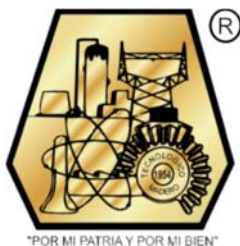


INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

División de Estudios de Posgrado e Investigación



ESTUDIO Y PREPARACIÓN DE CATALIZADORES ÁCIDOS Y BÁSICOS HETEROGÉNEOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

TESIS

Para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS EN MATERIALES

Presenta:

M.T.A. Liz del Carmen Cruz Netro

D12072017

Directora de Tesis:

Dra. Rebeca Silva Rodrigo

Co-directora de Tesis:

Dra. Fabiola Erika Lugo del Angel

Cd. Madero, Tamaulipas

Mayo de 2018



Cd. Madero, Tamps; a **05 de Marzo de 2018.**

OFICIO No.: U3.007/18
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

M.T.A. LIZ DE CARMEN CRUZ NETRO
NO. DE CONTROL D12072017
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Doctorado en Ciencias en Materiales, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE: DRA. REBECA SILVA RODRIGO
SECRETARIO: DRA. FABIOLA ERIKA LUGO DEL ÁNGEL
VOCAL 1: DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
VOCAL 2: DR. SERGIO ROBLES ANDRADE
VOCAL 3: DR. RICARDO GARCÍA ALAMILLA
SUPLENTE: DR. JOSÉ GUILLERMO SANDOVAL ROBLES

DIRECTOR DE TESIS: DRA. REBECA SILVA RODRIGO
CO-DIRECTOR DE TESIS: DRA. FABIOLA ERIKA LUGO DEL ÁNGEL

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"ESTUDIO Y PREPARACIÓN DE CATALIZADORES ÁCIDOS Y BÁSICOS HETEROGÉNEOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL"

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"®


DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo
Minuta



Ave. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.
Tel. (833) 357 48 20. e-mail: itcm@itcm.edu.mx
www.itcm.edu.mx



DEDICATORIA

A Dios, por ayudarme en este ciclo que ha sido benéfico e importante en mi vida.

A Jorge Eduardo, por siempre apoyarme en seguir creciendo como profesionalista ya sea con asesoría y con insumos para continuar mi proyecto, tener la paciencia suficiente y no dejarme caer ante el estrés, y por su apoyo incondicional durante el tiempo en que duró el doctorado. Gracias.

A mis hijos, Ignacio Rodrigo y Jorge Eduardo, mi inspiración en todo momento. Mis motores de vida.

A Marcelina y Rodrigo, por todo su apoyo y compañía a lo largo de este proyecto.

A mis hermanas, por su compañía y consejos en los momentos del estrés durante el tiempo del proyecto.

A la familia Chrys Saldívar, gracias a sus contribuciones para que pudiera dedicar tiempo a este proyecto de investigación.

AGRADECIMIENTOS

A cada una de las personas que mencionaré les agradezco su valiosa contribución a mi preparación como profesionista e investigadora y el tiempo invertido en mi persona. Gracias totales.

Dra. Rebeca Silva Rodrigo, por haberme aceptado como estudiante, confiar y enseñarme tanto en el ámbito de la investigación como de la vida. Su apoyo en los primeros análisis BET de los catalizadores permitió el arranque de una serie de resultados en este proyecto. Ha dejado una huella en mi para siempre.

Dra. Fabiola Erika Lugo Del Ángel, por alentarme a prepararme y seguir creciendo como profesionista. Por su apoyo brindado durante su gestión en la coordinación de Ingeniería Industrial de la Universidad Politécnica de Altamira para poder realizar mis estudios del Doctorado en Ciencias en Materiales y que fuese posible el desarrollo de este proyecto gracias a los permisos para acudir a realizar las reacciones y caracterizaciones en el Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, campus 2 y campus 3.

Agradecimiento al apoyo del proyecto DGEST no. 4518.12-P y a CONACYT no. 170020.

Dr. José Aarón Melo Banda, por su asesoría y su contribuyó con el análisis del biodiesel.

Al Dr. Ricardo García Alamilla, por su apoyo para la mejora en este proyecto como en su contribución en los análisis FTIR realizados.

A la Dra. Nancy, quien me apoyó con los análisis en cromatografía de gases acoplado a masas, su asesoramiento contribuyó en la interpretación de los resultados del proyecto.

Al Dr. Juan Navarrete Bolaños del Instituto Mexicano del Petróleo, por su gran contribución en los análisis de adsorción de piridina por FTIR y análisis de adsorción de CO₂ por FTIR.

Al M. C. Armando Vázquez Rodríguez, del Instituto Mexicano del Petróleo, por su apoyo con los estudios de BET de los catalizadores recuperados.

Al Dr. José Luis Armenta, por su apoyo en los análisis TGA del biodiesel en Campus 3 del

Centro de Investigación en Petroquímica del Instituto Tecnológico de Madero.

Al Dr. Arturo López Marure, por apoyarme en los análisis DRX, así como al Ing. Miguel Domínguez y al Ing. Sebastián Pacheco en CICATA Altamira.

A la dra. Beatriz Eugenia Moreno, por su contribución en los análisis FTIR de los catalizadores recuperados en el Centro de Investigación Tecnológica (CIIT) del Instituto Tecnológico de Nuevo León.

A mis amigos del doctorado, Mayda Lam, David Macías, Diego García, Josué Pérez y demás compañeros, por hacer mi estancia divertida y por su apoyo en asesorías a una servidora.

A los estudiantes de licenciatura quienes, durante su residencia profesional, me ayudaron en la corrida de las reacciones de transesterificación y análisis en cromatografía de gases acoplado a masas, Ana Guadalupe Uribe Salazar “Anilu” y Christian Reyes Sánchez.

A mis compañeros de la Universidad Politécnica de Altamira, Fabiola Lugo, Zahira Cruz, Eder Pulido, Daniela Ruiz, Martha Meza y Alejandrina Antonio, quienes me brindaron su apoyo con mis grupos y actividades para que pudiera finalizar este proyecto de investigación. Siempre es divertido con ustedes.

ÍNDICE

RESUMEN.....	11
ABSTRACT.....	13
1. INTRODUCCIÓN.....	15
1.1 Justificación.....	16
1.2 Planteamiento del problema.....	17
1.3 Objetivos y Metas.....	18
1.3.1 Objetivo general.....	18
1.3.2 Objetivos específicos.....	18
1.3.3 Metas.....	19
2. ANTECEDENTES.....	20
2.1 Biodiesel.....	20
2.2 Factores que afectan el proceso de transesterificación.....	23
2.3 Tipos de aceites.....	28
2.3.1 Aceite de jatropa.....	30
2.4 Catalizadores empleados en la producción de Biodiesel.....	33
2.4.1 Catalizadores sólidos.....	36
2.4.2 Proceso Sol-Gel.....	38
2.4.4 Óxido de circonio.....	51
2.5 Óxido de circonio sulfatado.....	55
2.6 Catalizadores básicos heterogéneos soportados en circonia.....	58
2.7 Técnicas de caracterización para catalizadores sólidos heterogéneos.....	61
2.7.1 Fisisorción de N ₂	63
2.7.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	63
2.7.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	64
2.7.4 Adsorción de Piridina por FTIR.....	64
2.7.5 Técnica de concentración de sitios básicos utilizando el método de Adsorción de CO ₂ por Infrarrojo.....	65
2.7.6 Presencia de ácidos grasos libres.....	66
2.7.7 Cromatografía de gases acoplado a un detector de masas.....	68
2.7.8 Análisis termogravimétrico.....	68
3. METODOLOGIA DE INVESTIGACION.....	69
3.1 Síntesis del catalizador.....	69
3.2 Técnicas de caracterización del catalizador.....	74
3.3 Reacción de transesterificación.....	75
3.4 Técnicas de caracterización del biodiesel.....	83
3.5 Recuperación del catalizador.....	84
4. RESULTADOS.....	87

4.1 Fisisorción de N ₂	87
4.2 Difracción de rayos X (DRX).....	91
4.3. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	93
4.4 Adsorción de piridina por FTIR.	95
4.5 Técnica de concentración de sitios básicos utilizando el método de Adsorción de CO ₂ por Infrarrojo.	98
4.6 Cromatografía de gases acoplado a masas para el análisis de biodiesel.	99
4.7 Análisis cualitativo al biodiesel obtenido con los catalizadores ZrO ₂ -SO ₄ y ZrO ₂ -Na.	105
4.8 Análisis termogravimétrico al biodiesel obtenido con los catalizadores ZrO ₂ -SO ₄ y ZrO ₂ -Na.....	108
4.9 Análisis BET a los catalizadores recuperados ZrO ₂ -SO ₄ y ZrO ₂ -Na.....	110
4.10 Análisis del rendimiento del biodiesel después de la recuperación del catalizador....	114
5. CONCLUSIONES.....	118
6. REFERENCIAS.....	121
ANEXO A.....	128
Curva de calibración para la determinación cuantitativa de la selectividad y rendimiento del proceso de transesterificación.....	128
ANEXO B.....	131
Determinación de las cantidades de metanol y catalizador para el proceso de transesterificación.....	131

INDICE DE TABLAS

No. Tabla	Descripción	Página
2.1	Especificaciones químicas y físicas del biodiesel.....	20
2.2	Normatividad del número de cetano por diversas normas.....	22
2.3	Normas estándar establecidas por ASTM para la calidad del biodiesel.....	26
2.4	Ejemplos de plantas oleaginosas comestibles y no comestibles usados en motores diésel	29
2.5	Propiedades comparativas del diésel convencional con biodiesel de plantas comestibles y no comestibles.....	29
2.6	Composición de la semilla de jatrofa.....	31
2.7	Propiedades fisicoquímicas del aceite de jatrofa curcas.....	31
2.8	Comparación entre el biodiesel de jatrofa curcas, diésel con la norma oficial de la unión europea (U.E.) y estados unidos (E.U).....	32
2.9	Ventajas y desventajas de catálisis homogénea y heterogénea.....	37
2.10	Técnicas comunes de caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores.....	62
2.11	Asignación de bandas características del espectro IR de la piridina adsorbida en los centros ácidos.....	65
3.1	Especificaciones químicas del aceite de jatrofa.....	76
3.2	Composición de ácidos grasos de aceite de jatrofa (%)......	76
3.3	Norma NMX-F-101-1987. Condiciones para el método de determinación de índice de acidez.....	77
3.4	Diseño factorial AxBxC para el proceso de transesterificación.....	79
3.5	Condiciones para el CGAM.....	83
4.1	Propiedades texturales de los catalizadores.....	87
4.2	Análisis de la acidez total en el catalizador ZrO ₂	96
4.3	Análisis de la acidez total en el catalizador ZrO ₂ -SO ₄	98
4.4	Resultados del análisis BET para los catalizadores sin usarse y recuperados del proceso de transesterificación de aceite de jatrofa.....	111
A.1	Datos utilizados para la curva de calibración.....	129
A.2	Cantidad de metanol utilizado en el proceso de transesterificación.....	132
A.3	Cantidades de catalizador utilizado en el proceso de transesterificación.....	133

INDICE DE FIGURAS

No. de Figura	Descripción	Página
2.1	Proceso de transesterificación.....	27
2.2	Representación esquemática de los procesos sol-gel usando distintas técnicas para obtener diferentes productos.....	39
2.3	Mecanismo de transesterificación con catálisis ácida en aceites vegetales.....	42
2.4	Mecanismo de transesterificación con catálisis básica en aceites vegetales.....	43
2.5	Efecto del catalizador de hidrólisis en proceso de síntesis.....	49
2.6	Secuencia sol-gel en la obtención de materiales.....	50
2.7	Representación gráfica de los polimorfismos del óxido de circonio.....	54
3.1	Proceso general de la metodología.....	69
3.2	Diagrama del proceso de síntesis del catalizador ácido por el proceso Sol-Gel.....	70
3.3	Diagrama del proceso de síntesis del catalizador básico por el proceso Sol-Gel.....	71
3.4	Preparación de la cámara inerte para la síntesis de los catalizadores.....	72
3.5	Mezclado de los precursores: a) Reacción antes de agregar la mezcla del embudo de separación. B) después de agregar la mezcla del embudo.....	73
3.6	Titulación del aceite de jatrofa. Norma NMX-F-101-1987.....	78
3.7	Diagrama del proceso de Transesterificación del éster metílico.....	81
3.8	Proceso de transesterificación, reacción incompleta.....	82
3.9	Proceso de transesterificación, reacción completa.....	82
3.10	Viales de glicerina y catalizador antes del proceso de centrifugado.....	85
3.11	Viales de glicerina y catalizador después del proceso de centrifugado.....	85
4.1	Isoterma de adsorción-desorción del catalizador ZrO_2	89
4.2	Isoterma de adsorción-desorción del catalizador ZrO_2-SO_4	89
4.3	Isoterma de adsorción-desorción del catalizador ZrO_2-Na	90
4.4	Distribución del diámetro de poro de los catalizadores.....	91
4.5	Difractograma de los catalizadores.....	92
4.6	Espectro FTIR del catalizador ZrO_2	93
4.7	Espectro FTIR del catalizador ZrO_2-SO_4	94
4.8	Espectro FTIR del catalizador ZrO_2-Na	95
4.9	Análisis adsorción de piridina. ZrO_2	96
4.10	Análisis adsorción de piridina. ZrO_2-SO_4	97
4.11	Muestra ZrO_2-Na en FTIR en CO_2 en reflectancia difusa.....	99
4.12	Efecto de la relación molar alcohol: aceite y porcentaje de catalizador en la selectividad y conversión del biodiesel a dos horas. Catalizador ZrO_2-SO_4	101
4.13	Efecto de la relación molar alcohol: aceite y porcentaje de catalizador en la selectividad y conversión del biodiesel a cuatro horas. Catalizador ZrO_2-SO_4	102
4.14	Efecto de la relación molar alcohol: aceite y porcentaje de catalizador en la selectividad y conversión del biodiesel a dos horas. Catalizador ZrO_2-Na	104

4.15 Efecto de la relación molar alcohol: aceite y porcentaje de catalizador en la selectividad y conversión del biodiesel a cuatro horas. Catalizador ZrO_2-Na	105
4.16 Comparación entre aceite de jatrofa y biodiesel obtenido con catalizador ZrO_2-SO_4	106
4.17 Comparación entre aceite de jatrofa y biodiesel obtenido con catalizador ZrO_2-Na	107
4.18 Termograma del aceite de jatrofa.	108
4.19 Termograma del biodiesel obtenido con el catalizador ZrO_2-SO_4	109
4.20 Termograma del biodiesel obtenido con el catalizador ZrO_2-Na	110
4.21 Isotermas de adsorción-desorción del catalizador recuperado ZrO_2-SO_4	112
4.22 Isotermas de adsorción-desorción del catalizador recuperado ZrO_2-Na	112
4.23 Distribución del diámetro de poro del catalizador recuperado ZrO_2-SO_4	113
4.24 Distribución del diámetro de poro del catalizador recuperado ZrO_2-Na	113
4.25 Cromatograma de la muestra de biodiesel antes y después del proceso de lavado del catalizador ZrO_2-SO_4	114
4.26 Porcentaje de conversión y selectividad con el catalizador ZrO_2-SO_4 recuperado.....	115
4.27 Cromatograma de la muestra de biodiesel antes y después del proceso de lavado del catalizador ZrO_2-Na	116
4.28 Porcentaje de conversión y selectividad con el catalizador ZrO_2-Na recuperado.....	117
A.1 Cromatografía del aceite de jatrofa.	128
A.2 Curva de calibración de los ácidos grasos presentes en el aceite de jatrofa.	129

RESUMEN.

La transesterificación de aceites vegetales no comestibles, obtenido de la semilla de jatrofa, es una de las opciones más significativas para que la producción de biodiesel sea asequible, accesible y rentable, como una alternativa al diésel convencional. Por lo que en el presente estudio se desarrollaron catalizadores heterogéneos ácidos y básicos a partir de butóxido de circonio y alcohol terbutílico con ácido sulfúrico e hidróxido de sodio respectivamente. La síntesis del catalizador fue realizada mediante la técnica de Sol-Gel, obteniendo los catalizadores ZrO_2-SO_4 y ZrO_2-Na , materiales catalíticos óptimos para el proceso de transesterificación.

Las técnicas que se aplicaron a los catalizadores fueron Fisisorción de N_2 , Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR), Adsorción de piridina por FTIR y Adsorción de CO_2 por FTIR. Se determinó que los catalizadores tienen una cristalinidad apropiada, la fase tetragonal es fase catalíticamente más activa y sobresale en los catalizadores, los sitios ácidos y básicos tienen un papel importante en el proceso de transesterificación al orientar la reacción hacia los productos. El área específica del catalizador ácido aumentó al agregar el ion sulfato a la circonia, mientras que el área específica del catalizador básico disminuye con la adición del NaOH. Ambos resultados contribuyeron en el rendimiento de la reacción.

Los catalizadores jugaron un papel importante en la transesterificación a partir del aceite de jatrofa, las condiciones de reacción fueron a 2 y 4 horas, a $75^\circ C$ y con relaciones metanol-aceite de 1:6, 1:9 y 1:12. El porcentaje de catalizador fue de 1%, 2.5% y 5% en relación con el peso del aceite. Las propiedades del biodiesel obtenido con el catalizador ácido ZrO_2-SO_4 y el catalizador básico ZrO_2-Na fueron evaluadas a través de las técnicas de cromatografía de gases acoplado a masas, espectroscopía de infrarrojo y el análisis termogravimétrico. Se identificaron los grupos funcionales característicos del aceite de jatrofa y del biodiesel, la temperatura de evaporación de ambas sustancias, así como el rendimiento y selectividad de la reacción de transesterificación que oscilaron entre el 92% y 98%.

Los catalizadores se recuperaron y volvieron a someterse al proceso de obtención de biodiesel, teniendo rendimientos superiores a 95% pero la selectividad disminuye al detectarse la presencia de ácidos carboxílicos en las muestras de biodiesel, sus propiedades cambiaron significativamente pero no influyeron en la obtención de biodiesel por segunda ocasión.

ABSTRACT.

The transesterification of non-edible vegetable oils, obtained from jatropha seeds, is one of the most significant alternative to make biodiesel production attainable, affordable, and profitable, as an alternative to conventional diesel. For that reason, in this analysis, heterogeneous acid and basic catalysts were developed from zirconium butoxide and terbutylic alcohol with sulphuric acid and sodium hydroxide. The catalyst synthesis was through Sol-Gel process, obtaining ZrO_2-SO_4 y ZrO_2-Na catalysts, optimum materials for the transesterification process.

Characterization techniques applied to the catalysts were N_2 Physisorption, X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Pyridine Adsorption by Infrared Spectroscopy and Infrared Spectroscopy with CO_2 adsorption. It was determined the catalysts had an appropriate crystallinity, the tetragonal phase is catalytically more active and outstands in the catalysts, the acid and basic sites play an important role in the transesterification process, guiding the reaction towards the desired products. The specific area of the acid catalyst increased when adding the sulfate ion to the zirconium, while the specific area of the basic catalyst decreases. Both results contributed to the performance of the reaction.

The catalysts played an important role in the transesterification from jatropha oil, the reaction conditions are 2 and 4 hours, $75^\circ C$, and a methanol-oil ratio of 1:6, 1:9 and 1:12. The catalyst proportion was 1%, 2.5%, and 5% relating to oil weight. The characteristics of the biodiesel obtained with acid catalyst ZrO_2-SO_4 and basic catalyst ZrO_2-Na were evaluated through Gas Chromatography coupled with mass spectrometry, Infrared spectroscopy, and Thermogravimetric Analysis. Jatropha oil and biodiesel characteristic functional groups, evaporation temperature were identified, as well as performance and selectivity of the transesterification reaction, which oscillated within 92% and 98% average. The best reaction conditions for both catalysts at 2 and 4 hours is at a molar ratio alcohol: oil 9:1 and 5% catalyst. Although both catalysts had a good performance, the catalyst with a 100% performance and selectivity at 2 hours reaction in every alcohol: oil ratio was ZrO_2-Na with respect to catalyst ZrO_2-SO_4 . At four hours reaction both catalysts performed at 96% using different proportions of catalyst and alcohol: oil molar ratios.

The catalysts were recovered and reused for the process of biodiesel obtention, getting performances over 95%, however, selectivity decreases due to detection of carboxylic acids in the biodiesel samples. Their characteristics changed significantly, but it did not affect in the obtention of biodiesel for a second time.

1. INTRODUCCIÓN.

Uno de los desafíos críticos que enfrenta la humanidad a principios del siglo veintiuno es el suministro de energía, de forma más limpia y sostenible, para satisfacer las necesidades cada vez mayores. Además, las reservas mundiales de los combustibles fósiles se están agotando rápidamente y cada vez es más difícil su detección y extracción.

Si se estudia a detalle el uso de energía en todos los sectores económicos, se tiene que las fuentes primarias de energía son tres: los combustibles fósiles, las energías renovables y la energía nuclear.

La generación de energía por la forma tradicional a partir de los combustibles fósiles ya no es sostenible. Estudios realizados han determinado que las emisiones de los combustibles fósiles están provocando el cambio climático mundial y son los responsables de la contaminación del aire en las grandes áreas urbanas y centros de concentración industrial donde la emisión de óxidos de nitrógeno y la quema de hidrocarburos han generado una gran cantidad de dióxido de carbono, provocando afectaciones muy serias a los seres vivos. Aunado a esta situación, y basados en proyecciones actuales, se espera que las reservas mundiales de petróleo duren por lo menos 44 años, dependiendo de la rapidez con que se utiliza ^[1].

La energía nuclear es una opción más en la generación de energía alterna. La relación entre la cantidad de combustible utilizado y la energía obtenida se convierte en una ventaja, traduciéndose en ahorro en el transporte, la reducción de residuos, etc. También, tiene una influencia con el cambio climático del planeta mejorando la calidad de aire. Sin embargo, uno de los principales inconvenientes es la generación de residuos nucleares y la dificultad para gestionarlos, ya que tardan muchísimos años en perder su radioactividad y peligrosidad. Además, su uso recae sobre la responsabilidad de las personas, por lo que las decisiones irresponsables pueden provocar accidentes en las centrales nucleares o pueden ser utilizadas con fines militares.

Una alternativa para lograr un balance de emisiones mucho más favorables es la utilización

de energías renovables. Las fuentes de energía renovables principalmente son: la energía solar, la energía eólica, la energía de biomasa, la energía hidroeléctrica, la energía del océano y la energía geotérmica.

Cada una de ellas está enfocada a la generación de electricidad, excepto la energía de biomasa donde se obtienen los biocombustibles. El término biocombustible refiere a aquellos líquidos o gases combustibles, usados en el sector del transporte que son producidos por la biomasa ^[1]. Entre los biocombustibles convencionales o de primera generación se encuentra el biodiesel, que es un biocombustible hecho de ésteres de alcohol, derivados de aceites y grasas de fuentes biológicas renovables ^[1-2].

El biodiesel es un combustible definido como un éster mono alquílico a partir de aceites vegetales y grasas animales ^[3-4]. Es considerado y recomendado como un sustituto del diésel convencional debido a que es biodegradable, no tóxico, renovable, amigable con el medio ambiente y algunos estudios han demostrado la reducción de las emisiones de CO, SO₂, partículas e hidrocarburos en comparación con el biodiesel convencional ^[3-5].

Otras propiedades del biodiesel permiten que éste pueda usarse en los motores diésel, ya que tiene una viscosidad adecuada, alta temperatura de inflamación, alto número de cetano, menos volatilidad, entre otras. Estas propiedades reducen el retraso a la ignición, mejorando las características de la combustión ^[5-6].

1.1 Justificación.

Las ventajas del proceso de producción de biodiesel empleando catalizadores ácidos heterogéneos, se deben a las características particulares como son: insolubilidad en el medio de reacción, tiempo de uso del catalizador prolongado, resistencia a altas temperaturas, gran área específica, mayor facilidad en las etapas de separación y purificación y la posibilidad de recuperación. El carácter heterogéneo conduce a una disminución en el número de etapas en el proceso de transesterificación, reduce la cantidad de productos no deseados y facilita la separación de la mezcla después de la reacción.

Al final de la reacción, cuando se emplea un catalizador sólido, el producto se encuentra libre de catalizador y no se requiere agua de lavado, facilitando la operación de separación y purificación del producto, y el catalizador con la posibilidad de reutilizarse [7].

Entre los distintos procesos que se conocen para la síntesis de un catalizador sólido, el método de sol-gel se considera una buena alternativa comparado con otros procesos. Entre las ventajas del método del sol-gel se tienen las siguientes [8]:

- Control de la pureza de los reactivos
- El grado de homogeneidad de la mezcla de precursores
- La formación de la microestructura
- Mejora en las condiciones de reacción, se puede preparar a temperaturas bajas
- Materiales muy puros, con alto grado de homogeneidad, que no siempre pueden conseguirse por los métodos tradicionales.

El catalizador ácido heterogéneo que se estudió es la circonia sulfatada, ya que este material presenta alta actividad catalítica, alta selectividad, comportamiento estable a altas temperaturas, su proceso de producción es económico y que tengan una superficie hidrofóbica, que son características necesarias en un catalizador para la producción de biodiesel.

En la síntesis del catalizador básico activo y selectivo para la reacción de transesterificación se propuso la circonia sódica (Na). La finalidad fue obtener una mezcla de reacción de dos componentes, facilitando la separación y haciendo más rentables los procesos de producción de biodiesel. Como precursor para la obtención del biodiesel se utilizó el aceite de jatrofa debido a que, además de que se puede extraer un buen porcentaje en peso de grasas, el valor calorífico y el número de cetano son comparables con el del diésel [9].

