-15 y SBA-16 fueron investigados en la síntesis de biodiesel por transesterificación de aceite de

ANTECEDENTES

canola a través de catálisis ácida [85]. Todos los catalizadores heterogéneos mostraron conversiones superiores al 70%, trabajando con una relación de metanol/aceite de 6:1 y una temperatura de reacción de 60°C. Sin embargo, el papel del soporte fue importante, los resultados obtenidos mostraron que los catalizadores soportados en la SBA-15 fueron más activos que los soportados en SBA-16. La cantidad del metal también fue importante, y el catalizador de Ni al 2,5% en peso condujo al mejor rendimiento de biodiesel (89% de rendimiento).

La sílice y las zeolitas no muestran actividad catalítica en la transesterificación de los triglicéridos. La deposición de los metales sobre estos soportes genera sitios ácidos suficientemente fuertes para catalizar las reacciones de esterificación y transesterificación de AGL y triglicéridos respectivamente.

Los catalizadores a base de fosfato de vanadilo ($\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), utilizados principalmente en reacciones catalíticas de oxidación de hidrocarburos pero también activos en algunas otras reacciones que implican sitios ácidos de Brønsted y Lewis, como la deshidratación, han mostrado un comportamiento interesante también en la transesterificación de aceite vegetal con metanol [86,87].

Los catalizadores basados en VOP son muy activos en la transesterificación del aceite vegetal con metanol para producir biodiesel a pesar de su baja superficie específica [86]. Se obtuvieron resultados similares con fosfato de vanadilo metálico sustituido ($[\text{M}(\text{H}_2\text{O})]_x \text{VO}_{(1-x)} \text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}$ o Cr y $x = 0,20$ o $0,18$) [87].

I.5.5.3. Catalizadores de óxidos metálicos

Los óxidos metálicos mixtos con características mesoporosas han sido empleados para la producción de biodiesel, debido a que ofrecen adecuada acidez superficial, una conveniente actividad catalítica y estabilidad para desarrollar el proceso de obtención del biocombustible.

Yoo y col. [88] llevaron a cabo la producción de biodiesel a partir de aceite de colza utilizando metanol supercrítico con óxidos de metales de transición (ZnO , TiO_2 y ZrO_2). ZnO se reportó como el mejor catalizador para la transesterificación del aceite de colza debido a su alta actividad y mínima pérdida de peso en metanol supercrítico. Las condiciones óptimas de reacción incluyeron una relación molar de metanol/aceite 40:1 en

ANTECEDENTES

presencia de 1,0% en peso de ZnO y un tiempo de reacción de 10 min. El proceso supercrítico con ZnO como catalizador apareció económicamente viable.

Jitputti y col. [89] reportaron que el $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ puede producir resultados prometedores en la transesterificación del aceite de palmiste y el aceite de coco crudo, alcanzando unos rendimientos de metil éster entre el 90.3% y 86.3%, respectivamente. Sin embargo, cuando es usada la zirconia no sulfatada como catalizador, solamente se alcanzaron el 64.5% (aceite de palmiste) y 49.3% (aceite de coco crudo) de rendimiento de metil éster. Esto indica que la modificación de la superficie ácida del óxido metálico es el factor clave para obtener alta conversión de triglicéridos.

La zirconia sulfatada fue sintetizada por Muthu y col [90] con un método libre de solvente, el cuál fue usado para la síntesis del biodiesel a partir del aceite de neem por un proceso de 2 pasos de esterificación y transesterificación. El catalizador ácido fue utilizado para la esterificación y un catalizador básico (KOH) para la reacción de transesterificación. La conversión óptima de AGL fue alcanzada usando 1% en peso del catalizador con una relación molar de metanol/aceite de 9:1, una temperatura de 65°C y un tiempo de reacción de 2h. El valor ácido del aceite fue reducido en un 94% (24.76 mg KOH/g), como consecuencia, este pretratamiento reduce la complejidad total del proceso y se obtiene una conversión eficiente del 95% cuando el aceite pre-tratado reacciona con metanol en presencia de KOH.

El óxido de Titanio (TiO_2) es otro compuesto que se ha utilizado como catalizador en la reacción de transesterificación. Reportes indican que con este tipo de catalizador se han utilizado materias primas como aceite oleico y metanol. El TiO_2 por si solo tiene propiedades ácidas y al añadir un grupo sulfato sobre la superficie del material mejora su fuerza ácida, es por esto que se hace un tratamiento previo con H_2SO_4 . Los rendimientos de reacción obtenidos con este tipo de catalizadores han sido de entre 85 a 90%.

El óxido de titanio es un semiconductor poroso sensible a la luz, que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV, por lo que ha atraído la atención como fotocatalizador heterogéneo para la degradación de contaminantes orgánicos en agua y aire bajo irradiación UV.

La interacción de la luz con las moléculas y los procesos resultantes son actualmente de gran interés en el desarrollo de diversas tecnologías químicas. Varios tipos de

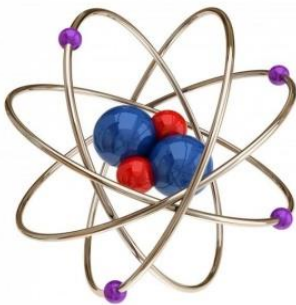
ANTECEDENTES

catalizadores semiconductores como TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 son conocidos por ser fotosensibles, lo que permite la activación de estos materiales por fotones de luz [91,92]. La molécula fotoactivada puede iniciar o influir en la velocidad de la reacción química por energía o transferencia de portadores de carga. Tales moléculas se conocen como fotocatalizadores y forman la columna vertebral de la fotocatalisis heterogénea [93].

Sin embargo, hasta donde se tiene conocimiento, la esterificación de AGL nunca ha sido realizada por un proceso fotocatalítico heterogéneo.

I.6. INTRODUCCIÓN A LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

I.6.1. Estructura del átomo



La materia, en general, esta constituida por átomos formados por un núcleo que contiene subpartículas tales como el protón (con carga positiva) y los neutrones sin carga. En su periferia, orbitando alrededor del núcleo están los electrones con mucha menor masa que las partículas del núcleo (unas 2000 veces menor) [94]. Estos electrones pueden ser de dos tipos:

1. Electrones ligados al núcleo: orbitan capas interiores del átomo, cerca de este y muy difícilmente pueden escapar del mismo.
2. Electrones de valencia: orbitan en capas exteriores del átomo, en niveles superiores de energía y pueden escapar en determinadas condiciones del átomo. Del mismo modo, el átomo acepta en tales niveles electrones externos. Son los electrones de valencia los que determinan también las propiedades químicas y eléctricas de un material [95].

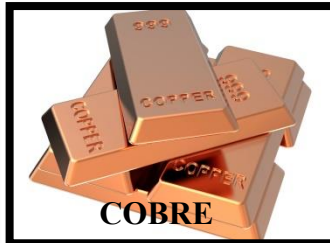
I.6.2. Clasificación de los materiales

Dependiendo de su comportamiento eléctrico, es decir, de la facilidad que tengan los electrones para desplazarse por ellos, los materiales se clasifican en materiales conductores, materiales aislantes y materiales semiconductores [96].

1. Materiales conductores (metales): Los metales tienen estructura cristalina, esto es, los núcleos de los átomos que componen un metal están perfectamente ordenados y los

ANTECEDENTES

electrones de valencia de los mismos están tan débilmente atados a sus respectivos átomos que cada uno de ellos es compartido por todos los átomos de la estructura. Es por ello que en el metal se forma una nube electrónica cuyos electrones son compartidos por toda la estructura y ninguno de ellos está atado particularmente a alguno de los átomos [96].



2. Material aislante: Los electrones de valencia están ligados fuertemente a sus respectivos núcleos atómicos. Los electrones de uno de sus átomos no son compartidos con otros átomos [96].



3. Materiales semiconductores: Estos materiales se comportan como aislantes a bajas temperaturas pero a temperaturas más altas se comportan como conductores. La razón de esto es que los electrones de valencia están ligeramente ligados a sus respectivos núcleos atómicos, pero no lo suficiente, pues al añadir energía elevando la temperatura son capaces de abandonar el átomo para circular por la red atómica del material. En cuanto un electrón abandona un átomo, en su lugar deja un hueco que puede ser ocupado por otro electrón que estaba circulando por la red [97].



ANTECEDENTES

El semiconductor más utilizado es el silicio, que es el elemento más abundante en la naturaleza, después del oxígeno. Otros semiconductores son el germanio y el selenio. Los elementos químicos semiconductores de la tabla periódica se indican a continuación (Tabla I.9):

Tabla I.9. Elementos químicos semiconductores de la tabla periódica.

Elemento	Grupo	Electrones de valencia
Cd	II B	2 e-
Al, Ga, B, In	III A	3 e-
Si, Ge	IV A	4 e-
P, As, Sb	V A	5 e-
Se, Te, (S)	VI A	6 e-

I.6.3. Niveles y bandas de energía

Como se sabe, los electrones presentes en un átomo aislado pueden ocupar unos niveles energéticos denominados niveles permitidos, mientras que existen otros niveles que no pueden ser ocupados denominados niveles prohibidos.

Cuando un átomo aislado pasa a formar parte de una estructura cristalina determinada, interacciona con otros átomos próximos del cristal y los niveles energéticos se ven afectados produciéndose un desdoblamiento de los mismos que da origen a bandas de energía. Aparece entonces una banda energética más externa en la cual los electrones se encuentran libres de moverse entre los distintos átomos, denominada banda de conducción. Los electrones de las capas más externas que intervienen en los enlaces químicos, llamados electrones de valencia, ocupan una banda energética llamada banda de valencia que puede solaparse con la banda de conducción o quedar separada de ella por una banda prohibida. En la Figura I.11 se aprecia que en los materiales conductores la banda permitida se solapa con la banda de conducción, no existiendo banda prohibida. En los aislantes la banda prohibida es amplia, del orden de 10 eV, mientras que en los semiconductores esta banda es del orden de 1 eV. Se conoce como GAP la anchura de la banda prohibida [98].

ANTECEDENTES

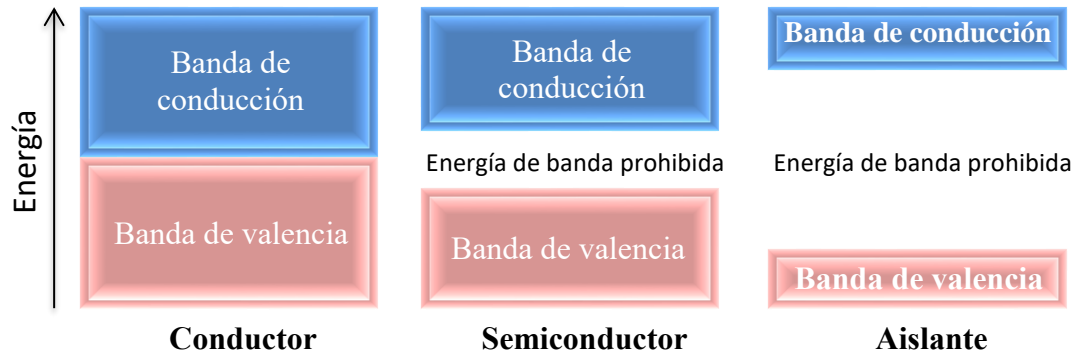


Figura I.11. Representación esquemática de las bandas de energía en un sólido.

I.6.4. Clasificación de los semiconductores

En la práctica, para mejorar la conductividad eléctrica de los semiconductores intrínsecos (estado puro y perfectamente cristalinos), se utilizan impurezas añadidas voluntariamente a estos materiales y se les denominan semiconductores extrínsecos. Esta operación se denomina dopado, utilizándose dos tipos [99]:

Impurezas pentavalentes, tipo N: Son elementos cuyos átomos tienen cinco electrones de valencia en su orbital exterior. Entre ellos se encuentran el fósforo, el antimonio y el arsénico [99].

Cuando un elemento con cinco electrones de valencia entra en la red cristalina del silicio, se completan los cuatro electrones de valencia que se precisan para llegar al equilibrio y queda libre un quinto electrón e^- (portador), el cual puede moverse por la red cristalina, haciendo al material mucho mejor conductor (Figura I.12). Un semiconductor dopado con impurezas pentavalentes se dice que es de tipo N [99].

ANTECEDENTES

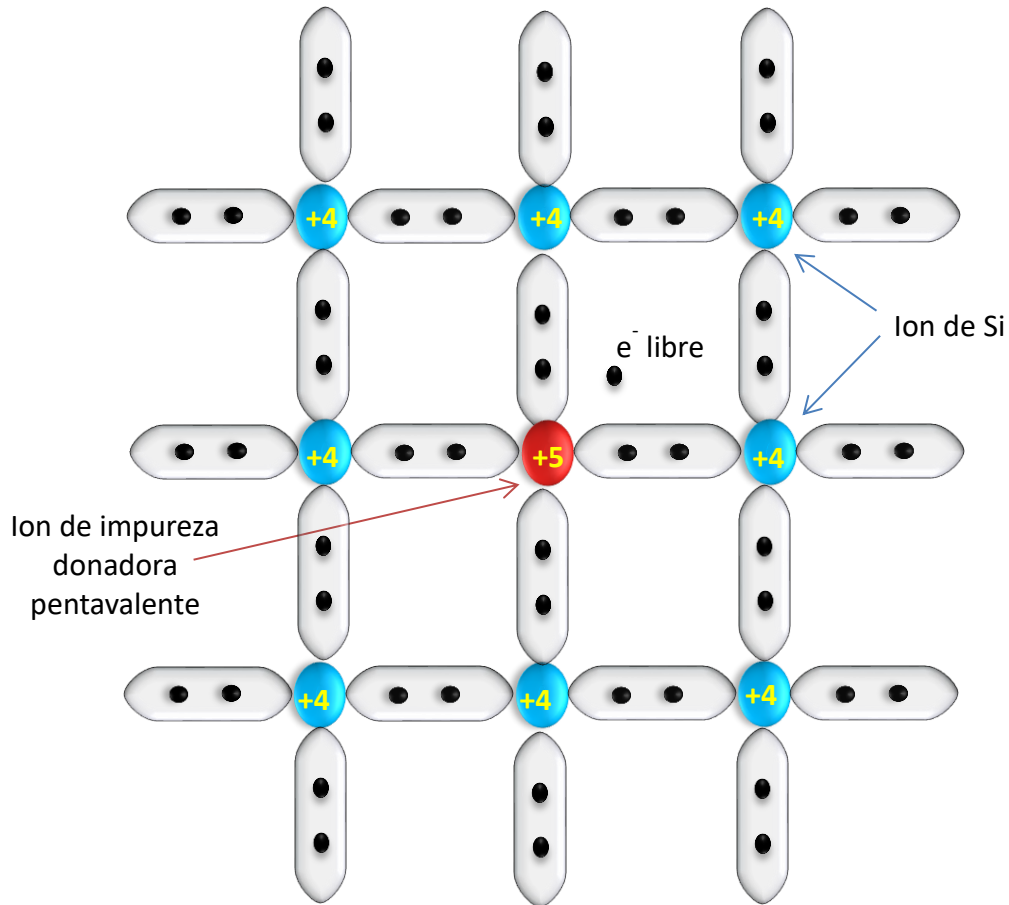


Figura I.12. Red de cristal con un átomo de silicio desplazado por un átomo de impureza pentavalente.

Impurezas trivalentes, tipo P: Son elementos cuyos átomos tienen tres electrones de valencia en su orbital exterior. Entre ellos se encuentran el boro, el galio y el indio [99].

Si se introduce una impureza trivalente en la red cristalina del silicio, se forman tres enlaces covalentes con tres átomos de silicio vecinos, quedando un cuarto átomo de silicio con un electrón sin enlazar, provocando un hueco en la red cristalina (Figura I.13). Un semiconductor dopado con impurezas trivalentes se dice que es de tipo P [99].

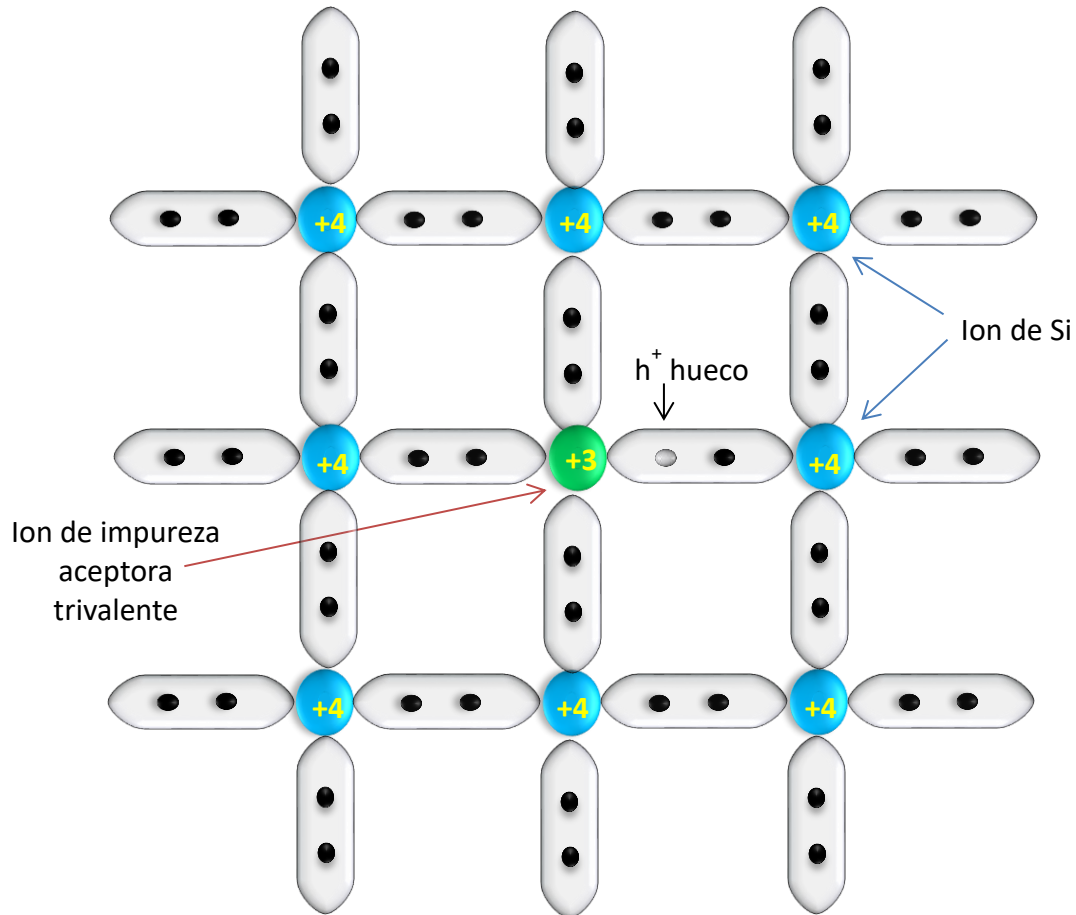


Figura I.13. Red de cristal con un átomo de silicio desplazado por un átomo de impureza trivalente.

I.6.5. Generación y recombinación de portadores de carga en un semiconductor

Al proceso mediante el cual un electrón es excitado a la banda de conducción dejando un hueco en la banda de valencia, se le conoce como generación por electrón-hueco. Este fenómeno es el responsable de que existan portadores de carga (electrones y huecos) en un semiconductor intrínseco.

Cuando un catalizador semiconductor SC es iluminado con fotones cuya energía es igual o superior a la de la energía del *bandgap* EG ($h\nu = EG$), ocurre una absorción de estos fotones y por lo tanto el electrón de la banda de valencia salta a la banda de conducción y puede trasladarse libremente por el semiconductor generándose un movimiento de electrones y de huecos, los cuales se desplazan en sentidos opuestos (Figura I.14).

ANTECEDENTES

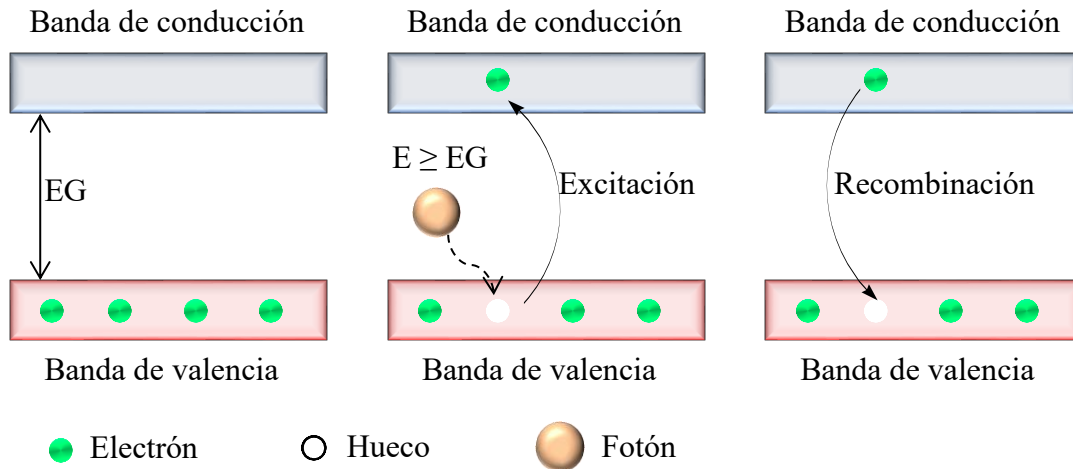
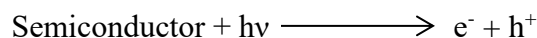


Figura I.14. Generación del par electrón-hueco.

Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan liberando el exceso de energía principalmente como calor y en algunos casos, con emisión de fotones. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula. Factores como la introducción de impurezas, defectos y vacancias pueden servir como trampas de electrones en la superficie y el volumen, beneficiando o evitando la velocidad de recombinación, debido a que proveen rutas alternativas para la recombinación o separación de los pares electrón-hueco.

I.6.6. La fotocatalisis

El término fotocatalisis se introdujo en el glosario de la ciencia a principios de 1930. La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) define el término fotocatalisis como la aceleración de una reacción catalítica que implica la absorción de luz por medio de un catalizador o sustrato. El catalizador activado por la absorción de la luz acelera el proceso interaccionando con el reactivo a través de un estado excitado (C^*) o bien mediante la aparición de pares electrón-hueco si el catalizador es un semiconductor (e^- y h^+) [100].



En este caso los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible, y a la vez que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocuparán los huecos, de

esta forma el flujo neto de electrones será nulo y el catalizador permanecerá inalterado [100].

La fotocatalisis se ha estudiado activamente durante las últimas décadas debido a su aplicación a la energía verde y a la comprensión de la importancia de un ambiente más limpio. Como resultado, hay un gran número de informes acerca de las aplicaciones de fotocatalisis en diversas tareas como la remediación ambiental, disociación del agua fotocatalítica, etc. La capacidad de generar especies oxidantes poderosas como los radicales libres hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) con la ayuda de la radiación UV (solar o artificial), hace que esta tecnología sea atractiva para estas aplicaciones ambientales. La ventaja básica de la fotocatalisis es su capacidad para mineralizar una gran variedad de contaminantes orgánicos nocivos bajo condiciones de presión y temperatura ambiental [101].

I.6.7. Fotocatalisis heterogénea

La fotocatalisis puede ser clasificada como fotocatalisis homogénea y heterogénea. La fotocatalisis heterogénea es una disciplina que incluye una gran variedad de reacciones: oxidaciones suaves o totales, deshidrogenación, transferencia de hidrógeno, intercambio isotópico de oxígeno (con ^{18}O) e hidrógeno (con deuterio), depósito de metales, descontaminación de agua, remoción de contaminantes gaseosos, acción bactericida, etc.

La fotocatalisis heterogénea puede realizarse en diferentes medios: fase gaseosa, fases líquidas orgánicas puras o disoluciones acuosas. En cuanto a la catálisis heterogénea clásica, el proceso general puede descomponerse en cinco pasos independientes [91]:

- 1) Transferencia de los reactivos de la fase del fluido a la superficie.
- 2) Adsorción de al menos uno de los reactivos.
- 3) Reacción en la fase adsorbida.
- 4) Desorción del/de los producto/s.
- 5) Remoción de los productos de la región interfacial.

La única diferencia con la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador, ya que la activación térmica es reemplazada por una activación fotónica. El modo de activación no tiene relación con los pasos 1, 2, 4 y 5, aunque sí existen la fotoadsorción y la fotodesorción de algunos reactivos, principalmente del oxígeno.

I.6.8. Fotocatalizador heterogéneo

Los Atributos de un fotocatalizador ideal para la fotocatalisis heterogénea son [102]:

- Fotoactividad estable
- Biológicamente y químicamente inerte, no tóxico.
- Bajo costo.
- Buena absorción de la radiación UV-vis.
- Alta eficiencia de conversión y de alto rendimiento cuántico.
- Que pueda reaccionar con una amplia gama de sustratos y alta adaptabilidad a vario ambiente
- Buena absorción en el espectro solar.

I.6.9. Fuente de radiación para la fotoactivación de los semiconductores

La radiación ultravioleta o más específicamente la radiación de ultravioleta cercana, es un elemento importante del proceso fotocatalítico. La radiación ultravioleta se refiere a la radiación electromagnética en el rango de longitud de onda entre 200-400 nm [103].

Fuentes artificiales de radiación UV son construidas a partir de diferentes metales incluidos el mercurio, sodio, zinc/cadmio y gases raros (neon, argón) [103].

La luz solar puede también activar a los fotocatalizadores, aproximadamente del 4% al 5% de la luz solar que alcanza la superficie de la tierra se localiza en el rango de 300-400 nm (ultravioleta cercana) [103].

La energía solar no puede ser utilizada eficientemente para los procesos fotoquímicos homogéneos ya que los reagentes típicos utilizados como el H_2O_2 y el O_3 no absorben radiación significativamente arriba de 300 nm y ninguna radiación solar recibida en la tierra está debajo de 300 nm. Por lo tanto, la aplicación de la luz solar es claramente favorable en los procesos fotocatalíticos heterogéneos [103].

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

II.1. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

II.1.1. Método para determinar el área superficial específica

Las medidas de adsorción fueron realizadas sobre los catalizadores antes y después de los ciclos de reacción de esterificación usando el equipo Quantachrome Nova-1000 (Figura II.1). El área superficial total (S_g) de los catalizadores fue calculado a partir de los datos de los multi-puntos de adsorción del segmento lineal de la isoterma de fisisorción de N_2 a 77K, utilizando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). La muestra (0.4021 g) fue desgasificada a 400°C por 4h antes de las mediciones de fisisorción. La adsorción de N_2 en los catalizadores fue medida en el rango de presiones de 0-6.6kPa.