1.2 Planteamiento del problema.

El costo de comercialización del biodiesel es 1.5 veces mayor que el diésel convencional debido al alto costo de materia prima, que son principalmente las grasas y aceites vegetales y

animales ^[3, 10-12]. Por lo tanto, se busca mejorar las tecnologías actuales para obtener al aceite, pero a un bajo costo ^[10], así como alternativas asequibles no comestibles en aceites de plantas, grasas de animales y aceite de cocina usados ^[11-12].

Para esto, la catálisis heterogénea se presenta como una alternativa promisoría para la solución integral a los problemas operacionales y ambientales que presenta la producción convencional del biodiesel ^[13]. Para la transesterificación de aceites con un alto contenido de ácidos grasos libres como los aceites de cocina, grasa animal u otro tipo de material graso, se necesitan desarrollar nuevos catalizadores para realizar procesos simultáneos de transesterificación y esterificación a un bajo costo ^[14]. A escala piloto, una variedad de sólidos básicos que incluyen zeolitas modificadas, hidrotalcitas, metales alcalinos soportados y óxidos alcalinotérreos, han sido probados en la transesterificación con el fin de solventar los problemas mencionados y simplificar el proceso de producción ^[13].

Por lo que se propone en el presente trabajo el estudio y preparación de catalizadores sólidos ácidos y básicos heterogéneos para la producción de biodiesel utilizando el aceite de jatrofa.

1.3 Objetivos y Metas.

1.3.1 Objetivo general

Obtener biodiesel a partir del aceite de jatrofa con catalizadores sólidos heterogéneos soportados en óxido de circonio, sintetizados por el método de sol-gel.

1.3.2 Objetivos específicos.

- Sintetizar catalizadores heterogéneos básicos, utilizando como soporte la circonia preparada por el método Sol-Gel.
- Sintetizar catalizadores heterogéneos ácidos, utilizando como soporte la circonia por el método Sol-Gel.
- Efectuar los tratamientos térmicos a los catalizadores a 600°C para la eliminación

de residuos orgánicos y humedad del material.

- Caracterizar los catalizadores por las diversas técnicas:
 - Fisisorción de N₂.
 - Difracción de Rayos X (DRX).
 - Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).
 - Presencia de ácidos grasos libres.
 - Adsorción de Piridina por infrarrojo.
 - Adsorción de CO₂ por Infrarrojo.
 - Evaluar la reacción con el aceite de jatrofa.
 - Cromatografía de gases acoplado a masas
 - Análisis Termogravimétrico
 - Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

1.3.3 Metas.

- Obtener el grado de Doctor en Ciencias en Materiales.
- Dar a conocer los resultados obtenidos en foros nacionales e internacionales.
- Una publicación en revistas arbitradas o indexadas a nivel nacional o internacional de alto prestigio.

2. ANTECEDENTES.

2.1 Biodiesel.

El biodiesel, de acuerdo con la American Standards for Testing Materials (ASTM), se define como un éster monoalquílico de ácidos grasos de cadena larga derivado de lípidos renovables, tales como aceites vegetales ^[15, 16], que se emplea en calderas ^[16] y en motores de ignición por compresión (motores diésel); ya que no requieren de ninguna modificación en el motor y conservan la misma eficiencia que el diésel común ^[15, 16]. Puede usarse en mezclas con el diésel, las más conocidas son B20 y B100 ^[17]. El biodiesel se obtiene de la transesterificación de triacilgliceridos (o triglicéridos) y la esterificación de ácidos grasos. Aunque la esterificación es un proceso posible, actualmente el método más utilizado comercialmente para la obtención de biodiesel es la transesterificación, que es la reacción de un triacilglicérido con un alcohol para formar ésteres y un subproducto, la glicerina ^[18], que tiene aplicación en la industria química (plásticos, pinturas) cosmética, farmacéutica, de explosivos, etc. ^[17]

El biodiesel se caracteriza por ser no tóxico, biodegradable, y libre de azufre y compuestos aromáticos comparado con el diésel convencional; las emisiones de CO₂, material particulado e hidrocarburos policíclicos de nitrógeno en la combustión del biodiesel son bajas. El CO₂ producido se recicla por fotosíntesis ^[40]. Las características químicas y físicas del biodiesel, comparada con las del gasóleo son las mencionadas en la tabla 2.1 ^[20].

Tabla 2.1 Especificaciones químicas y físicas del biodiesel

Propiedades.	Aceites	Ésteres	Gasóleo
Densidad a 20°C (kg/m ³)	910/930	870/890	840
Viscosidad a 40°C (cts)	25/35	3.5/4.5	3
Poder Calorífico Inferior P.C.I. (MJ/Kg)	35/38	36/39	43
Poder Calorífico Inferior P.C.I. (MJ/l)	32/35	32/34	36
Número de cetano	30/40	49/54	48/51
Temperatura de Obstrucción P.O. Filtro Frio (°C)	10/20	0/-15	-20
Residuo Carbonoso (%)	↑↑↑	0.25/0.42	0.1
Temperatura de Inflamación (°C)	↑↑↑	120/170	65
Azufre (% peso)	0	0	0.05

El biodiesel tiene las siguientes ventajas con respecto al diésel convencional ^[17]:

- Las emisiones del CO₂ y de SO₂ se reducen en un 100%
- Las emisiones de hollín se disminuyen un 40-60%
- Las de hidrocarburo un 10-50%
- La emisión de CO baja a un 10-50%
- Se reduce igualmente la emisión de hidrocarburos policiclosaromáticos (PAHs), y en particular de los siguientes derivados, de comprobada acción cancerígena: Fenantreno 97%; Bensofluorantreno 56%; Benzopirenos 71%.
- La emisión de compuestos aromáticos y aldehídos se reduce un 13%.
- El éster metílico es 100% biodegradable, en menos de 21 días desaparece toda la traza del mismo en la tierra.

Así también, el biodiesel tiene mínimas desventajas y están asociadas con sus propiedades fisicoquímicas ^[19]:

- A baja temperatura, menores a 0°C, presenta problemas de fluidez debido a que puede solidificar.
- Posee escasa estabilidad oxidativa, implicando un tiempo de vida útil máximo de 6 meses.
- Es incompatible con algunos plásticos y derivados del caucho, componente de los motores, debido a que posee poder solvente.
- Produce una mayor generación de gases nitrogenados (NO_x) que los combustibles fósiles.

Estos inconvenientes, en gran medida, fueron solucionados mediante el empleo de aditivos, mezclas biodiesel-gasoil y con catalizadores que disminuyen las emisiones de NO_x ^[19].

El proceso de transesterificación se realiza en presencia de un catalizador para mejorar la velocidad de reacción y el rendimiento final; los más utilizados comúnmente son los básicos homogéneos porque se llevan a cabo a velocidades rápidas, temperaturas y presiones moderadas, generando un producto de buena pureza (< 96 %) y con rendimientos aceptables (86 % – 97 %) ^[20]. Sin embargo, la aplicación de estos catalizadores es algo limitada, son fuertemente afectados por la presencia del H₂O y por los ácidos grasos libres, además de que

son difíciles de separar.

El catalizador utilizado tiene un efecto determinante sobre la reacción; debido a esto, en el presente estudio se empleará otro tipo de catalizador, que son los ácidos heterogéneos, ya que tienen la ventaja de ser insensibles al contenido de H₂O y ácidos grasos libres y éste se puede remover fácilmente sin la necesidad de utilizar métodos costosos de separación.

La calidad de ignición del combustible diésel se expresa con el parámetro del número de cetano. El número de cetano (NC) de un combustible, es una referencia que mide la dificultad de encendido y la resistencia a quemarse explosivamente un combustible. Podría definirse como una referencia que establece la mayor o menor facilidad de inflamarse espontáneamente un combustible. Cuanto menor es el número de cetano más tarda en auto encenderse el gasóleo y, al contrario, cuanto más elevado es este número, más fácilmente se logra la inflamación. Un combustible de alto grado de cetano encenderá antes y precisará, por el contrario, un retraso de encendido ^[21]. El índice de cetano es un método para estimar el número de cetano. Se calcula con las características fisicoquímicas del diésel ^[22].

- ASTM-D-976. Densidad a 15°C y temperatura de destilación del 50% vol.
- ASTM-D-4737. Densidad a 15°C y temperaturas de destilación del 10% vol., 50% vol. Y 90% vol.

Tabla 2.2. Normatividad del número de cetano por diversas normas.

País	Norma	No. de Cetano ASTM-D-613 Min	Índice de Cetano ASTM-D-976 Min
México	NOM-086-2005	48	48
Estados Unidos	ASTM-D-975-11	40	40*
Unión Europea	EN 590-2010	51	46

* El Índice de cetano, ASTM, es reconocido por parte de US-EPA como método alternativo para cumplir con el límite de contenido de aromáticos para diésel menor de 500 ppm de azufre. Este método de ensayo se especifica en 40 CFR parte 80.

La tabla 2.2 muestra el número de cetano de acuerdo con estándares para diversas normatividades de México, Estados Unidos y la Unión Europea ^[22].

2.2 Factores que afectan el proceso de transesterificación.

El proceso de transesterificación en aceites vegetales depende de diferentes factores, como se mencionan a continuación ^[23,24]:

- a. Temperatura y tiempo de reacción;
- b. Concentración molar alcohol: aceite vegetal
- c. Tipo de alcohol
- d. Tipo de catálisis y concentración del catalizador
- e. Intensidad del mezclado
- f. Presencia de ácidos grasos libres (AGL) y humedad.

a. Temperatura y tiempo de reacción.

Son factores que afectan la reacción, la velocidad de conversión se incrementa con el tiempo de reacción. La transesterificación puede transcurrir a diferentes temperaturas dependiendo del tipo de aceite y del alcohol que se emplee ^[23,24]. Aunque al incrementar la temperatura el rendimiento aumenta y el tiempo de reacción se reduce, se recomienda que la temperatura no exceda la temperatura de ebullición del alcohol, porque se vaporiza y forma burbujas que limitan la reacción en la interfase alcohol/aceite/biodiesel, y que el rendimiento aumenta con el tiempo de reacción. ^[88]

b. Concentración molar alcohol: aceite vegetal

La proporción estequiométrica requerida, la relación molar alcohol-triglicérido, debe ser mayor de tres moles de alcohol por cada mol de triglicérido para producir tres moles de éster del ácido graso y una mol de glicerol. Debido a que el proceso de transesterificación es un proceso reversible, se requiere un exceso de alcohol para forzar la reacción hacia la formación del biodiesel y el glicerol. Esto influye en la separación de la glicerina debido al incremento de su solubilidad. La proporción para utilizar depende de la materia prima que se utilice. Cuando se trabaja con metanol, la razón molar recomendada es 6:1 para asegurar una conversión máxima de triglicéridos a ésteres. Para el etanol se recomienda una razón molar de 9:1. Si el alcohol no es suficiente, el producto contendrá monoglicéridos y diglicéridos, los cuales cristalizan muy fácilmente en el biodiesel y pueden causar taponamiento de los filtros y otros problemas en el motor ^[23,24].

c. Tipo de alcohol

El alcohol más utilizado comercialmente es el metanol, pudiéndose utilizar otros como el etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, pentanol e isopentanol. Su selección dependerá de los costos, del desempeño en la etapa de separación y que provenga de fuentes renovables [23,24].

d. Tipo de catálisis y concentración del catalizador

El proceso de transesterificación se realiza en presencia de un catalizador para mejorar la velocidad de reacción y el rendimiento final; los más utilizados comúnmente son los básicos homogéneos por que se llevan a cabo a velocidades rápidas, temperaturas y presiones moderadas, generar un producto de buena pureza (< 96%) y con rendimientos aceptables (86% – 97%) [20]. Las reacciones catalíticas homogéneas se producen en una sola fase, gaseosa o líquida (siendo ésta la más frecuente) y en ellas el catalizador se encuentra disperso uniformemente. Sin embargo, la aplicación de estos catalizadores es algo limitada, son fuertemente afectados por la presencia del H₂O y por los ácidos grasos libres, además de que son difíciles de separar. El catalizador utilizado tiene un efecto determinante sobre la reacción; este parámetro afecta el rendimiento hasta ciertos valores, ya que promueve la formación de sales, la emulsificación de la mezcla y genera costos adicionales por su consumo; debido a esto, las catálisis se clasifican en cuatro tipos: ácida, básica, enzimática y heterogénea [24]. La catálisis alcalina se produce en presencia de hidróxido de sodio (NaOH), metóxido de sodio (CH₃ONa), hidróxido de potasio (KOH) o metóxido de potasio (CH₃OK), resultando más efectiva. En este caso, es importante que los catalizadores mantengan un estado anhidro, evitar el contacto prolongado con el aire para que no disminuya su efectividad por la interacción con la humedad y el dióxido de carbono (CO₂). La catálisis ácida es apropiada para aceites con alto porcentaje de Ácidos Grasos Libres (AGL) y agua, empleando ácido sulfúrico (H₂SO₄), sulfónico (CH₃C₆H₄SO₃H-H₂O) o clorhídrico (HCl). En la catálisis heterogénea, los precursores que reaccionan químicamente se encuentran en fase líquida o gaseosa mientras que una superficie sólida actúa como catalizador. Los catalizadores son capaces de adsorber moléculas de reactivo en sus superficies, consiguiendo mayor concentración y superficie de contacto entre reactivos, o debilitando sus enlaces disminuyendo la energía de activación. Los productos abandonan el catalizador cuando se forman, y éste queda libre para seguir actuando. Los catalizadores

heterogéneos más usados son metales u óxidos de metales finamente divididos, como el hierro (Fe), platino (Pt), níquel (Ni), el trióxido de aluminio (Al_2O_3) [25].

e. Intensidad de mezclado

La intensidad de mezclado es importante al comenzar la reacción, dado que al alimentar los reactivos al reactor se forma un sistema de dos fases líquidas inmiscibles entre el aceite y la solución alcohol/catalizador. Una vez mezcladas las fases e iniciada la reacción, no se requiere de agitación fuerte y sostenida, aunque en la catálisis heterogénea es importante la agitación. El rendimiento de reacción puede mejorar a velocidades superiores de 360 rpm, superando el valor mínimo del número de Reynolds de 10,000, garantizando que la transferencia de masa de los reactantes y productos no limite la velocidad de reacción. El rendimiento de la reacción puede ser afectada también por la forma de agitación, donde en un estudio el rendimiento pasó de 85% a 89.5% cuando se cambia de agitación magnética de 1,000 rpm a una agitación mecánica de 1,100 rpm [23,24].

f. Presencia de ácidos grasos libres y humedad.

Son parámetros que determinan la viabilidad del proceso de transesterificación y su presencia determina la vía catalítica por el que transcurra. La presencia de AGL provoca la formación de jabón y dificulta la separación del subproducto (glicerol). Además, consume el catalizador reduciendo la eficiencia catalítica. La acidez es causada por la acción de la enzima lipasa y es un proceso espontáneo. Por ejemplo, un fruto suelto, recién caído del racimo de la palma tiene un 2% de acidez. Una vez que el racimo es cortado, el proceso de acidificación se acelera considerablemente. Influye también el manejo de los racimos, el número de golpes dados antes de su procesamiento, entre otras condiciones de uso y almacenamiento [26]. Para catálisis básica, se requiere una presencia menor del 3% AGL, la alta acidez del aceite influye en una baja conversión. Teniendo aceites con más del 5% AGL, la transesterificación no puede ser por catálisis alcalina debido a la formación de jabones lo que inhibiría la separación del biodiesel de la glicerina y además llevaría a la formación de emulsiones durante el lavado. Para la transesterificación de AGL con un valor porcentual alto, se puede utilizar la catálisis ácida. El proceso de transesterificación puede llevarse a cabo en dos etapas: una primera en que los AGL son convertidos en ésteres alquílicos mediante catálisis ácida y una segunda donde es

completado el proceso de transesterificación mediante catálisis básica. La acumulación de agua, durante la esterificación, puede llegar a detener la reacción antes de que sea completa [23,24].

Para la determinación de AGL en el aceite, se puede realizar la prueba de titulación con un álcali, bajo la norma mexicana NMX-F-101-1987, para determinar el índice de acidez que es la cantidad de miligramos de hidróxido de potasio necesaria para neutralizar los ácidos grasos libres en 1.0 g de aceite o grasa. Para procurar que el biodiesel sintetizado tenga la calidad esperada, se requiere poner atención en las siguientes propiedades:

- a) El calor calorífico: es una medida de la energía disponible en el combustible.
- b) La viscosidad: es importante ya que afecta el flujo del combustible en las tuberías y el inyector.
- c) La densidad.
- d) Temperatura de enturbiamiento: es la temperatura a la cual el biodiesel forma una nube cuando es enfriado, es una medida de la temperatura de congelación.
- e) La temperatura de inflamabilidad o punto de flasheo: es una medida de la volatilidad del combustible
- f) El número de cetano: es una medida de la calidad de ignición del combustible.

Existen otras características que se deben de considerar para tener la calidad del biodiesel de acuerdo con los estándares establecidos por la ASTM (tabla 2.3) [27].

Tabla 2.3 Normas estándar establecidas por ASTM para la calidad del biodiesel:

Propiedad	Unidades	Estándar ASTM
Densidad	g/cm ³	D-5
Agua y sedimentos	% Volumen	D-96
Corrosión	-	D-665
Contenido de cenizas	% peso	D-482
Residuos Carbonosos	% peso	D-189
Temperatura de inflamación	°C	D-93
Temperatura de fluidez	°C	D-97
Viscosidad a 40°C	cSt (mm ² /s)	D-445
Índice de Acidez	mg KOH/g aceite	D-1980
Índice de saponificación	mg KOH/g aceite	D-5558
Índice de yodo	g KOH/100 g aceite	D-5554

El proceso de transesterificación consiste en hacer reaccionar, el aceite (que puede ser de origen animal o vegetal) con un alcohol de baja masa molecular, normalmente metanol o etanol, y se obtiene como subproducto, de valor agregado, propanotriol (glicerina) que puede ser aprovechada por la industria cosmética, entre otras (figura 2.1). Este proceso, también llamado alcoholólisis es el desplazamiento o sustitución del alcohol trihidroxilado (propanotriol o glicerol) del acilglicérido por otro de baja masa molecular, en un proceso similar a la hidrólisis, utilizado un alcohol en lugar de agua. El alcohol actúa como agente nucleofílico (par de electrones libres sobre el átomo de oxígeno) sobre el carbono carbonílico deficiente de electrones dado el efecto sustractor que ejerce el oxígeno unido directamente a éste.

La transesterificación puede ocurrir en medio ácido o básico y los mecanismos son equivalentes a los de hidrólisis. Este proceso es ampliamente utilizado en la disminución de la viscosidad de los triglicéridos [28].

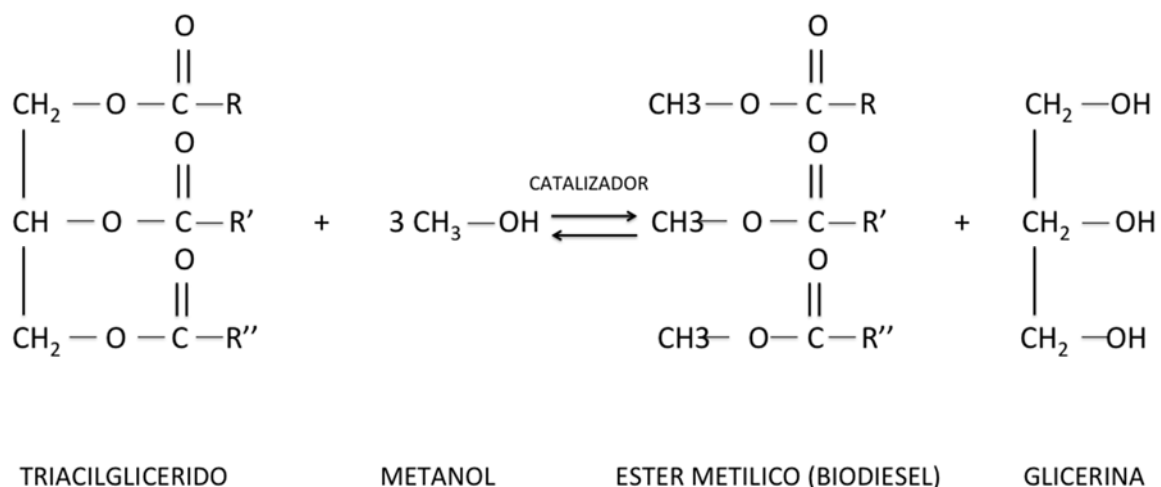


Figura 2.1 Proceso de transesterificación.

En estas reacciones, los catalizadores homogéneos permiten generar un producto de buena pureza (< 96 %) y con rendimientos aceptables (86 % – 97 %). La desventaja de los catalizadores homogéneos es que se requieren de etapas de neutralización, lavado y secado para remover el catalizador y el glicerol del biodiesel. Estas etapas no solo aumentan el costo de los productos, si no que generan problemas de contaminación por los efluentes que se producen [20].

Por lo anterior, para el proceso de transesterificación es importante considerar un catalizador que permita obtener la mayor conversión posible de producto final, la reducción o eliminación de subproductos y la recuperación en su totalidad de éste.

Para la síntesis del catalizador es importante considerar las condiciones de reacción y los precursores. Para una catálisis básica se utilizan principalmente el NaOH y el KOH, mientras que en catálisis ácida es el H₂SO₄. Estos catalizadores se prefieren por economía, fácil manejo y adquisición, y altos porcentajes de conversión [23].

2.3 Tipos de aceites.

Los aceites se pueden obtener a partir de una amplia variedad de plantas de semillas oleaginosas como el girasol, de colza, de soya, de ricino y de las semillas de plantas que se cultivan para fibras textiles, principalmente el algodón y el lino. Los frutos de plantas como las palmas de coco (que contienen copra), nogales, palmas oleaginosas (frutos de la palma y almendras), jatrofa (*jatropha curcas linnaeus.*), y olivos (oliva) son otras fuentes de biocombustibles (tabla 2.4), sus propiedades son comparables al diésel convencional (tabla 2.5). El biodiesel se ha producido principalmente a partir de aceites vegetales comestibles de todo el mundo. Más del 95% de la producción mundial de biodiesel está hecha de aceites vegetales comestibles; sin embargo, la población mundial está en rápido crecimiento y el aumento del consumo de biocombustibles está incrementando la demanda de alimentos y biocombustibles [1]. Esto también ocasiona que el costo de la materia prima se encarezca, y vuelve poco asequible a la síntesis del biodiesel [3, 10-12]. Por lo tanto, la producción de biodiesel a partir de diferentes cultivos de semillas oleaginosas no comestibles ha sido ampliamente investigada en los últimos años [1].

Tabla 2.4 Ejemplos de plantas oleaginosas comestibles y no comestibles usados en motores diésel.

Aceites comestibles	Aceites no comestibles
Aceite de girasol, aceite de ricino, aceite de soya, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de palma, aceite de oliva, aceite de pistacho palestino, aceite de semillas de sésamo, aceite de cacahuate, aceite de adormidera, aceite de cártamo.	Aceite de jatrofa, aceite de karanja o pongamia, aceite de neem, aceite de jojoba, aceite de semillas de algodón, aceite de semilla de lino, aceite de mahua, aceite de cáñamo, aceite de kussum, aceite de naranja, aceite de semilla de goma.

Tabla 2.5 Propiedades comparativas del diésel convencional con biodiesel de plantas comestibles y no comestibles.

Combustible de motor diésel	Propiedades						
	Valor calorífico (KJ/Kg)	Densidad (Kg/m ³)	Temperatura de inflamabilidad (°C)	Temperatura de congelación (°C)	Viscosidad Cinemática a 27°C (cSt)	Residuos de carbón (%., w/w)	Número de cetano
Nombre común diésel	43.35	915	45-60	-6.70	4.30	0.03-0.1	47.00
Aceite de girasol	39.52	918	73	-15.00	58.50	0.23	37.10
Aceite de semilla de algodón	39.64	912	234	-15.00	50.10	0.42	48.10
Aceite de soya	39.62	914	254	-12.20	65.40	0.27	38.00
Aceite de cacahuate	39.80	903	271	-6.70	39.60	0.24	41.80
Aceite de maíz	37.82	915	277	-40.00	46.30	0.24	37.60
Aceite de adormidera	38.92	921	-	-	56.10	-	-
Aceite de colza	37.62	914	246	-31.7	39.20	0.30	37.60
Aceite de semilla de sésamo	39.30	913	260	-9.40	35.50	0.25	40.20
Aceite de palma	36.51	918	267	-31.7	39.60 ^a	-	42.00
Aceite de coco	35.80	915	-	-	31.59	-	-
Aceite de mahua	38.86	900	238	15.00	37.18 ^a	0.42	-
Aceite salvado de arroz	39.50	916	-	-	44.52 ^a	-	-
Aceite de jatrofa	39.77	918	240	-	49.90	0.20/0.44	45.00
Aceite de Pongamia	34.00	912	263	-	37.12	-	-
Aceite de jojoba	42.76	863	292	6.00	25.48 ^a	-	-
Aceite de semilla de goma	37.50	922	198	-	39.91 ^a	-	37

a. A 40°C

Hoy en día, los aceites vegetales de desecho pueden ser usadas para la producción de aceite vegetal puro (PPO) o biodiesel, tradicionalmente usado como alimento para animales; tienen la ventaja de ser un producto de desecho disponible, aunque se requiere de una limpieza a fondo para eliminar los contaminantes que bloquearían rápidamente los filtros de combustible o dañar el sistema de combustible del motor ^[1].

2.3.1 Aceite de jatrofa

La *jatropha curcas linnaeus* puede considerarse como el cultivo agro energético del futuro, dentro de sus características radica que la mayoría de sus semillas son tóxicas y por lo que su aceite no es comestible, y su precio no está influenciado por la competencia para su uso alimenticio. Es una planta resistente a las plagas y enfermedades, se adapta prácticamente a cualquier tipo de terreno y es usada para combatir la desertificación y rehabilitar tierras degradadas ^[29].