Figura II.1. Analizador de áreas superficiales por adsorción de gases (BET).

II.1.2. Método de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

Los espectros XPS de los catalizadores preparados para la reacción de esterificación de AGL, fueron obtenidos usando un espectrofotómetro VC Escalab 200R (Figura II.2) equipado con un analizador hemisférico que opera en un modo de energía constante y una fuente de rayos X monocromática de $MgK\alpha$ ($h\nu = 1253.6$ eV, $1\text{eV} = 1.0603 \times 10^{-19}$ J) trabajando a 10 mA y 12 kV.



Figura II.2. Espectrofotómetro electrónico de rayos-X.

II.1.3. Método de difracción de rayos-X

La cristalinidad y la fase estructural de los catalizadores fueron verificadas por espectroscopia de difracción de rayos-X (XRD), usando una radiación $CuK\alpha$ ($\lambda=1.5406$ Å) de un difractómetro Bruker D8 Discover (Figura II.3) operando a 40 kV y 40 mA en el rango de $2\theta=10-70^\circ$ con pasos de 0.02° .



Figura II.3 Aparato de difracción de rayos-X.

II.1.4. Método de espectroscopia de FT-IR

Para las medidas FTIR, 1 mg de la muestra del catalizador fue mezclado con 99 mg de KBr seco y comprimido para obtener una pastilla circular de 5 mm de diámetro. Para la obtención de los espectros FTIR de los catalizadores utilizados en esta tesis se utilizó un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier, Bruker, modelo Vertex 70 (Figura II.4). El intervalo espectral utilizado fue de 800 a 4000 cm^{-1} con una resolución de 5 cm^{-1} y un barrido promedio de 100 escanes.



Figura II.4. Espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier FTIR.

II.1.5. Método de espectroscopia de reflectancia difusa

El análisis de reflectancia difusa se realizó en un espectrofotómetro Varian Cary 500 UV-Vis (Figura II.5), Shimadzu, con un accesorio de reflectancia difusa DRA-CA-301 usando BaSO_4 como estándar de reflectancia.



Figura II.5. Espectrofotómetro UV-Vis.

II.1.6. Método para determinar la densidad específica de sitios ácidos y básicos

La densidad específica de sitios básicos (número de sitios básicos / g. catalizador) en la superficie del catalizador fue determinada antes y después de la reacción de esterificación, usando un electrodo de pH (0-14, precisión de 0.01 y un intervalo de exactitud de 0-100°C).

La densidad específica de sitios básicos fue determinada de acuerdo al siguiente proceso:

- El electrodo fue introducido en 20 ml de la solución estándar de HCl 0.05M, hasta que no se observaron variaciones en el pOH (pOH =3).
- Después de no detectar cambios en el pOH, 1g de la muestra del catalizador fresco fue agregado y la evolución del pOH en función del tiempo fue monitoreada hasta que el equilibrio de neutralización fue observado.

La densidad específica de sitios básicos del catalizador fue determinada calculando la concentración de $[\text{OH}^-]$ a partir del valor de equilibrio del pOH.

La densidad específica de sitios ácidos fue determinada siguiendo los siguientes pasos:

- El electrodo fue introducido en 20 ml de la solución estándar de NaOH 0.05M, hasta que no se observaron variaciones en el pH (pH =12).
- 1g de la muestra de catalizador fresco fue agregada y la evolución del pH en función del tiempo fue monitoreada hasta que el equilibrio de neutralización fue observado.

La densidad específica de sitios ácidos del fotocatalizador fue determinado calculando la concentración de $[\text{H}^+]$ del valor de equilibrio del pH.



Figura II.6. pH-metro digital.

Con el fin de verificar la fiabilidad de los valores de la densidad específica de sitios básicos sobre el catalizador, calculada por este método, la densidad se determinó alternativamente, por la temperatura de desorción programada (TPD) de CO_2 adsorbido en el catalizador antes y después de las reacciones de esterificación de AGL como se propone por Zhang y col. [104]. El método consiste en dejar pasar una corriente de la mezcla de CO_2/N_2 al 20% en volumen sobre 0.10 g del catalizador a temperatura ambiente durante 1 h, los gases en el reactor de análisis se lavaron con una corriente de nitrógeno a un caudal de 100 ml/min. Después, la temperatura se elevó a 400 °C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min mientras pasaba el portador de nitrógeno. El efluente del reactor se analizó por cromatografía de gases (utilizando un GC-14, proporcionado por Shimadzu Co.). El número de sitios básicos se calcula a partir del área de la evolución del CO_2 en función de la temperatura de desorción.

II.2. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LA CALIDAD DEL BIODIESEL

II.2.1. Caracterización del aceite reciclado de fritura inicial

La caracterización de los ácidos grasos libres presentes en el aceite reciclado de fritura inicial se realizó de acuerdo a la norma ISO 15304, donde fueron cuantificados por cromatografía gaseosa con detector FID en columna capilar.

Las condiciones cromatográficas son las siguientes:

- Temperatura del detector: 250°C
- Temperatura del inyector: 250°C
- Programa de temperatura del horno: 120°C por 5 min, aumentar la temperatura a razón de 10°C/min hasta 180°C, manteniendo esta temperatura por 30 min. Aumentar nuevamente a razón de 10°C/min hasta 210°C y mantener por 21 min (total 65 min).
- Flujo gas carrier: 15 psi; Split: 1:100; Volumen de inyección: 1µL.

La fracción de masa relativa de cada ácido graso se calcula determinando el área corregida del pico correspondiente dividiéndola por la suma de las áreas de todos los picos.

II.2.2. Caracterización del biodiesel

Los biodiesel producidos fueron caracterizados por sus propiedades físicas y químicas tales como:

- Densidad
- Viscosidad
- Número ácido
- Naturaleza de los metil ésteres
- Análisis de mono, di, triglicéridos y glicerina.

II.2.2.1. Densidad

La densidad es el peso por unidad de volumen. La densidad de un combustible es importante debido a que esta propiedad da una indicación del retraso entre la inyección y la combustión del combustible en el motor diésel (calidad de ignición) y la energía por unidad de masa (energía específica). La densidad es medida de acuerdo al ASTM D1298 y EN ISO 3675/12185. Siguiendo estos estándares, la densidad debe de ser medida a la temperatura de referencia de 15°C.

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Donde:

m = masa del biodiesel

V = volumen del biodiesel

La densidad relativa es la densidad de los componentes comparado con la densidad del agua. La densidad determinada se utilizará para la medida de la viscosidad cinemática.



Figura II.7. Pictómetro.

II.2.2.2. Viscosidad cinemática

Es la resistencia que tiene un material para fluir y se determina mediante la medición del tiempo necesario para que una determinada cantidad de aceite pase a través de un orificio de un tamaño y longitud específicos. La viscosidad cinemática es la propiedad más importante de cualquier combustible, ya que afecta la operación de los equipos de inyección de combustible, particularmente a bajas temperaturas cuando un aumento en la viscosidad afecta a la fluidez del combustible. En la Figura II.8, se puede observar el viscosímetro utilizado para determinar esta propiedad física.

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

Donde:

v = Es la viscosidad cinemática

ρ =es la densidad

η =es la viscosidad dinámica

Los límites máximos y mínimos aceptables de acuerdo a la ASTM D445 son 1.9-6.0 mm²/s y en la EN ISO 3104 son de 3.5-5.0 mm²/s.

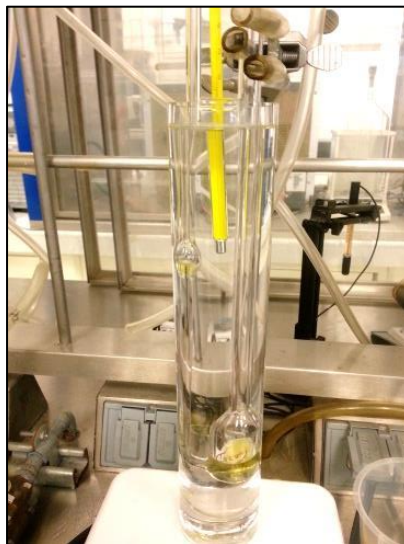


Figura II.8. Viscosímetro.

II.2.2.3. Número ácido

El número ácido o número de neutralización es la medida de ácidos grasos libres presentes en un compuesto químico (muestra de combustible). Un gran valor de AGL sigue a un valor grande de número ácido. El número ácido es expresado como los mg KOH necesarios para neutralizar 1g de biodiesel (metil éster). Un gran contenido de ácido puede causar problemas severos de corrosión en el sistema de suministro del combustible de la máquina. El número ácido es determinado usando la ASTM D664 y el EN14104. Ambos estándares tienen un valor máximo de número ácido para biodiesel de 0.50 mg KOH/g.

La ecuación utilizada para la determinación del número ácido $N_{ácido}$ es la siguiente:

$$N_{ácido} = 56.1xM \frac{A - B}{W}$$

Donde M es la concentración de KOH, A es el volumen usado de KOH para llegar al punto de neutralización, B es el volumen correspondiente a la titulación del blanco, y W es el peso de la masa de la muestra utilizada.

II.2.2.4. Determinación del % de conversión de los AGL

La conversión de los AGL está definida como la fracción de AGL que reaccionó durante la esterificación con metanol. La conversión de AGL ($\%C_{AGL}$) fue determinada a partir de la relación del número ácido usando la siguiente ecuación:

$$\%C_{AGL} = \frac{A_i - A_f}{A_i} * 100$$

Donde A_i es el número ácido inicial del aceite reciclado de fritura, y A_f es el número ácido final del aceite reciclado de fritura después de la reacción de esterificación de AGL.

II.2.2.5. Naturaleza de los metil ésteres

En la norma EN 14214 se restringen algunos metil ésteres en el biodiesel, debido a que pueden afectar sus propiedades finales, por ejemplo, la estabilidad a la oxidación. Algunos de los metil ésteres penalizados son:

➤ Metil éster de ácido linolénico

Este compuesto está restringido debido a que tiene la propiedad de oxidarse fácilmente durante su almacenamiento, el límite permitido es de 12%.

➤ Metil éster con más de 4 dobles ligaduras.

Esta restricción está dada para evitar el uso de aceite de pescado (que contiene alto número de dobles ligaduras) para la producción de biodiesel, además de que su oxidación ocurre más rápidamente que el metil éster de ácido linolénico.

Para el análisis de la naturaleza del biodiesel se utilizó un cromatógrafo de gases GC-2014 Shimadzu (Figura II.9), provisto de una columna RTX-Biodiesel, con 10 m de longitud y 0.32 mm de diámetro.

Las condiciones cromatográficas son las siguientes:

- Temperatura del detector: 250°C
- Temperatura del inyector: 250°C
- Programa de temperatura del horno: 130°C por 5 min, aumentar la temperatura a razón de 5 °C/min hasta 230°C, mantener por 10 min. (Total 30 min).
- Flujo de aire carrier: 25.3 kPa. Volumen de inyección: 1µL.

METODOLOGÍA



Figura II.9. Cromatógrafo de gases GC-2014.

Los resultados se manipularon con el programa GCSolution. En la Figura II.10, se muestra un espectro característico del análisis de la naturaleza de los metil ésteres.

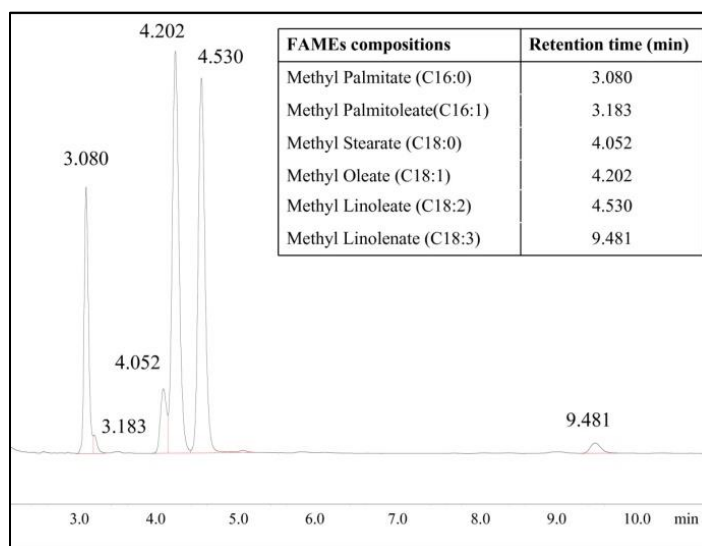


Figura II.10. Cromatograma de tiempos de retención de metil ésteres en el biodiesel.

II.2.2.6. Análisis de mono, di, triglicéridos residuales

En la norma EN 14105, los valores máximos permitidos para monoglicérido, diglicérido y triglicérido en el biodiesel son: 0.8%, 0.2% y 0.2% respectivamente.

Para este análisis se utilizó un cromatógrafo de gases GC 2010 (Figura II.11), con un detector de ionización de llama FID, marca Shimadzu, y una columna RTX-Biodiesel, de 10m de longitud y 0.32mm de diámetro. Los análisis de los resultados se realizaron con un programa denominado EZStart, de donde se obtiene la cantidad de monoglicérido, diglicérido y triglicérido contenidos en el biodiesel producido (Figura II.12).

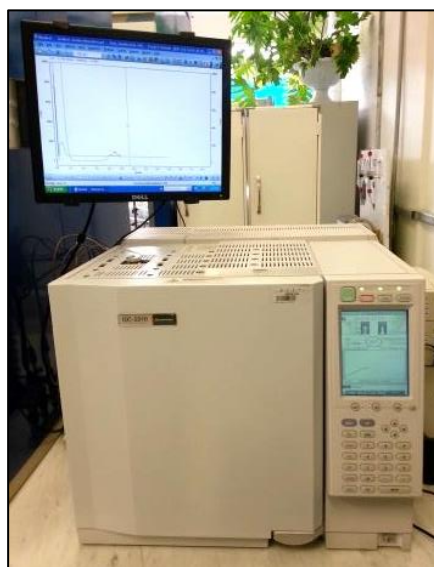


Figura II.11. Cromatógrafo de gases GC 2010.

La prueba EN 14105 fue realizada para cuantificar los metil-ésteres en el biodiesel obtenido. Esta prueba se describe a continuación.

Una solución de heptanodecanoato de metilo fue agregada a la muestra de biodiesel antes del análisis de GC. El contenido de biodiesel fue estimado usando la relación:

$$BIODIESEL \% = \frac{\sum A - A_s}{A_s} \times \frac{C_s V_s}{m} \times 100$$

METODOLOGÍA

Donde $\sum A$ es la suma de las áreas de las señales de los metil-ésteres (C14-C24), A_S es el área de la señal del heptadecanoato de metilo, C_S es la concentración del heptadecanoato de metilo, V_S es el volumen de la solución estándar, y m es la cantidad de la muestra de biodiesel.

El contenido de metil-éster del ácido linoleico L fue calculado usando la siguiente relación:

$$L = \frac{A_L}{(\sum A) - A_{EI}} \times 100\%$$

Donde $\sum A$ es el área total de la señal correspondiente al biodiesel (C14:0-C24:1), A_{EI} es el área de la señal del heptadecanoato de metilo y A_L es el área del pico del metil-éster del ácido linoleico.

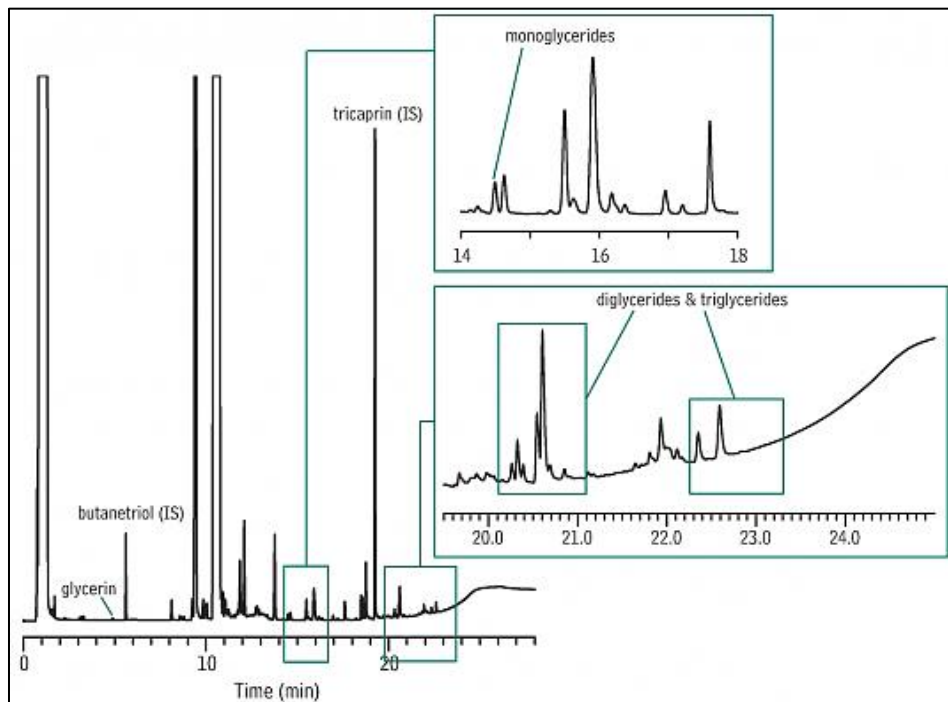


Figura II.12. Cromatograma de Biodiesel.

II.2.2.7. Análisis de glicerina libre y total

La glicerina es un producto derivado de la reacción de transesterificación y es un líquido viscoso que puede separarse del B100 o mezclarse para formar depósitos en el fondo de los tanques de almacenaje de combustible y puede tapan el filtro de combustible.

Los altos niveles de glicerina también pueden ocasionar la formación de depósitos en el inyector de combustible. Para evitar estos problemas operativos, la norma EN 14105, EN 1406 indican que la cantidad de glicerina libre permitida es de 0.02%, y la cantidad de glicerina total es de <0.25% en el biodiesel de buena calidad.

Para este análisis se utilizó un cromatógrafo de gases GC 2010, con un detector de ionización de llama FID, marca Shimadzu, y una columna RTX-Biodiesel, de 10 m de longitud y 0.32 mm de diámetro. Los análisis de los resultados se realizaron con un programa denominado EZStart, de donde se obtiene la cantidad de glicerina libre y glicerina total.

CAPÍTULO III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES UTILIZADOS EN ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS LIBRES (AGL)

III.1.1. Preparación del catalizador sólido básico a base del hueso de animal

El catalizador sólido básico heterogéneo fue preparado de la siguiente forma:



- 1) Se obtuvieron huesos de desecho de res en una carnicería local. Los huesos fueron pre-tratados a alta temperatura en presencia de agua en una olla de presión para eliminar la grasa y carne residuales.



- 2) El hueso limpio fue triturado mecánicamente y tamizado (2.00-5.00 mm).
- 3) Las muestras del hueso de animal limpio fueron calcinadas a diferentes temperaturas (400-800°C) en una mufla Thermo Scientific con un flujo de aire continuo.

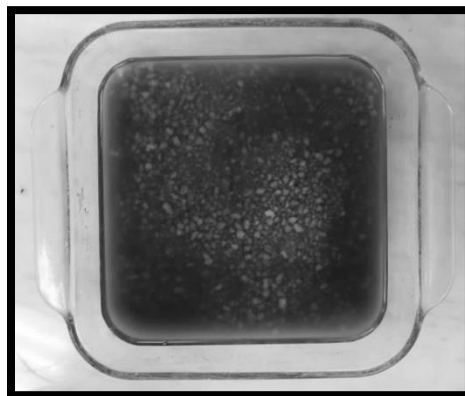


III.1.2. Preparación del catalizador sólido ácido 1%Cr/SiO₂



El catalizador sólido ácido fue preparado de la siguiente manera:

- 1) A 10g de SiO₂ se agregó la cantidad necesaria de Cr(NO₃)₃ disuelto en agua para obtener 1%Cr en el catalizador.



- 2) Posteriormente se evaporó el agua a 80°C.

PARTE EXPERIMENTAL

- 3) Finalmente se calcinó a diferentes temperaturas, desde 400°C hasta 1100°C durante 4 horas, en una mufla Thermo Scientific con un flujo de aire continuo.



III.1.3. Tabla de catalizadores estudiados

Tabla III.1. Catalizadores estudiados en la esterificación de AGL

Catalizador	Temperatura de calcinación (°C)
Hueso de animal calcinado	400
	500
	600
	700
	800
1%Cr/SiO ₂	400
	500
	600
	700
	800
	900
	1000
1100	

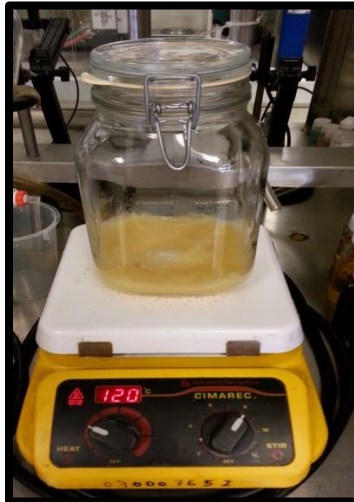
III.2. SISTEMA DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

Los sistemas utilizados en esta tesis para la producción de biodiesel son:

- 1) Sistema de producción de biodiesel termocatalítico, donde la energía se obtiene por calentamiento eléctrico o solar.
- 2) Sistema de producción de biodiesel fotocatalítico, donde la energía se obtiene por irradiación UV-vis.

III.2.1. Características del sistema térmico de producción de biodiesel

El sistema térmico para la reacción de esterificación y transesterificación, consiste en un reactor de vidrio de 2 L de capacidad con una tapa hermética, además de un agitador magnético y de una parrilla de calentamiento.



III.2.1.1 Esquema del proceso total termocatalítico

El esquema del proceso total de esterificación y transesterificación del aceite reciclado de cocina en el sistema termocatalítico, se puede observar en la Figura III.1.

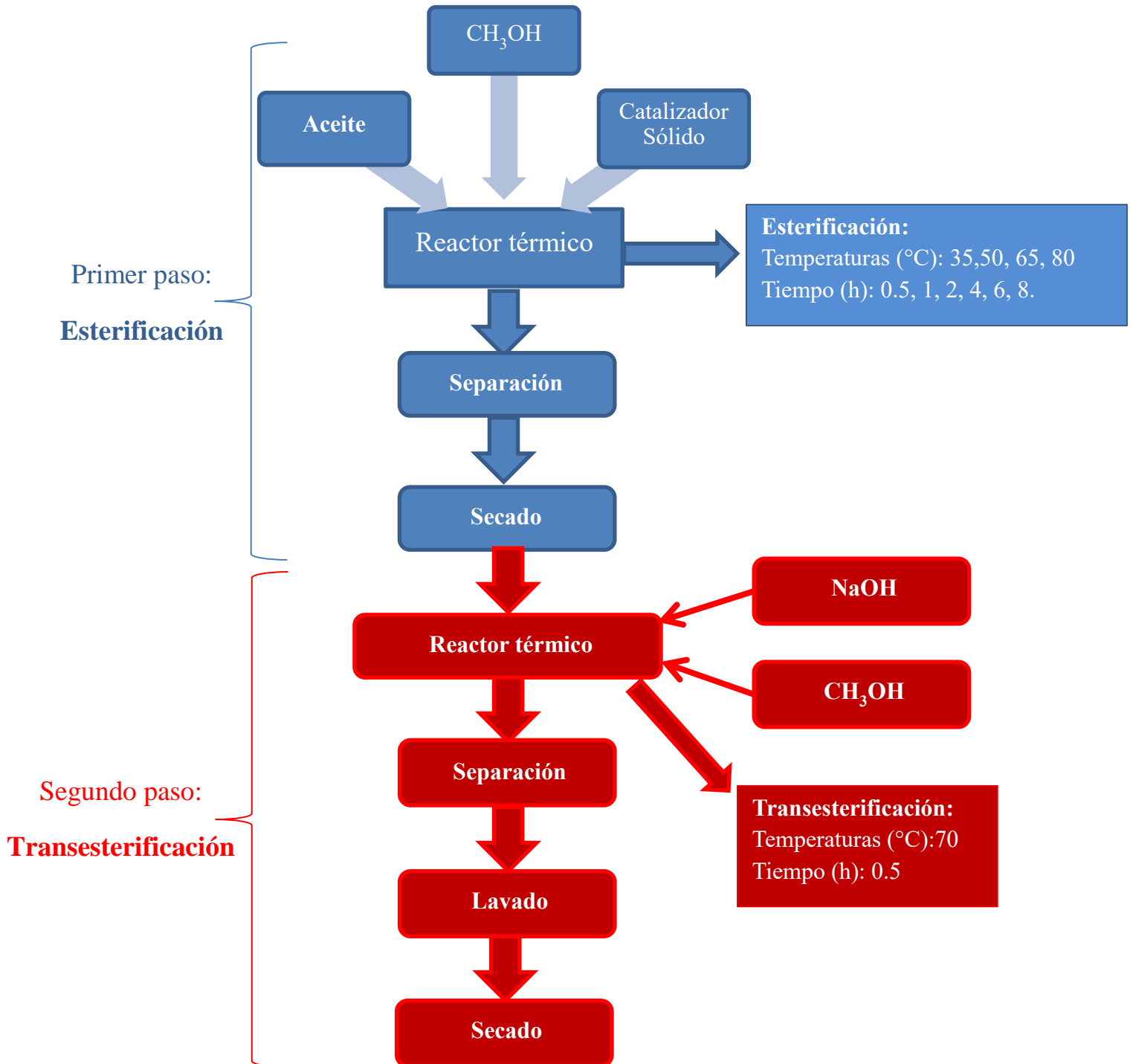


Figura III.1. Esquema del proceso total en la producción de biodiesel por método térmico catalítico.

PARTE EXPERIMENTAL

III.2.2. Características del sistema termo-solar para la producción de biodiesel

Todas las reacciones del proceso de producción de biodiesel fueron llevadas a cabo en un sistema de reacción a escala de laboratorio presentado en la Figura III. 2, construido para la captación de la radiación termo-solar. El reactor consiste en un recipiente hermético de vidrio, de 1L de capacidad, equipado de un termopar para monitorear la temperatura , y de un agitador magnético accionado por el panel solar, el cual asegura una mezcla homogénea de los reactivos en el reactor. El reactor fue colocado en un cubo transparente ($50 \times 50 \times 50 \text{ cm}^3$), el cual recibe energía directamente de la radiación solar.

Las temperaturas requeridas para efectuar las reacciones de esterificación y transesterificación, el secado del biodiesel y la recuperación del metanol, fueron controladas mediante protección parcial de la parte superior del cubo. La intensidad de la radiación solar en el sistema de calentamiento fue medida cada hora con un periheliómetro solar provisto por MacSolar.

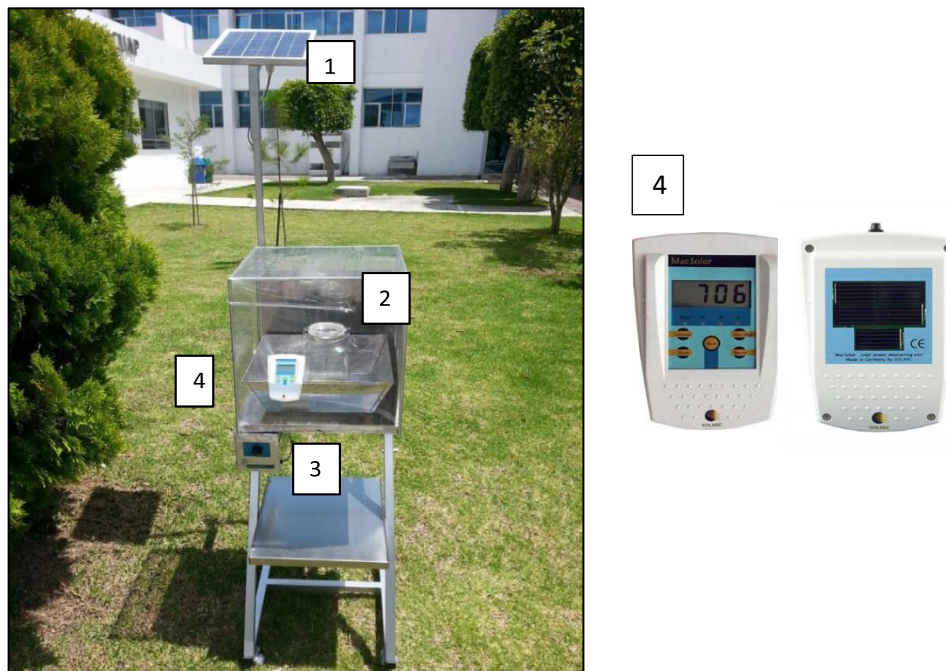


Figura III.2. Reactor solar usado en la producción de biodiesel: (1) Celda fotovoltaica, (2) Caja de calentamiento, (3) agitador magnético, (4) medidor de radiación solar.

III.2.2.1 Esquema del proceso total solar

El esquema del proceso total de esterificación y transesterificación solar para el aceite reciclado de cocina en el sistema térmocatalítico, se puede observar en la Figura III.3.

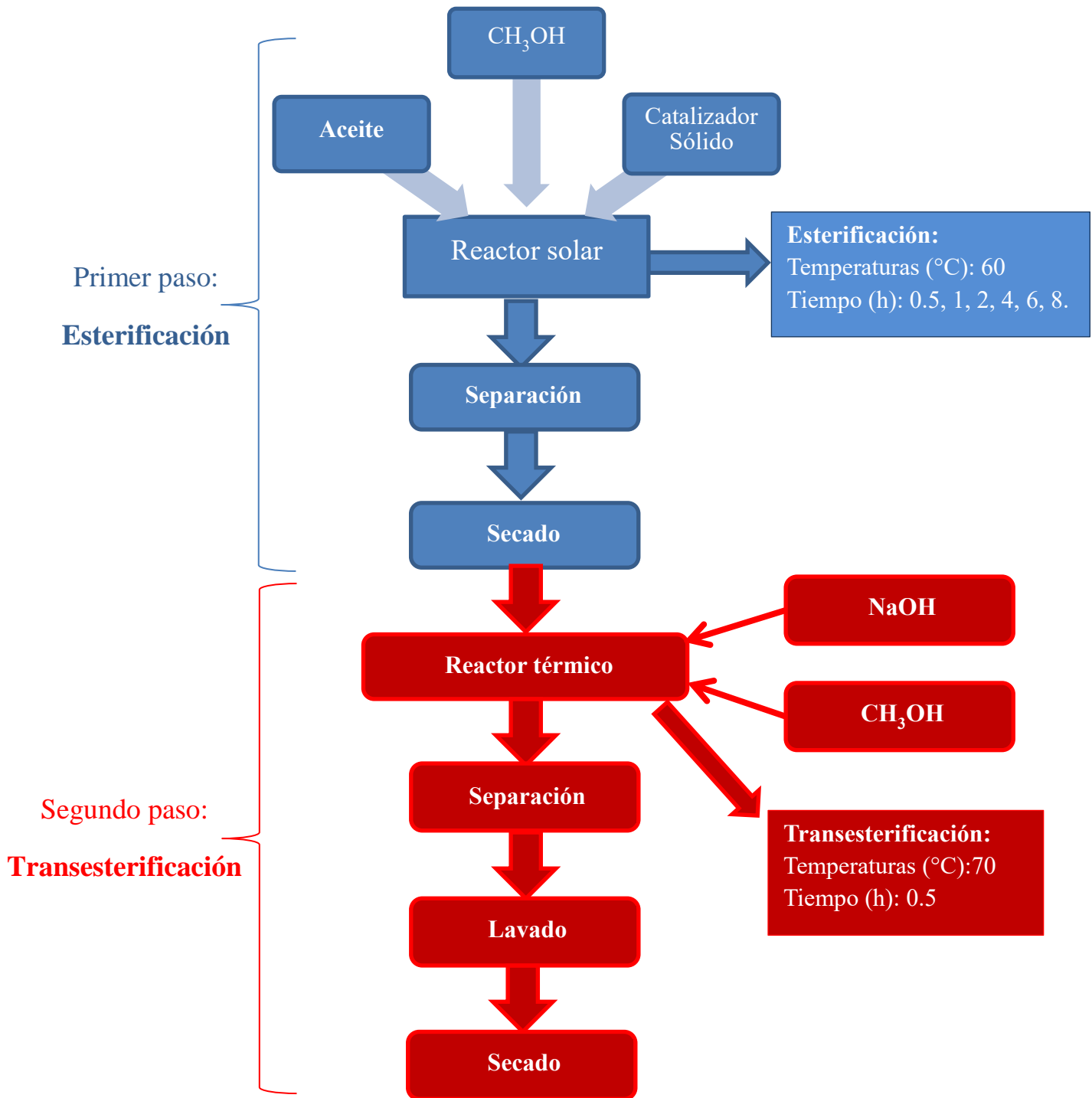
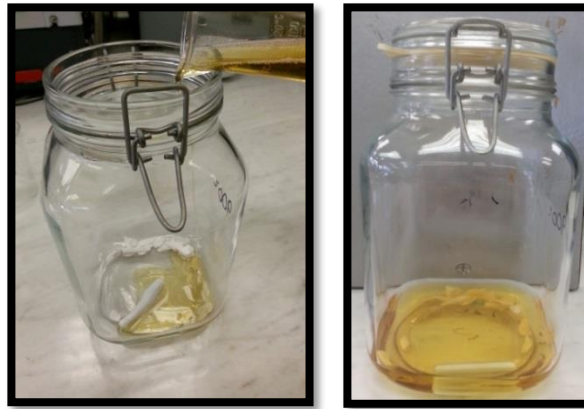


Figura III.3. Esquema del proceso total en la producción de biodiesel por método solar.

III.2.2.2 Mediciones preliminares de la actividad catalítica

Con el fin de determinar el mecanismo de reacción de la esterificación de los AGL del aceite con el catalizador heterogéneo, se investigaron preliminarmente las interacciones posibles entre el catalizador y el aceite reciclado de fritura en las condiciones de esterificación, pero sin metanol. Una mezcla de catalizador (10g) y el aceite reciclado de fritura (100ml) fueron colocados en el contenedor del reactor solar.



La mezcla fue calentada usando la radiación termo-solar bajo agitación, a la temperatura de esterificación (60°C). Después de 1 h, la mezcla fue enfriada a 25°C y el cambio de acidez del aceite fue calculado. Las interacciones entre el catalizador y el CH₃OH fueron determinados de una manera similar. La acidez del metanol antes y después del experimento, fue determinada con un pH metro.



Para estudiar el efecto real de los dos pasos del proceso, en la eficiencia de la producción del biodiesel, se propuso en esta investigación, la reacción directa de la transesterificación de triglicéridos del aceite reciclado de fritura sin el paso de esterificación.

III.2.2.3 Primer paso: Esterificación de los AGL con desecho de hueso de animal

La reacción de esterificación de los AGL del aceite reciclado de fritura con metanol por catálisis heterogénea, fue llevada a cabo en el sistema de reacción mostrado en la Figura III.2. Los experimentos fueron realizados a temperatura constante entre 30°C y 70°C. El uso de un reactor hermético, nos permite llevar a cabo la reacción de esterificación a 70°C, a pesar de que la temperatura de ebullición del metanol es de 64.7°C. La temperatura de reacción fue alcanzada usando la radiación termo-solar como fuente de calor. Los reactivos fueron el metanol (Aldrich, 99%) y el aceite reciclado de fritura. La relación molar del metanol/aceite utilizada fue de 12/1, de acuerdo al valor óptimo determinado en la literatura [20].

III.2.2.4 Optimización de las condiciones de la reacción

La masa del catalizador en la mezcla de la reacción fue variada entre 1 y 20 % en peso de la masa inicial del aceite reciclado de fritura, la temperatura fue variada entre 30°C y 70°C, las reacciones fueron llevadas a cabo a diferentes tiempos de reacción (1-8 h) en agitación magnética (400 rpm). Todas las reacciones se llevaron a cabo por duplicado para cada valor de la masa del catalizador. Después de la reacción, la mezcla se dejó 2 horas en reposo. Después de este tiempo, el catalizador fue separado de la mezcla por decantación.

La mezcla líquida se separó formando dos capas líquidas inmiscibles. La capa inferior está compuesta de los AGL esterificados y de los triglicéridos que no reaccionaron. La capa superior es una mezcla de agua (producida durante la esterificación de los AGL) y del metanol en exceso. Este metanol fue recuperado a través de la destilación de la mezcla usando la radiación termo-solar como fuente de calor.

La destilación del metanol se llevó a cabo usando un sistema clásico de destilación de laboratorio (Figura III.4) el cual fue colocado en el cubo de calentamiento solar

PARTE EXPERIMENTAL

transparente utilizado para las reacciones de esterificación. Este sistema fue habilitado para recuperar el 60% del metanol inicial. El metanol recuperado fue utilizado nuevamente para las reacciones de esterificación siguientes.

La estabilidad del catalizador fue verificada, repitiendo la reacción de esterificación 10 veces con la misma muestra de catalizador (sin ningún proceso de lavado), manteniendo las siguientes condiciones de reacción: la concentración del catalizador: 10 % en peso de la masa inicial del aceite reciclado de fritura; una velocidad de agitación: 400 rpm; un tiempo de reacción: 2h, y una relación molar metanol/aceite reciclado de fritura: 12/1.



Figura III.4. Reactor solar usado en la destilación de metanol: (1) Celda fotovoltaica, (2) caja de calentamiento, (3) agitador magnético, (4) sistema de destilación de vidrio.

III.2.2.5 Segundo paso: Transesterificación de triglicéridos del aceite reciclado de fritura

III.2.2.5.1 Condiciones de reacción

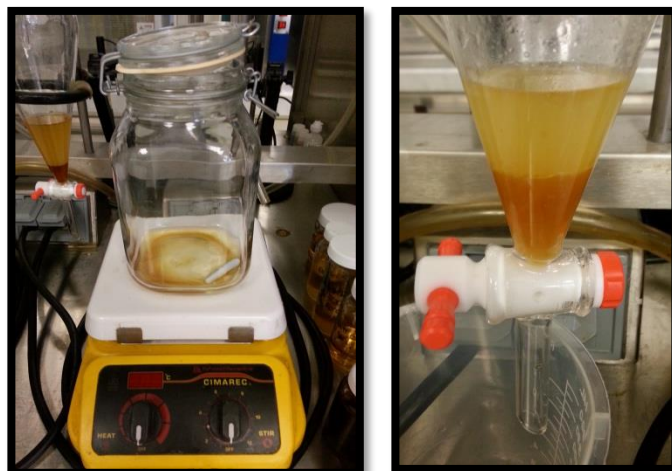
Después de haber llevado a cabo la reacción de esterificación, la mezcla obtenida de los AGL esterificados y los triglicéridos sin reaccionar, fue secada a 110°C por 2h en agitación magnética, y transferida al mismo reactor usado para la reacción de esterificación (Figura III.2).

La cantidad necesaria de metanol para la obtención de la conversión total de triglicéridos fue agregada con 1.0% en peso de NaOH a la mezcla seca de los AGL esterificados y los triglicéridos sin reaccionar como fue propuesto por Zhang y col. [104]. La reacción fue llevada a cabo a 60°C por 20 min bajo agitación magnética.



La mezcla obtenida se dejó toda la noche en reposo para obtener la separación de dos líquidos inmiscibles. El líquido superior está constituido por los metil ésteres de ácidos grasos designada como FAME (por sus siglas en inglés, free fatty acids of methyl ésters) y el líquido inferior ésta compuesto por la mezcla de metanol, agua, y glicerol (productos secundarios).

PARTE EXPERIMENTAL



El biodiesel obtenido fue lavado con agua (80°C) y secado a 100°C por 2h. El exceso de metanol fue recuperado por destilación de la mezcla, usando la radiación termo-solar como fuente de calentamiento.

III.2.3. Características del sistema fotocatalítico para la producción de biodiesel

III.2.3.1. Sistema de esterificación fotocatalítico

El sistema fotocatalítico para la reacción de esterificación presentado en la Figura III.5 consiste en:

- Un recipiente de cuarzo sellado, equipado con un termopar de tipo-k para monitorear la temperatura de reacción. Se registró una temperatura media de 30°C al exponer el reactor a la luz solar directa por 4 horas.
- Un detector de irradiación Mac Solar fue utilizado para medir la intensidad de la irradiación solar que estuvo en contacto con el reactor
- Radiometro UVP se utilizó con el objetivo de medir las intensidades de la radiación solar en el intervalo de longitud de onda 254-320 nm (máximo a 280 nm), 260-360 nm (máximo a 310 nm) y 300-400 nm (máximo a 360 nm).
- Dos ventiladores eléctricos sencillos para evitar cualquier activación térmica de la foto-reacción de esterificación.
- Un agitador magnético interno para la agitación adecuada de la mezcla de reacción, asegurando una irradiación homogénea de la mezcla de reacción.

Después de la esterificación fotocatalítica, se utilizó el sistema termo-solar para la reacción de transesterificación, similar al utilizado para la producción de biodiesel descrito en la sección III.2.2.

PARTE EXPERIMENTAL

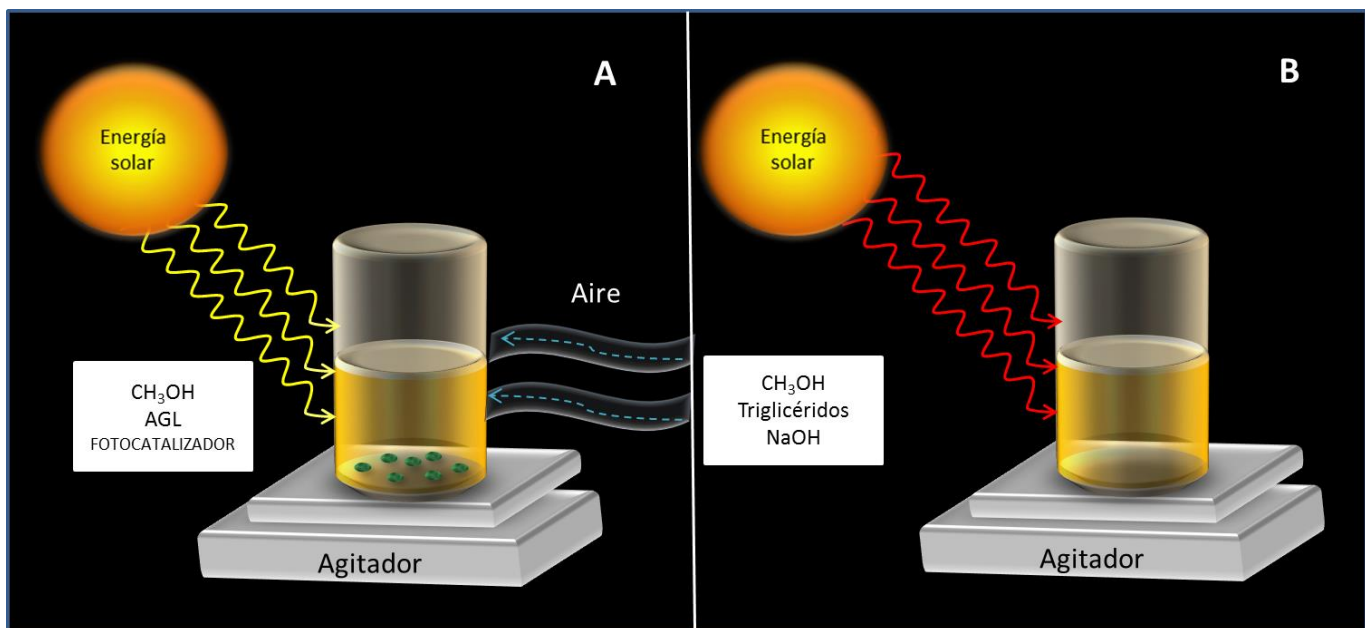


Figura III.5. (A) Sistema de esterificación fotocatalítica de AGL y (B) Sistema de transesterificación termo-solar.

III.2.3.2 Esquema del proceso total fotocatalítica

El esquema del proceso total de esterificación fotocatalítica y transesterificación termo-solar del aceite reciclado de fritura, se puede observar en la Figura III.6.

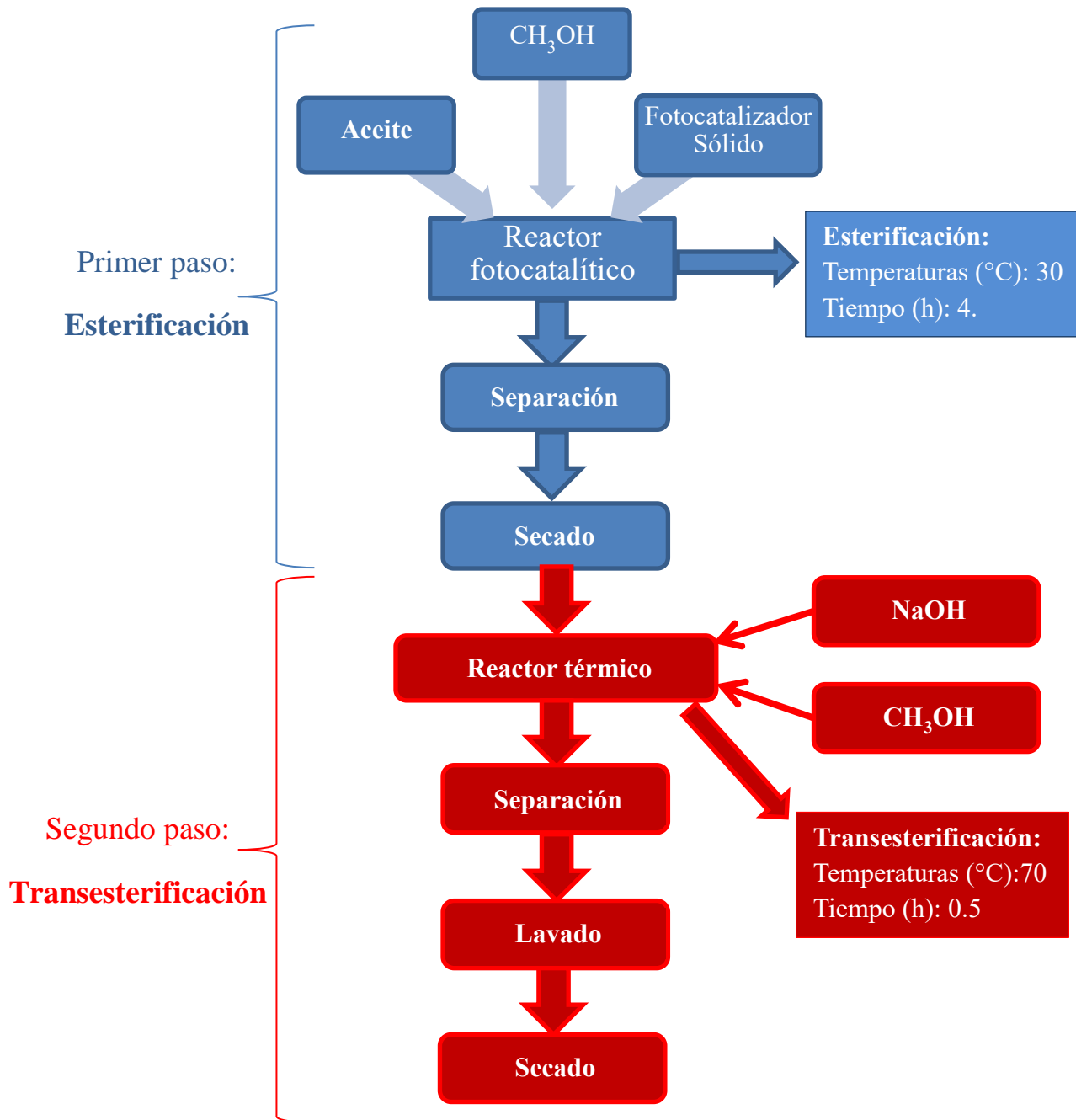


Figura III.6. Esquema del proceso total en la producción de biodiesel por método fotocatalítico y termo-solar.

III.2.3.3 Primer paso: Fotoesterificación de los AGL con 1% Cr/SiO₂

III.2.3.3.1 Condiciones de reacción

Los experimentos de fotoesterificación de los AGL se realizaron a 35°C en el reactor descrito en la Figura III.5 (A). Los reactivos fueron metanol (Aldrich, 99%) y aceite reciclado de fritura. La relación molar metanol / aceite fue 12/1 [105]. La concentración del catalizador fue 7.5 % en peso de la masa inicial del aceite reciclado de fritura. La velocidad de agitación fue de 400 rpm. La esterificación fotocatalítica de los AGL se llevó a cabo bajo irradiación solar, exponiendo la mezcla de reacción durante un horario de las 11:00 - 15:00 h del día, cuando la intensidad de la radiación solar alcanzó 1000-1200 kW/m². La irradiación solar se mantuvo por cuatro horas para todos los experimentos de fotoesterificación.

Con el fin de medir el efecto de la irradiación solar sobre la actividad de fotoesterificación de AGL con Cr/SiO₂ (x), las reacciones de fotoesterificación se realizaron también en las mismas condiciones en una caja oscura (en ausencia de radiación solar). La temperatura de reacción (35°C) se alcanzó usando una parrilla eléctrica de laboratorio. Después de 4 h de reacción, la mezcla se dejó sedimentar para separar en dos capas. La capa aceitosa inferior estaba compuesta de ésteres metílicos producidos por la fotoesterificación de los AGL. Los triglicéridos no reaccionados (que se sometieron adicionalmente a la reacción de transesterificación) y el fotocatalizador sólido insoluble se recuperaron para su uso posterior.

La prueba de estabilidad del catalizador 1% Cr / SiO₂ (1000°C) se realizó repitiendo la reacción de fotoesterificación 10 veces.

III.2.3.4 Segundo paso: Transesterificación de triglicéridos del aceite reciclado de fritura

III.2.3.4.1 Condiciones de reacción

La mezcla de los AGL fotoesterificados y los triglicéridos sin reaccionar fue secada a 110°C en agitación durante 2 h, posteriormente la mezcla seca fue transferida a un reactor de cuarzo hermético, similar al utilizado para el proceso de fotoesterificación. Se añadieron seis veces la cantidad estequiométrica de metanol requerida para la conversión total de triglicérido y 1.0 % en peso de NaOH como se propone por Zhang y col. [3].

Las reacciones de transesterificación de triglicéridos con metanol se realizaron a 65°C usando calor solar durante 30 minutos en agitación a 400 rpm. La mezcla se dejó durante la noche para sedimentar y separar en dos capas. La capa superior formada contiene los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) y la capa inferior está constituida por la mezcla de metanol, agua y glicerol. El biodiesel obtenido se lavó con agua caliente (80°C) y se secó a 100°C en agitación durante 2 h, utilizando un calentador eléctrico accionado por un panel solar.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1. REACTOR SOLAR

Los valores típicos de los horarios de la radiación solar y la temperatura obtenidos en el reactor entre 8 am y 5 pm son presentados en la Figura IV.1. Dado que los experimentos fueron realizados en la ciudad de Puebla, México ($19^{\circ}02'43''\text{N}$ y $98^{\circ}11'51''\text{W}$). En esta región, la radiación solar varía durante el día en los meses de Abril-Mayo, desde 0 kW/m^2 hasta 1.3 kW/m^2 . Como se puede observar, las temperaturas máximas alcanzadas en el reactor fueron de 85°C al medio día. Las temperaturas requeridas en el reactor para las diferentes reacciones (esterificación y transesterificación) y para los procesos de secado y recuperación del metanol fueron alcanzadas selectivamente, por la protección conveniente de la parte superior del cubo de calentamiento.