El aceite de jatrofa proviene de las semillas de piñón mexicano (*jatropha curcas L.*), una planta mexicana que se localiza en climas tropicales y semitropicales ^[30]. México es el único país donde pueden producirse naturalmente los genotipos de semillas tóxicas y no tóxicas de la jatrofa. Los estados de Guerrero, Michoacán y Chiapas tienen el 90% de las semillas tóxicas, mientras que las no tóxicas provienen del norte de Puebla, Veracruz. También se ha encontrado en estados como Sonora, Sinaloa, San Luis Potosí, Jalisco, Oaxaca, Tabasco, Yucatán, Quintana Roo, Tamaulipas, Hidalgo y Morelos ^[17, 30-32]. Su crecimiento es en suelos pobres y arenosos, resistente a la sequía y la semilla posee un importante contenido de proteínas y de grasa ^[30-31]. Estas semillas poseen alto contenido de lípidos y proteínas, y la harina que se obtiene de la extracción del aceite, puede usarse como alimento para animales ^[30].

De las semillas puede extraerse un 40% de aceite susceptible de procesarse para transformarlo a biodiesel. Otros productos que se pueden extraer son el látex (del tallo) y otras sustancias para aplicaciones medicinales y usos como insecticida (de hojas y corteza). Las semillas de jatrofa proporcionan desde 1900 ^[29] hasta 2270 litros de biodiesel por hectárea,

ostentando 51 cetano ^[94].

De acuerdo con la Secretaria de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación, la composición en peso porcentual de la semilla de la jatrofa es la que se muestra en la tabla 2.6:

Tabla 2.6 Composición de la semilla de jatrofa

Contenido	% en peso
Agua	6.6
Grasa	38.0
Carbohidratos totales	32.5
Proteína	18.2
Cenizas	4.0

El aceite extraído de la semilla tiene buena estabilidad a la oxidación en comparación con el aceite de soja, de baja viscosidad en comparación con el aceite de ricino y una baja temperatura de congelación en comparación con el aceite de palma ^[29]. Las semillas de jatrofa c. de Morelos poseen un 25-30% de proteínas y 55-60% de aceite que puede ser convertido a biodiesel mediante transesterificación. La conversión del aceite de jatrofa a biodiesel ha sido claramente demostrada por diversos investigadores, con rendimiento superiores al 98% ^[17].

La tabla 2.7 muestra las propiedades fisicoquímicas del aceite de jatrofa curcas, y la comparación del biodiesel con el diésel convencional frente a las normas oficiales de la Unión Europea y Estados Unidos se ilustra en la tabla 2.8 donde se observa que el biodiesel cumple con los estándares internacionales europeos y estadounidenses respecto al diésel; además, presenta ventajas sobre el diésel pues disminuye la emisión de una variedad de contaminantes. Las emisiones de CO₂ y SO₂ se reducen en un 80% y 100%, respectivamente comparado con el diésel.

Tabla 2.7 Propiedades fisicoquímicas del aceite de jatrofa curcas

Valor calorífico	37.8 MJ/kg
Densidad relativa a 30°C	0.92
Acidez	1.24
Índice de saponificación	197
Índice de Yodo	102
Materia insaponificable	0.4%

Tabla 2.8 Comparación entre el biodiesel de jatrofa curcas, diésel con la norma oficial de la unión europea (U.E.) y estados unidos (E.U)

	Biodiesel (jatrofa c.)	Diesel	Norma E.U.	Norma U.E.
Densidad g/ml(30°C)	0.88	0.85	---	> 0.8
Temperatura de combustión (°C)	192	55	130 min	< 55
Viscosidad cinemática @15°C	4.84	2-8	6.0 máx.	5
Potencial calorífico (MJ/kg)	41	45	---	No definido
No. Cetano	52	47.5	47 min	> 48
Contenido Éster (%)	> 99	0	---	> 99
Contenido Azufre (%)	0	< 0.5	0.0015 máx.	< 0.55
Carbón residual	0.024	< 0.35	0.050 máx.	< 0.1

El valor calorífico y el número de cetano del aceite de jatrofa son comparables con el diésel, su densidad y viscosidad son mucho más altas. Como su densidad es alta, los rendimientos de motor de combustión, las emisiones y los parámetros de combustión pueden ser alcanzadas mediante la optimización de la presión en la abertura del inyector. Se obtuvieron adecuadas eficiencias térmicas del motor con las mezclas conteniendo hasta 50% en volumen de aceite de jatrofa ^[9].

Se ha evaluado las propiedades del biodiesel a partir de la jatrofa como combustible para motores diésel, en cuanto a rendimiento, la combustión y la emisión de motor. Después de la transesterificación del aceite de jatrofa, la viscosidad cinemática y la gravedad específica se redujeron. Los resultados experimentales muestran que el rendimiento del motor con biodiesel es comparable con el del diésel. Las emisiones de óxidos de nitrógenos son mayores con respecto al diésel convencional y las emisiones de densidad de humo de monóxido de carbono (CO) e hidrocarburos no combustionados (HC) se redujeron en comparación con el anterior. Esta reducción puede ser debido a que la combustión del aceite es completa. Con este ejercicio se puede concluir que el biodiesel derivado de la jatrofa y sus mezclas se pueden utilizar en un motor diésel convencional sin ninguna modificación ^[28].

Con el aceite de jatrofa como materia prima y catalizada con limaduras de Zn, mediante un

proceso catalítico de dos pasos, mostró una alta actividad de esterificación y alta estabilidad. El catalizador evita el desperdicio de flujo de agua, exceso de metanol, alta presión y alto costo en el uso de equipo de acero inoxidable para eliminar los catalizadores ácidos homogéneos usados en la esterificación. El catalizador disminuyó considerablemente los ácidos grasos libres presentes. El calentamiento fue mediante calentamiento directo a través de una caja de calentamiento de vidrio conectada a un calentador solar casero [33].

Singh y col., utilizaron aceite de jatrofa con Na/SiO₂ como catalizador sólido mediante el nuevo método de ultrasonido asistido (irradiación ultrasónica). Como resultado, la transesterificación se realizó en menor tiempo en comparación con los métodos convencionales. Las propiedades del metil éster del aceite de jatrofa como acidez, viscosidad, densidad y número de cetano estaban dentro de los límites de los estándares ASTM y BIS. El propósito del trabajo fue la utilización de un método enteramente ecológico trabajando bajo condiciones seguras (sin temperaturas ni presiones altas), y la alternativa de utilizar un aceite no comestible se vuelve una opción para que el proceso sea económicamente amigable. Además, la adición del Na⁺ al soporte SiO₂, promueve conversiones cercanas a los métodos convencionales y se puede reutilizar en al menos tres ciclos con un tratamiento a altas temperaturas (100°C) después de cada reacción para recuperar su actividad [34].

2.4 Catalizadores empleados en la producción de Biodiesel.

Existen actualmente diversas investigaciones en las cuales se ha sintetizado y utilizado catalizadores heterogéneos para la producción de biodiesel a partir de diversos tipos de aceites, tanto comestibles como no comestibles.

Apanne y col., prepararon catalizadores de KOH/Al₂O₃ y KOH/NaY mediante la impregnación del soporte Al₂O₃ con una solución acuosa de KOH. Estos catalizadores heterogéneos se estudiaron para la producción de biodiesel a partir del aceite de palma bajo condiciones controladas, con un tiempo de reacción corto (2 y 3 horas de reacción respectivamente) obteniendo al biodiesel con los catalizadores KOH/Al₂O₃ al 25% de KOH y

con KOH/NaY al 25% de KOH, a un 91% de rendimiento, concluyendo que un soporte con una alta basicidad contribuye a una alta actividad catalítica y al lixiviado de las especies activas del catalizador ^[5].

Becerra y col., prepararon y evaluaron, en la producción del acetato de etilo a partir de triacetina, tres tipos de catalizadores: CaO, γ -Al₂O₃ modificada con Na y K, y MgO modificado con Na, Li, Rb y Cs. Demostraron que la impregnación de metales no conduce a la formación de sólidos estables, ya que estos lixivian en el medio de reacción. El CaO mantuvo una elevada actividad catalítica, cercana al 100% de selectividad y conversión durante cinco ciclos de reacción, convirtiéndolo en un material con alto potencial para ser utilizado en un proceso industrial ^[13].

Sharon y col. utilizaron NaOH como catalizador para la obtención de biodiesel a partir de aceite palmico colectada de diferentes restaurantes y probada con diésel en diferentes proporciones (25%, 50% y 75%) en motores diésel de inyección directa a velocidad constante para el análisis de perfil de rendimiento, emisión y combustión. Los porcentajes 25% y 50% mostraron rendimientos similares al diésel convencional. La densidad de humo en 75% y 100% fueron más bajas que el diésel (19% y un 10% a plena carga), así como las emisiones de CO (52.9% y 35.2%) y HC (38.09% y 19.05%). Las emisiones de NO_x fueron mayores para las mezclas de biodiesel, en 75% mostró menor cantidad de emisión durante la prueba ^[4].

Un material ampliamente utilizado en los últimos años como material de soporte en la preparación de catalizadores para la síntesis de biodiesel ha sido el óxido de circonio ^[35], la impregnación de H₂SO₄ a la circonia (SO₄/ZrO₂) se ha utilizado como soporte para la obtención de biodiesel donde contribuye al reciclaje del catalizador con éxito ^[37]. Subramanian y col., obtuvieron biodiesel a partir del aceite de neem con circonia sulfatada como catalizador, lo que mostró buenos resultados de conversión a biodiesel (94%) ya que tiene una buena estabilidad y redujeron los ácidos grasos libres ^[35].

Kansedo comparó el rendimiento de la circonia sulfatada (con soporte de Al₂O₃ y sin soporte) con el catalizador comercial KSF en la obtención del biocombustible a partir de aceite

de palma y aceite de mango. Como resultado, la circonia sulfatada dio una alta actividad catalítica (83% de conversión) que con el catalizador KSF (80% de conversión). Estos resultados fueron mejores con el aceite de mango que con el aceite de palma debida a su alto contenido de aceite [36].

Los catalizadores alcalinos de circonia modificada como Mg/ZrO₂, Ca/ZrO₂, Sr/ZrO₂ y Ba/ZrO₂ fueron preparados por medio de impregnación húmeda de sales de nitrato. Estos materiales fueron utilizados en aceites de cocina usados con alto contenido de AGL para la producción de biodiesel, exhibiendo el Sr/ZrO₂ una mayor actividad catalítica teniendo un rendimiento del 79.7% a una relación molar alcohol: aceite de 29:1, concentraciones equilibradas en sitios ácidos y básicos, con un volumen de poro, área de superficie, así como diámetros de poro adecuados para la producción de biodiesel. Los sitios activos equilibrados facilitan la transesterificación simultánea y esterificación del aceite de cocina usado [38].

Sivanesan y col., lograron una óptima esterificación catalítica ácida con el aceite de la karanja (*Pongamiapinnata*) en un 95% utilizando 2% de circonia sulfatada, con una relación de metanol-aceite de 9:1. Los ácidos grasos libres fueron convertidos en ácidos grasos de ésteres metílicos. Los valores de acidez del aceite de karanja se redujo a 1.3 mg KOH/g de 12.27 mg KOH/g, lo que confirmó la conversión. Este pre tratamiento reduce la complejidad global del proceso y reduce el costo de producción de biodiesel [15].

La efectividad de la circonia sulfatada, preparada por un método libre de disolvente, en aceite de colza, mostró un aumento significativo de la velocidad de reacción inicial ante la presencia de 10% en peso de ácidos grasos libres en el aceite; el aumento en la velocidad de reacción en un 20% provocó la disminución de la tasa de reacción, aunque sigue habiendo un margen sustancial para la optimización de las condiciones de reacción [12].

Vahid y col., (2012) investigaron el impacto de la temperatura de calcinación en la preparación de Al₂O₃/S-ZrO₂ que fue sintetizada por el método de solvente libre. Calcinar a 500°C mejora la acidez y la actividad catalítica, obteniendo conversiones de 96% del ácido oleico a metil éster [39].

Rojas y col., reportaron que la circonia sulfatada ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) es una de las alternativas más prometedoras de ácido sólido para reemplazar a los ácidos y líquidos que contienen halógenos. La elevada actividad ácida de este catalizador ha sido mencionada por algunos investigadores como actividad súper ácida la cual es superior a la de los ácidos inorgánicos; que, de acuerdo con la valoración de Hammett, exhibe un valor ($\text{H}0 \leq -12$) presentando una resistencia ácida correspondiente mayor al 100% de H_2SO_4 ; su particular interés es debido a la alta estabilidad térmica, alta actividad catalítica en diversas reacciones y la facilidad de síntesis. Esto hace que $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ haya encontrado varias aplicaciones industriales, principalmente para catalizar reacciones que requieren sitios ácidos fuertes, tales como isomerización de hidrocarburos, acoplamiento oxidativo de metano, reacción de Fischer-Tropsch, alquilación entre otras ^[40].

2.4.1 Catalizadores sólidos.

Las reacciones químicas sobre sólidos catalíticos ocurren, frecuentemente, mediante transformaciones secuenciales multietapas que involucran la formación de compuestos intermediarios. Por esta razón, los diferentes centros activos superficiales no necesitan estar necesariamente en contacto mutuo dentro de dimensiones atómicas. Se pueden separar las funciones a distancias características de la difusión molecular superficial, típicamente de unos pocos micrones. Esto simplifica significativamente el diseño del catalizador al permitir mejoras independientes de las funciones catalíticas requeridas ^[41].

La elaboración de catalizadores sólidos constituye el “saber-hacer” de todo proceso catalítico, pues gran parte de sus propiedades y su influencia en el proceso principal dependen de las condiciones experimentales de su obtención ^[41]. Tales procesos, conocidos también por catálisis, pueden ser: homogéneos o heterogéneos ^[41-42]. En este tipo de reacciones, la catálisis homogénea tiende a ser más selectiva, siendo útil a escala industrial en procesos exotérmicos donde se favorece la disipación calórica. Por otro lado, los catalizadores seleccionados de una catálisis heterogénea deben ser resistentes a temperaturas elevadas y presiones superiores a la atmosférica. A diferencia de la homogénea que no se requiere de un proceso adicional para separar el catalizador. Se puede observar que cada catálisis tiene sus ventajas y desventajas. En

la tabla 2.9 se muestran algunas ventajas y desventajas sobresalientes de cada tipo de catálisis, aclarando que la catálisis heterogénea tiene mayor impacto económico a nivel industrial [41-42].

Tabla 2.9 Ventajas y desventajas de catálisis homogénea y heterogénea

No.	Criterios de medida	Catálisis Homogénea	Catálisis Heterogénea
1	Selectividad	Alta	Variable
2	Actividad	Alta	Variable
3	Condiciones de reacciones	Moderada	Severas
4	Tiempo de uso del catalizador	Variable	Prolongado
5	Variabilidad en las propiedades estéricas y electrónicas	Son posibles	No posibles
6	Mecanismo	Posiblemente determinadas condiciones	bajo Muy complejos
7	Impacto económico y ambiental	Menor	Mayor

La técnica de elaboración de estos materiales depende fundamentalmente de la forma y tamaño de poros que se deseen lograr. Debido a esta particularidad, a escala de laboratorio e industrial, los procesos que más relevancia tienen para lograr las cualidades deseadas son los de preparación de mezclas, formación de lodos, seguidos del conformado, y el secado o calcinación.

Los catalizadores sólidos pueden prepararse en polvos, gránulos, cilindros, anillos y esferas. A veces se mezclan el portador y el catalizador en estado polvo y después se le da a la mezcla la forma adecuada; en otros casos, se dispone el material activo sobre la superficie del portador, al que previamente se le ha dado la forma conveniente. No obstante, la deposición sobre el soporte puede efectuarse por varios métodos:

1. Impregnación por inmersión del portador en una disolución de una sal del catalizador, seguida del secado y conversión en la forma activa. Este método sencillo tiene el inconveniente de que durante el secado la sal emigra hacia la superficie externa, dejando descubierta parte de la superficie interna.
2. Precipitación, realizada también por inmersión del portador, empleando un agente químico para depositar el catalizador por precipitación sobre la superficie.

3. Co-precipitación del portador y del catalizador a partir de una disolución, seguida del conformado y secado.
4. Mezcla en húmedo de los componentes para formar un lodo, seguido de conformación y secado.
5. Pulverización o rociado de la superficie externa cuando el sólido no es poroso.
6. Otras técnicas son: electrodeposición, adsorción del líquido o vapor y deposición sobre la superficie del portador por descomposición química.

En general, los procesos de impregnación del material activo sobre la superficie del portador inicialmente implican la selección de un soporte y después, una secuencia de pasos que plantean un orden general para la preparación de catalizadores soportados:

1. Evaluación del transportador o soporte.
2. Contacto del transportador con la disolución impregnante.
3. Eliminación del exceso de disolución y secado.
4. Calcinación–activación.

Recientemente, se ha precisado que los catalizadores soportados se basan en la disposición de uno o más componentes activos sobre la superficie de un soporte y que el principal propósito es conseguir una buena dispersión de la fase activa y buena estabilidad contra la sinterización. Otros autores refieren que los catalizadores se preparan por un proceso de varias etapas: deposición de una disolución de una sal soluble del elemento activo sobre el soporte, secado, y calcinación. Estos procedimientos son complejos ya que intervienen un gran número de variables las que tienen una relación estrecha con el comportamiento posterior del catalizador. Dentro de los factores determinantes a esta situación, se encuentran las siguientes:

- Precio y disponibilidad de la materia prima.
- Propiedades físicas y químicas.
- Área superficial y tamaño y distribución de poros.
- Actividad para la reacción, selectividad y regeneración.

2.4.2 Proceso Sol-Gel.

El proceso sol-gel se puede definir como un método para la elaboración de materiales cerámicos, semiconductores, geles o vidrios, a partir de la preparación de un sol y remoción del solvente empleado, el cual lo podemos observar en la figura 2.2 [43].

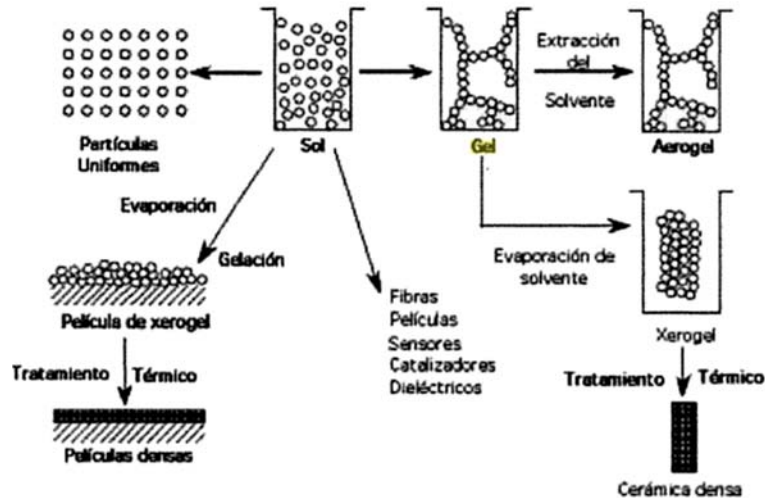


Figura 2.2 Representación esquemática de los procesos sol-gel usando distintas técnicas para obtener diferentes productos.

Este proceso tiene sus inicios con las investigaciones de Ebelman en 1846, aunque fue estudiado profundamente hasta los inicios de 1930. A principios de los 70's, este proceso generó mayor interés al lograr la obtención de monolitos de geles inorgánicos a bajas temperaturas [44].

Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido, en donde el tamaño de las partículas varía de uno a 1,000 nm de diámetro. El sol puede prepararse a partir de un compuesto orgánico o inorgánico (como los alcóxidos y nitratos) y puede consistir en partículas de óxidos o cúmulos de polímeros.

Las propiedades y estructura del gel se establecen durante su envejecimiento con el líquido atrapado formando los poros a temperatura ambiente o bajo condiciones hidrotérmicas. Las reacciones que causan la gelación, también continúan después de alcanzar el punto de gelado,

produciendo el fortalecimiento, endurecimiento y contracción de la red. Los procesos de disolución y co-precipitación pueden conducir a una estructura porosa o a la separación del material al ocurrir una mezcla de fases sólido-líquido, líquido-líquido o sólido-sólido. Estos factores tienen un gran efecto en el proceso de secado y sinterización del material.

El punto de gelado es el tiempo (o grado de reacción) en el cual se forma el último enlace que completa esta molécula gigante, cambiando del estado líquido (sol) a un estado semisólido (gel), dando lugar a este procedimiento al método sol-gel.

El tiempo de residencia de la fase líquida durante la etapa de secado, permite la formación de una red de poros dentro de los geles poliméricos, favoreciendo la formación de una estructura sólida denominada esqueleto. Las dimensiones promedio de los poros y el espesor del esqueleto, dependen de la estructura que existe en el punto de gelado y de la contracción o distorsión que resulta del proceso de secado. Los geles secos, también llamados xerogeles o aerogeles, se distinguen de otros geles por su porosidad, su enorme área superficial, de 500 a 900 m²/g, y por ser transparentes o translúcidos.

Un parámetro importante de control es el pH, el cual influye en la cinética de reacción y en la estructura del producto. La polimerización en medios básicos tiende a precipitar partículas o formar geles coloidales que se caracterizan por una estructura frágil y opaca. Lo anterior contrasta con las condiciones ácidas, en donde se obtiene un gel polimérico, el cual es elástico cuando se encuentra húmedo, y rígido cuando se encuentra seco, además de ser sumamente transparente. El contenido de agua es directamente proporcional al pH de la solución. A mayor pH, mayor contenido de agua.

Los alcóxidos de metales de transición, M(OR)_z, especialmente los basados en Ti y Zr son ampliamente usados como precursores de vidrios y materiales cerámicos. Estos alcóxidos metálicos son muy reactivos en presencia de grupos OR de alta electronegatividad, estabilizando al ion M en estados de oxidación altos y permitiéndoles ser susceptible a ataques nucleofílicos.

Las principales reacciones involucradas en esta técnica son: hidrólisis (formación del sol) de un alcóxido metálico mediante la adición de agua o una solución de agua/alcohol obteniéndose especies MOH sumamente reactivas y la condensación de estas especies mediante los mecanismos en competencia de alcoxlación, oxolación y olación (formación del gel), seguido por el añejamiento y secado de los geles a temperatura ambiente, y finalmente su tratamiento térmico.

Existen tres rutas principales de sistemas sol-gel, dependiendo de si el precursor es una sal inorgánica en solución acuosa, un sólido agregado formado de subunidades coloidales, o un agente formando arreglos en solución orgánica. Las soluciones de precursores iónicos son desestabilizadas por cambios en el pH de la solución o temperatura iniciando el proceso de hidrólisis seguido por el de condensación.

En el segundo caso, se inicia con agregados de partículas coloidales en un solvente (suspensión), la cual es peptizada por la adición de algún electrolito u otro solvente, con la posibilidad de una subsiguiente re-agregación. El efecto fisicoquímico fundamental en operación es el cambio en el potencial zeta superficial y por consiguiente la energía de interacción entre las partículas coloidales. Los alcóxidos metálicos son los precursores más importantes para la formación de óxidos.

Las condiciones de síntesis y los tratamientos posteriores conducen a la generación y modificación de sitios ácidos y básicos. Una reacción que comúnmente se correlaciona con el número total de sitios ácidos de un sólido es la descomposición de alcoholes que es una prueba útil para dilucidar acerca de los tipos de sitios ácidos y se ha empleado con éxito en soportes de óxidos mixtos. La reacción permite determinar si una superficie tiene ácidos Lewis o si existen sitios ácidos Brønsted ^[41].

La transesterificación es un proceso en el que un éster reacciona con un alcohol para dar lugar a un nuevo éster, proceso que también se conoce como alcoholólisis ^[45, 46]. Para poder llevar a cabo la alcoholólisis de ésteres se han desarrollado una gran variedad de procedimientos catalizados por ácidos próticos y de Lewis, bases orgánicas e inorgánicas, enzimas y anticuerpos

[46]. La presencia de catalizadores con una fuerte acidez o basicidad acelera considerablemente el ajuste del equilibrio, además de utilizar un exceso de alcohol para lograr un alto rendimiento del éster; aunque puede dificultar la recuperación de la glicerina [45]. Los grupos alcóxidos comúnmente usados en la síntesis de ésteres son los grupos metoxi, etoxi, t-butoxi, aliloxi y benciloxi, y menos frecuentes los grupos i-propoxi y feniloxi. Para una catálisis ácida, el proceso de transesterificación es catalizada por sitios Brønsted, empleando los ácidos sulfúricos [45, 46], sulfónicos [45, 46], fosfóricos, clorhídricos y p-toluensulfónico, siendo este último el ácido más frecuentemente usado [46]. Estos catalizadores favorecen el alto rendimiento de los alquil éster, pero sus reacciones son lentas y requieren temperaturas arriba de los 100°C y más de 3 horas para completar la reacción [45].

El mecanismo de la transesterificación de aceites vegetales con catálisis ácida se muestra en la figura 2.3, para un monoglicérido. Sin embargo, este puede extenderse a di- y triglicérido. La protonación del grupo carbonilo del éster conduce a la carbocatión II que, después un ataque nucleofílico del alcohol produce el intermedio tetraédrico III, lo que elimina el glicerol para formar el nuevo éster IV, y para regenerar el catalizador H⁺. Según el mecanismo, los ácidos carboxílicos se pueden formar por reacción del carbocatión II con agua presente en la mezcla de reacción. Esto sugiere que una transesterificación catalizada por ácido debe llevarse a cabo en ausencia de agua, con el fin de evitar la formación competitiva de los ácidos carboxílicos que reducen el rendimiento del alquil éster [45].