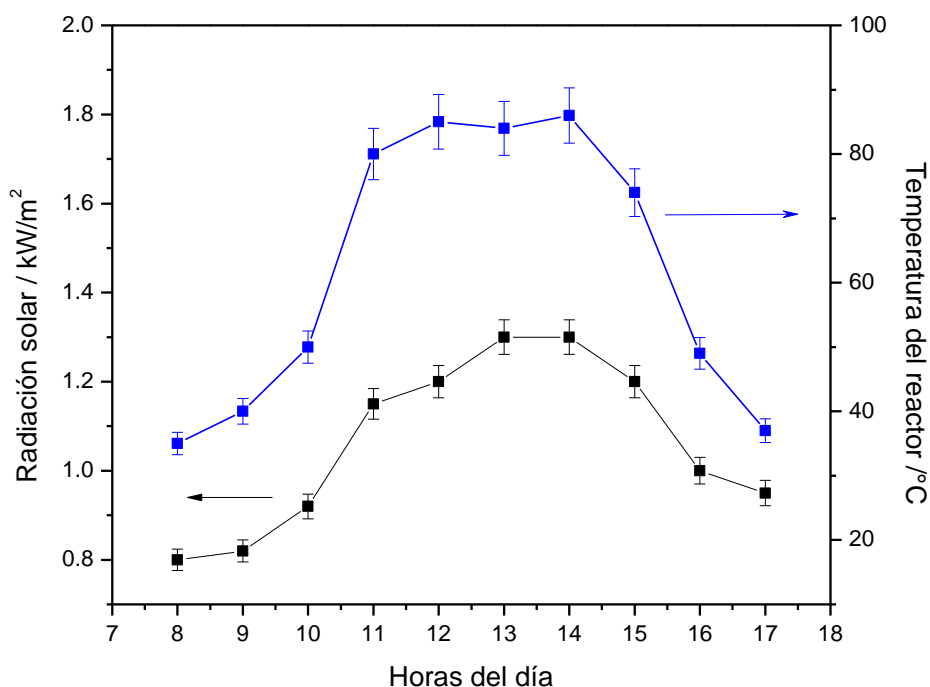


Figura IV.1. Variación promedio de la radiación solar y la temperatura del reactor entre 8 a.m. y 5 p.m. durante abril-mayo en Puebla, México.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La intensidad media estimada de la radiación solar en el interior del reactor expuesta a la luz solar fue de unos 625 W/m^2 . Las intensidades de las radiaciones UV en diferentes rangos de longitud de onda dentro del contenedor vacío se enumeran en la Tabla IV.1.

Tabla IV.1. Intensidades de la radiación solar en los diferentes rangos de longitud de onda dentro del contenedor del reactor.

Rango de la longitud de onda (nm)	Intensidad ($\mu\text{W/m}^2$)
254-320	41
260-360	52
300-400	70

IV.2. ANÁLISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO DEL ACEITE RECICLADO DE FRITURA

La concentración y la naturaleza de los AGL en el aceite reciclado de fritura no tratado fueron analizadas por cromatografía-espectroscopia de masas (GCMS), de acuerdo a la norma NMX-F-017-SCFI-205. Los resultados son presentados en la Tabla IV.2. Como se puede observar, el aceite reciclado de fritura usado contiene 11.69 % de AGL. Este valor es alto y su uso directo para transformarlos a biodiesel resultaría en un bajo rendimiento y un alto contenido de jabón.

Tabla IV.2. Composición de AGL en el aceite reciclado de fritura.

Compuesto	Contenido (%)
Ácido n-Hexadecanoico	8.42
Ácido Tetradecanodioico	3.27
Contenido total de AGL	11.69

IV.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES ACTIVOS EN LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS LIBRES (AGL)

IV.3.1. Caracterización del catalizador sólido de hueso de animal calcinado

IV.3.1.1 Caracterización del catalizador del hueso de animal calcinado por su densidad de sitios básicos y su área superficial específica

Los valores de la densidad específica de los sitios básicos estimados y el área superficial específica del hueso de animal calcinado a 800°C, antes y después de 10 ciclos de esterificación son presentados en la Tabla IV.3. El hueso de animal calcinado presentó una gran densidad específica de sitios básicos y una baja área superficial específica. Se observa que el área superficial específica y la densidad específica de sitios básicos (calculado por los dos métodos de análisis descrito en la Sección II.1.6) permanecen sin cambio alguno después de 10 ciclos de esterificación, indicando una fuerte estabilidad del catalizador.

Tabla IV.3. Datos de la caracterización del hueso de animal calcinado (800°C).

Catalizador	Densidad específica de sitios básicos (10^{18} sitios g cat ⁻¹)		Área superficial específica (m ² gcat ⁻¹)
	Método		
	Desorción Térmica Programada CO ₂	Potenciométrico	
Hueso-animal	4.69	5.02	3.25
Hueso-animal (después de 10 ciclos de esterificación)	4.32	4.76	3.10

IV.3.1.3. Caracterización del catalizador del hueso de animal calcinado por su espectro de absorción FTIR

Con el fin de determinar la temperatura óptima de calcinación del hueso de animal, se investigó la evolución de los espectros de FTIR de las muestras de hueso de animal en función de la temperatura de calcinación. En la Figura IV.3, se puede observar que los espectros obtenidos del hueso de animal calcinado de 400°C a 600°C, no muestran la presencia de la hidroxiapatita sintética (Merck 99.99). Ahora bien, las muestras calcinadas a 700°C y 800°C presentan la banda de absorción, que puede ser asignada a la banda característica de la hidroxiapatita sintética [106]. Las señales de estiramiento a 3543 cm^{-1} correspondientes al grupo OH^- son claramente visibles. Las señales alrededor de 1047 a 1095 cm^{-1} , pueden ser atribuidas al estiramiento del grupo PO_4^{3-} , y la señal observada alrededor de 956 cm^{-1} , puede ser asignada al estiramiento asimétrico de la vibración del enlace P-O del grupo fosfato de la hidroxiapatita [107-109].

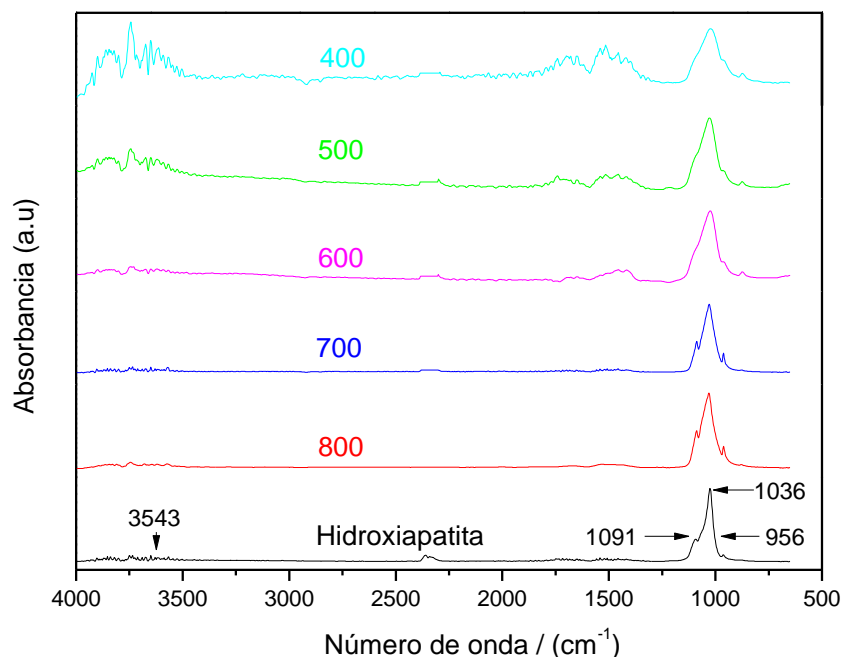


Figura IV.3. Espectro FTIR del hueso de animal calcinado a diferentes temperaturas (400-800°C) y el espectro de la hidroxiapatita sintética.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los espectros de absorción FTIR obtenidos para el hueso de animal fresco, y el hueso de animal calcinado a 800°C antes y después de los 10 ciclos de esterificación, son mostrados en la Figura IV.4. En este espectro, se puede observar que después de los 10 ciclos de esterificación, el hueso de animal calcinado a 800°C (espectro c) presenta un espectro similar al del catalizador antes de los 10 ciclos de esterificación de los AGL (espectro b). Es interesante observar que la señal detectada alrededor de 870 cm^{-1} corresponde a la presencia de carbonatos en el hueso de animal fresco (espectro c), la cual no es observada después de la calcinación a 800°C, debido a la descarboxilación que sufre el hueso de animal a esta temperatura.

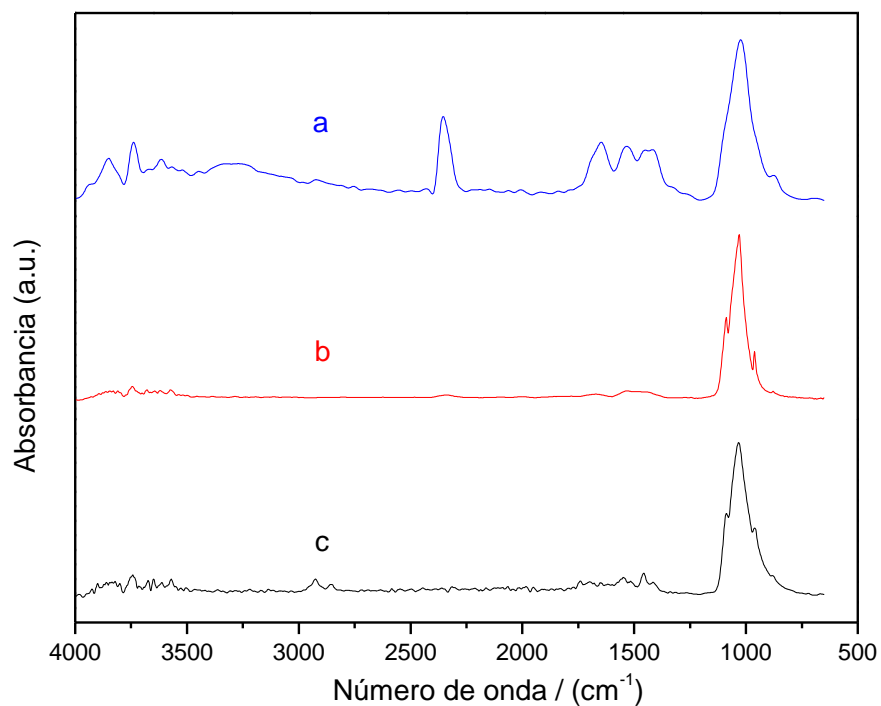


Figura IV.4. Espectro FTIR del: (a) hueso de animal fresco, (b) hueso de animal calcinado a 800°C, y (c) hueso de animal calcinado a 800°C después de 10 ciclos de esterificación.

IV.3.1.4. Caracterización del hueso de animal calcinado por su actividad en la reacción de esterificación de AGL presentes en el aceite reciclado de fritura

El hueso de animal ha sido estudiado para la transesterificación de los triglicéridos en la producción de biodiesel. La materia prima que fue utilizada en estas investigaciones fueron aceites vegetales de muy bajo contenido en AGL, como el aceite de soya [110] y el aceite de palma [41]. En este estudio, se investigó el comportamiento catalítico del hueso de animal calcinado en la reacción de esterificación de AGL de aceites reciclados de fritura (que contienen alta cantidad de AGL), los cuales son considerados como desechos no utilizables y potencialmente contaminantes.

IV.3.1.4.1. Investigaciones preliminares de la actividad catalítica del hueso de animal

La Tabla IV.4 muestra los valores del número ácido del aceite reciclado de fritura y el pH de metanol, antes y después del contacto con el hueso de animal calcinado. Los valores reportados mostraron que al mezclar el aceite reciclado de fritura con el catalizador se obtiene una disminución en el número ácido del aceite reciclado de fritura. De igual manera, se observó que el valor de pH del CH₃OH aumenta de 6.4 a 10.5 al ser puesto en contacto con el hueso de animal calcinado a 800°C.

Estas observaciones sugieren que el H⁺ del AGL o del CH₃OH en fase líquida podría haber sido quimisorbido en algunos sitios en la superficie del hueso de animal calcinado, los cuales podrían haber funcionado como sitios básicos de Lewis.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla IV.4. Valores del número ácido del aceite reciclado de fritura y de pH del CH₃OH medidos antes y después del contacto a 60°C con el hueso de animal calcinado (800°C).

Número ácido del aceite (mg KOH g aceite)		pH CH ₃ OH	
Inicial	Final	Inicial	Final
13.8	9.02	6.4	10.5

IV.3.1.4.2. Condiciones óptimas de esterificación de los AGL con desecho de hueso de animal

Con el fin de determinar las condiciones óptimas de la reacción de esterificación de los AGL catalizada con el hueso de animal (calcinado a 800°C), se investigaron los efectos de la relación de masa hueso-animal/aceite y la temperatura de reacción. La Figura IV.5 muestra la evolución de la conversión de los AGL en función de la temperatura de reacción para diferentes relaciones hueso-animal/aceite, manteniendo constante la proporción de masa del metanol/aceite (12/1) y el tiempo de reacción (4 horas). Los valores utilizados de la relación de masa del catalizador/aceite fueron seleccionados considerando los valores óptimos determinados en un estudio previo de la esterificación de AGL del aceite de *Jatropha curcas*, usando radiación solar como fuente de energía [111].

Los valores del % conversión de los AGL observados a 30°C y 40°C (Figura IV.5) son bajos, indicando que la reacción requiere de temperaturas mayores para convertir los AGL de manera eficiente. El uso del reactor hermético permitió que la reacción pudiera llevarse a cabo incluso a 70°C, que es una temperatura mayor al punto de ebullición del metanol (64.7°C). El % de conversión de los AGL aumenta con el incremento en la temperatura de reacción para todas las relaciones de masa catalizador/aceite estudiados. En la Figura IV.5, se puede observar que el valor óptimo para la relación de masa hueso-animal/aceite es 10. Un mayor aumento en la relación hueso-animal/aceite resulta en un ligero incremento en la conversión de AGL.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

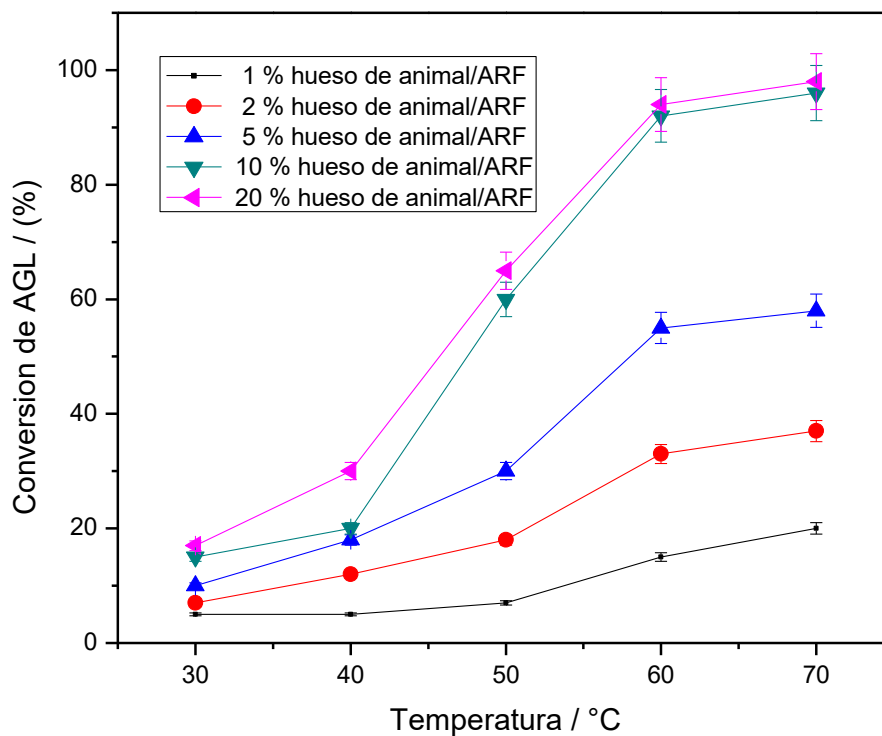


Figura IV.5. Efecto de la temperatura en la esterificación de AGL catalizada por el hueso de animal calcinado a 800°C, para diferentes relaciones de masa hueso-animal/ARF (aceite reciclado de fritura). Condiciones de la reacción: relación molar metanol/aceite reciclado de fritura: 12/1, tiempo de reacción: 4h.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

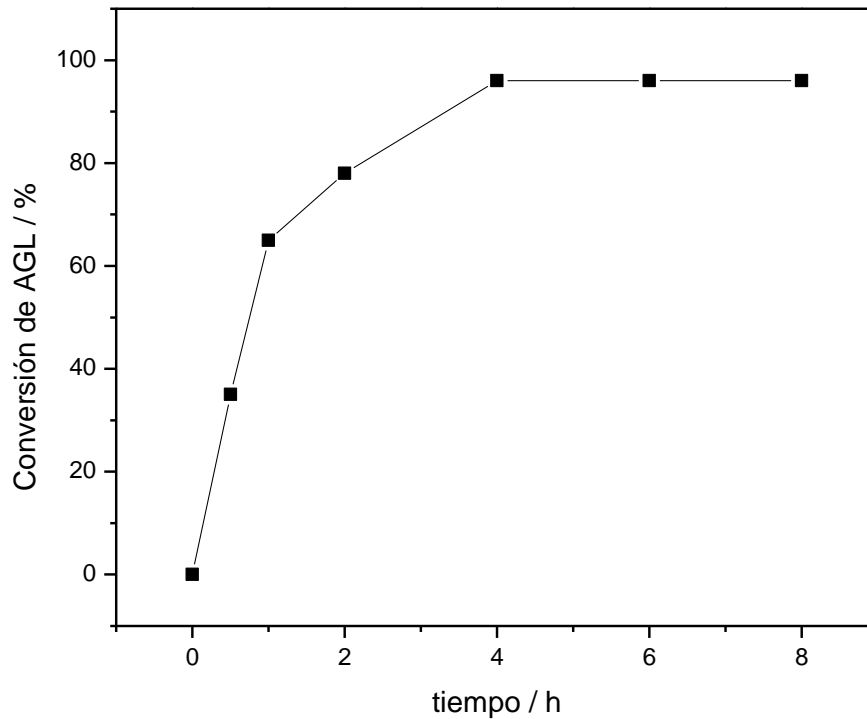


Figura IV.6. Efecto del tiempo en la esterificación de AGL catalizada por el hueso de animal calcinado a 800°C. Condiciones de la reacción: relación molar metanol/aceite: 12/1, temperatura:70°C.

En la Figura IV.6 se muestra la evolución del porcentaje de conversión de los AGL en función del tiempo de reacción, en donde se observa que a mayor tiempo de reacción, mayor es la conversión de AGL, alcanzando el equilibrio a las 4h, que son las horas necesarias para alcanzar la máxima conversión de AGL.

Por lo tanto, las condiciones óptimas determinadas para la reacción de esterificación de AGL fueron las siguientes: relación molar del metanol/aceite: 12/1; relación de masa del hueso-animal/aceite: 10; temperatura de reacción: 70°C; y tiempo de reacción: 4h. Bajo estas condiciones, es posible obtener el 96 % de conversión de AGL.

IV.3.1.4.3. Efecto de la temperatura de calcinación del hueso de animal en la actividad de esterificación de AGL

En la Tabla IV.5, se puede observar, el efecto de la temperatura de calcinación del hueso de animal en su actividad en la esterificación de AGL. La actividad del catalizador, relacionada con el % de conversión de los AGL del aceite reciclado de fritura, fue determinada después de la esterificación de los AGL, en las condiciones óptimas de reacción determinadas en esta investigación. Esta tabla muestra que el hueso de animal calcinado entre 400°C y 600°C, presenta una baja actividad en la esterificación de AGL. Sin embargo, el hueso de animal después de haber sido calcinado a 700°C, mostró una disminución substancial en el número ácido del aceite reciclado de fritura. El hueso de animal calcinado a 800°C presentó la máxima disminución del número ácido del aceite reciclado de fritura, por lo tanto la máxima actividad para la esterificación de los AGL. Por esta razón, las investigaciones subsecuentes fueron llevadas a cabo usando este catalizador.

Para verificar la alta actividad del hueso de animal calcinado a 800°C, los ácidos grasos en el ácido oleico (Merck 99.99%) fueron esterificados a 70°C por 20 h. la relación molar del metanol/ácido-oleico fue de 15/1, y la relación de masa del catalizador/ácido-oleico: 10. El número ácido del ácido-oleico disminuye de 86% a 42%. Estos resultados muestran que el catalizador es muy activo para la esterificación de AGL, sin embargo, conversiones más altas pueden ser obtenidas incrementando el tiempo de reacción y la relación de masa catalizador/ácido-graso.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla IV.5. Efecto de la temperatura de calcinación del hueso de animal en su actividad en la esterificación de los AGL. El número ácido inicial del aceite de fritura de desecho es de 13.8 mg KOH/g.

Catalizador	Temperatura de calcinación (°C)	Número ácido final (mg KOH/g)	Conversión de AGL (%)
Sin catalizador	-	13.8	0
Con hueso de animal calcinado	400	12.8	7
	500	13	6
	600	12.3	11
	700	1.02	92
	800	1	96
	800	10	94

IV.3.1.4.4. Prueba de estabilidad del catalizador de hueso de animal calcinado

Para probar la durabilidad del hueso de animal calcinado a 800°C, la reacción de esterificación de AGL fue repetida 10 veces (ciclos) utilizando el mismo catalizador sin ningún proceso de lavado entre ciclo y ciclo. La Figura IV.7 muestra que, incluso después de los 10 ciclos, la actividad del catalizador no cambia significativamente para la esterificación de los AGL. En la Tabla IV.5, se puede observar que para el décimo ciclo de esterificación, la actividad del hueso de animal calcinado a 800°C permanece sin variación. Por lo tanto, se puede concluir que el hueso de animal calcinado a 800°C permaneció inafectado durante los 10 ciclos de reacción.

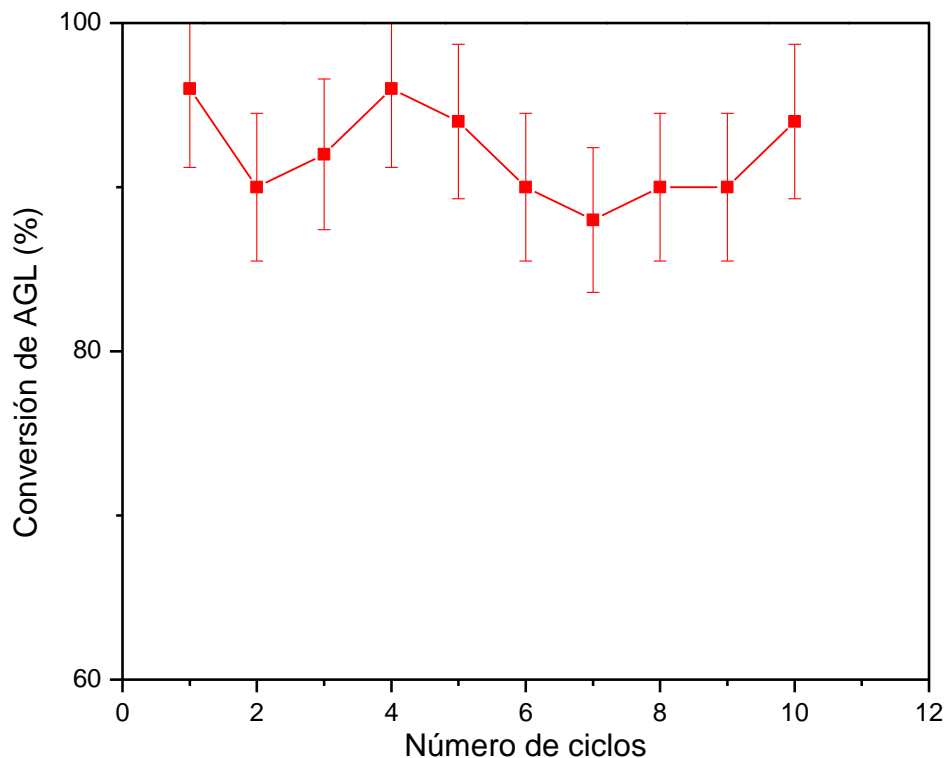


Figura IV.7. Evolución del % de conversión del AGL en función del número de ciclos sobre el hueso de animal calcinado a 800°C.

IV. 3.1.4.5. Estudio de la disgregación del hueso de animal en los ciclos sucesivos de la reacción de esterificación de AGL

Para investigar el efecto de los ciclos sucesivos de esterificación en la disgregación del hueso de animal, el espectro de FTIR resultante del aceite reciclado de fritura después de la reacción de esterificación de los AGL, catalizada con el hueso de animal calcinado a 800°C ; después de haber sido usado previamente para 9 ciclos de esterificación, fue analizado. La Figura IV.8, muestra este espectro, así como el espectro del hueso de animal después de 10 ciclos de esterificación. El espectro del aceite reciclado de fritura no mostró las señales características del hueso de animal.