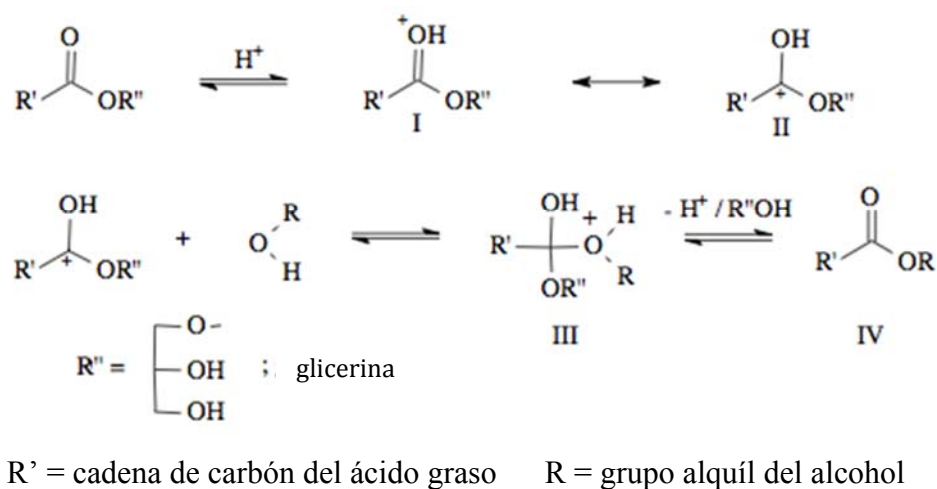


Figura 2.3 Mecanismo de transesterificación con catálisis ácida en aceites vegetales.

La transesterificación con catálisis básica de aceites vegetales es más rápida que la reacción por catálisis ácida. Por esta razón, junto con el hecho de que los catalizadores alcalinos son menos corrosivos que los compuestos ácidos, los procesos industriales por lo general favorecen la catálisis básica, tales como alcóxidos e hidróxidos de metales alcalinos, así como los carbonatos de sodio o potasio. La secuencia del mecanismo de la transesterificación alcalina para aceites vegetales, se muestran los pasos en la figura 2.4 ^[45].

El primer paso (ec.1) es la reacción de la base con el alcohol, la producción de un alcóxido y el catalizador protonado. El ataque nucleofílico del alcóxido en el grupo carbonilo del triglicérido genera un intermedio tetraédrico (ec.2), a partir del cual se forman el éster de alquilo y el anión correspondiente del diglicérido (ec. 3). Este último desprotona el catalizador, regenerando así la especie activa (ec. 4), que ahora es capaz de reaccionar con una segunda molécula de alcohol, de iniciar otro ciclo catalítico. Los diglicéridos y monoglicéridos son convertidas por el mismo mecanismo a una mezcla de ésteres de alquilo y glicerol ^[45].

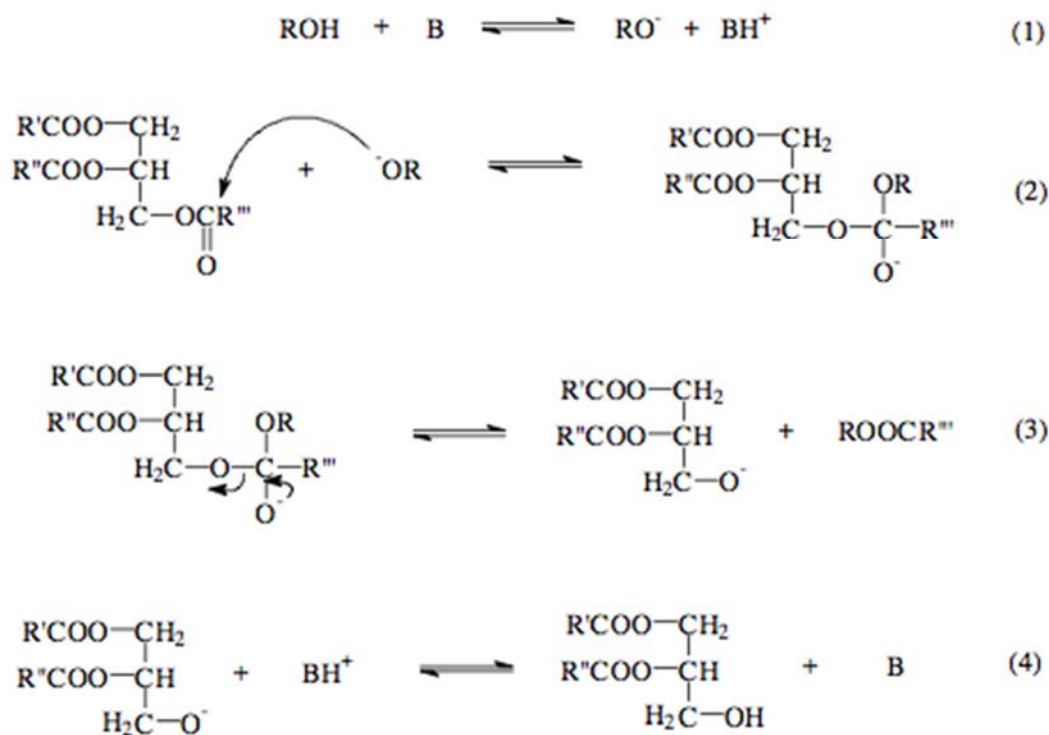


Figura 2.4. Mecanismo de transesterificación con catálisis básica en aceites vegetales ^[45].

La basicidad superficial de un catalizador sólido puede ser definido de manera análoga a la que se aplica a las bases convencionales. Por lo tanto, una superficie de sitios base Lewis es uno que es capaz de donar un par de electrones a una molécula adsorbida. Si se toma la definición de la basicidad superficial de una manera más general, se podría decir que la superficie activa corresponde a los sitios con densidades de electrones locales relativamente altas. Esta definición general incluirá no solo la basicidad Lewis, sino también los sitios de donantes de un solo electrón. En la literatura de la catálisis heterogénea se menciona que existen dos zonas donantes de un solo electrón y par de electrones en catalizadores básicos. En cuanto a la naturaleza de sitios básicos Lewis, se ha realizado poco trabajo para establecer reglas generales y modelos, excepto de los óxidos metálicos alcalinotérreos y zeolitas. En el caso de catalizadores de óxido o catalizadores de óxido de metal dopado alcalino, los sitios superficiales básicos pueden ser generados por descarboxilación de un carbonato de metal superficie; intercambio de iones de hidrógeno hidroxilo por cationes electropositivos; deshidroxilación térmica de la superficie del catalizador; condensación de partículas de metales alcalinos en la superficie; y la reacción de un metal alcalino con una vacante de aniones ^[47].

Por esto, tanto los catalizadores sólidos ácidos como los básicos pueden ser del tipo Brønsted y Lewis ^[47].

2.4.2.1 Ventajas e inconvenientes del método sol-gel.

Entre las principales ventajas del proceso sol-gel se encuentran las siguientes ^[8, 44-48]:

- Alta homogeneidad de las disoluciones multicomponentes, geles y materiales obtenidos.
- Posibilidad de obtener materiales de formas muy variadas: fibras, partículas, esferas, compósitos, etc., debido a las propiedades geológicas de los soles.
- Baja temperatura de procesado, lo que conlleva a:
 - Ahorro de energía
 - Mínima pérdida por evaporación
 - Mínima contaminación del aire

- Obtención de nuevos sólidos cristalinos y no cristalinos, debido a la posibilidad de controlar y modificar cada etapa del proceso
- Mejores características de los óxidos obtenidos comparados a los métodos tradicionales de preparación:
 - Área superficial más alta
 - Mayor homogeneidad y pureza
 - Mejor control microestructural de las partículas metálicas
 - Distribuciones más estrechas de tamaños de partículas y de poros
 - Resistencia
 - Transparencia óptica
 - Durabilidad química
 - Porosidad diseñada
 - Resistencia térmica

Respecto a los inconvenientes del mismo, los más señalados son:

- Elevado costo de los materiales de partida
- Problemas de encogimiento durante el secado
- Presencia de poros residuales
- Carbono residual
- Riesgos de las disoluciones orgánicas
- Larga duración del proceso

Muchas aplicaciones de estos materiales incluyen películas protectoras y porosas, capas ópticas, capas dieléctricas y electrónicas, superconductores semiconductores refuerzos de fibras, biomateriales y catalizadores ^[44].

2.4.2.2 Química del proceso sol-gel.

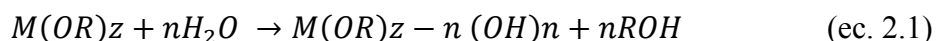
Los alcóxidos metálicos son miembros de la familia de los compuestos organometálicos, los cuales están formados por grupos alcoxi enlazados a un átomo de un metal o metaloide (por ejemplo, tetraetóxido de silicio, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) ^[48].

En general, los alcóxidos de metales son muy reactivos debido a la presencia de grupos OR altamente electronegativos (donadores-p fuertes) que estabilizan al metal en su estado de oxidación más alto y hace al metal muy susceptible al ataque nucleofílico. Sin embargo, los alcóxidos de metales de transición (Ti, V, Zr etc.) se distinguen de los alcóxidos de silicio por lo siguiente ^[48]:

- a) por su mayor reactividad que resulta de la baja electronegatividad de los metales,
- b) la habilidad que muestran para adoptar diversos estados de coordinación.

Los alcóxidos de metales de transición se disuelven en solventes no polares. En solventes polares, como el alcohol, puede ocurrir tanto el puenteo alcoxi como la asociación mediante el alcohol. La alta reactividad de los alcóxidos de metales de transición hace que su utilización se lleve a cabo en un estricto control de humedad y condiciones de hidrólisis, para poder obtener geles homogéneos en lugar de precipitados ^[48].

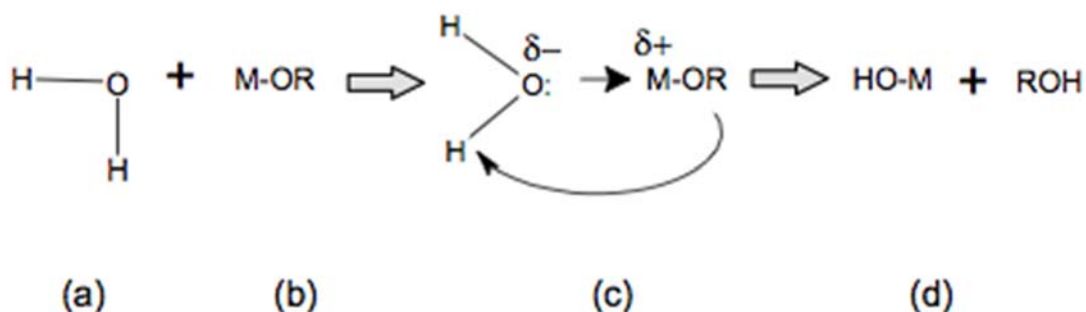
Los alcóxidos metálicos son extremadamente reactivos con el agua lo que lleva a formar hidróxidos u oxi-hidróxidos metálicos. La reacción completa se puede escribir de la siguiente manera (ec. 2.1) ^[48]:



Donde, $z = 4$ y $n = 1$ a 4 .

Esta reacción está formada por dos procesos químicos denominados, hidrólisis y condensación, los cuales están involucrados en la formación de la estructura del óxido metálico. La hidrólisis puede ocurrir mediante el mecanismo de sustitución nucleofílica (SN), la cual involucra la adición nucleofílica (AN) de las etapas (a) y (b), seguida por la transferencia de un protón a partir de la molécula que ataca a un alcóxido ó ligando-hidroxi dentro del estado de transición (c) y la eliminación de las especies protonadas como alcohol (ec. 2.2) ^[48].

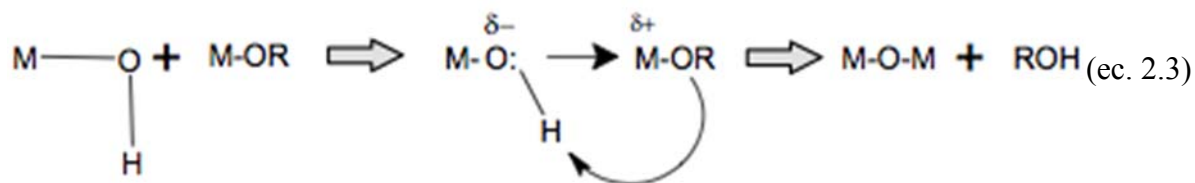
(ec. 2.2)



La condensación es también un proceso complejo y puede ocurrir tan pronto se formen los grupos hidroxilo (MOH). Durante esta etapa se forma un gran número de grupos hidroxilo, que pueden actuar como grupos enlazantes entre los centros metálicos o ser simples ligandos OH [48].

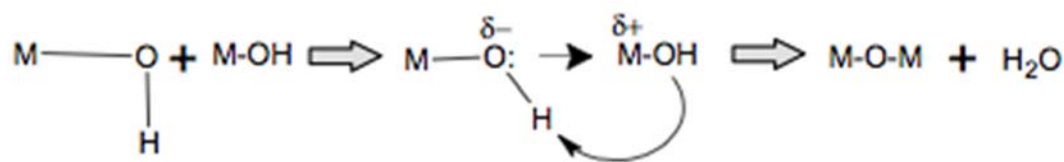
Dependiendo de las condiciones experimentales se han propuesto tres mecanismos competitivos, alcoxlación, oxolación y olación [48].

1. Alcoxlación: es la reacción por la cual se realiza el puenteo oxo a través de la eliminación de una molécula de alcohol (ec. 2.3):



2. Oxolación: sigue el mismo mecanismo que la alcoxlación, pero el grupo R de la especie saliente es el protón y el grupo saliente es una molécula de agua (ec. 2.4):

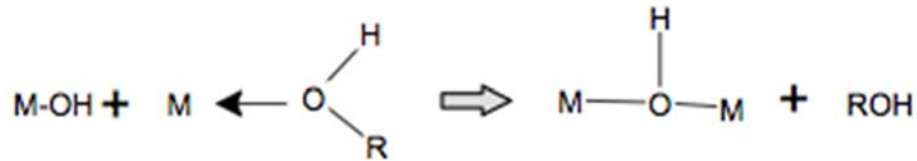
(ec. 2.4)



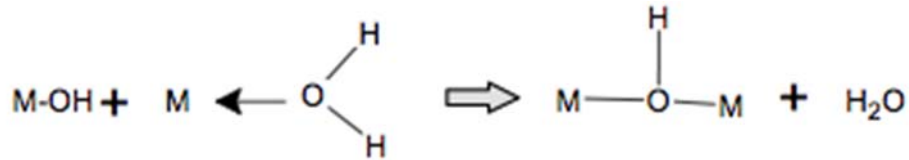
3. Olación: cuando $N-Z > 0$ (N es el número de coordinación del catión M, y Z es el

estado de oxidación del catión), la condensación puede ocurrir por olación (ec. 2.5 y ec. 2.6):

(ec. 2.5)



(ec. 2.6)



La termodinámica de la hidrólisis, alcoxlación y oxolación están gobernadas por la fuerza del nucleófilo entrante, el carácter electrofílico del metal y la carga parcial y estabilidad del grupo saliente^[48].

Es importante resaltar que estas cuatro reacciones (hidrólisis, alcoxlación, oxolación y olación) y su relativa contribución van a afectar directamente la estructura, textura y morfología del óxido resultante. Estas contribuciones se pueden optimizar mediante un control y ajuste de las condiciones experimentales las cuales han sido clasificadas como^[48]:

- a) Internas: naturaleza del átomo metálico y de los radicales alquíl, y estructura molecular del precursor.
- b) Externas: relación de hidrólisis (n = agua/alcóxido), catalizador, dilución, tipo de solvente, y temperatura.

La reacción de condensación es promovida bajo las condiciones básicas. Así, la condensación básica debe conducir a cadenas ramificadas en lugar de grandes cadenas lineales, produciendo especies más compactas altamente ramificadas (figura 2.5).

- **Catalizador Acido**

- producción principalmente de polimeros lineales o polimeros ramificados al azar.



- **Catalizador Básico**

- producción de grupos altamente ramificados



Figura 2.5 Efecto del catalizador de hidrólisis en proceso de síntesis.

La estructura de los productos condensados depende de las velocidades relativas de las cuatro reacciones: hidrólisis, oxolación, alcoxolación y olación. La contribución de cada una de estas reacciones depende tanto de los parámetros internos tales como, naturaleza del metal y grupos alquilo, como de los parámetros externos tales como, relación molar agua/alcóxido, el catalizador, concentración, solvente y temperatura. Desgraciadamente, debido a la rápida cinética de las reacciones de hidrólisis y condensación; hay muy poca información disponible relacionada con la evolución progresiva de la estructura en los sistemas de óxidos de transición.

Con el tiempo, las partículas coloidales crecen uniéndose entre sí, formando una red estructural tridimensional (figura 2.6), el sol se convierte en gel cuando éste puede soportar un esfuerzo elásticamente. Esto se define como punto de gelación o tiempo de gelación (tg). No hay una energía de activación que pueda ser medida, por lo que no se puede medir con precisión el punto en que el sol cambia de un fluido viscoso a un gel elástico.

Las características físicas del gel dependen grandemente del tamaño de las partículas y la extensión de la interconexión de las cadenas, previo a la gelación. En la etapa de gelación, la viscosidad del material se incrementa enormemente.

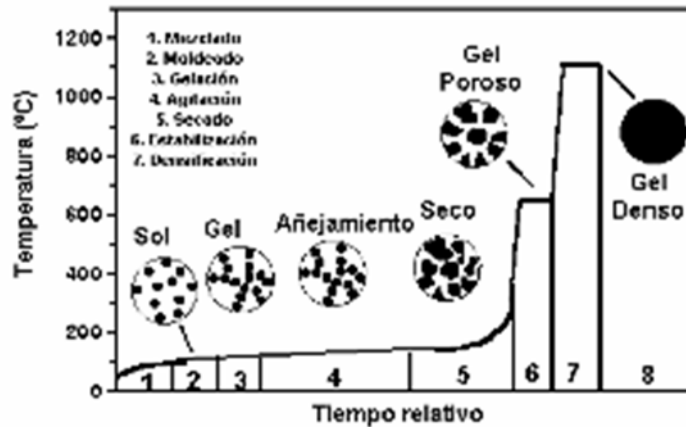


Figura 2.6 Secuencia sol-gel en la obtención de materiales.

El añejamiento del gel consiste en mantener el gel por un período de tiempo, desde horas hasta días, completamente inmerso en líquido. Durante el añejamiento, la poli-condensación continúa, y esta es una etapa clave para algunos sistemas, donde dependiendo del tipo de líquido la estructura inicial del gel puede ser manejada o modificada por una reprecipitación, adicionalmente el estado de agregación de las partículas se puede manipular para obtener una textura deseada.

Durante el secado, el líquido se remueve de la estructura porosa interconectada, ya sea por medio de un calentamiento suave para formar un xerogel; o bien, si la eliminación es en autoclave bajo condiciones supercríticas, se tiene la formación de un aerogel. La idea principal es eliminar la interfase líquido vapor y por consiguiente remover la presión capilar que la acompaña. Los efectos del secado en las propiedades de los aerogeles son básicamente en la textura y estructura cristalina de los materiales.

Cuando el gel se ha secado, aún contiene una gran cantidad de grupos hidroxilo quimisorbidos en la superficie de los poros. Al aplicar tratamientos térmicos entre el rango de 500-800°C estos grupos se desorben y se disminuye así el ángulo de contacto y la sensibilidad del gel a tensiones de rehidratación obteniéndose un gel estabilizado.

La eliminación de los grupos OH o deshidroxilación de la estructura porosa, se realiza mediante un proceso térmico. Es claro que el proceso de deshidroxilación estará acompañado por el proceso de sinterización o reducción parcial de la estructura porosa, esto depende de la naturaleza del sistema, llegando al extremo de estar acompañado de la reacción de cristalización. El proceso final es la densificación del sistema (reducción substancial del número de poros), esto se logra generalmente por encima de los 1000°C.

Entre las motivaciones para usar el proceso sol-gel están la alta pureza de los materiales obtenidos, el tamaño pequeño y homogéneo de las partículas y la baja temperatura de preparación, en comparación con los métodos tradicionales en la preparación de polvos. El objetivo del proceso sol-gel es en general, controlar las características superficiales de los materiales desde las etapas iniciales de la preparación.

2.4.3 Sistemas óxido-metal.

La preparación sol-gel de sistemas óxido-metal, puede llevarse a cabo de dos maneras: la introducción de un precursor metálico por métodos convencionales (tales como impregnación e intercambio iónico) en un soporte previamente preparado por sol-gel, o la adición directa de un precursor metálico durante el proceso sol-gel.

A diferencia de los precursores de los óxidos, los cuales generalmente son alcóxidos, los precursores metálicos no siempre participan directamente en la química del sol-gel. En su lugar, el precursor metálico es a menudo simplemente encapsulado en una creciente red de gel, pero su presencia puede influir indirectamente en el proceso sol-gel. Las implicaciones catalíticas de estos sistemas son que pueden tener comportamientos de activación y desactivación muy diferentes que los sistemas de metales soportados preparados por métodos convencionales.

2.4.4 Óxido de circonio.

El óxido de circonio es conocido por sus atractivas propiedades fisicoquímicas (resistencia

al choque térmico, al desgaste, a la corrosión, buena tenacidad y bajo coeficiente de fricción, entre otras); mismas que le han dado cabida en muchas aplicaciones. Sus propiedades ácido base lo hacen un óxido adecuado para importantes aplicaciones en procesos catalíticos como la isomerización de parafinas, hidrogenación de olefinas, deshidrogenación de alcoholes y otros usos tecnológicos. Como sucede con la mayoría de los materiales catalíticos, las propiedades electrónicas, estructurales y texturales, dependen del método de preparación. Debido a su naturaleza de semiconductor tipo-n, recientemente ha sido considerado como fotocatalizador en reacciones fotoquímicas heterogéneas.

En la catálisis se puede correlacionar la actividad catalítica con la fase cristalina en la que se encuentra el sistema, y se ha demostrado que la fase tetragonal del ZrO_2 la que presenta mayor actividad catalítica.

2.4.4.1. Generalidades del ZrO_2 .

Actualmente gran parte de la investigación sobre materiales potencialmente útiles en reacciones fotocatalíticas, se basa en estudios de síntesis y caracterización de diversos óxidos semiconductores entre los que se incluyen Cd, No, y ZrO_2 .

El óxido de circonio se encuentra disperso en la naturaleza y se calcula que su proporción en la corteza terrestre es semejante a la del carbono. El circonio (Zr) se descubrió primero por Klaproth en 1789 y fue aislado como metal por Berzelius en 1824. De los casi 20 minerales con contenido de circonio, sólo dos tienen importancia comercial: el circón, un silicato de circonio ($ZrSiO_4$), que es la fuente primaria de suministro, y la badeleyita (ZrO_2), un óxido de circonio. Las calidades del circón disponibles de manera comercial son típicamente con un mínimo 64.5-66% de dióxido de circonio (ZrO_2), mientras las calidades de badeleyita tienen generalmente un mínimo 96-99% de ZrO_2 .

2.4.4.2 Características del óxido de circonio.

Los catalizadores basados en óxido de circonio (ZrO_2) han atraído la atención de numerosas investigaciones como soporte en sistemas catalíticos heterogéneos debido a que la circonia tiene carácter ácido y básico, así como propiedades redox ^[49-50]. Sus sitios ácidos y básicos permiten una mejor orientación de la superficie de ZrO_2 y sorpresivamente poderoso en reacciones particulares y causa reacciones selectas altas y una larga vida catalítica ^[49]. La adición de iones SO_4^{2-} , PO_4^{3-} o BO_3^{3-} en la estructura del óxido de circonio incrementa su acidez, estabiliza su estructura y promueve un aumento en su área específica ^[50].

La actividad y selectividad del ZrO_2 está fuertemente condicionada por el método de preparación, las temperaturas de tratamiento térmico y por la adición de agentes dopantes o modificadores de estructura. Se sabe que la adición de iones como sulfatos, fosfatos y/o boratos al hidróxido de circonio ($Zr(OH)_4$) da como resultado un óxido de circonio con fuerte acidez y excelentes propiedades catalíticas en reacciones de alquilación e isomerización de parafinas ligeras. El óxido de circonia sulfatado ($ZrO_2-SO_4^{2-}$) es el soporte catalítico de mayor fuerza acida, alrededor de $H_0=16.04$, superando al ácido sulfúrico al 100% de pureza ($H_0\leq-11.93$) ^[50].

Su principal desventaja es su limitada estabilidad térmica, ya que los iones sulfato son parcialmente removidos como SO_x cuando los materiales son calcinados a altas temperaturas ($>600^\circ C$), debido a esto, el material pierde acidez por lo que disminuye su actividad catalítica ^[50].

2.4.4.3 Estructura del ZrO_2 .

La química de los compuestos de circonio en medio acuoso está dominada por la tendencia de formar enlaces circonio-oxígeno. Esto lleva a la formación de varios tipos de compuestos polimórficos diferentes (figura 2.7): monoclinica es la forma a temperatura ambiente y estable hasta aproximadamente $1170^\circ C$, tetragonal obtenida a $1200^\circ C$ y estable hasta $2370^\circ C$; y cúbica que se obtiene a $2370^\circ C$. La estabilización de estas estructuras cristalinas del óxido de circonio está determinada por diferentes factores en la síntesis de los materiales.

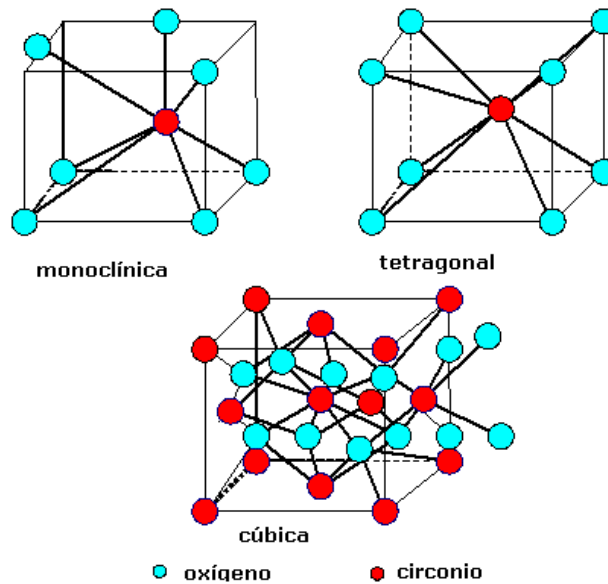


Figura 2.7 Representación gráfica de los polimorfismos del óxido de circonio.

La estructura tetragonal no se obtiene a temperatura ambiente, sin embargo, existe una forma tetragonal metaestable. Esta se prepara por precipitación de alguna de sus sales en solución acuosa, o por calcinación a baja temperatura. Esta estructura cristalina preparada por estos métodos es estable entre los 450-500°C. Por otro lado, el tamaño de partícula de la fase tetragonal metaestable depende del pH de precipitación del hidróxido de circonio.

La transformación de la fase tetragonal metaestable a la fase monoclinica es sensible a la presencia de impurezas o aditivos y al obtener esta última estructura, se pierde área específica conforme se incrementa la temperatura de calcinación. La forma tetragonal metaestable es una estructura de tipo fluorita (CaF_2) deformada, siendo frecuentemente descrita como una celda centrada en el cuerpo, en la cual cada átomo de circonio está rodeado por ocho átomos de oxígeno, cuatro a una distancia de 2.065 Å en un tetraedro aplastado y cuatro a 2.455 Å en un tetraedro elongado.

En la estructura monoclinica el circonio se encuentra heptacoordinado y en la forma cúbica todos los átomos de oxígeno se encuentran en una coordinación tetraédrica por un catión Zr^{4+} , el cual ocupa todos los sitios tetraédricos y cada Zr^{4+} se encuentra coordinado por ocho oxígenos equidistantes.

Con el fin de obtener cerámicos con mayor resistencia mecánica y térmica, es importante el optimizar la estabilidad de la fase tetragonal metaestable del ZrO_2 (t- ZrO_2). La presencia de impurezas tales como aniones SO_4^{2-} u óxidos de cromo incrementan la estabilidad de la fase t-metaestable del ZrO_2 , mientras que la presencia de impurezas Na^+ provocan un efecto contrario.

2.5 Oxido de circonio sulfatado.

En 1979 Hiño y Arata encontraron que, cuando el ZrO_2 es tratado con H_2SO_4 y calcinado entre 577 y 647°C, se vuelve altamente ácido (súper ácido). También encontraron que el catalizador es más activo y estable cuando se le adiciona Pt en un ambiente con hidrogeno. Este catalizador tiene la ventaja de operar a temperaturas más bajas que la zeolita. Se ha reportado que el catalizador de WO_x/ZrO_2 conteniendo Mn y Fe es casi tres veces más activo que WO_x/ZrO_2 a 280°C. Sin embargo, presenta un problema de pérdida parcial de sulfatos durante tratamientos térmicos y la desactivación del catalizador [51].

Soled y col., trabajaron con ZrO_2 , $ZrSiO_2$ a diferentes composiciones, SiO_2 , $Zr(OH)_4$, $Zr(OH)_4Si$ a diferentes composiciones. Demostraron que el área superficial del grosor y las superficies modificadas del óxido de circonia-silicio aumentan con los niveles de silicio. El área superficial del óxido de circonia-silicio es independiente del método de preparación [52].

Tanabe y col., determinaron que la alta actividad de ZrO_2 , para una reacción particular, es debido a la catálisis bifuncional. Para la catálisis bifuncional, la orientación de los sitios ácidos-básicos es muy importante. La orientación se puede modificar en gran medida por el método de preparación, la condición de tratamiento previo y la adición de pequeñas cantidades de los otros óxidos metálicos [49].

Yamaguchi realizó trabajos con diversos tipos de catalizadores: $ZrO_2Y_2O_2$, La_2O_3 , CeO , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2+Li_2O , $ZrO_2 + Na_2O$, $ZrO_2 + K_2O$, $ZrO_2 + Rb_2O$, $ZrO_2+ MgO$, ZrO_2+CaO , ZrO_2+Ti_2O . La superficie del óxido metálico exhibe propiedades ácidas, básicas, de oxidación y de reducción. El ZrO_2 tiene propiedades ácidas y básicas en la superficie, también fueron

encontradas propiedades de óxido-reducción. El número de sitios ácidos y de sitios básicos se midieron como la cantidad de amoníaco y CO₂ absorbido irreversiblemente, ZrO₂ calcinado a 600°C exhibe 0.6mmol/m² de sitios ácidos y 4mmol/m² de sitios básicos [53].

David A. Ward y col., determinaron que la introducción del ion sulfato en la circonia tiene importantes consecuencias en la textura y el comportamiento de la activación de la circonia sulfatada después de la calcinación debido a que los poros del material quedan abiertos, lo que permite al sulfato modificar la superficie del material y generar la actividad de isomerización del n-butano [54].

Fuentes y col., trabajaron con la circonia sulfatada con distintos métodos (coprecipitación y sol-gel) en la deshidratación de isopropanol. En método sol gel permite tener un material con mayor cristalinidad y tiene una tasa de transformación en % volumen del isopropanol del 90% en 120 min, comparado con el método de coprecipitación que solo alcanzó el 80% de transformación. Los materiales Zr(SO₄).4H₂O y ZrOSO₄ presentan propiedades de súper ácidos debido a que existe una mayor rapidez de transformación del isopropanol en relación con el H₂SO₄ puro. Con estos materiales, la deshidratación del isopropanol fue estudiada ya que es una reacción comúnmente aplicada para probar la actividad de catalizadores ácidos. [56].

Martins García y col., sintetizaron ZrO₂-SO₄ por un método libre de disolvente (S-ZrO₂) y por precipitación para el proceso de alcoholísis del aceite de soya en la esterificación del ácido oleico y se caracterizaron por RDX y FTIR. En la transesterificación del aceite de soya y la esterificación de los ácidos grasos se obtuvieron un 98% y 92% de conversión en metanólisis y etanólisis respectivamente, observándose una fácil separación de glicerina. Sin embargo, el S-ZrO₂ se desactiva por la presencia pequeñas cantidades de agua. El difractograma del S-ZrO₂ en ambos métodos muestra picos correspondientes a las fases monoclinicas y tetragonales. [14]

Hernández y col., estudiaron la posible influencia de la temperatura de calcinación o variable de síntesis sobre las propiedades textuales, estructurales y acidas del ZrO₂. Se observó que la temperatura de calcinación tiene gran influencia sobre las propiedades textuales, grado de cristalinidad y acidez de los materiales. Los soportes sintetizados se clasificaron como

materiales mesoporosos, nanocristalinos y con un grado de acidez aceptable hasta los 600°C. Aunque se considera a la fase tetragonal del óxido de circonio como sinónimo de actividad catalítica, se mostró a un óxido de circonio monocíclico con un potencial como catalizador sólido ácido, activo en la deshidratación de alcoholes y en la isomerización selectiva de n-hexano [57].

Morales y col., observaron que tanto el óxido de circonio como sus mezclas binarias ZrO_2/SO_4 , ZrO_2/Ce , ZrO_2/TiO_2 presentan dos fases cristalinas; tetragonal y monocíclica. Todos los materiales evaluados se presentan prometedores para la producción de biodiesel a partir de aceite de semilla de algodón con rendimientos mayores del 90%. La circonia sulfatada es el catalizador que presenta mayor superficie específica, comparado con el catalizador de óxido mixto de circonia-titanio sulfatado. Las estructuras cristalinas corresponden a fases monocíclica y tetragonal, siendo el óxido de circonio mayoritariamente monocíclico y las de circonia sulfatada y circonia-cerio, presentan mezclas de ambas fases, mientras que el catalizador circonia-titanio es amorfo [58].

La circonia sulfatada, obtenida a partir del hidróxido de circonio ($Zr(OH)_4$) e impregnada con ácido sulfúrico (H_2SO_4), es un catalizador muy prometedor para la producción de biodiesel porque su actividad catalítica para la transesterificación en aceite crudo de la semilla de algodón permitió una conversión del 98% con 1% p/p de catalizador y 1:30 de relación molar de aceite: metanol, a 200°C y por un periodo de 2 horas de reacción, contando con agitación constante de 650 rpm para incrementar la dispersión de los reactivos ya que los mismos no son miscibles a las temperaturas de trabajo [58].

Le siguen en importancia los catalizadores de óxido mixto de circonia-titanio sulfatado (preparada por co-precipitación de circonia y titanio a una relación 1:1 cantidad molar) y circonia dopada con cerio-sulfato (preparada a partir de hidróxido de circonia estándar con impregnación con cerio y sulfato), que presentan además la posibilidad de ser reutilizados, hasta tres veces consecutiva, pero con un descenso en su rendimiento catalítico debido a que la actividad de la circonia disminuye al reciclar el material al proceso de transesterificación. El óxido mixto de circonia-titanio sulfatado presenta un buen comportamiento catalítico, ya que

aun en el segundo reciclo mantuvo una conversión del 83,40% luego de haber producido conversiones 97,62% en la primera reacción y del 91,75% en el primer reciclo finalmente el catalizador de óxido de circonio presenta un muy escaso rendimiento catalítico ^[58].

Arregoitia y col., sintetizaron el óxido de circonio fosfatada mediante la técnica de sol-gel con 1-butóxido de circonio IV como precursor y 1-butanol como solvente, produciendo el hidróxido de circonio ($Zr(OH)_4$) e impregnando ácido fosfórico (H_3PO_4). Se obtuvieron sólidos con estructura tetragonal y la adición del ion fosfato incrementó el área específica en los materiales. Las pruebas de reacción revelaron que los catalizadores fosfatados tuvieron mayor actividad catalítica en la reacción de descomposición de 2-propanol para la obtención del propileno y los sitios activos dominantes fueron sitios ácidos ^[50].

2.6 Catalizadores básicos heterogéneos soportados en circonia.

Recientemente, el bajo costo de materia prima en el uso de aceite de cocina usado y grasas animales para remplazar al aceite vegetal, han mejorado la viabilidad económica del biodiesel. Sin embargo, la presencia de componentes indeseables como un alto porcentaje de ácidos grasos libres (AGL) y agua, han creado problemas en la producción de biodiesel ^[38].

A pesar de que los procesos con catalizadores homogéneos para la producción de biodiesel son relativamente rápidos y muestran altas conversiones con reacciones secundarias mínimas, todavía no tienen un costo muy competitivo con el diésel de petróleo. Los catalizadores usados en el proceso, generalmente KOH y NaOH son neutralizados con ácido fosfórico después de la reacción, y las sales resultantes constituyen grandes cantidades de desechos químicos no deseados. Las otras desventajas incluyen ^[59]:

- a. El catalizador no puede ser recuperado y debe ser neutralizado al final de la reacción,
- b. Hay un uso limitado de metodologías de procedimiento continuo.
- c. Los procesos son muy sensibles a la presencia de agua y AGL y, en consecuencia, se necesita una materia prima de alta calidad, como aceites vegetales refinados, para evitar reacciones secundarias no deseadas (hidrólisis y saponificación) o pasos

adicionales de reacción para convertir primero y/o eliminar los AGL.

La síntesis de biodiesel usando catalizadores sólidos heterogéneos en lugar de catalizadores homogéneos potencialmente podría conducir a costos de producción más bajos, permitiendo la reutilización del catalizador y las oportunidades para operar en un proceso continuo de lecho fijo ^[59]. Ulf y col., (2010) compararon NaOH y K₂CO₃ con y sin soporte de una resina epóxica usando aceite crudo de palma. Los procesos con catalizadores heterogéneos mejoran el proceso debido a que, en la transesterificación, las etapas de lavado del biodiesel obtenido se reducen, el proceso se hace ambientalmente amigable y se obtienen rendimientos más altos de metil ésteres ^[60]. Los triglicéridos son fácilmente transesterificados en presencia de un catalizador alcalino a presión atmosférica y a una temperatura aproximadamente de 60 -70°C con un exceso de metanol. Los alcóxidos de metales alcalinos (como CH₃ONa para la metanólisis) son los catalizadores más activos, ya que dan rendimientos muy altos (>98%) en corto tiempo de reacción (30 min.), incluso si se aplican bajas concentraciones molares (0.5% mol) ^[59].

La catálisis soportada en circonia ha sido un material interesante y estudiado, ya que tiene una naturaleza anfótera y junto con sus propiedades redox, permite que el catalizador pueda tener un comportamiento ácido o básico dependiendo el tratamiento previo del mismo. La basicidad de la circonia puede mejorar mediante la adición de un promotor alcalino como el hidróxido de potasio (KOH), el metal magnesio, y el óxido lantano ^[38].

Amin y col., (2011) utilizaron Mg/ZrO₂, Ca/ZrO₂, Sr/ZrO₂ y Ba/ZrO₂ como catalizadores heterogéneos alcalinos en la producción de biodiesel a partir de aceite de cocina usado por la vía de impregnación húmeda. Sr/SO₂ exhibe una alta actividad catalítica debido a un balance básico y ácido mostrado en los análisis. Los sitios activos del material permiten simultáneamente una reacción de esterificación y transesterificación en el proceso de metanólisis ^[38]. Esta es una ventaja en el uso de aceites con un valor porcentual de AGL mayor a 5% para la reducción de la glicerina como subproducto y favorecer el rendimiento de reacción de más del 90%.

Debido a la naturaleza química de los compuestos metales alcalinos, los materiales

modificados por los metales alcalinos exhiben propiedades básicas en muchos de los casos. La modificación de las propiedades superficiales al añadir compuestos con metales alcalinos puede ser resultado debido a varias razones, y a menudo es difícil encontrar la explicación precisa para mejorar la actividad en cada caso ^[78]:

- 1) Los iones de metales alcalinos envenenan o neutralizan los sitios ácidos y reducen las tasas de reacción catalítica por sitios ácidos
- 2) Los iones de metales alcalinos localizados en la masa o en la superficie modifican la densidad electrónica de la superficie de los iones oxígeno.
- 3) Los compuestos de metales alcalinos son transformados por el pre tratamiento apropiado (calcinación, tratamiento térmico) dentro del compuesto básico como los óxido de metales alcalinos quien muestra propiedades básicas.
- 4) Los compuestos de metales alcalinos reaccionan con el material de soporte para desarrollar compuestos nuevos (o sitios catalíticamente activos).

Las propiedades catalíticas de los compuestos catalíticos dopado con metales alcalinos varia con el tipo de compuesto de metal alcalino ^[78]. En particular, dopar con el ion Na^+ en ZrO_2 afecta grandemente la selectividad en reacciones de deshidratación y deshidrogenación. Cuando al ZrO_2 se le añade el ion Na^+ por inmersión acuosa de NaOH o por impregnación con NaOH , muestra una alta selectividad, sitios básicos fuertes generados por el ion Na^+ formando especies carboanionicas.

Los iones de metales alcalinos influyen en la modificación cristalina tetragonal-monoclinica. Los iones de metales alcalinos con una baja capacidad tienden a estabilizarla fase tetragonal ZrO_2 ^[79].

Hleis y col., (2008) mostraron una comparación de los efectos de los metales alcalinos en las propiedades catalíticas del álcali/ ZrO_2 . Las muestras fueron realizadas vía impregnación en solución acuosa conteniendo una solución de nitrato con los iones de diversos álcalis (Li, Na, K, Rb o Cs), secado y calcinado a 600°C . Todos los catalizadores muestran una mejor reactividad que el ZrO_2 puro. La actividad catalítica de los catalizadores depende de la naturaleza del precursor alcalino impregnado en el ZrO_2 . Los iones alcalinos Li y Na, además

de mostrar una alta cantidad de fases tetragonales con respecto a las fases monoclinicas, ya que tienen una influencia en la transformación tetragonal-monoclinica del ZrO_2 . Particularmente, la especie Na impregnada en ZrO_2 , favorece la estabilización de la fase tetragonal en el ZrO_2 , por lo que la proporción de la fase monoclinica es extremadamente baja después de la calcinación a $600^\circ C$ [79].

Es evidente en la literatura que el biodiesel es una alternativa atractiva al diesel convencional y que el proceso de transesterificación es el método preferido para su producción. En años recientes se ha incrementado el número de publicaciones evidenciando a la catálisis heterogénea como una alternativa promisorio para la producción de biodiesel, teniendo entre los catalizadores ácidos y básicos sus ventajas y desventajas durante el proceso como el uso de altas temperaturas o tiempo de reacción largo, entre otras características. Por lo tanto, debido a lo anteriormente mencionado, este trabajo se centra en la síntesis de los catalizadores ZrO_2 -Na y ZrO_2 - SO_4 por su alta una alta basicidad o acidez que permiten alcanzar una alta conversión y selectividad hacia los metil ester de los ácidos carboxílicos, el método de preparación para los catalizadores es mediante la técnica de sol-gel que promueve una homogeneidad en todo el material, buscando contribuir a la obtención de biodiesel en condiciones de reacción bajas (a $70^\circ C$ y a presión atmosférica).

2.7 Técnicas de caracterización para catalizadores sólidos heterogéneos.

La caracterización de un catalizador es el aspecto más importante en la investigación y desarrollo de catalizadores. El área superficial, la elucidación de la estructura, composición y propiedades químicas, tanto de los sólidos utilizados en la catálisis heterogénea como de los compuestos absorbidos y los intermediarios presentes en la superficie del catalizador durante la reacción, son de vital importancia para entender la relación entre las propiedades del catalizador y la actividad catalítica [61]. La tabla 2.10 muestra una breve descripción de las técnicas de caracterización más comunes de materiales, nanomateriales y catalizadores, así como sus acrónimos.

Tabla 2.10 Técnicas más comunes de caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores.

Técnica	Acrónimo en inglés	Información obtenida
Fisisorción de gases (área superficial específica de BET), Análisis BJH	S, BET, BJH	Área superficial específica, tipo de poro, volumen y distribución de tamaño de poro.
Quimisorción de gases	-	Dispersión metálica, área metálica y sitios activos.
Desorción a temperatura programada	TPD	Fuerza de los sitios activos.
Reducción a temperatura programada (RPT)	TPR	Sitios reducibles.
Oxidación a temperatura programada (OTP)	TPO	Sitios oxidables.
Difracción de rayos x, en polvo (DRX)	XRD	Identificación de fases presentes, estructura cristalina y tamaño de particular.
Termogravimetría (TG o ATG) y Termogravimetría Derivada (TGD)	TGA, DTG	Temperatura de transición de fases, determinación cualitativa de entalpía de transición.
Análisis Térmico Diferencial (ADT)	DTA	Temperatura de transición de fases, determinación cualitativa de entalpía de transición.
Análisis Térmico Diferencial de Barrido (ATDB)	DSC	Capacidad calorífica, entalpía, entropía y energía libre de Gibbs de transición de fases.
Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)	EPR, ESR, EMR	Identificación de átomos asociados con electrones desapareados.
Resonancia Magnética Nuclear con Giro de Ángulo Mágico (RMN-GAM)	MAS-NMR	Ambiente químico para átomos con espín (1/2, 3/2 y 5/2). Estructura y dinámica de materiales.
Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (IRTF)	FTIR	Identificación de enlaces átomo-átomo, grupos funcionales y estructuras moleculares.
Espectroscopia Raman	RAMAN	Determinación de estructuras moleculares y composición de materiales.
Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	SEM	Morfología de la superficie, simulación 3D, cristalografía superficial y composición de elementos.
Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)	TEM	Imágenes de superficies a escala molecular atómica.

Siglas: S: specific surface Fisi; BET: Brunauer-Emmet-Teller; BJH: Barrett-Joyner-Halenda; TPD: Fisisorción programmed desorption; TPR: Fisisorción programmed reduction; TPO: Fisisorción programmed oxidation; XRD: X-ray diffraction; TGA: thermogravimetric analysis; DTG: derivative thermogravimetry; DTA: differential Fisiso analysis; DSC: differential scanning calorimetry; EPR: electron paramagnetic resonance; ESR: electron spin resonance; EMR: electron magnetic resonance; MAS-NMR: magic angle spinning nuclear magnetic resonance; FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy; RAMAN: Apellido del físico hindú C.V. RAMAN; SEM: scanning electron microscope; TEM: transmission electron microscope; ATM: Atomic Fisis microscopy;

Un aspecto que es importante enfatizar es que, para una caracterización adecuada de los catalizadores prácticos siempre se requiere del uso en conjunto de varias técnicas complementarias, si se quiere tener una apreciación más completa de sus características.

Del amplio espectro de opciones para la caracterización de materiales, las que se considerarán para este trabajo serán:

- a. Fisisorción de N₂
- b. Difracción de Rayos X (DRX)
- c. Espectroscopia Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR)
- d. Adsorción de Piridina por FTIR.
- e. Técnica de concentración de sitios básicos utilizando el método de Adsorción de CO₂ por Infrarrojo.
- f. Presencia de ácidos grasos libres mediante el método de prueba NMX-F-101-1987 para Determinación de índice de acidez.
- g. Cromatografía de gases acoplado a un detector de masas.
- h. Análisis Termogravimétrico.

2.7.1 Fisisorción de N₂.

Esta técnica es ideal para caracterizar propiedades texturales (área superficial, distribución de diámetro y volumen de poros). Consiste en la acumulación de moléculas de N₂ en la superficie del catalizador, colocando la muestra a una temperatura de 77 K, para cubrir la superficie con una monocapa completa de moléculas de adsorbato. Se obtienen las isothermas de adsorción y desorción durante el experimento, y a partir de ellas se calcula el área superficial, el diámetro y volumen de poros. La muestra debe ser sometida a un pre tratamiento, que consiste en exponer la superficie a elevadas temperaturas y una presión de vacío con el objetivo de remover todo contaminante presente en la superficie del catalizador, mientras que el óxido metálico se mantiene en su estado de más alta oxidación al exponer la superficie a oxígeno puro [62].

2.7.2 Difracción de Rayos X (DRX).

Esta técnica de caracterización permite conocer la estructura cristalina del material, la existencia de especies químicas presentes en el catalizador, y su estado de dispersión sobre el soporte, además de una estimación del tamaño promedio de cristales. La difracción de rayos X

es una característica de la estructura cristalina de una molécula; es decir, es un fenómeno molecular. Como cada especie cristalina tiene constantes los espacios entre sus planos de reflexión, el conocimiento de estas distancias es suficiente para identificar de manera inequívoca un material con un cierto grado cristalino. Este análisis es capaz de proporcionar un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. En particular, el método de difracción de rayos x de polvo es un método analítico que entrega información cualitativa y cuantitativa sobre compuestos presentes en una muestra sólida. Este método se basa en el hecho que cada sustancia cristalina da una única figura de difracción (patrón). Además, es utilizada en la identificación de formas alotrópicas y en el polimorfismo [63].

2.7.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) es una técnica no destructiva, que permite analizar la composición química de materiales orgánicos, inorgánicos y biológicos en estado sólido, líquido o gaseoso. Los espectrómetros FTIR realizan los análisis de forma rápida (apenas unos segundos) en un amplio intervalo de presiones y temperaturas. Estas características los hacen especialmente indicados para realizar medidas “in situ” y en tiempo real, permitiendo trabajar con muestras de muy diferente naturaleza. Esta versatilidad hace posible la integración en un sistema dual de una celda para el tratamiento en atmósfera controlada de una muestra y el análisis simultáneo de otra muestra con la interfase de muestreo más adecuada de acuerdo con sus características fisicoquímicas [64].

2.7.4 Adsorción de Piridina por FTIR.

Una descripción de la acidez superficial de un sólido requiere la determinación de su naturaleza, fuerza ácida y número de sitios ácidos. Un sólido ácido muestra tendencia a donar protones si tiene centros Brönsted, o a aceptar pared de electrones si tiene centros Lewis. Esta técnica permite determinar de manera cuantitativa el número de sitios ácidos Brönsted y/o Lewis utilizando las bandas específicas generadas en el espectro de IR [90].

La piridina es una molécula sonda ampliamente utilizada en espectroscopia de IR para establecer, mediante su adsorción, el tipo de sitios ácidos existentes en la superficie de un sólido. Su basicidad permite cubrir una amplia gama de fuerzas ácidas ^[90].

A partir de su espectro de IR, en la zona de 1000-1700 cm⁻¹, se pueden distinguir los iones piridinio, formados cuando la piridina interacciona con un protón (centro ácido Brönsted), o con un catión de la superficie (centro de Lewis), la piridina adsorbida físicamente por fuerzas de Van der Waals y la unida por puentes de hidrogeno (tabla 2.11) ^[90].

Tabla 2.11. Asignación de bandas características del espectro IR de la piridina adsorbida en los centros ácidos.

Centros	Uniones	Bandas características en el espectro (cm ⁻¹)
Brönsted	Protonación para formar ion piridinio PyH ⁺	1550-1535
Lewis	Interacción del par de electrones del N con centros deficitarios de la red Py:L	1634-1600; 1595; 1575; 1490; 1455-1441
Fisisorbida	Enlace de hidrogeno con grupos OH deficitarios	1600-1580; 1447-1440

2.7.5 Técnica de concentración de sitios básicos utilizando el método de Adsorción de CO₂ por Infrarrojo.

La fuerza básica de un sólido se define en términos de su habilidad para convertir a un ácido, adsorbido en la superficie del sólido, en la correspondiente base conjugada. Si la conversión involucra la transferencia de un protón a la superficie desde la especie adsorbida, el sitio básico superficial es del tipo Brönsted, mientras que, si la superficie dona un par de electrones para ser compartido con la especie adsorbida, el sitio básico superficial es del tipo Lewis ^[19].