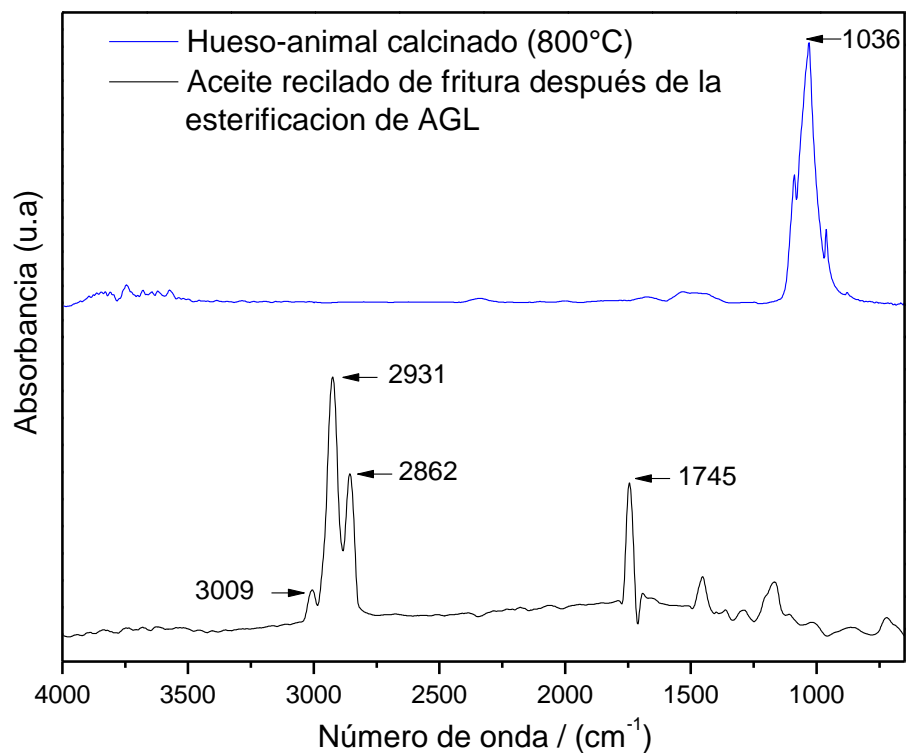


Figura IV.8. Espectro FTIR del hueso de animal calcinado a 800°C y el aceite reciclado de fritura después de 10 ciclos de esterificación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

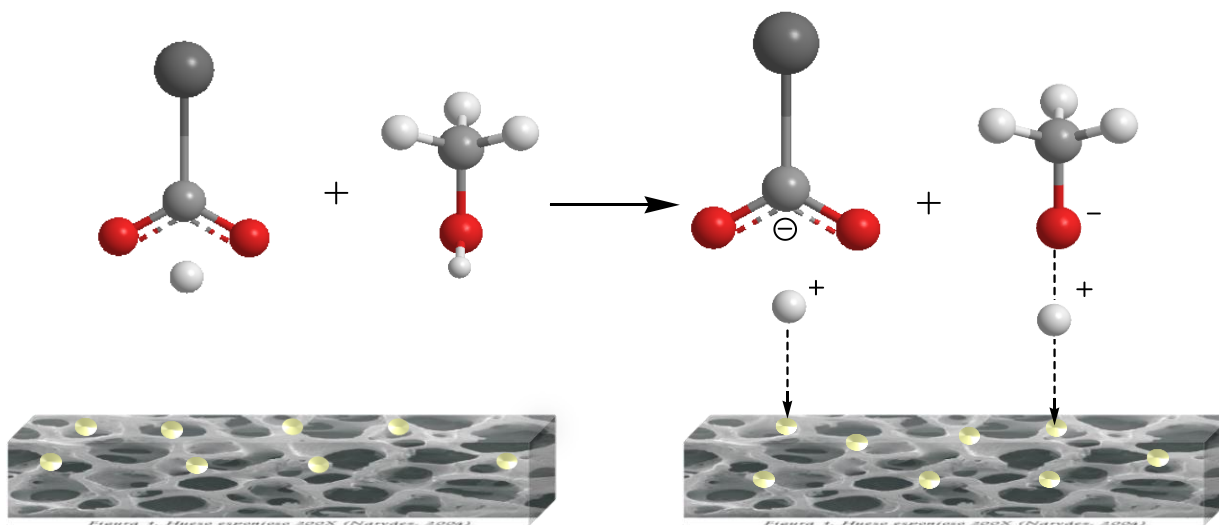
Ahora bien, si el hueso animal mantiene su actividad catalítica en la esterificación de los AGL durante los ciclos de reacción, implica que su estructura cristalina permanece inalterada, por lo tanto, es probable que el catalizador no se haya disgregado durante los ciclos de reacción sucesivos. Por otro lado, la estabilidad catalítica del hueso animal, sugiere que los sitios básicos en su superficie no fueron desactivados por la adsorción irreversible de AGL, metanol a algún producto de la reacción.

IV.3.1.4.6. Mecanismo probable del proceso de esterificación de los AGL presentes en el aceite reciclado de fritura en el hueso de animal calcinado

Los resultados obtenidos en esta investigación muestran que el uso del hueso de animal calcinado como catalizador para la esterificación de los AGL con metanol reduce drásticamente el contenido de ácidos presentes en el aceite reciclado de fritura. De hecho, como el hueso de animal calcinado es muy similar en composición a la hidroxiapatita, la cual está compuesta del $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3$, este puede actuar como un catalizador eficiente y barato para la esterificación de los AGL contenidos en el aceite reciclado de fritura.

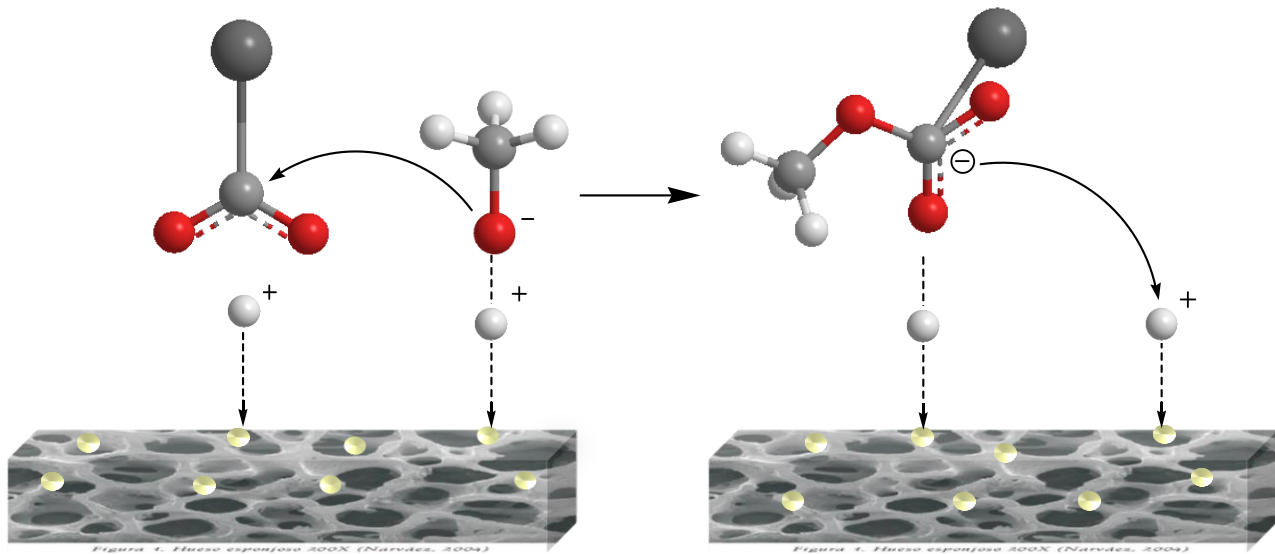
En base en los resultados obtenidos a partir de la caracterización del catalizador, se propone un mecanismo de reacción basado en el modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) para la esterificación de los AGL con metanol, catalizado con el hueso de animal. Las reacciones elementales propuestas son las siguientes:


1. Adsorción de los ácidos grasos libres (RCOOH) y el metanol en dos centros básicos vecinos libres del $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3$.



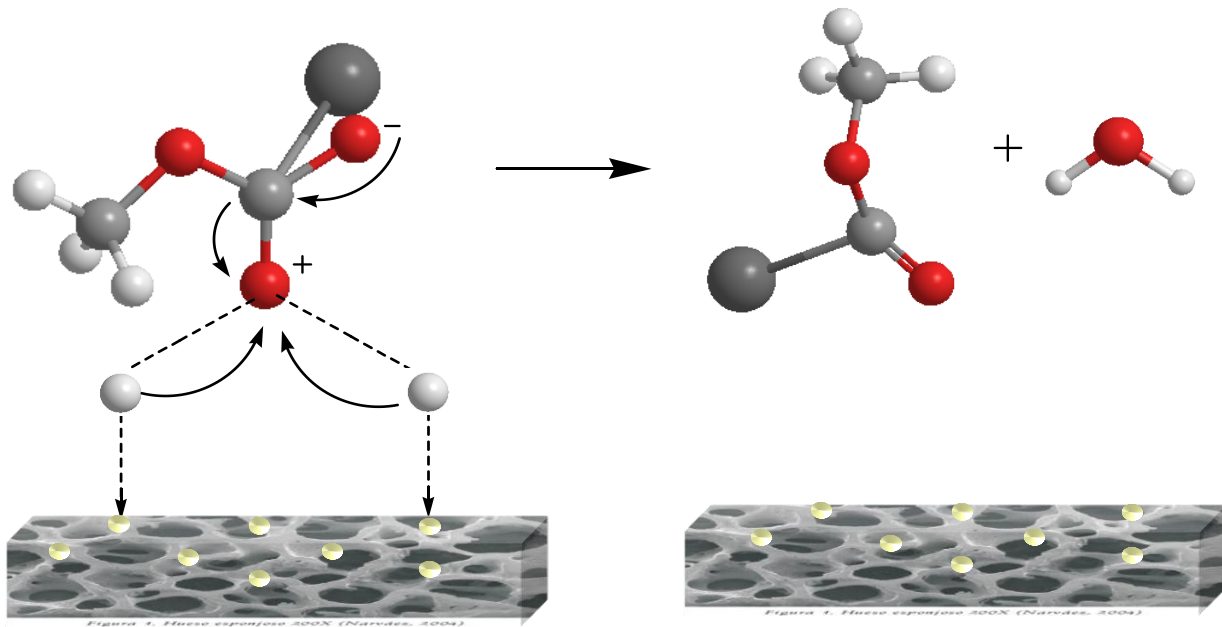
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2. Ataque del anión métoxido al carbonilo de ácido graso libre (RCOOH) adsorbido para formar un intermediario en superficie.



Hidrógeno  Oxígeno  Carbón  Radical 

3. Desorción del intermediario en superficie para formar metil éster y agua.



Hidrógeno  Oxígeno  Carbón  Radical 

IV.3.2. Caracterización del fotocatalizador 1%Cr/SiO₂ (x)

IV.3.2.1. Caracterización del fotocatalizador 1%Cr/SiO₂ por su área específica y su densidad específica de sitios ácidos y básicos

La densidad específica de los sitios ácidos y básicos en los catalizadores son presentados en la Tabla IV.6. Se puede observar que las muestras de SiO₂(x) presentan valores similares tanto para la densidad específica de sitios ácidos como básicos. También la Tabla IV.6 muestra que todos los catalizadores de 1%Cr/SiO₂(x) presentan sitios ácidos únicamente. La ausencia de sitios básicos en este catalizador puede ser debido a la deposición de Cr^{δ+} sobre SiO₂(x), cubriendo los sitios básicos de Lewis de la superficie del SiO₂(x) durante la impregnación de Cr.

La presencia de las especies de Cr^{δ+} podría haber ocasionado el aumento en la acidez de Lewis en la superficie del SiO₂(x). Valores muy altos de densidad de sitios ácidos fueron medidos para las muestras 1%Cr/SiO₂ (500°C) y 1%Cr/SiO₂ (600°C). El valor de la densidad específica de sitios ácidos disminuye en dos órdenes para 1%Cr/SiO₂ (700°C). Un aumento adicional en la temperatura de calcinación, reduce la densidad específica de sitios ácidos en Cr/SiO₂ drásticamente. Aparentemente, la disminución de la densidad específica de sitios ácidos en las calcinaciones ente 700°C y 800°C es debido a la sinterización térmica de los catalizadores, los cuales presentan también una disminución su área superficial específica, ocasionando la disminución de las densidad específicas de sitios ácidos.

Sin embargo, como se puede observar en la Tabla IV.6 y Figura IV.9, mientras que las variaciones de las áreas superficiales específicas del Cr/SiO₂ (x) y SiO₂(x) con la temperatura de calcinación entre (500-1000°C) son muy similares, la densidad de sitios ácidos del SiO₂(x) solo varía ligeramente con la disminución del área superficial específica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

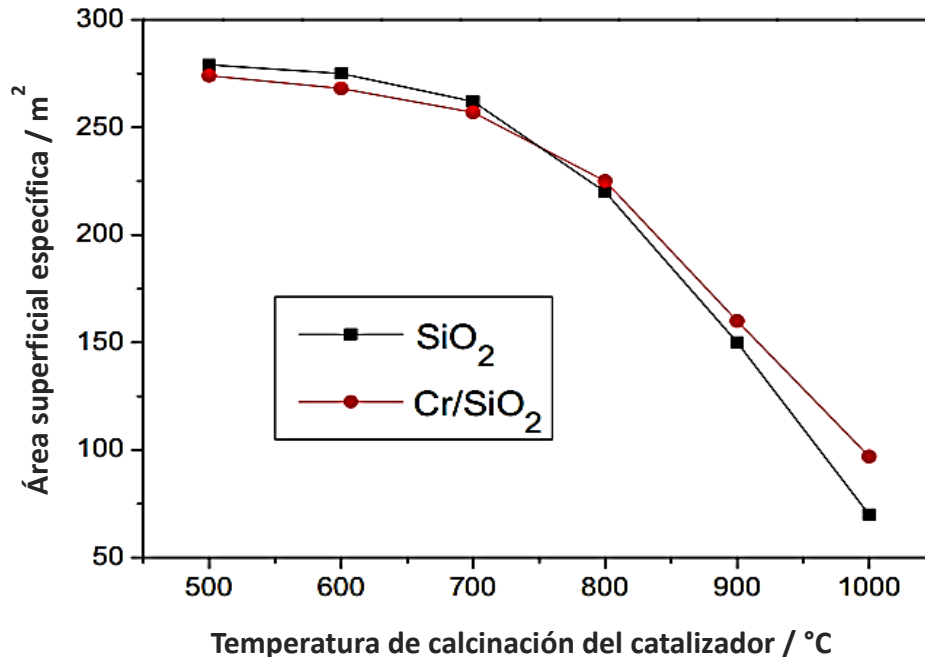


Figura IV.9. Evolución del área superficial específica del catalizador en función de su temperatura de calcinación.

La disminución drástica en la densidad específica de sitios ácidos para los catalizadores 1%Cr/SiO₂(700°C) y 1%Cr/SiO₂(800°C) solo puede ser explicada considerando la reducción de las especies de Cr⁺⁶ presentes en la superficie del catalizador para formar el Cr⁺³ a estas temperaturas de calcinación, dando como resultado la fuerte disminución de la acidez de Lewis superficial. Los espectros de absorción ópticos de los catalizadores medidos en el rango espectral UV-vis presentados en la siguiente sección soportan plenamente esta afirmación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla IV.6. Datos de la caracterización del hueso de animal calcinado (800°C).

Catalizador	Densidad específica de sitios ácidos (sitios g cat⁻¹)	Densidad específica de sitios básicos (sitios g cat⁻¹)
SiO ₂ (500°C)	9.55 x 10 ¹²	1.25 x 10 ¹⁰
SiO ₂ (600°C)	7.62 x 10 ¹²	2.29 x 10 ¹⁰
SiO ₂ (700°C)	5.97 x 10 ¹²	4.57 x 10 ¹⁰
SiO ₂ (800°C)	5.22 x 10 ¹²	7.81 x 10 ¹⁰
SiO ₂ (900°C)	3.17 x 10 ¹²	1.60 x 10 ¹¹
SiO ₂ (1000°C)	4.8 x 10 ¹¹	1.41 x 10 ¹¹
1%Cr/SiO ₂ (500°C)	6.02 x 10 ¹⁹	0
1%Cr/SiO ₂ (600°C)	4.31 x 10 ¹⁹	0
1%Cr/SiO ₂ (700°C)	2.72 x 10 ¹⁷	0
1%Cr/SiO ₂ (800°C)	5.83 x 10 ¹³	0
1%Cr/SiO ₂ (900°C)	1.58 x 10 ¹³	0
1%Cr/SiO ₂ (1000°C)	1.34 x 10 ¹²	0

IV. 3.2.2. Caracterización del fotocatalizador 1%Cr/SiO₂ por su espectro de reflectancia difusa UV-vis (DRS)

La Figura IV.10 muestra el espectro de absorción óptico de los fotocatalizadores de Cr/SiO₂ (x) medidos en el modo de reflectancia difusa en el rango espectral UV-vis. Los espectros de absorción de los fotocatalizadores 1% Cr/SiO₂ (500°C) y 1% Cr/SiO₂ (600°C) están dominados por dos bandas intensas alrededor de 270 nm y 350 nm, un hombro alrededor de 440 nm y una banda débil alrededor de 600 nm.

Las bandas de absorción centradas en 270 y 350 nm se asignan usualmente a las transiciones asociadas a la transferencia de carga del O²⁻ al Cr⁶⁺ de la coordinación tetraédrica del Cr⁶⁺ e indica la presencia de iones Cr⁶⁺ altamente aislados dentro de la matriz de sílice. El hombro alrededor de 440 nm es característico del Cr⁶⁺ en forma de policromato (-Cr-O-Cr-)n [112-115]. Además, el pico débil alrededor de 600 nm evidencia la presencia de Cr³⁺ en la forma octaédrica asociado con la presencia de los grupos adicionales de Cr₂O₃ en la estructura del fotocatalizador.

Los espectros de absorción de los fotocatalizadores 1% Cr/SiO₂ (700°C), 1% Cr/SiO₂ (800°C), 1% Cr/SiO₂ (900°C) y 1% Cr/SiO₂ (1000°C) revelaron señales de intensidades menores alrededor de 270, 350 y 440 nm, indicando una disminución en la concentración de especies de Cr⁶⁺. Sin embargo, también estos espectros mostraron una banda de absorción muy fuerte que abarca los 550-750 nm, correspondiente a las especies octaédricas del Cr³⁺ en el fotocatalizador [116]. Los resultados indican que durante la calcinación del fotocatalizador a temperaturas ≥ 700 °C, la concentración de la especie Cr₂O₃ aumenta.

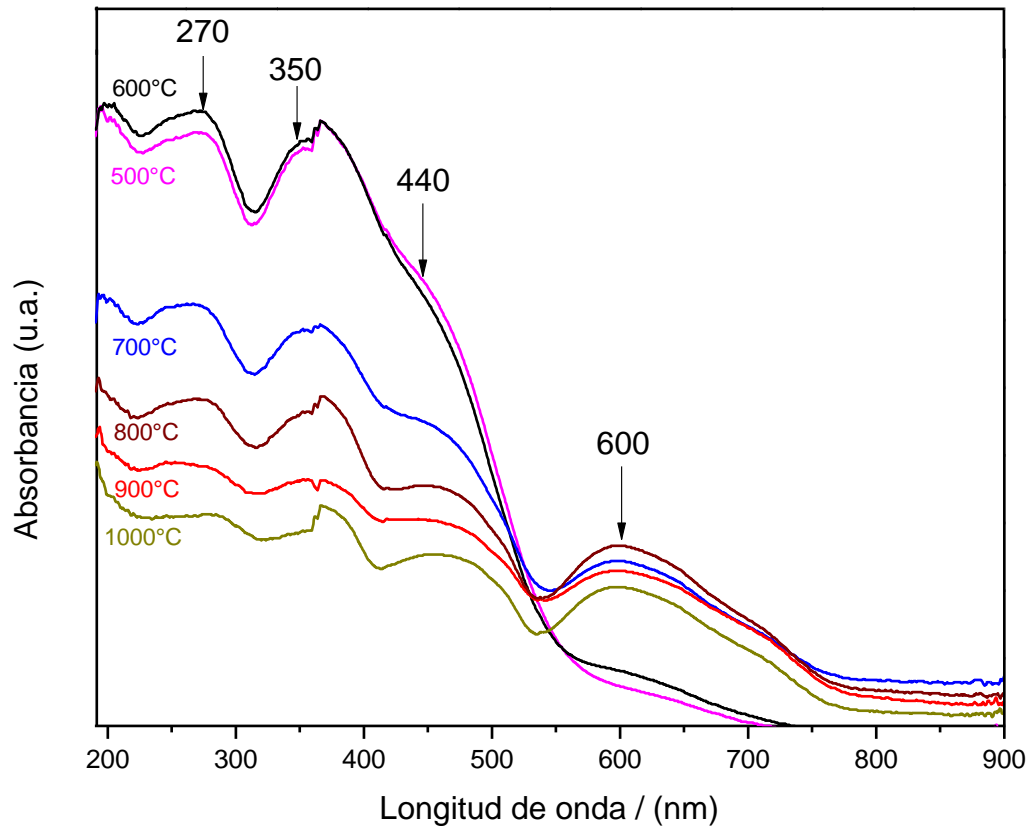


Figura IV.10. Espectro de reflectancia difusa del fotocatalizador 1%Cr/SiO₂ (x) (x=500, 600, 700, 800, 900, 1000°C).

IV.3.2.3. Caracterización del fotocatalizador 1%Cr/SiO₂ por la espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

Con el fin de confirmar los resultados revelados por los espectros UV-vis sobre la evolución del estado electrónico de las especies de Cr en la superficie del fotocatalizador con la temperatura de calcinación, los análisis XPS fueron realizados sobre los fotocatalizadores de 1% Cr/SiO₂ (600°C) y 1% Cr/SiO₂ (1000°C).

Las emisiones de Cr 2p del 1%Cr/SiO₂ (600°C) y 1%Cr/SiO₂ (1000°C) se muestran en la Figura IV.11. Los valores correspondientes a la energía de enlace (BE) del nivel Cr 2p_{3/2} y los porcentajes atómicos estimados de la especie de Cr en diferentes estados de oxidación se presentan en la Tabla IV.7.

El espectro XPS de 1% Cr/SiO₂ (600°C) reveló una banda de emisión de Cr 2p_{3/2} con dos componentes situados alrededor de 580.4 y 576.5 eV, correspondientes a los estados de oxidación de Cr⁶⁺ y Cr³⁺, respectivamente (Figura IV.11) [117-121]. El fotocatalizador 1% Cr/SiO₂ (1000°C) reveló una emisión doble similar al del Cr 2p_{3/2}. Sin embargo, la posición del compuesto correspondiente al Cr⁶⁺ se desplaza a energías de enlace superiores (581.6 eV). Este aumento de la energía de enlace puede ser debido a la deshidroxilación de los grupos hidroxilo sobre SiO₂ y un aumento en la tensión superficial de los grupos siloxanos del soporte inducidos a alta temperatura [120,121].

Por otra parte, el contenido de cromo en estado Cr³⁺ aumentó y el contenido de cromo en estado Cr⁶⁺ disminuyó con el aumento en la temperatura de calcinación de los fotocatalizadores. Los resultados indican que durante la calcinación a 1000 °C una fracción de cromo en estado Cr⁶⁺ fue transformado a estado trivalente estabilizado del Cr³⁺ en la superficie (Tabla IV.7).

Los espectros XPS de 1% Cr/SiO₂ (600°C) y 1% Cr/SiO₂ (1000°C) están de acuerdo con los resultados de los espectros de absorción UV-vis, que mostraron una evolución similar de los estados Cr⁶⁺ y Cr³⁺ con la temperatura de calcinación. Estos resultados

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

sugieren que el análisis espectroscópico UV-vis puede ser una herramienta útil y fácil para determinar el estado electrónico del cromo en los catalizadores de Cr/SiO₂, evitando el uso del análisis XPS que generalmente está menos disponible para pruebas continuas.

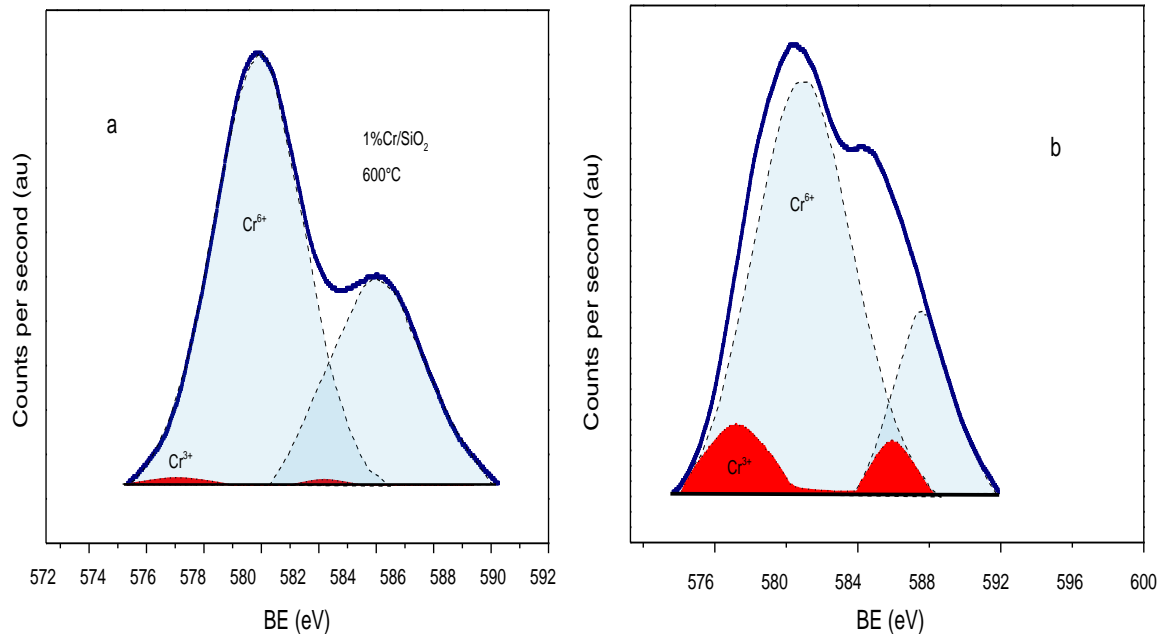


Figura IV.11. Espectro XPS de (a): 1% Cr/SiO₂(600°C) y (b): 1% Cr/SiO₂(1000°C).

Tabla IV.7. Posiciones de energía de enlace de los compuestos y el porcentaje atómico en la superficie de los fotocatalizadores de 1% Cr/SiO₂ calcinados a 600°C y 1000°C.

Fotocatalizador	O1s (eV)	Cr 2p _{3/2} (eV)	Asignación del estado de oxidación del Cr	Porcentaje atómico (%)
1%Cr/SiO ₂ (600°C)	532.8	580.4	Cr ⁶⁺	94.1
		576.5	Cr ³⁺	5.9
1%Cr/SiO ₂ (1000°C)	532.8	581.6	Cr ⁶⁺	82.4
		576.4	Cr ³⁺	17.6

IV.3.2.4. Caracterización del fotocatalizador 1%Cr/SiO₂ por difracción de rayos X (XRD)

Como se puede observar en los patrones XRD de los fotocatalizadores de Cr/SiO₂ (x) (Figura IV.12), las muestras 1%Cr/SiO₂ (700°C), 1%Cr/SiO₂ (800°C), 1% Cr/SiO₂ (900°C) y 1% Cr/SiO₂ (1000°C) (Figura IV.12 b) revelan señales débiles a 2θ de 24.6°, 33.6°, 36.2°, 41.7°, 44.6°, 50.3° y 54.9°, características de la fase α -Cr₂O₃ [122-124]. Sin embargo, los espectros de las muestras 1% Cr/SiO₂ (500°C) y 1% Cr/SiO₂ (600°C) (Figura IV.12 a) revelaron sólo las reflexiones del soporte, sin mostrar las reflexiones que pudieran ser asignadas a las fases de óxido de cromo, indicando que el cromo está altamente disperso en el fotocatalizador o el tamaño de las nanopartículas del Cr_xO_y son demasiado pequeños para ser detectados por la espectroscopía DRX.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

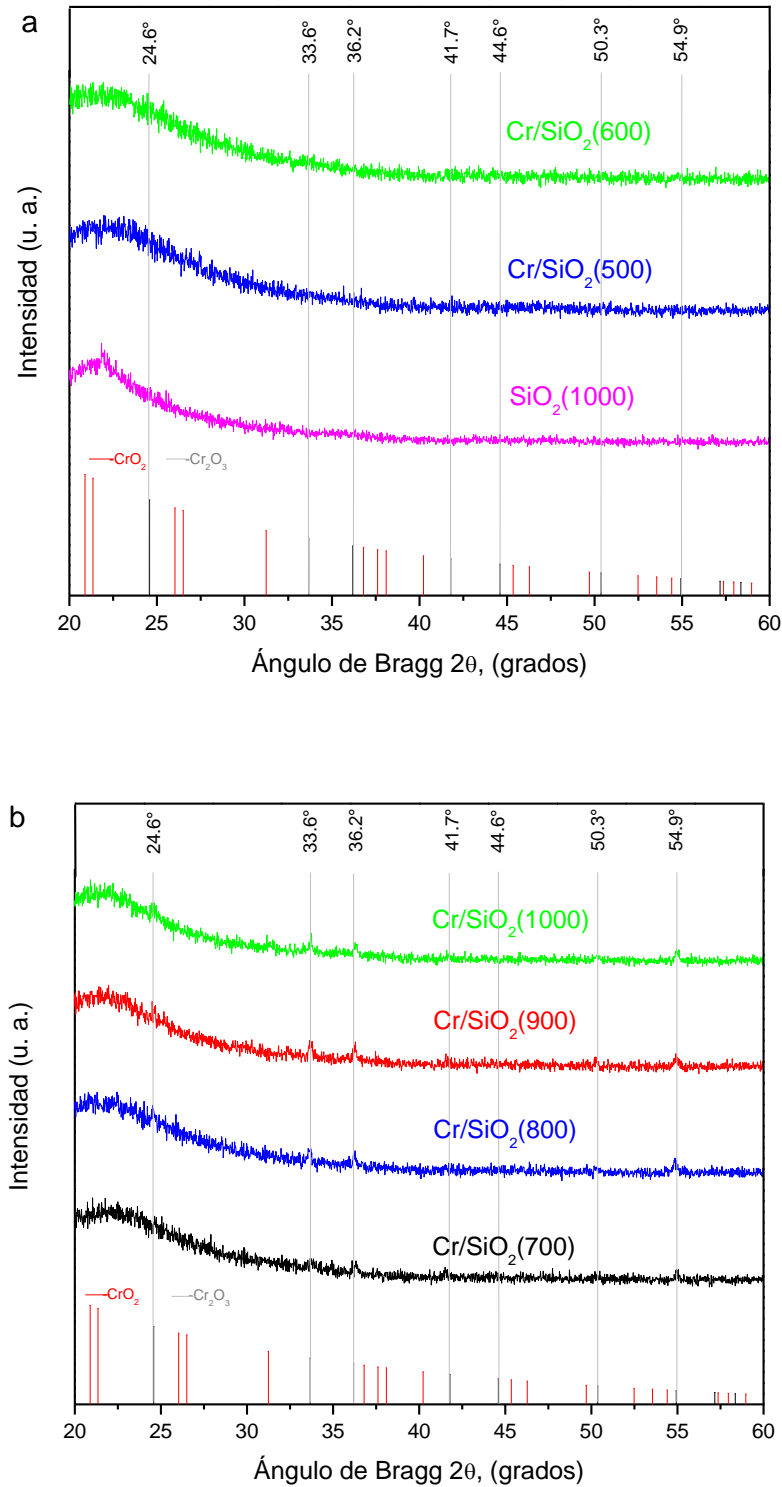


Figura IV.12. Espectro de DRX de (a) fotocatalizadores 1% Cr/SiO_2 (x) (x = 500°C, 600°C) y (b) fotocatalizadores de 1% Cr/SiO_2 (x) (x = 700°C, 800°C, 900°C y 1000°C).

IV.3.2.5. Caracterización del fotocatalizador 1%Cr/SiO₂ en la fotoesterificación de los AGL en el aceite reciclado de fritura

Un posible mecanismo general de las reacciones fotocatalíticas a través de la generación de pares de electrón-hueco y su función es la siguiente. Al iluminar un semiconductor (fotocatalizador heterogéneo) por fotones de energía superiores a su energía de banda prohibida, se generan pares de electrón-hueco; que se difunden en la superficie del fotocatalizador, iniciando reacciones químicas con las moléculas adsorbidas. Los electrones libres (e^-) y los huecos (h^+) transforman las moléculas adsorbidas en radicales libres [125]. Durante la fotoesterificación de AGL bajo irradiación solar, las moléculas adsorbidas son el metanol y AGL presentes en el aceite reciclado de fritura.

Estudios recientes sobre la producción de hidrógeno a través de procesos fotocatalíticos [126,127], indican que el metanol reacciona con el hueco positivo, generando radicales $CH_3O\cdot$ durante la irradiación del fotocatalizador. Por otro lado, los electrones libres (e^-) generados sobre los catalizadores de Cr/SiO₂ bajo irradiación solar reaccionan con los AGL presentes en aceite reciclado de fritura, como se ha observado para la esterificación fotolítica de ácidos carboxílicos con alcoholes [128].

Las posibilidades de la generación de radicales $CH_3O\cdot$ por los huecos fotogenerados (h^+) y la reacción entre los AGL y los electrones libres fotogenerados (e^-) sugieren que la esterificación de AGL con metanol puede realizarse bajo irradiación solar en presencia de los fotocatalizadores de Cr/SiO₂ (x).

IV.3.2.6. Efecto de la temperatura de calcinación del fotocatalizador y de la irradiación solar en el % de conversión de los AGL catalizada por 1%Cr/SiO₂

Para determinar la temperatura óptima de calcinación de los fotocatalizadores para la reacción de fotoesterificación de AGL, se examinó la fotoactividad de todas las muestras calcinadas a diferentes temperaturas manteniendo la relación de masa del metanol/aceite igual a 12/1. La elección particular de la relación en peso del metanol/aceite se basó en los valores óptimos determinados en estudios previos de la esterificación de AGL en el aceite crudo de *Jatropha Curcas* [105]. La relación de masa del fotocatalizador/aceite se fijó en 7.5/100 y la temperatura de reacción se mantuvo a 35°C. En ausencia de cualquier fotocatalizador, se detectó una conversión de AGL% muy baja para la mezcla de metanol/aceite, incluso después de 4 h de irradiación solar a 35°C. El resultado indica que no se produce la fotoesterificación homogénea de AGL con metanol.

IV.3.2.6.1. Muestras de SiO₂ (x)

En primer lugar, se investigó la fotoactividad de la SiO₂ (x) en la esterificación de AGL con metanol. La determinación del porcentaje de conversión de los AGL para estos catalizadores reveló sólo una cantidad muy pequeña de conversión de AGL (resultados no mostrados). Los resultados demuestran que las muestras de SiO₂ (x) no están activas para esta reacción.

IV.3.2.6.2. Fotocatalizadores Cr/SiO₂ (x)

La Figura IV.13 presenta la evolución del porcentaje de conversión de los AGL realizada en ausencia (caja oscura) y en presencia de irradiación solar, en función de la temperatura de calcinación de los fotocatalizadores. Como se puede observar, a 35°C y en ausencia de irradiación solar, las conversiones de AGL usando los fotocatalizadores Cr/SiO₂ (x) son muy bajas incluso después de 4 h de reacción, indicando que la esterificación de AGL no tiene lugar sobre los fotocatalizadores a esta temperatura sin irradiación solar.

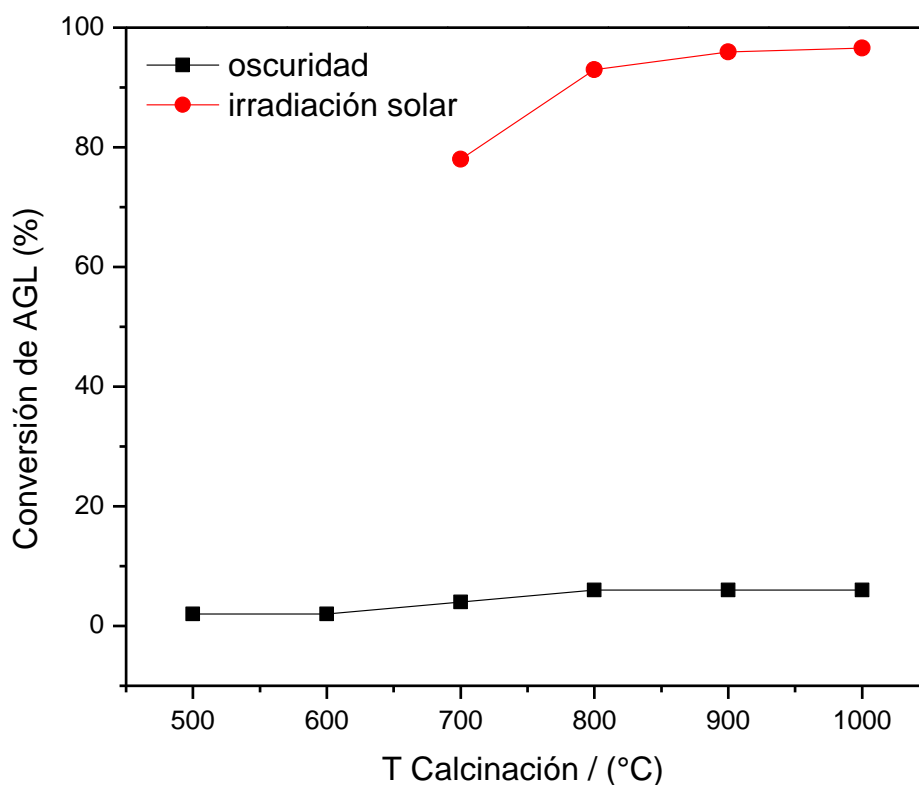
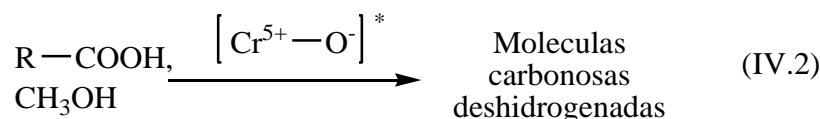
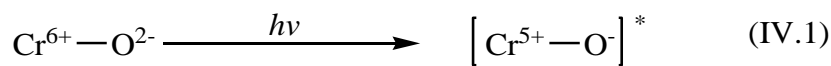


Figura IV.13. Efecto de la irradiación solar en el % de conversión de los AGL catalizada por 1%Cr/SiO₂ calcinado a diferentes temperaturas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cuando el reactor que contiene la mezcla de metanol, aceite reciclado y Cr/SiO₂ (500°C), o Cr/SiO₂ (600°C) se colocó en el reactor fotocatalítico bajo irradiación solar, tuvo lugar una reacción inmediata, espontánea, altamente exotérmica, generando una capa carbonosa sobre el fotocatalizador. En estas circunstancias, la actividad de fotoesterificación de los AGL de los catalizadores no pudo medirse. Esta reacción espontánea podría haber sido por la adsorción altamente exotérmica de AGL y/o metanol que se produjo sobre un gran número de sitios ácidos en la superficie de los fotocatalizadores (~10¹⁹ sitios ácidos/g). Sin embargo, esta hipótesis podría no ser válida ya que el mismo proceso no se produjo cuando el metanol /aceite reciclado se mezcló con el fotocatalizador Cr/SiO₂ (700°C), que como se puede visualizar en la Tabla IV.6, también presenta un número muy alto de sitios ácidos (~ 10¹⁷ sitios de ácido/g).

Como indican los espectros XRD y DRS, los fotocatalizadores (Cr/SiO₂ (500°C) y Cr/SiO₂ (600°C)) contienen una gran cantidad de Cr⁶⁺. En iluminación con luz solar, una transferencia de carga de O²⁻ a Cr⁶⁺ produce especies Cr⁵⁺ - O¹⁻ [129] (Reacción IV.1) y las especies reactivas de oxígeno oxidan el metanol adsorbido y/o los AGL, que pueden experimentar una serie de reacciones de oxidación consecutivas para producir las moléculas carbonosas altamente deshidrogenadas detectadas en los fotocatalizadores de Cr/SiO₂ (500°C), o Cr/SiO₂ (600°C) (Reacción (IV.2)).



La ecuación de velocidad (*r*) para la reacción (IV.2) puede depender de la concentración [Cr⁵⁺ - O²⁻] dada por la ecuación (IV.3):

$$r \propto \text{Cr}^{5+} - \text{O}^- \quad (\text{IV.3})$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De este modo, la velocidad de reacción, que depende directamente del contenido de Cr^{6+} sobre la superficie del fotocatalizador (Reacción (IV.1)), alcanzará altos valores en presencia de los fotocatalizadores Cr/SiO_2 (500°C) o Cr/SiO_2 (600°C), resultando la producción de moléculas carbonosas deshidrogenadas.

Por otra parte, cuando se colocaron los fotocatalizadores Cr/SiO_2 (700°C), Cr/SiO_2 (800°C), Cr/SiO_2 (900°C), o Cr/SiO_2 (1000°C) en la mezcla de metanol /aceite reciclado bajo iluminación solar, no se produjo la reacción exotérmica espontánea. Los espectros de DRX y DRS, y el análisis de la densidad de sitios ácidos revelaron, que el contenido de especies Cr^{3+} aumenta en estas muestras a expensas de las especies Cr^{6+} . La disminución en la concentración de especies de Cr^{6+} en los fotocatalizadores calcinados a temperaturas más altas disminuye la velocidad de producción de las moléculas carbonosas deshidrogenadas.

Como se puede observar en la Figura IV.13, para los fotocatalizadores Cr/SiO_2 (700°C), Cr/SiO_2 (800°C), Cr/SiO_2 (900°C) y Cr/SiO_2 (1000°C), la conversión de los AGL alcanza valores muy altos a 35°C bajo irradiación solar. La alta actividad de estos fotocatalizadores se puede atribuir a la presencia de ambas especies de Cr^{6+} y Cr^{3+} en ellos (Figuras IV.10 y IV.11).

Como la irradiación solar incidente cubre una amplia gama de longitudes de onda, y las especies de Cr^{6+} y Cr^{3+} absorben fotones en longitudes de onda entre 200 y 500 y 500-700 nm respectivamente, ambas especies pueden contribuir de forma sinérgica, a incrementar el par electrón-hueco y a disminuir la velocidad de recombinación de los pares de electrón-hueco como se describe a continuación.

IV.3.2.7. Mecanismo de reacción de la fotoesterificación de los AGL catalizado por Cr/SiO₂

El efecto de la irradiación solar sobre el proceso de esterificación de los AGL catalizado por Cr/SiO₂ se puede entender a partir del diagrama esquemático de transferencia de energía presentado en la Figura IV.14, que muestra la generación de pares de electrón-hueco en las especies de Cr⁶⁺ y Cr³⁺.

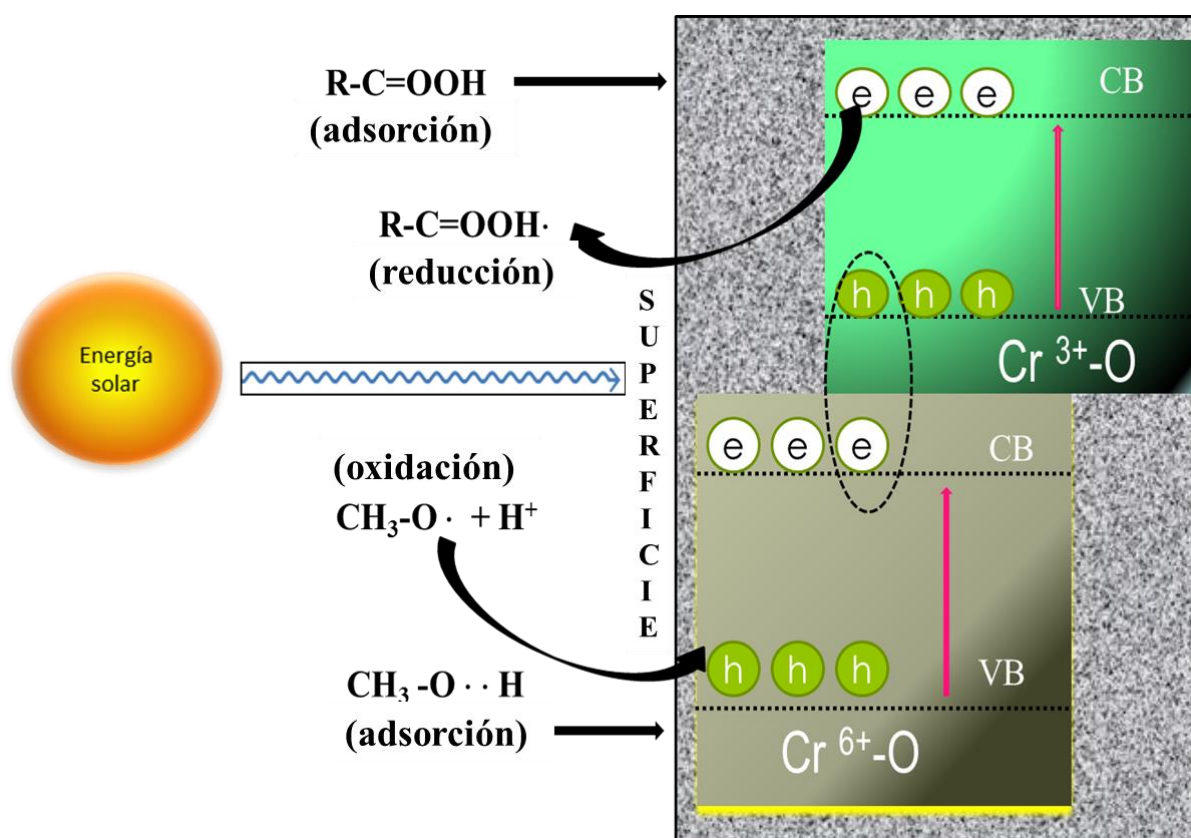


Figura IV.14 Presentación esquemática del proceso de fotoesterificación de los AGL sobre los catalizadores de Cr/SiO₂ (800-1000°C) bajo irradiación solar.

En iluminación con irradiación solar de amplio rango espectral, los pares de electrón-hueco son generados sobre los óxidos de Cr (VI) y Cr (III) en los fotocatalizadores compuestos de Cr/SiO₂ calcinados por encima de 700 °C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Debido a la energía baja de la banda prohibida (~ 2.3 eV) del CrO_3 , los electrones fotogenerados alcanzarán los estados de energía más altos que su banda de conducción. Como la banda de valencia del Cr_2O_3 se encuentra sólo alrededor de 0.25 eV por encima de la banda de conducción del CrO_3 [130], los electrones libres de la banda de conducción del CrO_3 pueden moverse fácilmente a los niveles aceptores por encima de la banda de valencia del Cr_2O_3 . Los huecos formados sobre las especies de Cr^{3+} funcionan como trampas para los electrones formados sobre las especies de Cr^{6+} , como ha sido propuesto por Zhu y col. [131], Irie y col. [132] y Fan y col. [133] para la alta actividad observada en las especies del Cr^{3+} injertados en TiO_2 .

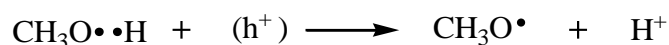
El llenado de los niveles aceptores del Cr_2O_3 cambiaría su nivel de Fermi hacia arriba, reduciendo efectivamente la energía requerida para generar los pares de electrón-hueco. El efecto posterior causaría que el semiconductor (Cr_2O_3) sea sensible a la luz visible. La aparición del desplazamiento del nivel de Fermi y la sensibilidad a la luz visible de Cr_2O_3 mientras está en contacto con CrO_3 está soportada por los espectros de absorción de las muestras presentadas en la Figura IV.10, donde se puede observar un aumento en la absorción en el rango visible y una disminución en el rango de UV para los fotocatalizadores calcinados a y por encima de los 700 °C.

Mientras que los pares de electrón-hueco generados por los radicales de Cr^{3+} (superficie de Cr_2O_3) por la luz solar en el rango visible también pueden recombinarse, (siguiendo el proceso común de recombinación de electrones), un suministro constante de electrones libres de la banda de conducción del CrO_3 podrá mantener la banda de valencia y los niveles aceptor vecinos llenos. Por lo tanto, habría una producción constante de electrones energétizados sobre las especies de Cr^{3+} disponibles para la reducción de los AGL (HOOC-R). Por otra parte, la transferencia de electrones de la banda de conducción del CrO_3 mantendría un suministro constante de huecos libres disponibles para la oxidación de CH_3OH sobre las especies del Cr^{6+} . Además, el efecto cooperativo entre las especies de Cr^{6+} y Cr^{3+} aumentaría la concentración de los radicales producidos, ($\text{CH}_3\text{O}\cdot$ y $\cdot\text{HOOC-R}$), aumentando la velocidad de esterificación de los AGL.

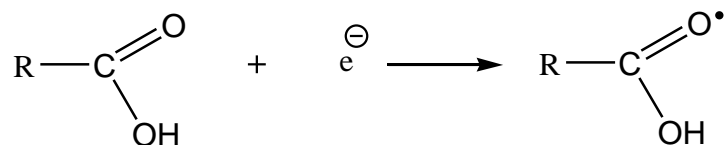
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Basándose en el mecanismo propuesto, el proceso de fotoesterificación de los AGL puede tener lugar siguiendo el modelo de reacción de Langmuir-Hinshelwood:

1. Transferencia del metanol (CH_3OH) y del AGL (HOOC-R) a la superficie del fotocatalizador Cr/SiO_2 (x). Este paso puede ser acelerado por las fuertes condiciones de agitación en el reactor.
2. Adsorción del metanol y del AGL sobre la superficie del fotocatalizador, principalmente en los sitios de superficie de Cr^{3+} y Cr^{6+} que pueden actuar como sitios ácidos de Lewis. Esta etapa puede ser favorecida cinéticamente debido al gran número de sitios ácidos sobre la superficie del fotocatalizador.
3. La absorción de fotones por el fotocatalizador Cr/SiO_2 (x) y la generación de electrones e^- y huecos h^+ fotoinducidos en las especies de Cr^{3+} y Cr^{6+} .
4. Los huecos foto-generados (h^+) reaccionan con el CH_3OH adsorbido sobre la superficie del fotocatalizador, produciendo iones hidrogeno (H^+) y radicales de $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ de manera similar a como se ha propuesto para la producción de hidrógeno por la reformación fotocatalítica de metanol [123,124]:



5. Simultáneamente, los radicales HOOC-R son formados mediante la reducción de HOOC-R adsorbidos sobre la superficie del fotocatalizador, reaccionando con los electrones fotogenerados (e^-), de una manera similar como el O_2 reacciona con los e^- fotogenerados para formar las especies de superóxido (O_2^-):



6. Posteriormente, los H^+ , $\cdot\text{O-CH}_3$ y $\cdot\text{HOOC-R}$ generados reaccionan para formar los productos intermedios y finales (metil éster y agua), como se muestra en el esquema de reacción propuesto en la Figura IV.15.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7. Transferencia de los productos de la región de la interfase a la fase líquida. Este paso puede ser acelerado por las fuertes condiciones de agitación en el reactor.

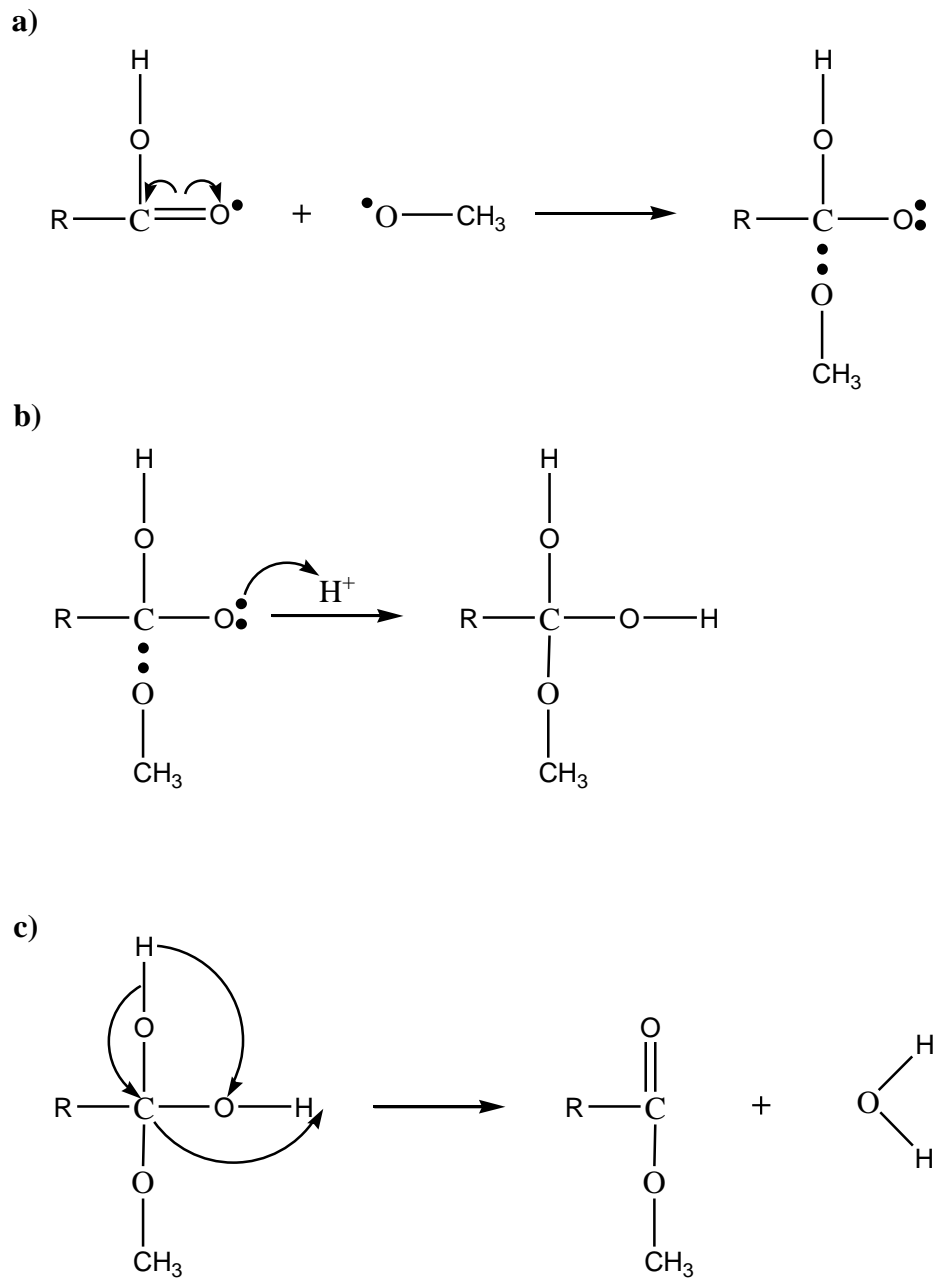


Figura IV.15. Esquema de reacción para las interacciones H^+ , $xO-CH_3$ y $xHOOC-R$ que conducen a los productos $RCOO-CH_3$ y H_2O : (a) el radical $xO-CH_3$ reacciona con el grupo carbonilo del radical $xHOOC-R$, (b) el H^+ reacciona con el intermediario tetraédrico inestable, y (c) el compuesto intermediario tetraédrico se descompone en metil éster de ácido graso ($RCOO-CH_3$) y agua.