Los catalizadores sólidos básicos presentan en sus superficies sitios básicos de diferentes naturaleza química y fuerza. Por medio de la técnica de espectroscopia IR es posible identificar el tipo de sitio básico presente, utilizándose como molécula sonda CO₂. El CO₂ actúa como

ácido de Lewis (aceptor de electrones) sobre ciertos aniones (O_2^-) ó grupos superficiales (O^-), formando especies carbonato y bicarbonato. Estas especies son identificadas en base a los diferentes modos de vibración posibles de la molécula de CO_2 adsorbida sobre los sitios básicos superficiales ^[19].

La superficie del óxido de circonio contiene una variedad de sitios catalíticamente activos. Estos incluyen grupos hidroxilos ácidos y básicos Brønsted y pares acido-base de Lewis. Recientes investigaciones demuestran que los cuatro tipos de sitios pueden contribuir al progreso de las reacciones catalizadas que implican CO y CO_2 , por ejemplo, la síntesis de hidrocarburos ramificados de CO/H_2 . Mediante el uso de CO como molécula sonda, se ha establecido que los sitios ácidos Lewis no son fuertes al existir más fases monoclinicas, en comparación como con la fase tetragonal. La adsorción de CO_2 en fases monoclinicas en el ZrO_2 produce bicarbonatos y carbonatos monodentados y carbonatos bidentados, mientras que sobre la fase tetragonal se forman carbonatos bidentados y polidentados ^[65].

2.7.6 Presencia de ácidos grasos libres.

La presencia de ácidos grasos libres (AGL) es un parámetro que determina la viabilidad del proceso de transesterificación y su presencia determina la vía catalítica por el que transcurra. La presencia de AGL provoca la formación de jabón y dificulta la separación del subproducto (glicerol) ^[24].

Para determinar el tipo de catálisis a realizar, se realizará el método de prueba NMX-F-101-1987 para Determinación de índice de acidez al aceite de jatrofa. Esta prueba se realizará mediante el siguiente procedimiento ^[66]:

1. Preparar una muestra de aceite de jatrofa mediante un proceso de secado, la muestra se funde y filtra.
2. Agregar a la muestra de aceite de jatrofa alcohol etílico en la cantidad sugerida de acuerdo con la norma.
3. Si la disolución de los ácidos grasos libres no está completa en frío, se calentará suavemente el matraz en baño maría a reflujo hasta la disolución completa.

4. Agregar fenolftaleína, se titula la mezcla con solución de hidróxido de potasio, agitando frecuentemente hasta que una coloración rosada persista durante 30 segundos.

El resultado se expresa en miligramos de hidróxido de potasio, por la ecuación 2.7:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{(56.1)(N)(V)}{P} \quad (\text{ec. 2.7})$$

Donde:

56.1 = equivalente químico de la potasa

N = normalidad de la solución de hidróxido de potasio.

V = cm³ de solución valorada de hidróxido de potasio gastado en la titulación de la muestra

P = masa de la muestra en gramos

Se debe expresar como porcentaje de ácido oleico, palmítico o láurico aplicando la ecuación 2.8, utilizando el miliequivalente (meq) del ácido graso de referencia:

$$\% \text{ ácidos grasos libres} = \frac{(\text{meq})(N)(V)}{P} \times 100 \quad (\text{ec. 2.8})$$

Donde:

meq= miliequivalente químico del ácido graso de referencia.

N = normalidad de la solución de hidróxido de potasio.

V = cm³ de solución valorada de hidróxido de potasio gastado en la titulación de la muestra.

P = masa de la muestra en gramos

Para catálisis básica, se requiere una presencia menor del 3% AGL, la alta acidez del aceite influye en una baja conversión. Teniendo aceites con más del 5% AGL, la transesterificación no puede ser por catálisis alcalina debido a la formación de jabones lo que inhibiría la separación del biodiesel de la glicerina, además llevaría a la formación de emulsiones durante el lavado y consume catalizador reduciendo la eficiencia catalítica [24].

Si la grasa o el aceite contiene un elevado contenido porcentual de AGL, estos pueden ser eliminados mediante la reacción de saponificación con solución de hidróxido de sodio, en

cambio, para la transesterificación de AGL se puede utilizar la catálisis ácida. El proceso de transesterificación puede llevarse a cabo en dos etapas según Siti Zullaikah (2005): una primera en que los AGL son convertidos en ésteres alquílicos mediante catálisis ácida y una segunda donde es completado el proceso de transesterificación mediante catálisis básica ^[24].

2.7.7 Cromatografía de gases acoplado a un detector de masas.

Es una técnica para separar las sustancias químicas de una muestra que se basa en las diferencias en conductas partitivas de una fase móvil y de una fase estacionaria para separar los componentes en la mezcla. La muestra es transportada por una corriente de gas a través de una columna empacada con un sólido o tal vez recubierta con una película de algún líquido. Es ampliamente usada para análisis cuantitativos y cualitativos de mezclas, para la purificación de compuestos ^[91].

La espectrometría de masas utiliza el movimiento de iones en campos eléctricos y magnéticos para clasificarlos de acuerdo con su relación masa-carga. Por medio de esta técnica, las sustancias se identifican separando los iones gaseosos en campos eléctricos y magnéticos. Brinda información cualitativa u cuantitativa acerca de la composición atómica y molecular de materiales inorgánicos y orgánicos ^[91].

2.7.8 Análisis termogravimétrico.

En esta técnica, el parámetro a estudiar en función de la temperatura es la variación porcentual del peso de la muestra (TGA por sus siglas en inglés). Consiste en colocar la capsula de aluminio o platino, donde se encuentra la muestra depositada, en una microbalanza, dentro de un horno de alta precisión, y en una atmósfera dinámica o estática de un gas determinado. El aumento o disminución del peso se registra en función de la temperatura o del tiempo teniendo en cuenta la velocidad de calentamiento ^[90]. Además, se puede detectar la existencia de especies intermedias y el contenido de solventes, y en función de la atmósfera de trabajo, la adsorción-desorción de moléculas, propiedades ácido-base y reductoras –oxidativas ^[90].

3. METODOLOGIA DE INVESTIGACION.

En este capítulo se describirán los materiales que se utilizaron y los procesos de reacción que se realizó para la síntesis del catalizador heterogéneo básico y ácido; así como los métodos de caracterización que se realizó al producto final. Esto con el fin de verificar las propiedades del catalizador y seleccionar al mejor catalizador con el cual se sintetizó el biodiesel.

La siguiente figura muestra el proceso general del proyecto:

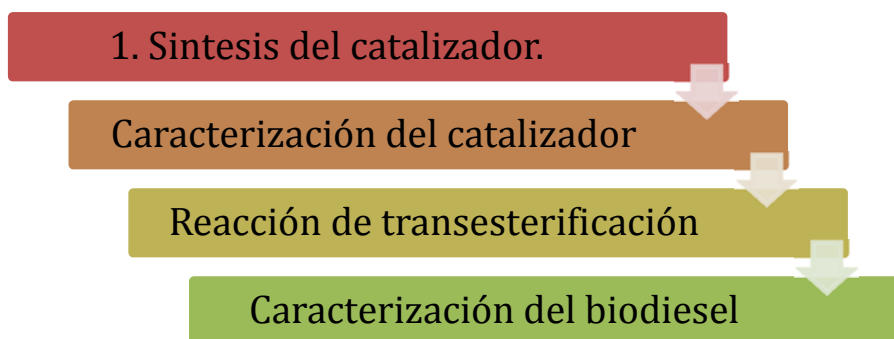


Figura 3.1 Proceso general de la metodología

Al seleccionar al catalizador, se propondrá el proceso de transesterificación y sus condiciones para la síntesis del biodiesel; además de las técnicas de caracterización respectivas.

3.1 Síntesis del catalizador.

La síntesis del catalizador se realizó vía sol-gel, propuesta por Lugo y col. (2009) ^[65], en donde se utilizarán como material precursor el butóxido de circonio ($Zr[O(CH_2)_3CH_3]_4$) (en una relación molar alcohol/alcóxido de 12 y agua/alcóxido de 8) junto con el ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) y el hidróxido de sodio (NaOH) para la catálisis ácida y básica respectivamente, usando 20% en peso de concentración del ion sulfato y del ion sodio para cada catalizador. Las figuras 3.2 y 3.3 describen el procedimiento de síntesis para ambas reacciones.

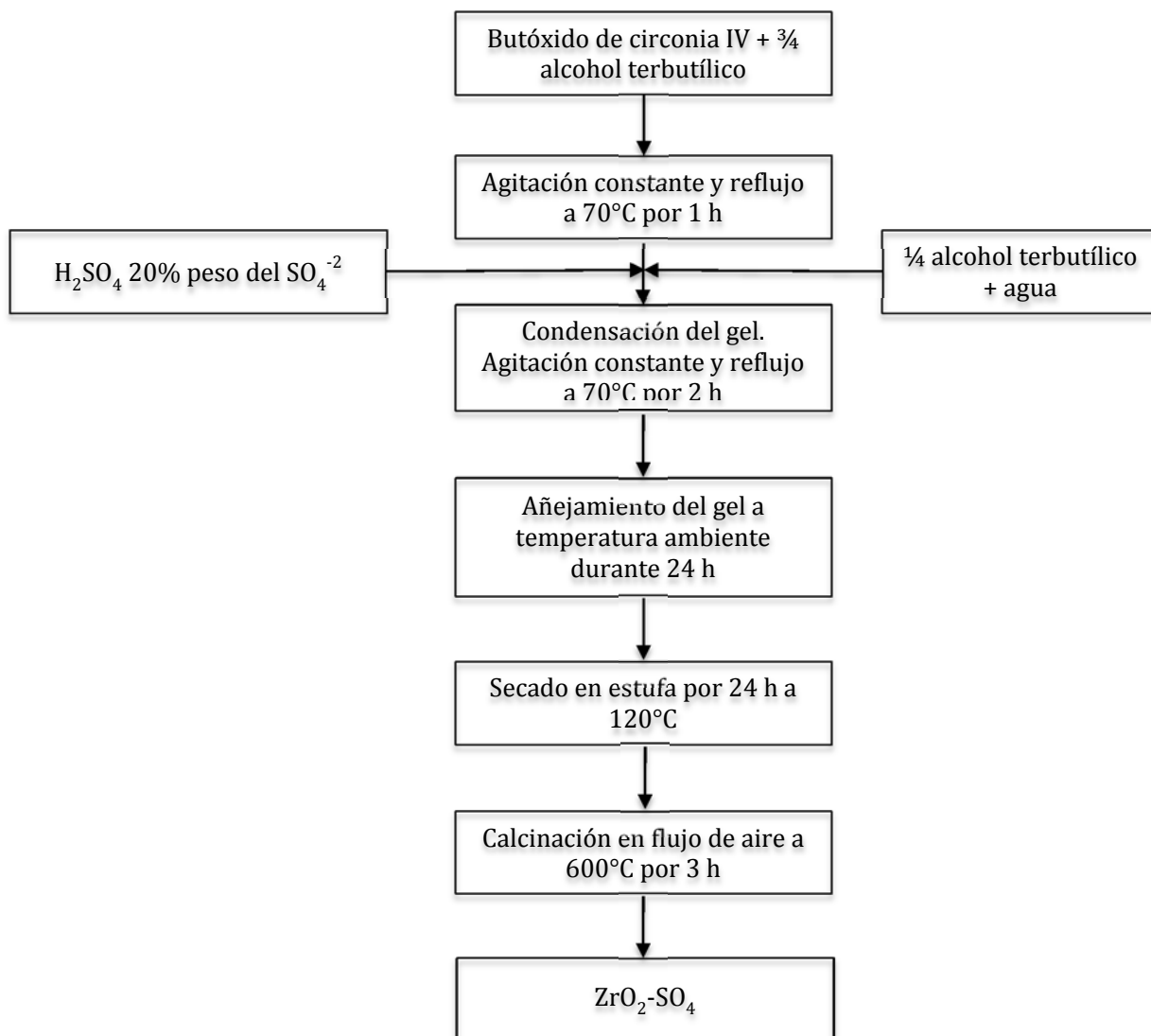


Figura 3.2 Diagrama del proceso de síntesis del catalizador ácido por el proceso Sol-Gel

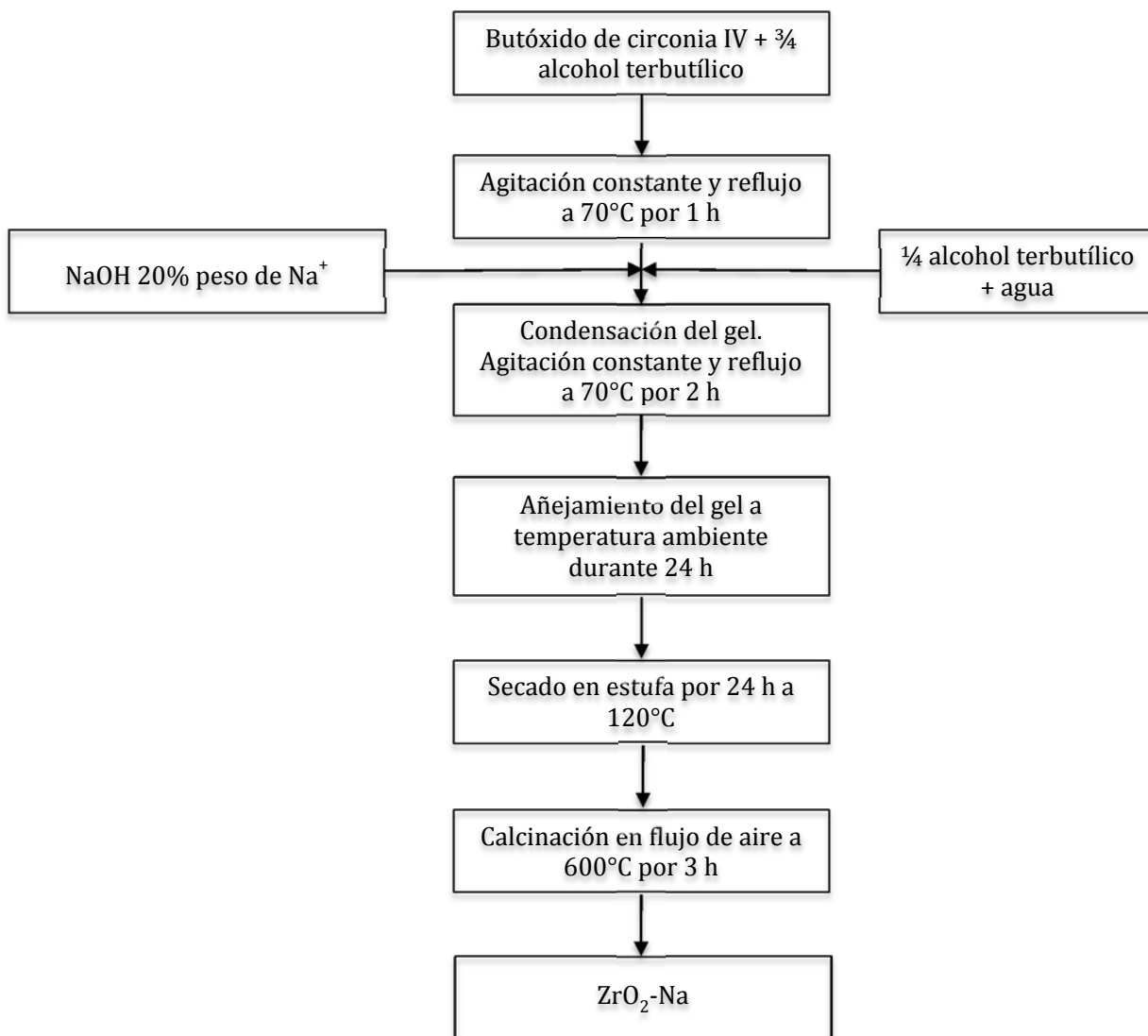


Figura 3.3 Diagrama del proceso de síntesis del catalizador básico por el proceso Sol-Gel.

A continuación, se indica el procedimiento para la síntesis del catalizador:

1. Preparar la cámara inerte (figura 3.4), dejando pasar previamente 15 minutos un flujo de gas N_2 ya que el butóxido reacciona con la humedad. Una vez eliminada la humedad proceder a pesar la cantidad necesaria de butóxido y 3/4 partes del peso total del alcohol terbutílico utilizado para la síntesis, mezclar ambos y vaciar en un matraz de tres bocas, manteniendo el sistema con agitación durante 1 h y temperatura ambiente. Después de terminado este tiempo aumentar la temperatura a $70^\circ C$.



Figura 3.4 Preparación de la cámara inerte para la síntesis de los catalizadores.

2. En un matraz de separación, diluir $\frac{1}{4}$ de alcohol terbutílico con agua. En el caso de una catálisis ácida se agregó H_2SO_4 (20% en peso del ion SO_4^{2-}). De la misma manera, se prepara el catalizador agregando NaOH (20% en peso del ion Na^+).

3. Agregar gota a gota el contenido del embudo de separación en el matraz de tres bocas, simultáneamente realizar la sulfatación adicionando la cantidad de ácido sulfúrico (este procedimiento también aplica para el hidróxido de sodio). El gel resultante mantenerlo durante 2 h en reflujo y agitación a 70°C . En esta etapa se lleva a cabo la condensación del gel (figura 3.5).

4. Enfriar el gel obtenido a temperatura ambiente (añejamiento 24 h), después secar en una estufa por 24h a 80°C obteniendo un sólido poroso (aerogel).

5. Calcinar el aerogel a una temperatura de 600°C (flujo de 40 ml/min de aire extra seco, rampa de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$) para eliminar los residuos orgánicos e hidroxilos quimisorbidos en los poros del material, el cual se transforma en un sólido poroso llamado Xerogel.



A

B

Figura 3.5 Mezclado de los precursores: a) Reacción antes de agregar la mezcla del embudo de separación, b) después de agregar la mezcla del embudo.

Al calcinar a una temperatura entre los 600 y 650°C, la circonia sulfatada llega a tener una actividad catalítica óptima debido a la formación de la fase tetragonal, que es considerada la fase más activa de la circonia sulfatada. Cuando la circonia se calcina a 600°C, sobresale la fase monoclinica en el material. Sin embargo, la circonia sulfatada, cuando se calcina a altas temperaturas, pierde el ion sulfato y el área superficial disminuye en el material ^[67].

La temperatura de calcinación determina importantes propiedades catalíticas como el contenido de azufre, área superficial, composición de la fase y actividad catalítica. También se ha encontrado que las propiedades catalíticas dependen del tamaño de la muestra durante la calcinación. Durante la calcinación se produce una reacción exotérmica que puede conducir a un sobrecalentamiento. La transferencia de calor y la temperatura de impulso están influenciada por el tamaño de la muestra, esto afecta a las propiedades físicas y catalíticas de la circonia sulfatada producida ^[67].

3.2 Técnicas de caracterización del catalizador.

El procedimiento de las técnicas de caracterización que se realizó a los catalizadores obtenidos son las siguientes:

a. Fisisorción de N₂.

Las propiedades texturales, como el área específica, el volumen de poro y el diámetro promedio de poro, de los soportes y catalizadores fueron determinados mediante la fisisorción de N₂ (BET) utilizando un Analizador de adsorción física marca Quantachrome modelo iQ, tanto para la rama de adsorción como desorción a la temperatura de nitrógeno líquido, 77 K. Se calculó el tamaño de cristal mediante la fórmula de Sherrer^[72] (ec. 3.1):

$$\tau = (k * \lambda) / B * \cos \theta B \quad (\text{ec. 3.1})$$

Donde:

τ : es el tamaño de cristal

k: es la constante de Sherrer (0.9)

λ : es la longitud de onda de radiación (es característico del equipo, en este caso es de 1.5405

θB es la suma del punto inicial más el punto final de la reflexión, dividida entre dos

B es la anchura de la reflexión expresada en radianes

b. Difracción de rayos X (DRX).

La muestra se trituró hasta obtener un polvo fino y homogéneo. Aproximadamente un gramo de muestra se usó para este análisis, colocándolo en el porta muestra del equipo. El equipo utilizado fue un Difractómetro de Rayos X Bruker AXS D8 Advance en un rango de 2θ de 10° a 80°.

c. Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR).

Con el uso de un espectrofotómetro de FTIR marca Perkin-Elmer, modelo Spectrum 100. Se colocó una pequeña porción en polvo fino en el porta muestra del infrarrojo y

se analizó con intervalo de número de onda de 4000 a 350 cm^{-1} .

d. Adsorción de piridina por FTIR.

Para la determinación de acidez total y tipos de sitios ácidos de las muestras catalíticas ZS y ZP se utilizó un espectrómetro Nicolet 710SX. Las muestras se desorben a 400°C por 2 horas y se enfría a medio ambiente. Se introduce la piridina y se mantiene en contacto por 30 minutos a 200°C, se elimina el exceso de piridina en vacío y la desorción de piridina se realiza hasta 400°C.

e. Espectroscopia de infrarrojo con adsorción de CO₂.

La determinación de sitios básicos y basicidad total en la muestra catalítica ZN fue determinada en el espectrómetro Nicolet 710SX. Después de la desorción a 400°C, la muestra fue enfriada a -100°C usando N₂ líquido. El CO₂ (a 30 Torr) fue añadido dentro de la celda. Después de 15 minutos en contacto con la muestra, el exceso de CO₂ fue evacuado obteniendo el espectro de desorción IR.

3.3 Reacción de transesterificación.

Para la reacción de transesterificación, como materia prima se utilizará metanol y aceite de jatrofa extraído por la compañía Jatrobioenergy and Oilseeds SPR de RL.

El aceite de jatrofa es un aceite no tóxico y cumple con la norma mexicana NMX-F-590-SCFI-2009 Aceites y grasas vegetales o animales y sus especificaciones fueron proporcionadas por la misma compañía, quien reside en la ciudad de Cuautla Morelos, México, las cuales se muestran a continuación en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Especificaciones químicas del aceite de jatrofa.

Especificaciones	Valores Reportados		Aceite de la región de Veracruz
	Mínimo	Máximo	
Ácidos grasos libres %	---	8,0	0,4
Humedad y materia volátil en %	---	0,5	0,4
Color	---	Típico	Típico
Impurezas insolubles, en %	---	0,1	0,1
Materia insaponificable en %	---	0,9	0,7
Índice de refracción a 20°C nD	---	1,471	1,464
Índice de yodo cgI2/g	95	110	98
Índice de saponificación mg KOH/g	185	210	188
Densidad relativa (20°C/agua 20°C)	---	0,916	0,860
Aceite mineral	---	Negativo	Negativo

La tabla 3.2 muestra la composición del aceite, donde el ácido carboxílico predominante es el ácido oleico (47%), seguido por el ácido linoleico (36%) y el ácido palmítico (12.3%); estos ácidos representan el 95% de la composición del aceite.

Tabla 3.2 Composición de ácidos grasos de aceite de jatrofa (%)

Ácidos Grasos	Mínimo	Máximo	Aceite de la región de Veracruz
Ácido mirístico C14:0	0	1,4	0,4
Ácido palmítico C16:0	3	17	12,3
Ácido 9cis palmitoléico 9 cis C16:1	0,7	0,9	0,5
Ácido margárico C17:0	0,1	0,1	0,1
Ácido esteárico C18:0	1	10	5
Ácido oléico cis 9 cis, C18:1	34	64	47
Ácido linoléico 9 cis, 12cis C18:2	18	45	36
Ácido linolénico 9 cis, 12 cis, 15 cis C18:3	--	0,2	0,1
Ácido araquídico C20:0	--	0,2	0,1
Ácido 9cis -C20:1	--	0,1	0,1
Ácido behénico C22:0	0,4	0,7	0,5
Ácido lignocérico C24:0	--	0,1	0,1
Ácido 15cis C24:1	--	0,1	0,1

Para poder asegurar un alto grado de conversión del aceite en el proceso de transesterificación, se debe conocer la cantidad de catalizador que se requiere para neutralizar los AGL. Se utilizó la norma mexicana NMX-F-101-1987 Determinación de índice de acidez por titulación de KOH, para conocer los valores solicitados. La norma ISO 660-1996 define al índice de acidez como los miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres contenidos en un gramo de muestra, y al grado de acidez como el porcentaje en peso de ácidos grasos libres ^[68, 76]. En este caso, el ácido graso de referencia fue el ácido oleico cis 9, C18:1 que es él que tiene un valor sobresaliente de 47% en la composición de la muestra del aceite de jatrofa, ver tabla 3.2.

La cantidad de muestra empleada para esta determinación del índice de acidez debe estar de acuerdo con la tabla 3.3:

Tabla 3.3 Norma NMX-F-101-1987. Condiciones para el método de determinación de índice de acidez.

% de ácidos grasos libres	Muestra en gramos	Mililitros de alcohol	Normalidad de la solución
0.00 a 0.2	56.4 ± 0.2	50.0	0.1
0.2 a 1.0	28.2 ± 0.2	50.0	0.1
1.0 a 30.0	7.05 ± 0.05	75.0	0.25
30.0 a 50.0	7.05 ± 0.05	100.0	0.25 ó 1.0
50.0 a 100.0	3.525 ± 0.001	100.0	1.0

A la muestra determinada en gramos, seca, fundida y filtrada, contenida en un matraz Erlenmeyer de 300 cm³, se le agregaron tantos centímetros cúbicos de alcohol etílico (en el caso de las grasas se recomienda la mezcla al 50% de alcohol éter) como lo indica la tabla anterior, previamente neutralizado; si la disolución de los ácidos grasos libres no es completa en frío, caliente suavemente el matraz en baño de vapor a reflujo hasta la disolución completa, y después agregar 1 cm³ de fenolftaleína; se titula la mezcla con la solución de hidróxido de potasio KOH valorada, agitando frecuentemente hasta que una coloración persista durante 30 minutos (figura 3.6).