IV.3.2.8. Prueba de estabilidad de 1%Cr/SiO₂ en la reacción de fotoesterificación de AGL

La evolución de la fotoesterificación de los AGL, fotocatalizada por 1% Cr/SiO₂, en función del número de ciclos, en las condiciones ópticas de reacción determinadas se presentan en la Figura IV.16. Como se puede observar, incluso después de 10 ciclos de reacción, la actividad del fotocatalizador para la fotoesterificación de AGL permanece casi inalterada. Los resultados también indican que la cantidad de fotocatalizador durante la reacción permanece sin cambios, sin una disgregación del fotocatalizador en la mezcla de reacción.

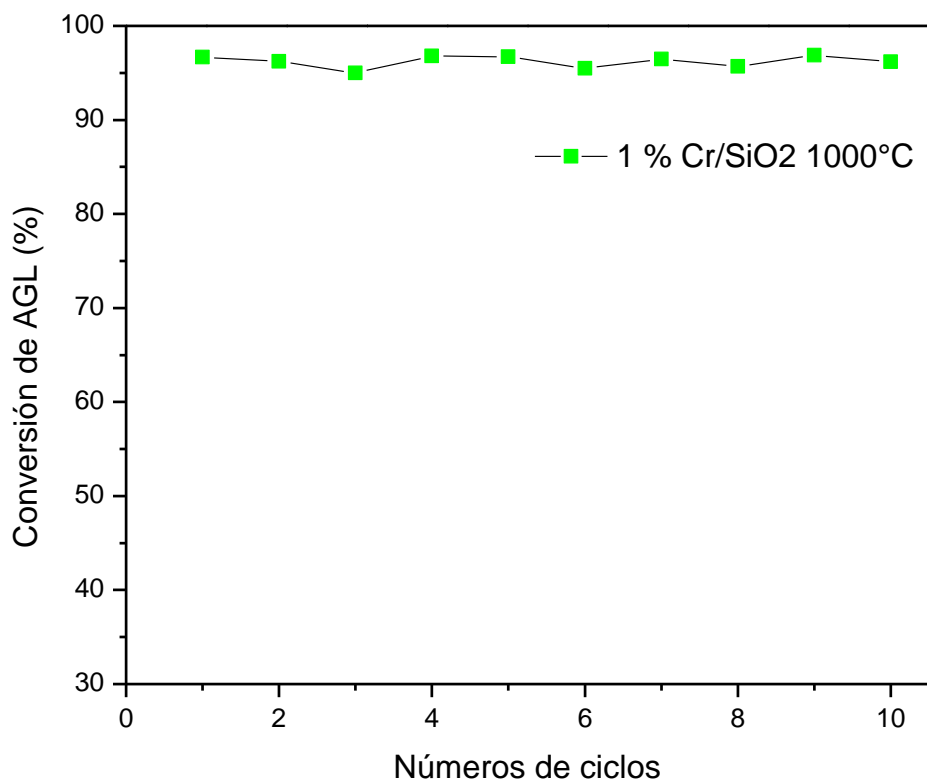


Figura IV.16. % de conversión de los AGL en función del número de ciclos en la reacción de esterificación de AGL sobre el catalizador 1%Cr/SiO₂ (1000°C).

IV.4. ANÁLISIS DEL BIODIESEL PRODUCIDO

IV.4.1. Propiedades físicas y químicas del biodiesel obtenido a partir del aceite reciclado de fritura, usando hueso-animal calcinado a 800°C como catalizador heterogéneo para la esterificación de AGL

Los biodiesel obtenidos de la transesterificación de triglicéridos del aceite reciclado de fritura con metanol, catalizada con NaOH, (con o sin el proceso de esterificación de los AGL con el hueso de animal calcinado), fueron caracterizados por sus propiedades físicas y químicas; los resultados son presentados en la Tabla IV.8. Los contenidos de monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos, la glicerina libre, de enlace y total fueron determinados de acuerdo al método de prueba ASTM D 6584 y también son presentados en esta tabla.

Se puede observar que ambos biodiesel obtenidos presentan valores muy bajos del contenido de estas moléculas. Sin embargo, como se puede observar en esta tabla IV.8, el contenido en ésteres en el biodiesel obtenido usando el aceite reciclado de fritura sin el pretratamiento de esterificación, es del 64%, el cual es mucho menor que el obtenido usando dicho pretratamiento (96%). Este resultado indica que, desde el punto de vista de la viabilidad económica, es preferible llevar a cabo el pretratamiento de esterificación para remover los AGL del aceite reciclado de fritura antes de la transesterificación de triglicéridos, aunque el proceso implique mayor tiempo de producción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla IV.8. Propiedades físicas y químicas del biodiesel obtenido a partir del aceite reciclado de fritura, (A): usando hueso-animal calcinado a 800°C como catalizador heterogéneo para la esterificación de AGL, y NaOH como catalizador homogéneo para la transesterificación de TG con metanol, y (B): sin el proceso de esterificación de AGL y NaOH para la transesterificación de TG con metanol.

Propiedad	Unidades	Límites permitidos		A	B
		Mín	Máx		
Densidad a 15°C	kg m ⁻³	860	900	870	872
Viscosidad cinemática	mm ² s ⁻¹	3.5	5.0	4.0	4.0
Número ácido	mgKOHg ⁻¹	---	0.5	0.38	0.35
Cont. Éster	% (m m ⁻¹)	96.5	---	99.56	64
Ésteres con >4 dobles enlaces	% (m m ⁻¹)	---	1	0	0
Ésteres de ácido linoleico	% (m m ⁻¹)	---	12.0	0	0
Monoglicérido	% (m m ⁻¹)	---	0.8	0.20	0.01
Diglicérido	% (m m ⁻¹)	---	0.2	0.08	0.10
Triglicérido	% (m m ⁻¹)	---	0.2	0.1	0.05
Glicerina libre	% (m m ⁻¹)	---	0.02	0.01	0.00
Glicerina de enlace	% (m m ⁻¹)	---	0.23	0.07	0.05
Glicerina total	% (m m ⁻¹)	---	0.25	0.08	0.05

La reacción de transesterificación de los triglicéridos en el aceite reciclado de fritura después del proceso de esterificación fue llevada a cabo usando el NaOH como catalizador homogéneo. En la Tabla IV.8 se reportan las características físicas y químicas del biodiesel producido. Estos datos indican que el uso del hueso de animal como catalizador de esterificación, propuesto en esta investigación, puede generar un biodiesel con alta pureza, cumpliendo con todas las normas de calidad para su uso y comercialización.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por otro lado, usualmente, el costo de la producción del biodiesel es mayor, comparado con el combustible diésel derivado del petróleo. Sin embargo, el proceso propuesto en la presente investigación tiene la posibilidad de brindar una disminución en el costo de producción del biodiesel a partir de aceites vegetales, debido a las siguientes razones:

- El uso de radiación solar como fuente de energía térmica, evita el uso de electricidad para todas las reacciones asociadas en la producción de biodiesel.
- El uso del aceite reciclado de fritura como materia prima previene el uso de aceites comestibles refinados más costosos. El costo promedio internacional de los aceites comestibles es menor a \$ 1,00 dólares / kg.
- El uso del desecho de hueso de animal como catalizador de esterificación evita el uso de materiales costosos usados como catalizadores clásicos de esterificación. El costo promedio de los residuos de hueso de animal en México es entre 0 y 1.50 dólares / kg.
- Aun cuando los AGL podrían ser esterificados usando la hidroxiapatita sintética, el uso del hueso de animal evita el problema asociado a la disgregación del catalizador en la mezcla de reacción.

IV.4.1.1. Estudio de la eficiencia de costos del proceso de producción de biodiesel

Para demostrar la eficiencia de costos del proceso descrito en esta investigación de producción de biodiesel, se calculó la energía consumida en cada etapa del proceso, utilizando una parrilla eléctrica (120V, 8.9 A, 60 Hz) como fuente de calentamiento para todas las reacciones (Tabla IV.9). El uso de la radiación solar para todas las reacciones y para la agitación mecánica de la mezcla de reacción en el proceso propuesto, puede ahorrar una fracción considerable de la energía total (6,68 kW h para producir 0.5 litro de biodiesel) necesarios en el proceso de producción de biodiesel convencional.

Tabla IV.9. Consumo de la energía en el proceso de producción de biodiesel convencional utilizando una parrilla eléctrica de laboratorio.

Reacción	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Consumo de electricidad (kW h)
Esterificación de AGL	70	2	2.13
Recuperación de metanol	70	1	1.06
Transesterificación de TG	60	2	2.13
Secado de biodiesel	100	1	1.36
TOTAL			6.68

IV.4.2. Propiedades físicas y químicas del biodiesel obtenido a partir del aceite reciclado de fritura, usando 1%Cr/SiO₂ como catalizador heterogéneo para la fotoesterificación de AGL

Para la reacción de transesterificación, la activación térmica requerida para potenciar las interacciones entre metanol y triglicéridos se consiguió mediante el calentamiento solar directo. Las reacciones de transesterificación de triglicéridos con metanol se realizaron bajo irradiación solar, a 65 °C durante 20 minutos bajo agitación a 400 rpm.

La reacción de transesterificación de los triglicéridos en el aceite reciclado después del proceso de fotoesterificación de AGL (usando el fotocatalizador Cr/SiO₂ (1000°C) en metanol) se realizó con el catalizador homogéneo de NaOH.

La Tabla IV.10 presenta las características físicas y químicas del biodiesel producido. Los contenidos de monoglicérido, diglicérido, triglicérido, glicerina libre, de enlace y total en el producto final se determinaron siguiendo el método de prueba ASTM D 6584. Como puede observarse, el biodiesel obtenido contiene un porcentaje muy bajo de estas moléculas indeseadas. También es interesante notar (Tabla IV.10) un valor muy bajo de la concentración de cromo en el biodiesel. La utilización del fotocatalizador 1% Cr/SiO₂ (1000°C) en la fotoesterificación de AGL generó sólo 0.0001% en peso de Cr en el biodiesel producido.

Este resultado demuestra que la preparación del fotocatalizador fue adecuada para evitar la salida de las especies de Cr durante el proceso. La actividad catalítica inalterada de estos fotocatalizadores, incluso después de diez ciclos de fotoesterificación de AGL, también indican que no hubo pérdida de masa del fotocatalizador debido a la disgregación y ninguna pérdida de masa de las especies de cromo en la mezcla de reacción.

La composición de los metil ésteres de los ácidos grasos (FAME) fue determinada mediante el método de prueba EN 14103 y es presentada en la Tabla IV.11.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados presentados en este trabajo indican que los fotocatalizadores Cr/SiO₂ (800°C), Cr/SiO₂ (900°C) y Cr/SiO₂ (1000°C) pueden generar biodiesel de alta pureza mediante la fotoesterificación de AGL presentes en el aceite reciclado de fritura, que cumplen con las normas estándar internacionales de calidad para su uso y comercialización.

El proceso presentado en este trabajo evita la generación de aguas residuales, el uso de excesivo de metanol, el uso de alta presión y equipos costosos de acero inoxidable utilizados con frecuencia para el proceso de esterificación de AGL presentes en los aceites no comestibles.

Se han desarrollado un gran número de catalizadores heterogéneos para ser utilizados en la producción de biodiesel. Por ejemplo, se han encontrado que son catalizadores heterogéneos eficaces para este propósito la sílice incorporada a la titania [134], el óxido de calcio [135], MgO [136], MnCO₃/ZnO [137] y La/ZnAl₂O₄ [138]. Sin embargo, son bastante costosos, complicados en la preparación, o son activos sólo a altas temperaturas y presiones, lo que limita sus aplicaciones industriales. Por otra parte, los fotocatalizadores de Cr/SiO₂ son eficientes y baratos, activos a temperatura ambiente y presión atmosférica, por el proceso descrito en este trabajo. Por otro lado, son fáciles de recuperar, lo que conduce a un proceso de producción de biocombustibles barato, por lo que son altamente prometedores para la producción comercial de biodiesel que utiliza aceite reciclado de fritura como materia prima.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla IV.10. Propiedades físicas y químicas del biodiesel obtenido a partir del aceite reciclado de fritura, usando Cr/SiO₂ (1000°C) como fotocatalizador heterogéneo para la esterificación de AGL, y NaOH como catalizador homogéneo para la transesterificación de TG con metanol.

Propiedad	Unidades	Límites permitidos		Valores estimados
		Mín	Máx	
Densidad a 15°C	kg m ⁻³	860	900	870
Viscosidad cinemática a 40°C	mm ² s ⁻¹	3.5	5.0	3.9
Número ácido	mgKOHg ⁻¹	---	0.5	0.37
Cont. Éster	% (m m ⁻¹)	96.5	---	96.9
Ésteres con >4 dobles enlaces	% (m m ⁻¹)	---	1	0
Ésteres de ácido linoleico	% (m m ⁻¹)	---	12.0	0.01
Monoglicérido	% (m m ⁻¹)	---	0.8	0.50
Diglicérido	% (m m ⁻¹)	---	0.2	0.15
Triglicérido	% (m m ⁻¹)	---	0.2	0.10
Glicerina libre	% (m m ⁻¹)	---	0.02	0.01
Glicerina de enlace	% (m m ⁻¹)	---	0.23	0.10
Glicerina total	% (m m ⁻¹)	---	0.25	0.11
Especies de Cr	% peso	No reguladas		0.0001

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla IV.11. Composición de metil ésteres de ácidos grasos (FAME) en el biodiesel obtenido del aceite reciclado utilizando Cr/SiO₂ (1000°C) como fotocatalizador para la esterificación de AGL, y NaOH como catalizador para la transesterificación de triglicéridos con metanol.

Compuesto	Contenido (%)
Butirato de metilo	0.04
Elaidato de metilo	65.14
Heptadecanoato de metilo	0.08
Hexadecanoato de metilo	11.05
Linolaidato de metilo	0.08
Decanodioato de metilo	3.01
Oleato de metilo	10.44
Palmitato de metilo	0.45
Palmitoleato de metilo	8.02
Pentadecanoato de metilo	0.02
Tridecanoato de metilo	0.08
Otros	1.60
Total	100

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

- Esta tesis demuestra que un proceso de producción de biodiesel a partir de aceites reciclado de fritura, en dos etapas (pretratamiento de esterificación de ácidos grasos libres del aceite reciclado de fritura seguido de la transesterificación de triglicéridos), es una solución viable para evitar el uso de aceites comestibles.
- El proceso propuesto en esta investigación, reduce el costo de producción del biodiesel significativamente mediante la utilización de la radiación solar como fuente de calentamiento y el uso de los catalizadores a base de desechos de los huesos de animal y Cr/SiO_2 . La utilización de estos catalizadores evita la alta producción de agua residual, el uso de exceso de metanol, altas presiones y equipos convencionales de acero inoxidable de alto costo, comúnmente utilizado para llevar a cabo la etapa de esterificación de AGL del aceite reciclado de fritura.
- En el presente trabajo se demostró que los residuos de huesos de animal calcinados son catalizadores eficaces para la esterificación de AGL, el cual es el paso esencial para la producción de biodiesel a partir de aceites reciclados de fritura. La alta actividad del catalizador se explica en base a la gran cantidad de sitios básicos presentes en su superficie. El catalizador es reutilizable: no disminuyó su eficiencia catalítica incluso después de 10 ciclos de utilización.
- En esta investigación se ha demostrado el uso de $1\% \text{Cr/SiO}_2$ como un fotocatalizador eficiente en la esterificación de ácidos grasos libres, presentes en el aceite reciclado de fritura. La alta actividad de estos fotocatalizadores se atribuye a la coexistencia de las especies de Cr^{6+} y Cr^{3+} , que pueden absorber fotones de diferentes rangos de energía y generan pares de electrón-hueco. Los electrones generados por la excitación UV del CrO_3 son transferidos a los niveles aceptores del Cr_2O_3 , facilitando la generación de pares de electrones-agujeros mediante luz solar visible. Tal efecto cooperativo entre los restos Cr^{6+} y Cr^{3+} en los compuestos de Cr/SiO_2 los hace altamente efectivos para la esterificación fotocatalítica de AGL con metanol. El fotocatalizador puede ser reutilizado, sin disminuir su actividad incluso después de 10 ciclos de reacción. Después de la fotoesterificación de AGL,

CONCLUSIONES

se realizó la reacción de transesterificación de triglicéridos catalizada por NaOH, obteniendo biodiesel de alta calidad.

- El uso de un proceso fotocatalítico a temperatura ambiente es un nuevo método eficiente y económico para la esterificación de ácidos grasos libres presentes en el aceite reciclado de fritura.
- Las propiedades físicas y químicas de los biodiesel producidos indican que estos cumplen con las demandas internacionales para su uso y comercialización.

CONCLUSIONES GENERALES

Se optimizó un método para la producción de biodiesel a partir de aceite reciclado de fritura con la utilización de sistemas catalíticos heterogéneos de fuerte actividad en la reacción de esterificación y alta estabilidad a la desactivación.

La utilización de este tipo de aceite evita el consumo de aceites comestibles para la producción de biodiesel y por lo tanto, evita el riesgo de escasez alimentaria en la población cumpliendo así con el objetivo de la tesis.

El proceso de producción de biodiesel propuesto en esta tesis consistió en una etapa de esterificación catalizada por sólidos catalíticos construidos originalmente para esta reacción, seguida de una etapa de transesterificación de triglicéridos catalizada por NaOH.

El alto número de sitios básicos del catalizador de hueso de animal calcinado construido en esta investigación, condujo a una fuerte aceleración de la esterificación de ácidos grasos libres con metanol, afirmando la 1ª Hipótesis de investigación propuesta.

La reacción de esterificación de ácidos grasos libres con metanol se llevó a cabo fotocatalíticamente en presencia del fotocatalizador 1%Cr/SiO₂ y bajo irradiación solar. Estos resultados afirman la 2ª Hipótesis formulada, proponiendo la aplicación de una nueva forma energética de activación de los reactivos para la aceleración de esta reacción.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Prospectiva de petróleo crudo y petrolíferos 2016-2030., 2016. SENER. México.
- [2] Prospectiva de Energías Renovables 2016-2030., 2016. SENER. México.
- [3] Zhang, Y., Dube, MA., McLean, DD., 2003. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresour Technol.* 86, 1-16.
- [4] Al-Widyan, MI., Al-Shyoukh, AO., 2002. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. *Bioresour Technol.* 85, 253-56.
- [5] Tashtoush, GM., Al-Widyan, MI., Al-Shyoukh., 2004. Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel. *Energy Convers Manage.* 45, 2697-711.
- [6] Zhang, Y., Dube, MA., McLean, DD., 2003. Biodiesel production from waste cooking oil:2. Economic assessment and sensitivety analysis. *Bioresour Technol.* 90, 229-240.
- [7] Wang, Y., Ou, S., Liu, P., Xue, F., Tang, S., 2006. Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. *J Molec Catal A.*252, 107-15.
- [8] Mohammad, F., Saidina, A., 2013. *Catalysis in Biodiesel Synthesis: Challenges and Future Perspectives.* Springer Science. New York. 127-150.
- [9] Gad, SC., 2014. Diesel fuel. *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)* 115-118.
- [10] U.S. Environmental Protection Agency (EPA). Health assessment document for diesel engine exhaust. Prepared by the National Center for Environmental Assessment, Washington, DC, for the Office of Transportation and Air Quality., 2002. EPA/600/8-90/057F.
- [11] Sadeghinezhad, E., Kazi, S.N., Badarudin, A., Oon, C.S., Zubir, M.N.M., Mohammad, M., 2013. A comprehensive review of bio-diesel as alternative fuel for compression ignition engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 28, 410-424.
- [12] McCormick, R.L., 2007. The impact of Biodiesel on Pollutant Emissions and Public Health. *Inhalation Toxicology* 19,1033-1039.
- [13] Ian Chapman., 2014. The end of Peak Oil? Why this topic is still relevant despite recent denials. *Energy Policy.* 93-101.
- [14] Pedro, A., Pedro, S., 2009. The peak of oil production—Timings and market recognition. *Energy Policy* 37,1267–1276.

BIBLIOGRAFÍA

- [15] Avhad, M.R., Marchetti, J.M., 2015. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 50, 696–718.
- [16] Cardenas, MD., 2006. El biodiesel, una alternativa sostenible al gasóleo convencional. *Boletín de la Universidad de Castilla-La Mancha*. España.
- [17] Lin, L., Cunshan, Z., Vittayapadung, S., Xiangqian, S., Mingdong, D., 2011. Opportunities and challenges for biodiesel fuel. *Applied Energy* 88, 1020-1031.
- [18] Granados, L., Zafra, M., Martín, A., Mariscal, R., Cabello, F., Moreno, R., Santamaría, J., Fierro, J., 2007. Biodiesel from sunflower oil by usig activated calcium oxide. *Applied Catalysis B: Enviromental*. 73, 317-326.
- [19] Adriana, G., Rafael, V., Pilar, S., Leobardo, S., Alfredo, M., 2009. Biodiesel a partir de microalgas. *Biocnología* 13.
- [20] Sharma, Y., Singh, B., Upadhyay, S., 2008. Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. *Fuel*. 87, 2355-2373.
- [21] OECD-FAO Agricultural Outlook 2016-2025.
- [22] Rizwanul, I.M., Masjuki, H.H., Liaquat, A.M., Ramli, R., Kalam, M.A., Riazuddin, V.N., 2013. Impact of various biodiesel fuels obtained from edible and non-edible oils on engine exhaust gas and noise emissions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 18, 552-567.
- [23] A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions, United States Environmental Protection Agency, 2002. EPA420-P-02-001.
- [24] Yunus, T.M., Atabani, A.E., Badruddin, I.A., Badarudin, A., Khayoon, M.S., Triwahyono, S., 2014. Recent scenario and technologies to utilize non-edible oils for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 37, 840–851.
- [25] Atabani, A.E., Silitonga, A.S., Badruddin, I.A., Mahlia, T.M.I., Masjuki, H.H., Mekhilef, S., 2012. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16, 2070–2093.
- [26] Mahmudul, H.M., Hagos, F.Y., Mamat, R., Abdul, A.A, Ishak, W.F.W., Alenezi, R., 2017. Production, characterization and performance of biodiesel as an alternative fuel

BIBLIOGRAFÍA

- in diesel engines –A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 72, 497–509.
- [27] Jakeria, M.R., Fazal, M.A., Hasseb, A.S.M.A., 2014. Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 30, 154-163.
- [28] Ma, F., Hanna, M., 1999. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*. 70, 1-15.
- [29] Dismukes, G., Carrieri, D., Bennette, N., Ananyev, G., Posewitz, MC., 2008. Aquatic phototrophs: efficient alternatives to land-based crops for biofuels. *Curr. Opin. Biotechnol.* 19, 235-240.
- [30] Schenk, P., Thomas-Hall. S., Stephens, E., Marx, U., Mussnug, J., Posten, C., Kruse, O., Hankamer, B., 2008. Second generation biofuels: high-efficiency microalgae for biodiesel production. *Bioenerg. Res.* 1, 20-43.
- [31] Basheer, H., Abdul, A., Daud, Chakrabarti., 2012. Performance evaluation of biodiesel from used domestic waste oils: A review. *Process Safety and Environmental Protection* 90, 164–179.
- [32] Eder, C., Juan, V., Claudia, M., Manuel, E., Iver, R., 2012. Aceites reciclados de cocina como materia prima de próxima generación para la obtención de biodiésel en Chiapas. *Ideas CONCYTEG* . 7, 85: 895-910.
- [33] Georgogianni, K.G., Katsoulidis, A.P., Pomonis, P.J., Kontominas, M.G., 2009. Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts. *Fuel Process. Technol.* 90, 671-676.
- [34] Mbaraka, I.K., Shanks, B.H., 2006. Conversion of oils and fats using advanced mesoporous heterogeneous catalysts. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 83, 79-91.
- [35] Yan, S., DiMaggio, C., Mohan, S., Kim, M., Salley, S.O., Simon, K.Y., 2010. Advancements in Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Synthesis. *Top Catal.* 53, 721-736.
- [36] Borges, M.E., Díaz, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions : A review.
- [37] Patil, P. D., Gude, V. G., Deng, S., 2009. “Biodiesel production from jatropha curcas, waste cooking, and camelina sativa oils”. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 10850-10856.

BIBLIOGRAFÍA

- [38] Srilata, K., .Prabhavathi, B.L.A., Lingaiah, N., Prasad, R.B.N., Sai, P.S., 2012. Biodiesel production from used cooking oil by two-step heterogeneous catalyzed process. *Bioresource Technology*. 119, 306–311.
- [39] Viriya-empikul, N., Krasae, P., Puttasawat, B., Yoosuk, B., Chollacoop, N., Faungnawakij, K., 2010. “Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalyst”, *Bioresource Technol.* 101, 3765–3767.
- [40] Cho, YB., Seo, G., 2010. “High activity of acid-treated quail eggshell catalyst in the transesterification of palm oil with methanol”. *Bioresource Technol.* 101, 8515–8519.
- [41] Obadiah, A., Swaroopa, G.A., Kumar, S.V., Jeganathan, K.R., Ramasubbu, A., 2012. Biodiesel production from palm oil using calcined animal bone as catalyst. *Bioresource Technol.* 116, 512-516.
- [42] Jazie, A., Pramanik, H., Sinha, K., 2013. “Transesterification of peanut and rapeseed oils using waste of animal bone as cost effective catalyst”. *Mater Renew Sustain Energy*. 2-11.
- [43] Boey, PL., Maniam, GP., Hamid, SA., 2009. Biodiesel production via transesterification of palm olein using waste mud crab (*Scylla serrata*) shell as a heterogeneous catalyst. *Bioresour. Technol.* 100, 6362-6368.
- [44] Viriya-empikul, N., Krasae, P., Puttasawat, B., Yoosuk, B., Chollacoop, N., Faung-nawakij, K., 2010. Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts. *Bioresour Technol* 101, 3765–37657.
- [45] Correia, LM., Saboya, RM., Campelo, NS., Cecilia, JA., Rodriguez-Castellon, E., Cavalcante, CL., 2014. Characterization of calcium oxide catalysts from natural sources and their application in the transesterification of sunflower oil. *Bioresour Technol.* 151, 207–213.
- [46] Endalew, A., Kiros, J., Zanzi, R., 2011. “Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils”. *Biomass Bioenerg.* 35, 3787-3809.
- [47] Tsuji, H., Yagi, F., Hattori, H., Kita, H., 1994. *J Catal.* 148,759.
- [48] Seki, T., Kabashima, H., Akutsu, K., 2001. *J Catal.* 204, 393.
- [49] Cantrell, DG., Gillie, LJ., Lee, AF., Wilson, K., 2005. *Appl Catal A.* 287, 183.
- [50] Yan, S., 2007. School of Chemical Engineering Sichuan University Chengdu. 51.

BIBLIOGRAFÍA

- [51] Borges, M. E., Díaz, L., 2012. "Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review", *Renew. Sust. Energ. Rev.* 216, 2839–2849.
- [52] Arzamendi, G., Campoa, I., Arguinarena, E., Sanchez, M., Montes, M., Gandia, LM., 2007. Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/Alumina catalyst: comparison with homogenous NaOH. *J. Chem. Eng.* 134,123-130.
- [53] Veljkovic, VB., Stamenkovic, OS., Todorovic, ZB., Lazic, ML., Skala, DU., 2009. Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide. *Fuel.* 88, 554-1562.
- [54] Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Yamanaka, S., Hidaka, J., 2008. Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing metanol. *Appl. Catal. A: Gen.* 334, 357-365.
- [55] Kawashima, A., Matsubara, K., Honda, K., 2009. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. *Bioresour. Technol.* 100, 696-700.
- [56] López, G. M., Martín, A.D., Zafra Poves, M. D. Z., Mariscal, R., Cabello Galisteo, F., Moreno-Tost, R., Santamaría, J., Fierro, J. L. G., 2007. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Appl. Catal. B.* 73, 317- 326.
- [57] López, G. M., Martín, A.D., Sádaba, I., Mariscal, R., Ocón, P., 2009. Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalyzed by solids: the case of triglycerides methanolysis using CaO. *Appl. Catal. B.* 89, 265-272.
- [58] Reddy, CRV., Oshel, R., Verkade, JG., 2006. *Energy Fuels.* 30, 1310.
- [59] Gryglewicz, S., 1999. *Bioresour Technol.* 70, 249.
- [60] Gryglewicz, S., 2000. *Appl Catal A* 192, 279.
- [61] Martyanov, IN., Sayari, A., 2008. *Appl Catal: A.* 339, 45.
- [62] Rubio-Caballero, UM., Santamaría-González, J., Mérida-Robles, J., Moreno-Tost, R., Jiménez-López, A., Maireles-Torres, P., 2009. *Appl Catal B.* 91, 339.
- [63] Arzamendi, G., Arguiñarena, E., Campo, I., Zabala, S., Gandía, LM., 2008. *Catal Today.* 133, 305.
- [64] Yan, S., Lu, H., Liang, B., 2008. *Energy Fuels.* 22, 646.

BIBLIOGRAFÍA

- [65] Albuquerque, MCG., Santamaría-González, J., Mérida-Robles, J., Moreno-Tost, R., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A., Azevedo, DCS., Maireles-Torres, CLCP Jr., 2008. *Appl Catal: A*. 347,162.
- [66] Ramos, MJ., Casas, A., Rodríguez, L., Romero, R., Pérez, Á., 2008. *Appl Catal A*. 346, 79.
- [67] Albuquerque, MCG., Jiménez-Urbistondo, I., Santamaría-González, J., Mérida-Robles, JM., Moreno-Tost, R., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A., Azevedo, DCS., Torres, CLC., Jr, PM., 2008. *Appl Catal A*. 334, 335.
- [68] Yan, S., Salley, SO., Ng, KYS., 2009. *Appl Catal: A* 353, 203.
- [69] Demirbas, A., 2007. *Energy Conv. Manag* 48, 937.
- [70] Suppes, GJ., Bockwinkel, K., Lucas, S., Botts, JB., Mason, MH., Heppert, JA., 2001. *J. Am. Oil Chem. Sci.* 78, 139.
- [71] Yoosuk, B., Krasaea, P., Puttasawata, B., Udomsapa, P., Viriya-empikulb, N., Kajornsak, F., 2010. Magnesia modified with strontium as a solid base catalyst for transesterification of palm olein. *Chem. Eng. J.* 162, 58–66.
- [72] Di Serio, M., Tesser, R., Dimiccoli, M., Cammarota, F., Natasi, M., Santacesaria, E., 2005. Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalysts. *J Mol. Catal.* 239, 111-115.
- [73] Di Serio, M., Tesser, R., Pengmei, L., Santacesaria, E., 2008. Heterogenous catalysts for biodiesel production. *Energy Fuels.* 22, 207-217.
- [74] Di Serio, M., Ledda, M., Cozzolino, M., Minutillo, G., Tesser, R., Santacesaria, E., 2006. Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 3009-3014.
- [75] Dossin, TF., Reyniers, MF., Berger, RJ., Marin, GB., 2006. Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production. *Appl. Catal. B: Environ.* 67, 136-48.
- [76] Tateno, T., Sasaki, T., 2004. Process for production fatty acid fuels comprising fatty acids esters. *Uni. State Patent* 6818026.
- [77] Samart, C., Chaiya, C., Reubroycharoen, P., 2010. Biodiesel production by methanolysis of soybean oil using calcium supported on mesoporous silica catalyst. *Energy Conversion and Management.* 51, 1428–1431.

BIBLIOGRAFÍA

- [78] Guo, F., Peng, ZG., Dai, JY., Xiu, ZL., 2010. Calcined sodium silicate as solid base catalyst for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*. 91, 322–328.
- [79] Kim, MJ., Kim, MY., Kwon, OZ., Seo, G., 2011. Transesterification of vegetable oils over a phosphazanium hydroxide catalyst incorporated onto silica. *Fuel Processing Technology*. 92, 126–131.
- [80] da Silva, RB., Lima, N.A.F., Soares, LS., Oliveira, L.J.R., Chaves, MH., dos Santos, Jr., 2008. Catalysts of Cu(II) and Co(II) ions adsorbed in chitosan used in transesterification of soy bean and babassu oils—a new route for biodiesel syntheses. *Bioresour Technol*. 99, 6793–6798.
- [81] Zabeti, M., Daud, W.M.A.W., Aroua, M.K., 2009. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. *Fuel Process Technol*, 90, 770-777.
- [82] Ji, J., Wang, J., Li, Y., Yu, Y., Xu, Z., 2006. Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics*. 44, 411-414.
- [83] Colucci, J.A., Ernesto, E.B., Alape, F., 2005. Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 82, 525-530.
- [84] Galen, J., Dasari, M.A., Doskocil, E.J., Mankidy, P.J., Goff, M.J., 2004. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. *Catal. A-Gen*. 257, 213-223.
- [85] Barrón Cruz, A.E., Melo Banda, J.A., Mendoza, H., Ramos-Galván, C.E., Meraz Melo, M.A., Esquivel, D., 2011. Pt and Ni supported catalysts on SBA-15 and SBA-16 for the synthesis of biodiesel. *Catal. Today* 166, 111–115.
- [86] Di Serio, M., Cozzolino, M., Tesser, R., Patrono, P., Pinzari, F., Bonelli, B., 2007. Santacesaria, E. *Appl. Catal. A*. 320, 1–7.
- [87] Santacesaria, E., Minutillo, G., Di Serio, M., Patrono, P., Pinzari, F., Ledda, M., Tesser, R., Siano, D., Nastasi, M., 2007. Method for producing esters from vegetable oils or animal fats by using catalysts based on vanadium compounds. PCT Application No WO 2007/062825.
- [88] Yoo, SJ., Lee, HS., Bambang, V., Kim, J., Kim, JD., Lee, YW., 2010. Synthesis of biodiesel from rapeseed oil using supercritical methanol with metal oxide catalysts. *Bioresour Technol*. 101, 8686–8689.

BIBLIOGRAFÍA

- [89] Jitputti, J., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., Bunyakiat, K., Attanatho, L., Jenvanitpanjakul, P., 2006. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *J. Chem. Eng.* 116, 61-66.
- [90] Muthu, H., Sathiyaselvabala, V., Varathachary, TK., Selvaraj, DK., Nandagopal, J., Subramanian, S., 2010. Synthesis of biodiesel from neem oil using sulfated zirconia via transesterification. *J. Braz. Chem. Eng.* 27, 601-608.
- [91] Herrmann, J.M., 2005. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Topics in Catalysis.* 49-65.
- [92] Alex, O. I., Paul, F., 2013. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts.* 3, 189-218.
- [93] Umar, I., 2014. Heterogeneous photocatalysis using inorganic Semiconductor Solids. Springer. 1.
- [94] Cristóbal, V., 1995. Química general. Introducción a la química teórica. 1a edición. Ediciones universidad de salamanca. 63.
- [95] Richard, J., 1994. Electricidad: principios y aplicaciones. Editorial reverté. España. 7.
- [96] Santiago, B., Enrique, B., Carlos, G. Física general. 32a Edición. Editorial Tébar, S.L. Madrid. 710.
- [97] Alan, M., Hugh, D., 1974. Electrónica de semiconductores. Mcgraw-Hill Company, New York. Editorial reverter. 1-2.
- [98] José, J., Florentino, S., Antonio, C., Miguel, H., Adolfo, F., Jesús, F., 2008. Energías renovables para el desarrollo. 1a Edición. Madrid España. 98.
- [99] Yu, P.Y., Cardona, M., 1996. Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties . Springer. Berlin Heidelberg New York.
- [100] Malato, R., Blanco, G. Procesos fotocatalíticos para la destrucción de contaminantes orgánicos en el agua. Centro de investigaciones energéticas, medioambientales y tecnológicas.
- [101] Manindu, N., Peiris, Weerasinghe., Kenneth, J., Klabunde., 2013. Chromium oxide loaded silica aerogels: Novel visible light photocatalytic materials for environmental remediation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 254, 62– 70.
- [102] Canan, A., Ibrahim, D., Calin, Z., 2014. A review on selected heterogeneous photocatalysts for hydrogen production. *Int. J. Energy Res.* 38, 1903–1920.

BIBLIOGRAFÍA

- [103] Hugo, L., Benito, S., Miguel, S., 2005. Photocatalytic reaction engineering. Springer. 51-52.
- [104] Zhang, F., Johnson, D.M., Johnson, M.A., 2012. Development of a simulation model of biomass supply chain for biofuel production. *Renewable Energy*. 44, 380–391.
- [105] Corro, G., Pal, U., Tellez, N., 2013. *Appl. Catal. B*. 129, 39–47.
- [106] Slosarczyk, A., Paszkiewicz, Z., Paluszkiewicz, C., 2005. FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods. *J. Mol. Struct.* 744, 657–661.
- [107] Slosarczyk, A., Paluszkiewicz, C., Gawlicki, M., Paszkiewicz, Z., 1997. The FTIR spectroscopy and QXRD studies of calcium phosphate based materials produced from the powder precursors with different Ca/P ratios. *Ceram. Int.* 23, 297–304.
- [108] Fowler, B.O., 1974. Infrared studies of apatites. I. Vibrational assignments for calcium, strontium, and barium hydroxyapatites utilizing isotopic substitution. *Inorg. Chem.* 1, 194–207.
- [109] Rapacz-Kmita, A., Slosarczyk, A., Paszkiewicz, Z., Paluszkiewicz, C., 2004. Phase stability of hydroxyapatite–zirconia (HAp–ZrO₂) composites for bone replacement. *J. Mol. Struct.* 704, 333–340.
- [110] Smith, S.M., Oopathun, C., Weeramongkhonlert, V., Smith, C.B., Chaveanghong, S., Ketwong, P., Boonyuen, S., 2013. Transesterification of soybean oil using bovine bone waste as new catalyst. *Bioresour. Technol.* 143, 686–690.
- [111] Corro, G., Tellez, N., Bañuelos, F., Mendoza, M.E., 2012. Biodiesel from *Jatropha curcas* oil using Zn for esterification step and solar radiation as energy source. *Fuel* 97, 72–79.
- [112] Weckhuysen, B.M., Wachs, I.E., Schoonheydt, R.A., 1996. *Chem. Rev.* 96, 3327–3349.
- [113] Mambrim, J.S.T., Pastore, H.O., Davanzo, C.U., Vichi, E.J.S., Nakamura, O., Vargas, H., 1993. *Chem. Mater.* 5, 166.
- [114] Weckhuysen, B.M., Schoonheydt, R.A., Jehng, J.M., Wachs, I.E., Cho, S.J. Ryoo, R., Kijlstra, S., Poels, E., 1995. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91, 3245–3253.
- [115] Weckhuysen, B.M., Schoonheydt, R.A., Mabbs, F.E., Collison, D., 1996. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92, 2431–2436.

BIBLIOGRAFÍA

- [116] Weckhuysen, B.W., Verberckmoes, A.A., De Baets, A.R. Schoonheydt, R.A., 1997. *J. Catal.* 166, 160–171.
- [117] Ma, Y., Wang, L., Liu, Z., Cheng, R., Zhong, L., Yang, Y., He, X., Fang, Y., Terano, M., Lu, B., 2015. *J. Mol. Catal. A.* 401,1–12.
- [118] Briggs, D., Seah, M.P., 1990. *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, 2nd ed., Wiley, Chichester, UK.
- [119] Liu, B., Fang, Y., Terano, M., 2004. *J. Mol. Catal. A.* 219, 165–173.
- [120] Liu, B., Terano, M., 2001. *J. Mol. Catal. A.* 172, 227.
- [121] Fang, Y., Liu, B., Terano, M., 2005. *Appl. Catal. A.* 279, 131–138.
- [122] Groppo, E., Prestipino, C., Cesano, F., Bonino, F., Bordiga, S., Lamberti, C., Thüne, P.C., Niemantsverdriet, J.W., 2005. *A. Zecchina, J. Catal.* 230, 98–108.
- [123] Liu, L., Li, H., Zhang, Y., 2006. *Catal. Today.* 115, 235–241.
- [124] Gaspar, A.B., Perez, C.A.C., Dieguez, L.C., 2005. *Appl. Surf. Sci.* 252, 939–949.
- [125] Jang, Y.J., Simer, C., Ohm, T., 2006. *Mater. Res. Bull.* 41, 67–77.
- [126] Wu, G., Chen, T., Su, W., Zhou, G., Zong, X., Lei, Z., Li, C., 2008. *Int. J. Hydrogen Energy.* 33, 1243–1251.
- [127] Cui, W., Xu, C., Zhang, S., Feng, L., Lü, S., Qiu, F., 2005. *J. Photochem. Photobiol. A.* 175, 89–93.
- [128] Hwu, J.R., Hsu, C.Y., Jain, M.L., 2004. *Tetrahedron Lett.* 45, 5151–5154.
- [129] Yamashita, H., Anpo, M., Opin, C., 2003. *Solid State Mater. Sci.* 7, 471.
- [130] Greiner, M.T., Helander, M.G., Tang, W.M., Wang, Z.B., Qiu, J., Lu, Z.H., 2012. *Nat. Mater.* 11, 76–81.
- [131] Zhu, J., Deng, Z., Chen, F., Zhang, J., Chen, H., Anpo, M., Huang, J., Zhang, L., 2006. *Appl. Catal. B.* 62, 329–335.
- [132] Irie, H., Shibnuma, T., Kamiya, K., Miura, S., Yokoyama, T., Hashimoto, K., 2010. *Appl. Catal. B.* 96, 142.
- [133] Fan, X., Chen, X., Zhu, S., Li, Z., Yu, T., Ye, J., Zou, Z., 2008. *J. Mol. Catal. A.* 284, 155–160.
- [134] Chen, S.Y., Mochizuki, T., Abe, Y., Toba, M., Yoshimura, Y., Somwongsa, P., Laoubol, S., 2016. *Appl. Catal. B.* 181, 800–809.
- [135] Demirbas, A., 2007. *Energy Convers. Manag.* 48, 937–941.

BIBLIOGRAFÍA

- [136] Wang, L.Y., Yang, J.C., 2007. Fuel 86, 328–333.
- [137] Wan, L., Liu, H., Skala, D., 2014. Appl. Catal. B. 152, 352–359.
- [138] Liu, Q.H., Wang, L., Wang, C.X., Qu, W., Tian, Z.J., Ma, H.J., Wang, D., Wang, B.C., Xu, Z.S., 2013. Appl. Catal. B. 136, 210–217.

ÍNDICE DE TABLAS

ÍNDICE DE TABLAS

CAPITULO I. ANTECEDENTES

Tabla I.1. Principales emisiones diésel.....	16
Tabla I.2. Impacto de las emisiones diésel en la salud humana.	16
Tabla I.3. Estimación de la fecha del cenit del petróleo.....	17
Tabla. I.4. Descubrimientos clave en el desarrollo del biodiesel.	20
Tabla I.5. Producción mundial de biodiesel a partir de diferentes materias prima	24
Tabla I.6. Plantas comerciales de biodiesel.....	26
Tabla I.7. Comparación de las emisiones de biodiesel con el diésel convencional.	27
Tabla I.8. Parámetros generales para la calidad de biodiesel	30
Tabla I.9. Elementos químicos semiconductores de la tabla periódica.	47

CAPITULO III. PARTE EXPERIMENTAL

Tabla III.1. Catalizadores estudiados en la esterificación de AGL	70
---	----

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla IV.1. Intensidades de la radiación solar en los diferentes rangos de longitud de onda dentro del contenedor del reactor.....	86
Tabla IV.2. Composición de AGL en el aceite reciclado de fritura.	87
Tabla IV.3. Datos de la caracterización del hueso de animal calcinado (800°C).....	88
Tabla IV.4. Valores del número ácido del aceite reciclado de fritura y de pH del CH ₃ OH medidos antes y después del contacto a 60°C con el hueso de animal (800°C)	93
Tabla IV.5. Efecto de la temperatura de calcinación del hueso de animal en su actividad en la esterificación de los AGL. El número ácido inicial del aceite de fritura de desecho es de 13.8 mg KOH/g.....	97
Tabla IV.6. Datos de la caracterización del hueso de animal calcinado (800°C).....	105

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla IV.7. Posiciones de energía de enlace de los compuestos y el porcentaje atómico en la superficie de los fotocatalizadores de 1% Cr/SiO ₂ calcinados a 600°C y 1000°C.....	109
Tabla IV.8. Propiedades físicas y químicas del biodiesel obtenido a partir del aceite reciclado de fritura, (A): usando hueso-animal calcinado a 800°C como catalizador heterogéneo para la esterificación de AGL, y NaOH como catalizador homogéneo para la transesterificación de TG con metanol, y (B): sin el proceso de esterificación de AGL y NaOH para la transesterificación de TG con metanol.....	123
Tabla IV.9. Consumo de la energía en el proceso de producción de biodiesel convencional utilizando una parrilla eléctrica de laboratorio.....	125
Tabla IV.10. Propiedades físicas y químicas del biodiesel obtenido a partir del aceite reciclado de fritura, usando Cr/SiO ₂ (1000°C) como fotocatalizador heterogéneo para la esterificación de AGL, y NaOH como catalizador homogéneo para la transesterificación de TG con metanol.....	128
Tabla IV.11. Composición de metil ésteres de ácidos grasos (FAME) en el biodiesel obtenido del aceite reciclado utilizando Cr/SiO ₂ (1000°C) como fotocatalizador para la esterificación de AGL, y NaOH como catalizador para la transesterificación de triglicéridos con metanol.....	129

ÍNDICE DE FIGURAS

INTRODUCCIÓN

Figura 1. Producción y demanda de petróleo a nivel mundial	6
Figura 2. Anomalías registradas desde 1880 a la fecha.....	7

CAPITULO I. ANTECEDENTES

Figura I.1. Destilación del petróleo.	14
Figura I.2. Composición de los gases de las emisiones diésel	15
Figura I.3. Composición del material particulado diésel.....	15
Figura I.4. Reacción de transesterificación entre un triglicérido y metanol.....	22
Figura I.5. Reacción de esterificación entre ácido graso y metanol	22
Figura I.6. Reacción de neutralización de un ácido graso con hidróxido alcalino	23
Figura I.7. Producción mundial de biodiesel por país	24
Figura I.8. Precio mundial del biodiesel.....	25
Figura I.9. Clasificación del catalizador para la producción de biodiesel	33
Figura I.10. Consideraciones importantes en el diseño de las propiedades de los catalizadores usados en las reacciones de transesterificación	34
Figura I.11. Representación esquemática de las bandas de energía en un sólido.....	48
Figura I.12. Red de cristal con un átomo de silicio desplazado por un átomo de impureza pentavalente	49
Figura I.13. Red de cristal con un átomo de silicio desplazado por un átomo de impureza trivalente	50
Figura I.14. Generación del par electrón-hueco	51

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

Figura II.1. Analizador de áreas superficiales por adsorción de gases (BET).....	54
Figura II.2. Espectrofotómetro electrónico de rayos-X.....	55
Figura II.3 Aparato de difracción de rayos-X.....	55
Figura II.4. Espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier FTIR	56

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.5. Espectrofotómetro UV-Vis.....	56
Figura II.6. pH-metro digital	58
Figura II.7. Pictómetro	60
Figura II.8. Viscosímetro.....	61
Figura II.9. Cromatógrafo de gases GC-2014	64
Figura II.10. Cromatograma de tiempos de retención de metil esteres en el biodiesel	64
Figura II.11. Cromatógrafo de gases GC 2010.....	65
Figura II.12. Cromatograma de Biodiesel	66

CAPÍTULO III. PARTE EXPERIMENTAL

Figura III.1. Esquema del proceso total en la producción de biodiesel por método térmico catalítico	72
Figura III.2. Reactor solar usado en la producción de biodiesel: (1) Celda fotovoltaica, (2) Caja de calentamiento, (3) agitador magnético, (4) medidor de radiación solar.....	73
Figura III.3. Esquema del proceso total en la producción de biodiesel por método solar	74
Figura III.4. Reactor solar usado en la destilación de metanol: (1) Celda fotovoltaica, (2) caja de calentamiento, (3) agitador magnético, (4) sistema de destilación de vidrio	77
Figura III.5. (A) Sistema de esterificación fotocatalítica de AGL y (B) Sistema de transesterificación termo-solar	81
Figura III.6. Esquema del proceso total en la producción de biodiesel por método fotocatalítico y termo-solar.....	82

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura IV.1. Variación promedio de la radiación solar y la temperatura del reactor entre 8 a.m. y 5 p.m. durante abril-mayo en Puebla, México.....	85
Figura IV.2. Espectro de difracción de rayos-X del hueso de animal (línea negra) y las posiciones de los picos de la hidroxiapatita sintética estándar $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ en fase hexagonal (JCPD#73-0294).....	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura IV.3. Espectro FTIR del hueso de animal calcinado a diferentes temperaturas (400-800°C) y el espectro de la hidroxiapatita sintética	90
Figura IV.4. Espectro FTIR del: (a) hueso de animal fresco, (b) hueso de animal calcinado a 800°C, y (c) hueso de animal calcinado a 800°C después de 10 ciclos de esterificación.....	91
Figura IV.5. Efecto de la temperatura en la esterificación de AGL catalizada por el hueso de animal calcinado a 800°C, para diferentes relaciones de masa hueso-animal/ARF (aceite reciclado de fritura). Condiciones de la reacción: relación molar metanol/aceite reciclado de fritura: 12/1, tiempo de reacción: 4h.....	94
Figura IV.6. Efecto del tiempo en la esterificación de AGL catalizada por el hueso de animal calcinado a 800°C. Condiciones de la reacción: relación molar metanol/aceite: 12/1, temperatura:70°C	95
Figura IV.7. Evolución del % de conversión del AGL en función del número de ciclos sobre el hueso de animal calcinado a 800°C	98
Figura IV.8. Espectro FTIR del hueso de animal calcinado a 800°C y el aceite reciclado de fritura después de 10 ciclos de esterificación.....	99
Figura IV.9. Evolución del área superficial específica del catalizador en función de su temperatura de calcinación.....	104
Figura IV.10. Espectro de reflectancia difusa del fotocatalizador 1%Cr/SiO ₂ (x) (x=500, 600, 700, 800, 900, 1000°C).....	107
Figura IV.11. Espectro XPS de (a): 1% Cr/SiO ₂ (600°C) y (b): 1% Cr/SiO ₂ (1000°C)	109
Figura IV.12. Espectro de DRX de (a) fotocatalizadores 1% Cr/SiO ₂ (x) (x = 500°C, 600°C) y (b) fotocatalizadores de 1% Cr/SiO ₂ (x) (x = 700°C, 800°C, 900°C y 1000°C).....	111
Figura IV.13. Efecto de la irradiación solar en el % de conversión de los AGL catalizada por 1%Cr/SiO ₂ calcinado a diferentes temperaturas	114
Figura IV.14 Presentación esquemática del proceso de fotoesterificación de los AGL sobre los catalizadores de Cr/SiO ₂ (800-1000°C) bajo irradiación solar	117

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura IV.15. Esquema de reacción para las interacciones H^+ , $xO-CH_3$ y $xHOOC-R$ que conducen a los productos $RCOO-CH_3$ y H_2O : (a) el radical $xO-CH_3$ reacciona con el grupo carbonilo del radical $xHOOC-R$, (b) el H^+ reacciona con el intermediario tetraédrico inestable , y (c) el compuesto intermediario tetraédrico se descompone en metil éster de ácido graso ($RCOO-CH_3$) y agua.....	120
Figura IV.16. % de conversión de los AGL en función del número de ciclos en la reacción de esterificación de AGL sobre el catalizador 1%Cr/SiO ₂ (1000°C)	121