Figura 3.6 Titulación del aceite de jatrofa. Norma NMX-F-101-1987

La prueba se realizó por triplicado para tener un promedio de mililitros gastados en el proceso. Se aplicó la ecuación 3.2, para conocer los miliequivalentes necesarios para neutralizar la muestra de aceite:

$$meq. peso del ac. oleico = \frac{(\% ac. oleico)(peso muestra)}{(100)(ml KOH)(N KOH)} \quad (ec. 3.2)$$

Donde:

- % ácido oleico. Corresponde al aceite que tiene mayor composición en la muestra. Ese dato se obtuvo del análisis de jatrofa previamente obtenido.
- Peso muestra 28.2 gr de aceite de acuerdo con la tabla 3.3.
- ml KOH. La cantidad de mililitros de KOH 0.1N gastados en promedio que fueron 17 ml.
- N KOH. 0.1 N fue la concentración de la solución de KOH.

Con los datos anteriores, el número de miliequivalentes necesarios para neutralizar al ácido oleico son 7.79 por cada litro de aceite. Estos datos se ajustaron a 10 ml de aceite de jatrofa a las relaciones molares alcohol: aceite de 6;1, 9;1 y 12;1.

Para la reacción de transesterificación del aceite de jatrofa se consideraron relaciones molares metanol/aceite de 6:1 [20, 23-24, 33], 9:1 [24,33], 12:1 [20, 33]; ya que en estas relaciones se tuvieron buenos rendimientos en un tiempo corto con un porcentaje peso/peso con respecto al aceite de jatrofa: 1% [7, 14, 23-24, 33, 58], 2.5% [13, 14] y 5% [14, 23]. Las cantidades de catalizador y de metanol utilizados se puede analizar en el anexo B.

Tabla 3.4 Diseño factorial AxBxC para el proceso de transesterificación

No. De Corridas	Catalizadores	Relación alcohol/aceite	% catalizador
1	ZP	6:1	1
2	ZS	12:1	5
3	ZN	9:1	2.5
4	ZS	12:1	1
5	ZP	12:1	5
6	ZP	12:1	2.5
7	ZN	6:1	5
8	ZP	12:1	1
9	ZP	6:1	2.5
10	ZN	12:1	2.5
11	ZP	9:1	5
12	ZN	12:1	1
13	ZN	9:1	1
14	ZS	9:1	1
15	ZS	9:1	5
16	ZP	9:1	2.5
17	ZP	6:1	5
18	ZP	9:1	1
19	ZN	12:1	5
20	ZS	6:1	2.5
21	ZS	12:1	2.5
22	ZS	9:1	2.5
23	ZN	9:1	5
24	ZS	6:1	1
25	ZN	6:1	2.5
26	ZN	6:1	1
27	ZS	6:1	5

Un diseño de experimentos permite investigar y determinar el efecto de las variables relacionadas en la reacción química. En un proceso de transesterificación, las variables involucradas más comunes son la relación molar alcohol: aceite, calidad de catalizador, tiempo y temperatura de reacción ^[68, 69]. Para este proyecto, las variables que se consideraron y que influyen en el proceso de transesterificación son los siguientes:

- Tipo de catalizador (ZrO_2 , ZrO_2-Na , ZrO_2-SO_4),
- Cantidad de catalizador (1%, 2.5%, 5%, de acuerdo con las referencias bibliográficas indicadas en el párrafo anterior),
- Relación molar alcohol-aceite (6:1, 9:1, 12:1 de acuerdo con las referencias bibliográficas mencionadas en el párrafo anterior).

Debido a las variables involucradas, el diseño de experimentos es de tres factores $A \times B \times C$ ya que son los que influyen en el proceso y la aleatorización de las pruebas experimentales se muestra en la tabla 3.4.

La tabla 3.4 muestra los catalizadores involucrados, la relación molar alcohol: aceite con la que se realizará el proceso de transesterificación y la cantidad de catalizador a 1%, 2.5% y 5%. Esta tabla también muestra las variables en orden aleatorio, tal como se realizaron el proceso de transesterificación de manera duplicada.

El procedimiento que se siguió en el desarrollo de la reacción se describe a continuación y se presenta en la figura 3.7 para la síntesis del biodiesel ^[70, 71]:

- Cargar el aceite en el reactor, un matraz de tres bocas con un agitador magnético.
- Calentar a una temperatura de 65°C por 1 hora.
- En un embudo de separación, mezclar la cantidad de catalizador con el metanol, respetando las relaciones molares y el porcentaje en peso respecto al aceite.
- Una vez alcanzada la temperatura de reacción, conectar el refrigerante de reflujo y poner en marcha el sistema de agitación.
- Añadir al reactor el catalizador con el metanol. Este será el inicio de cada experimento; es decir, el tiempo cero.

- Dejar transcurrir el tiempo de reacción. El tiempo de reacción que se llevaron a cabo fue de 2 y 4 horas.

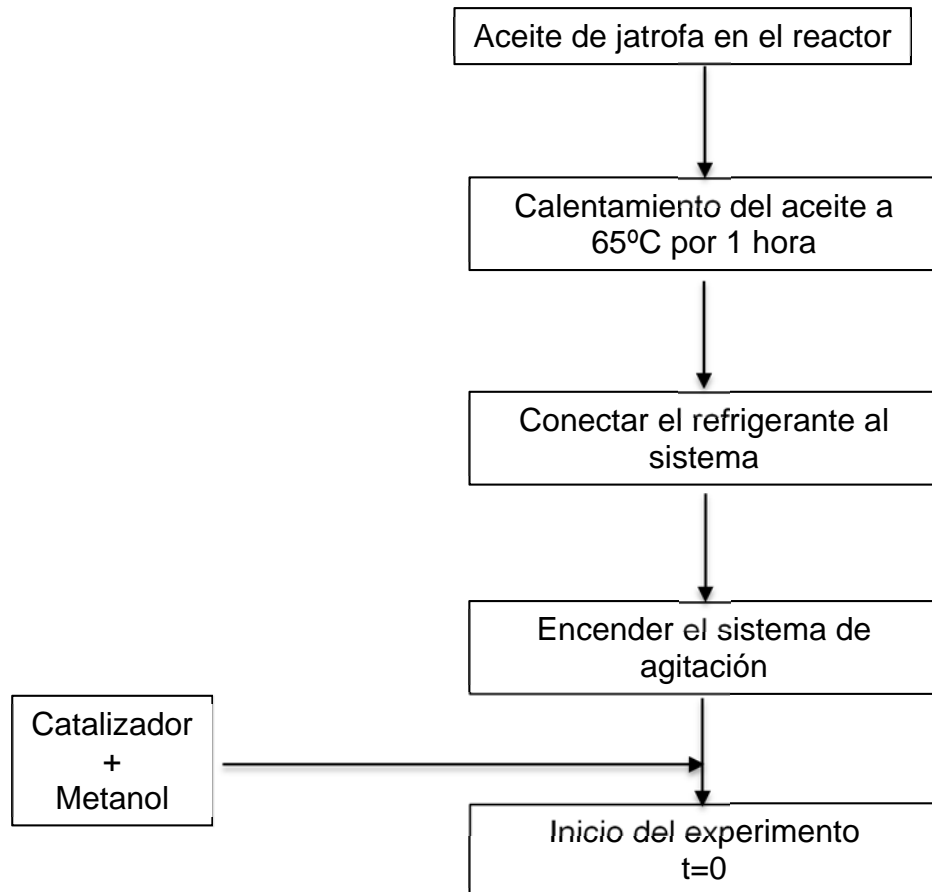


Figura 3.7 Diagrama del proceso de Transesterificación del éster metílico.

Durante el proceso de transesterificación, debido a que la temperatura del proceso es de 65°C, se debe procurar que el sistema se encuentre sellado perfectamente para evitar que el metanol escape y evitar que la reacción sea incompleta (figura 3.8). Así también, se debe procurar que la temperatura no rebase los 85°C para que el metanol no sufra de un “flasheo” durante el proceso.



Figura 3.8 Proceso de transesterificación, reacción incompleta.

Posteriormente, se realizó el proceso de separación del éster metílico de la glicerina mediante decantación por 24 horas. En este proceso (figura 3.9) se puede apreciar la separación de las fases biodiesel y de la glicerina. En la parte inferior se puede apreciar el catalizador recuperado.



Figura 3.9 Proceso de transesterificación, reacción completa.

3.4 Técnicas de caracterización del biodiesel.

Para el análisis del biodiesel obtenido a partir de los catalizadores ZrO_2-Na y ZrO_2-SO_4 , se realizaron los siguientes análisis:

a. Cromatografía de gases acoplado a masas.

Para la determinación de los ácidos carboxílicos presentes en la muestra del aceite de jatrofa, así como la detección de los ácidos neutralizados en las muestras de biodiesel, se tomó 1 μ l de muestra y se introdujo en un Cromatógrafo de gases acoplado a masas marca Perkin Elmer Clarus 680S con las que se muestra en la tabla 3.5:

Tabla 3.5 Condiciones para el CGAM.

Condiciones CG	
Marca y modelo	PerkinElmer Clarus 680S
Columna	Elite -5
T inyector	250°C
Gas de arrastre	He UAP
Condiciones del flujo de gas de arrastre	
F1	0.8 m/min (10.0 psi)
R1	0.1 mL/min
F2	1.6 mL/min (20.0 psi)
Fractura	5:1
Condiciones del horno	
T1	150°C
R1	14°C/min
T2	220°C
R2	3°C/min
T3	280°C
Condiciones EM	
Marca y modelo	PerkinElmer Turbo Mass 600S
Escaneo	MS Full Scan
Ionización	EI+
Intervalo m/z	35-350
Tiempo de escaneo	0.65 s
Retraso entre escaneos	0.85 s
T línea de referencia	280°C
T fuente	280°C

b. Espectroscopia de Infrarrojo FTIR.

La presencia de los metil ésteres fue demostrada con un análisis FTIR, donde se aplica una gota de la muestra a una celda de KBr. La lectura fue de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} para tener una amplitud en la lectura del espectro de absorción IR. El equipo utilizado fue un Espectrofotómetro de FTIR marca Perkin-Elmer, modelo Spectrum 100, con transformada de Fourier.

c. Análisis termogravimétrico.

Para este análisis se requirió de unas capsulas de platino, donde se deposita la muestra de biodiesel y se obtiene un peso inicial. Las condiciones a las cuales se sometió la muestra fue la siguiente:

- Velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{ C / min}$
- Atmosfera de N_2 a una velocidad de purga constante de 40 ml/min
- Intervalo de temperatura de 25°C a 500°C

3.5 Recuperación del catalizador.

Los catalizadores $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ y $\text{ZrO}_2\text{-Na}$, empleados durante el proceso de transesterificación, son separados de la mezcla biodiesel-glicerina y preparados para reutilizarse en el proceso de elaboración de biodiesel. La metodología empleada fue la utilizada por Morales y col. (2012)^[58] y Parra (2012)^[77]:

1. Depositar en un embudo de separación el producto resultante del proceso de transesterificación y separar por el método de decantación.
2. Durante el proceso de separación por decantación se aprecia en la parte superior del embudo el biodiesel resultante y en la parte inferior del embudo se encontrará la glicerina y el catalizador recuperado. La glicerina será colocada en viales para ser centrifugada (figura 3.10).
3. Centrifugar a 4000 rpm en un tiempo de 10 minutos para separar el catalizador de la glicerina (figura 3.11).
4. Pasar a un recipiente la glicerina y vaciar a un embudo con un filtro el catalizador recuperado para lavar posteriormente con etanol, grado analítico, para eliminar

residuos polares y con hexano (99% pureza) para disolver sustancias no polares, como la glicerina.

5. Secar a 100°C tres horas en estufa. Se debe procurar que el catalizador se seque, si no es así, de debe continuar con los lavados.



Figura 3.10 Viales de glicerina y catalizador antes del proceso de centrifugado



Figura 3.11 Viales de glicerina y catalizador después del proceso de centrifugado

Posteriormente, el catalizador debe reutilizarse en el proceso de transesterificación. Una vez obtenido el biodiesel, debe analizarse para verificar su rendimiento después de haberse recuperado el catalizador.

4. RESULTADOS.

Este capítulo muestra los resultados obtenidos de los catalizadores ZrO_2 , ZrO_2-SO_4 y ZrO_2-Na mediante las técnicas de Fisisorción de N_2 , DRX, FTIR e Infrarrojo por adsorción de piridina y CO_2 , así como al biodiesel obtenido con el catalizador ácido y básico por los métodos de cromatografía de gases, FTIR y el análisis termogravimétrico.

4.1 Fisisorción de N_2 .

La fisisorción de nitrógeno prueba las propiedades de la textura del material, histéresis (la diferencia entre las curvas de adsorción y desorción), área superficial y el volumen de poro. En la tabla 4.1 se muestran los resultados del análisis BET a los catalizadores.

Tabla 4.1 Propiedades texturales de los catalizadores.

Material	As (m^2/g cat)	Vp (cm^3/g cat)	Dp (\AA)	Tamaño de cristal (\AA)
ZrO_2	51	0.09	69	69
ZrO_2-SO_4	113	0.27	95	79
ZrO_2-Na	26	0.06	89	43

El catalizador ZrO_2-SO_4 presenta un área superficial significativa al adicionar el ion sulfato a la circonia ZrO_2 , lo que indica que puede existir una mayor interacción al tener un área activa superior y favorecer la relación del aceite y del alcohol en la producción de biodiesel [40]. En el caso del catalizador ZrO_2-Na , el área específica se reduce en un 50% debido al incremento gradual en la temperatura de calcinación. La calcinación de $100^\circ C$ a $400^\circ C$ produciría catalizadores amorfos mientras que a $500^\circ C$ y $600^\circ C$ produce catalizadores cristalinos [37]. Los catalizadores amorfos tienen un área superficial alta comparada con su contraparte cristalina; la impregnación con NaOH no afecta en el incremento del área superficial al óxido de circonio a la temperatura de calcinación de $500^\circ C$ y $600^\circ C$, como se ha visto para el óxido de circonio sulfatado [37]. Abdoulmoumine (2010) estudió el efecto de la concentración del NaOH (0.5M, 1.0M y 1.5M) y el efecto de la temperatura de calcinación ($400^\circ C$, $500^\circ C$ y $600^\circ C$) en un soporte de ZrO_2 . Encontró que al incrementar la temperatura de calcinación ($600^\circ C$) con una concentración de 1.0 M, el ZrO_2-Na presenta una mejor área superficial y mejores rendimientos

en la reacción de transesterificación. Esto indica que, durante el proceso de transesterificación se requiera una mayor cantidad de este catalizador para llevar a cabo el proceso a una mayor efectividad ^[38] si la concentración es menor a 1.0M o se requerirá de una mayor concentración de NaOH al sintetizar el catalizador ^[37].

La tabla 4.1 muestra del tamaño promedio del cristal, el catalizador ZrO₂-Na tiene un tamaño mayor a los otros dos catalizadores, por lo que puede favorecer la reacción de transesterificación. Debido a que los catalizadores presentan un tamaño entre los 2 y los 50 nm (20 y 500 Angstrom), indica que las muestras son mesoporosas. ^[73].

En la figura 4.1, 4.2 y 4.3 se observan las isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores ZrO₂-SO₄, ZrO₂-Na, y ZrO₂ después del proceso de calcinación. Las gráficas exhiben para los tres catalizadores isotermas tipo II correspondiente a sólidos macroporosos, teniendo una rápida adsorción de capas-multicapas. La pendiente ascendente de la isoterma es debida a la adsorción en monocapa-multicapa sobre la superficie estable, externa del sólido, sin presencia de microporos ni mesoporos. Se observa en ZrO₂-SO₄ una desorción rápida en comparación con el ZrO₂ ^[74].

Los catalizadores ZrO₂ y ZrO₂-SO₄ presentan una histéresis tipo H1 consistente a partículas que son cruzadas por canales casi cilíndricos por partículas esferoidales agregadas o aglomeradas. La histéresis que presenta el catalizador ZrO₂-Na es H3, consistente con la formación de partículas agregadas o aglomeradas teniendo los poros una forma de hendidura de tamaño o forma no uniforme ^[74].

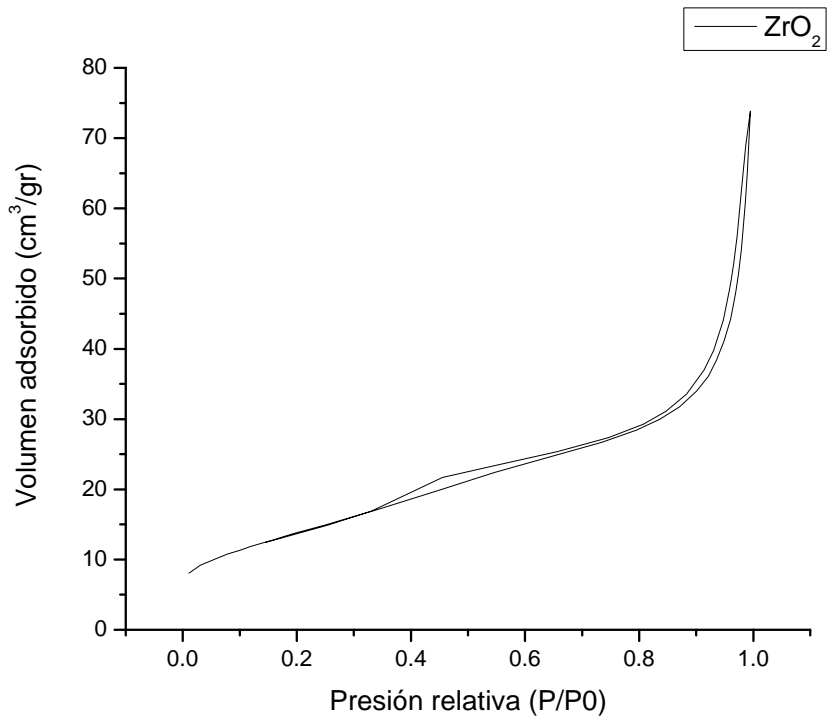


Figura 4.1 Isotherma de adsorción-desorción del catalizador ZrO_2

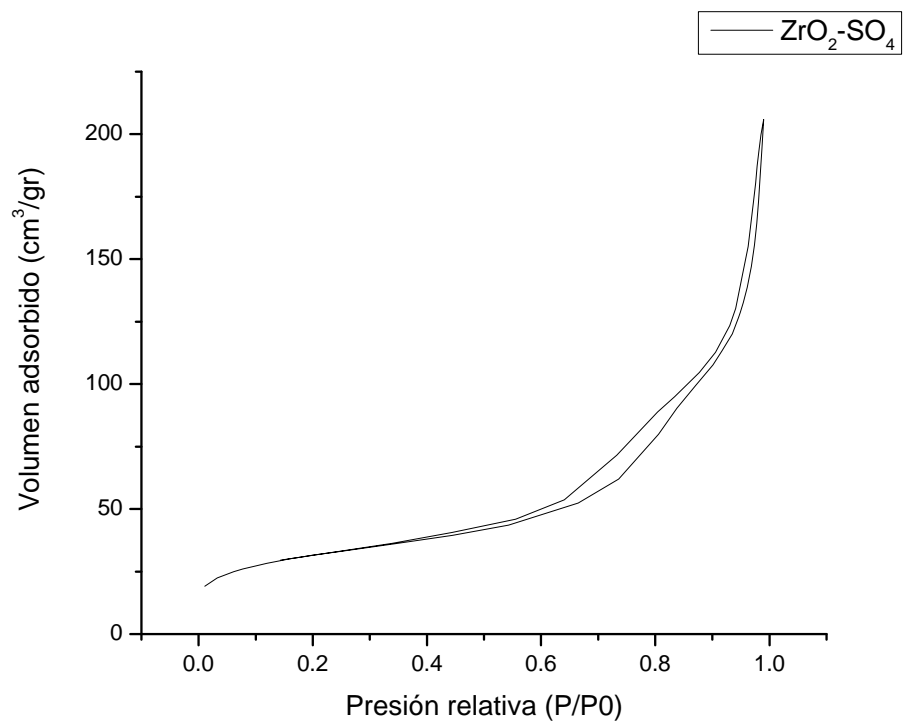


Figura 4.2 Isotherma de adsorción-desorción del catalizador $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$

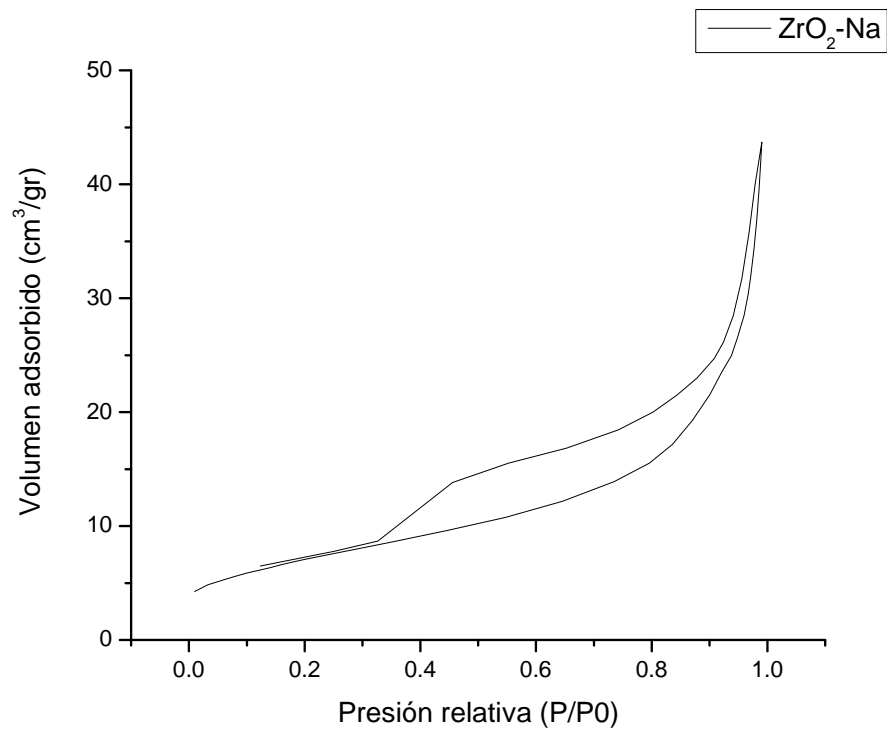


Figura 4.3 Isotherma de adsorción-desorción del catalizador ZrO₂-Na.

La figura 4.4 muestra la distribución de poro de los catalizadores ZrO₂, ZrO₂-SO₄ y ZrO₂-Na después de la calcinación. El catalizador ZrO₂ muestra una distribución multimodal; es decir, muestra distintos tipos de poros dentro del material (macroporosos, mesoporosos y microporosos). Esta misma distribución se presenta en el catalizador ZrO₂-SO₄.

Para el catalizador ZrO₂-Na, la distribución de poros corresponde a una bimodal, presentando macroporos y microporos en el material.

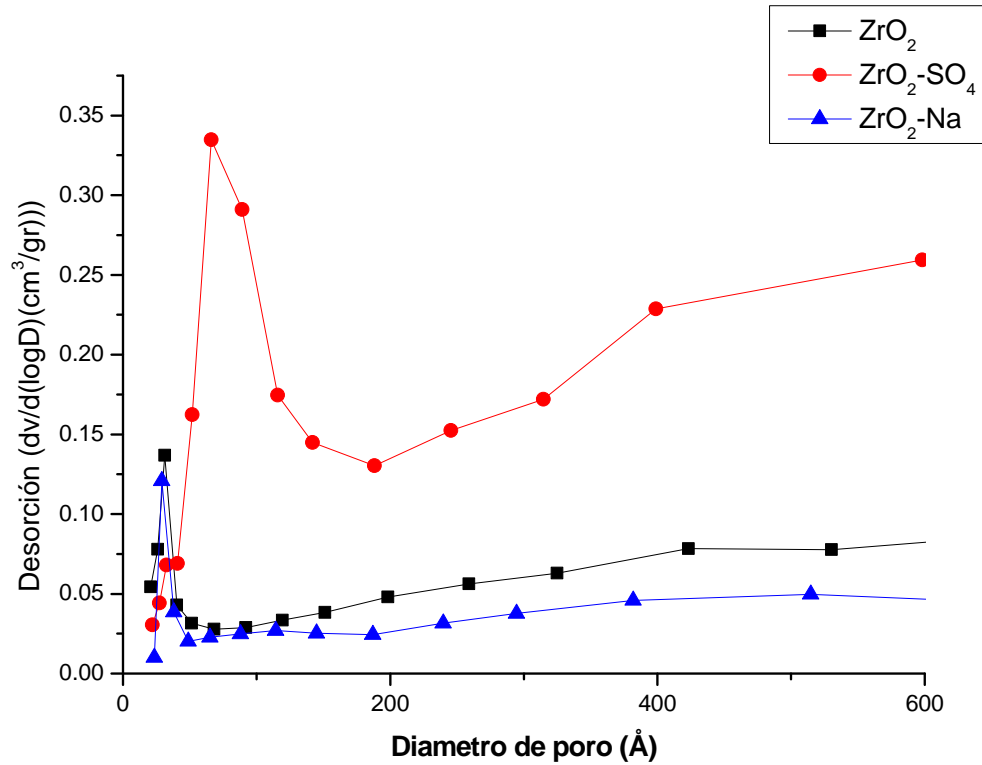


Figura 4.4 Distribución del diámetro de poro de los catalizadores.

4.2 Difracción de rayos X (DRX).

La figura 4.5 muestra los difractogramas de los catalizadores, donde la fase cristalina encontrada corresponde a un arreglo tetragonal. Los picos importantes aparecen en el ángulo 2θ a 30.2° , 35.1° , 50.5° y 60.03° correspondientes para los planos cristalinos d101, d110, d112 y d211 respectivamente [75]. La cristalinidad presentada por la circonia ha sido relacionada como una coexistencia estructuralmente estable, donde las distribuciones de las fases dependen en gran medida de la temperatura de calcinación, durante la cual el material se encuentra preparado para el proceso de sulfatación, la adición del grupo sulfato promueve la estabilización fundamentalmente de la fase tetragonal retardando los cambios a fase monoclinica [40].

Las fases cristalinas para el $\text{ZrO}_2\text{-Na}$ corresponden a un arreglo tetragonal con una menor intensidad de los picos ^[37, 80], debido a la transición de la fase monoclinica a la tetragonal por la adición del NaOH después del tratamiento ^[80].

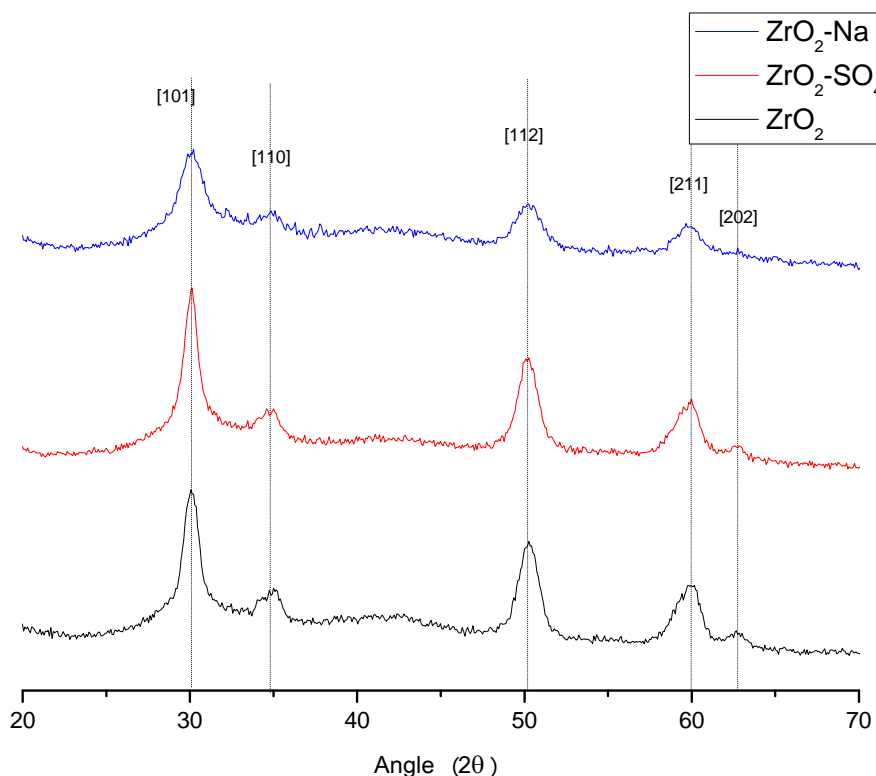


Figura 4.5 Difractograma de los catalizadores.

La adición de una solución básica en la circonia induce la reticulación completa del grupo Zr-O en el gel, convirtiendo el gel en un estado de cuasi núcleos distribuido de manera homogénea de acuerdo con Kwan y col. ^[80] El estado de cuasi núcleo facilita la cristalización a bajas temperaturas ^[15-16, 80], por lo que, la cristalización del gel de circonia es casi completa bajo el confinamiento de las moléculas surfactantes antes de alcanzar la temperatura de calcinación. Como resultado, la cristalización avanza a un ritmo suave cuando se alcanza la temperatura de calcinación, manteniéndose en ese estado. El crecimiento térmico de los cristales se ralentiza en consecuencia ^[80].

4.3. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La figura 4.6 presenta los espectros de absorción IR correspondientes del catalizador ZrO_2 antes y después de la calcinación, mostrando la reducción de bandas O-H; además, muestra la presencia de ZrO_2 debido al estiramiento Zr-O a baja intensidad entre las bandas a 500 cm^{-1} y 750 cm^{-1} [50].

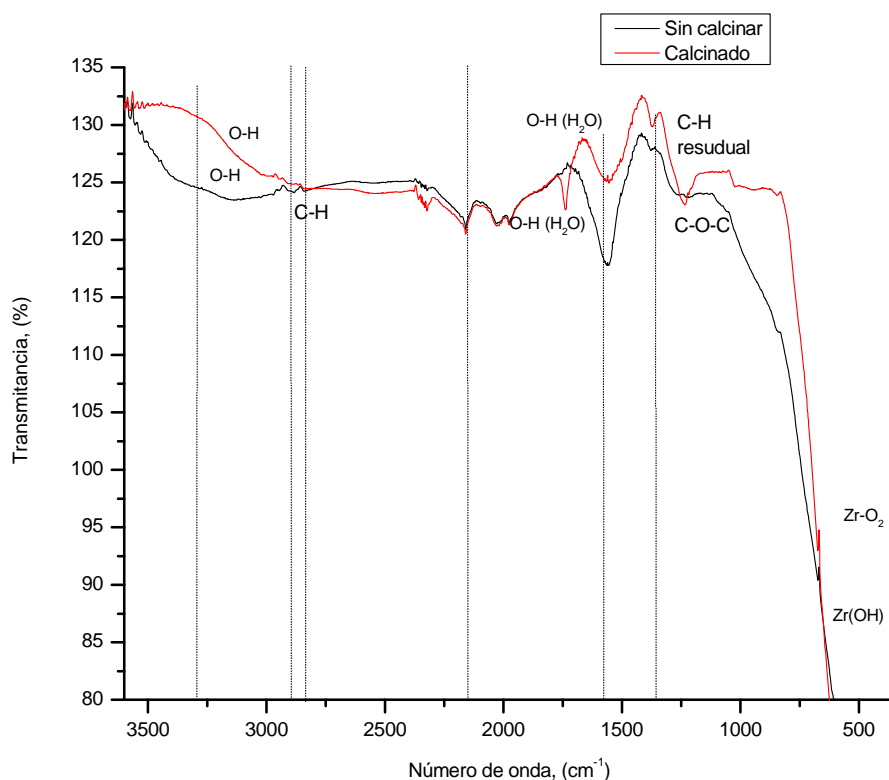


Figura 4.6 Espectro FTIR del catalizador ZrO_2

En el catalizador ácido ZrO_2-SO_4 (figura 4.7) antes de calcinar mostró bandas de grupos O-H entre los $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ relacionados con la humedad de la muestra. Después de calcinar la muestra, las bandas O-H se redujeron de manera importante. De 1000 a 1200 cm^{-1} mostró bandas de enlaces S=O correspondiente al ion sulfato, mismas que después de la calcinación siguen presentes en la muestra. Las vibraciones de estiramiento asimétrico del enlace Zr-O-Zr se muestran en la región de los 4050 a 750 cm^{-1} [55].

La figura 4.8, correspondiente al catalizador ZrO_2-Na , muestra que en la región de 3000 y 3500 cm^{-1} se localiza una fuerte banda de absorción asignada a la frecuencia de alargamiento de los enlaces O-H de las diferentes especies presentes en el sólido y la banda situada alrededor de los 1595 cm^{-1} se atribuye a vibraciones de deformación de tipo tijera de los protones del agua adsorbida físicamente. Con el proceso de calcinación, esta banda se redujo notablemente. La señal de flexión perteneciente a enlaces C-H, a 1353 cm^{-1} , identifica materia orgánica retenida en el sólido aun después de la calcinación. Entre 750 y 1000 cm^{-1} aparecen bandas C-O y entre los 500 y 750 cm^{-1} mostró la banda de ZrO_2 de menor intensidad después de la calcinación [50].

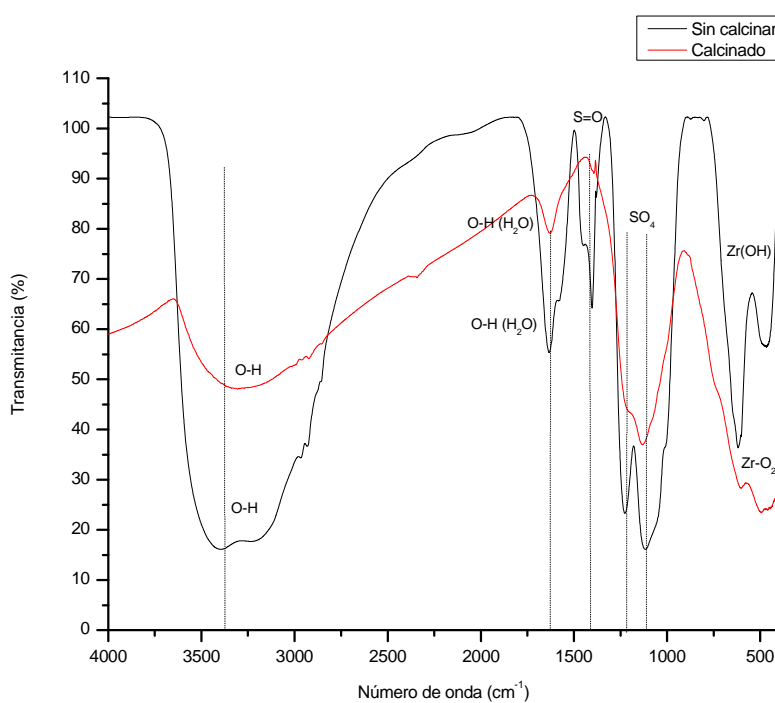


Figura 4.7 Espectro FTIR del catalizador ZrO_2-SO_4

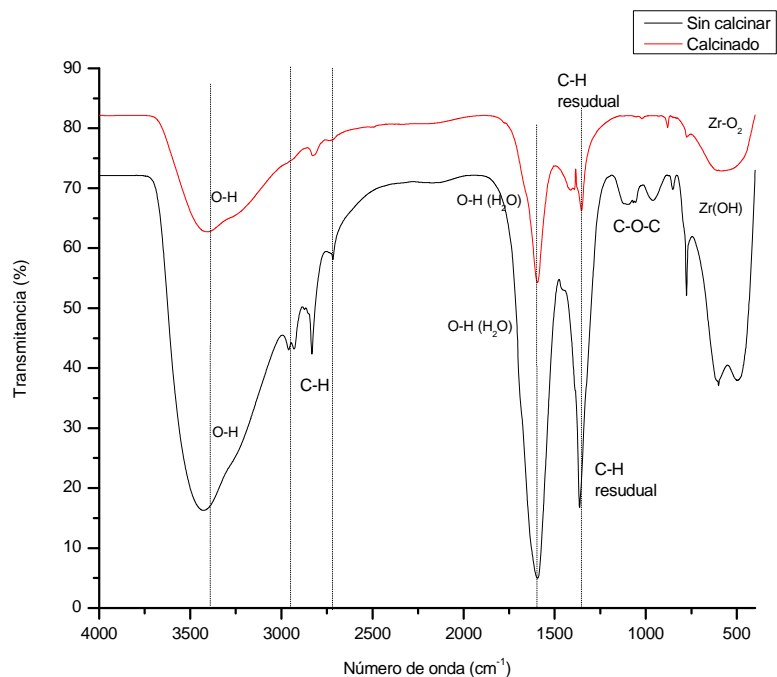


Figura 4.8 Espectro FTIR del catalizador ZrO₂-Na

4.4 Adsorción de piridina por FTIR.

Esta técnica permite determinar cuantitativamente el número de sitios ácidos Brønsted y/o Lewis utilizando las bandas de absorción IR específicas generadas en el espectro de IR cuando la piridina, en fase vapor, se adsorbe en unas pastillas autosoportadas del sólido analizado, permitiendo seguir con la evolución de la cantidad de piridina adsorbida en función de la temperatura de desorción que va de temperatura ambiente (25°C) a 400°C.

En la muestra de ZrO₂ (figura 4.9) se observan bandas de adsorción intensas a 1603 y 1445 cm⁻¹, correspondientes a los enlaces de la piridina coordinada en un sitio Lewis de carácter fuerte, que permanecen bien definidas hasta los 300°C. A los 1488 cm⁻¹ presenta una banda definida atribuida a las vibraciones del anillo piridinico donde involucra dos tipos de sitios ácidos Lewis y Brønsted. Esta banda es característica de la acidez del material. La banda de los 1573 cm⁻¹ es de tipo Lewis de intensidad media que corresponde a los enlaces H-piridina. La

banda a los 1590 cm^{-1} pertenece a los sitios Brönsted de intensidad media los cuales desaparecen conforme aumenta la temperatura de desorción [65].

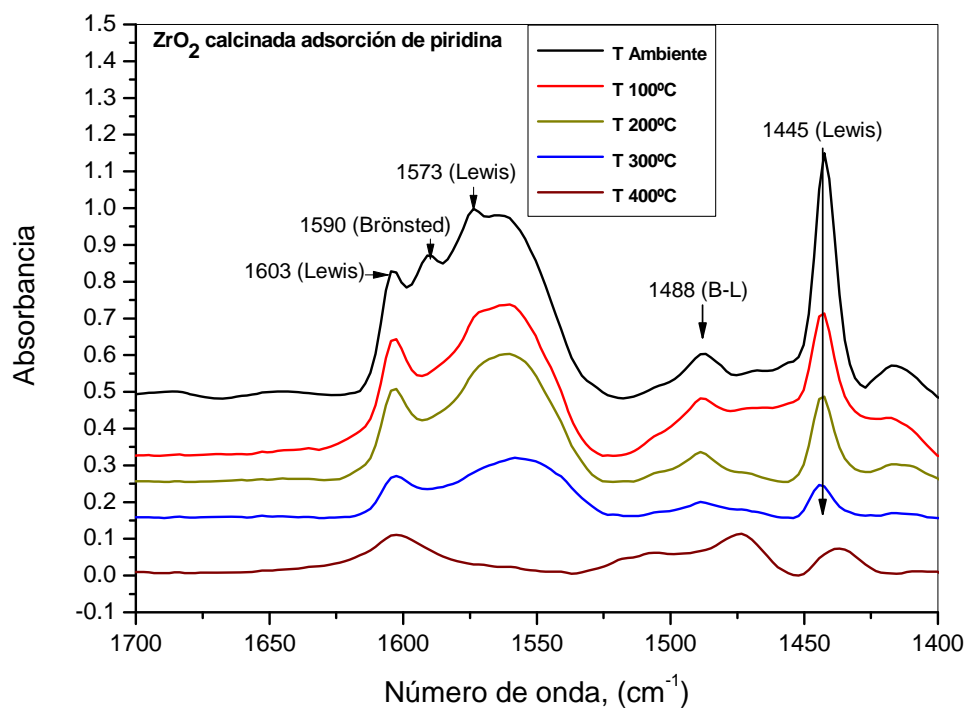


Figura 4.9 Análisis adsorción de piridina. ZrO_2 .

La tabla 4.2 describe el comportamiento anteriormente descrito de la circonia, donde el incremento de la temperatura reduce los sitios Lewis y Brönsted del material.

Tabla 4.2 Análisis de la acidez total en el catalizador ZrO_2

Temp. °C	Acidez Intercambiable (meq/100gr)		µmoles de piridina/g		
	Brönsted	Lewis	Brönsted	Lewis	Acidez Total
50	0.00	5.70	0	183	183
100	0.00	2.60	0	83	83
200	0.00	2.30	0	74	74
300	0.00	0.80	0	26	26

El catalizador ZrO_2-SO_4 muestra en la figura 4.10 muestra bandas desde los 1450 cm^{-1} a los 1638 cm^{-1} , atribuidos a la vibración del ion piridonio debido a la piridina quimisorbida por los sitios ácidos Brönsted de intensidad media y fuerte, respectivamente. También, se encuentran las bandas características de los Lewis (1581 y 1450 cm^{-1}), así como sitios ácidos Lewis-Brönsted (1490 cm^{-1}). Al igual que la circonia, la intensidad de las bandas del ZrO_2-SO_4 disminuye al aumentar la temperatura hasta 400°C . Este comportamiento se puede apreciar en la tabla 4.2, el aumento de temperatura reduce los sitios Lewis y Brönsted del material.

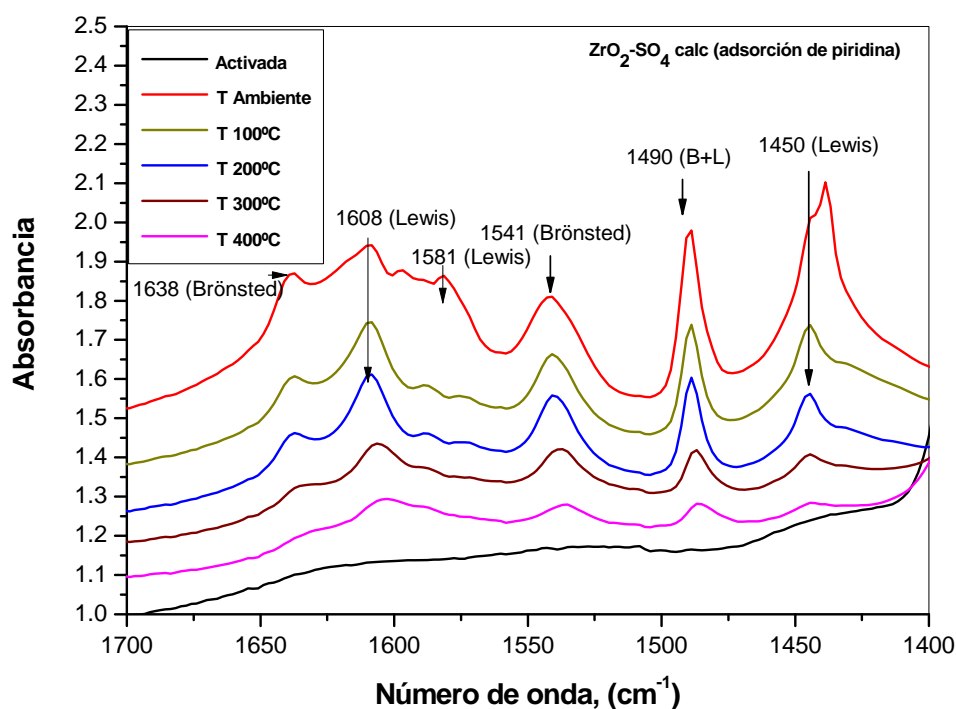


Figura 4.10 Análisis adsorción de piridina. ZrO_2-SO_4 .

Al agregar el ion sulfato al ZrO_2 a la circonia (tabla 4.3), el catalizador incrementa su acidez total, soportando temperaturas de hasta 500°C hasta la disminución de la acidez total. Así mismo, se muestran sitios Brönsted os sitios siendo esta disminuida al incrementarse la temperatura hasta llegar a los 500°C . Esta prueba demuestra la importancia del ion SO_4^{2-} y el potencial de acidez que propicia en el catalizador, contribuyendo a mejorar la orientación de la superficie del ZrO_2 , estabilizando el material y promoviendo un aumento en el área específica.

La fuerte acidez contribuye a que el proceso de transesterificación llegue al equilibrio con un alto rendimiento ^[45]. Los datos son similares a lo reportado por diversos autores.

Tabla 4.3 Análisis de la acidez total en el catalizador ZrO₂-SO₄

Temp °C	Acidez Intercambiable (meq/100gr)		μmoles de piridina/g		
	Brönsted	Lewis	Brönsted	Lewis	Acidez Total
50	3.70	3.30	226	187	413
100	2.60	1.50	159	85	244
200	2.60	1.10	159	62	221
300	1.40	0.60	86	34	120
400	0.70	0.30	43	17	60

4.5 Técnica de concentración de sitios básicos utilizando el método de Adsorción de CO₂ por Infrarrojo.

La muestra del catalizador básico ZrO₂-Na (figura 4.11) fue analizada en espectroscopia UV-VIS con reflectancia difusa debido a la alta basicidad del material. La banda presentada a los 1507 cm⁻¹ se atribuye a la presencia de especies de carbonatos bidentados, b-CO₃⁻², indicando una fuerte basicidad del material. La formación de las especies carbonatos y bicarbonatos es atribuida a la interacción de CO₂ con el O⁻² y sitios OH en la superficie del ZrO₂. La intensidad de la banda b-CO₃⁻² se incrementa al aumentar la temperatura. Pokrovski y col., (2001) demostraron que el espectro de la circonia tetragonal adsorbe una gran cantidad de CO₂ como una especie carbonatada a 298 K. La proporción de CO₂ adsorbida se incrementa con la temperatura de adsorción, sugiriendo que el proceso de formación de b-CO₃⁻² son procesos de activación. ^[76]

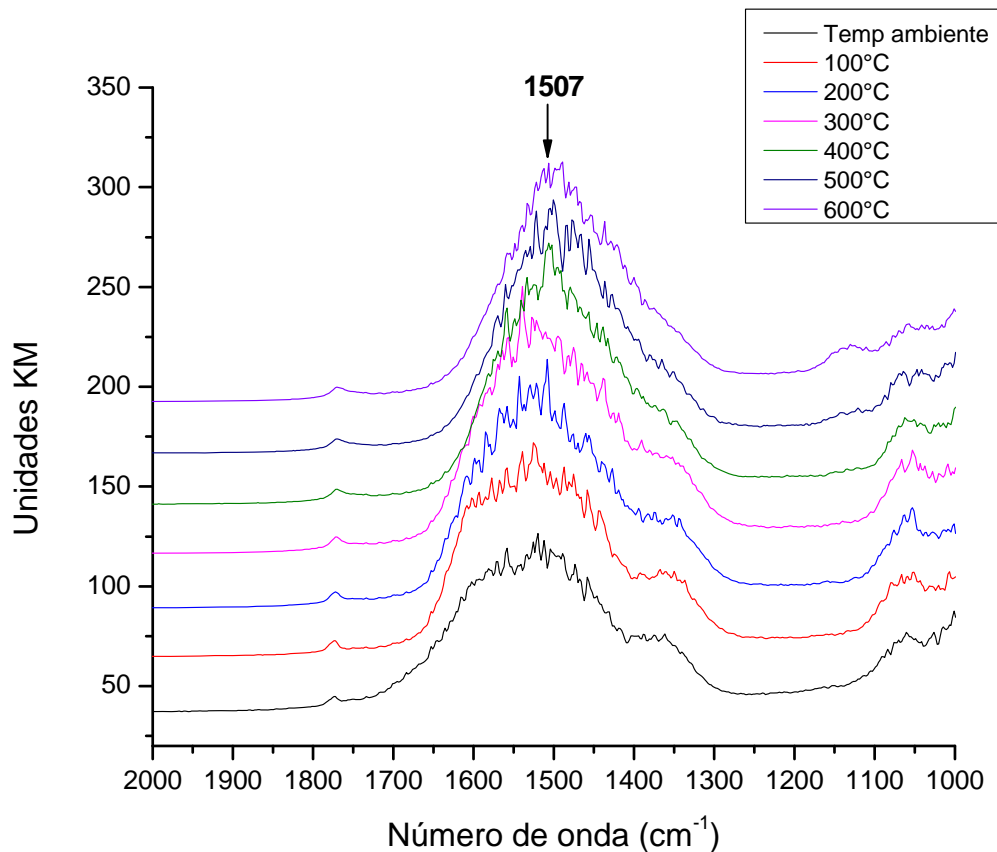


Figura 4.11 Muestra ZrO_2-Na en FTIR en CO_2 en reflectancia difusa.

Águila y col. (2016) determinaron que las especies de sodio formados en la superficie del ZrO_2 presenta una gran basicidad comparados con otros metales alcalinos (Li y K) en la circonia, también, una alta temperatura de calcinación es responsable del incremento de su actividad catalítica.

4.6 Cromatografía de gases acoplado a masas para el análisis de biodiesel.

Los análisis cromatográficos revelan las especies resultantes del proceso de transesterificación. Estas especies son los metil ésteres de los ácidos carboxílicos, resultado de la reacción del metanol con el aceite de jatrofa apoyado por los catalizadores ZrO_2-SO_4 y ZrO_2-Na a diferente relación metanol-aceite a 2 y 4 horas de reacción.

La figura 4.12, corresponde al biodiesel obtenido con un porcentaje el catalizador ZrO_2-SO_4 de 1%, 2.5% y 5% y a una relación molar alcohol: aceite de 6:1, 9:1 y 12:1 durante dos horas de reacción.

Se observa una mayor conversión a biodiesel al aumentar la relación molar de metanol a la reacción. La selectividad hacia la obtención del biodiesel también es favorable a las 2 horas de reacción:

- Con el 1% del catalizador se obtienen selectividades alrededor del 80% y conversiones en promedio del 93% con los 3 tipos de relación molar alcohol-aceite.
- Con el 2.5% del catalizador se observa un aumento del 97 a 100% conforme se varía la adición del alcohol.
- Con el 5% del catalizador la selectividad es del 99% y la conversión es del 94% para la relación 6:1 y 100% en selectividad y conversión para 9:1 y 12:1.

Cuando la relación molar se incrementa de 6:1 a 12:1, el equilibrio de la reacción se desplaza hacia el biodiesel e incrementa la cantidad de aceite disuelto en el mismo, favoreciendo la velocidad de reacción y evitando la reversibilidad de la reacción^[81-82]. La relación molar óptima de metanol-aceite encontrada fue de 9:1, debido a la formación de especies metoxi sobre la superficie del catalizador causando un cambio en el equilibrio en dirección hacia los reactivos^[81]. Castellar y col., (2014) determinaron que, al aumentar la relación molar, a partir de la relación 9:1, el rendimiento del biodiesel se reduce, atribuyéndose a la desactivación del catalizador y la dificultad en la separación del biodiesel del glicerol por el exceso de metanol. Por lo que, un uso excesivo de metanol disminuye la conversión, desplazando el equilibrio hacia la reversibilidad^[81].

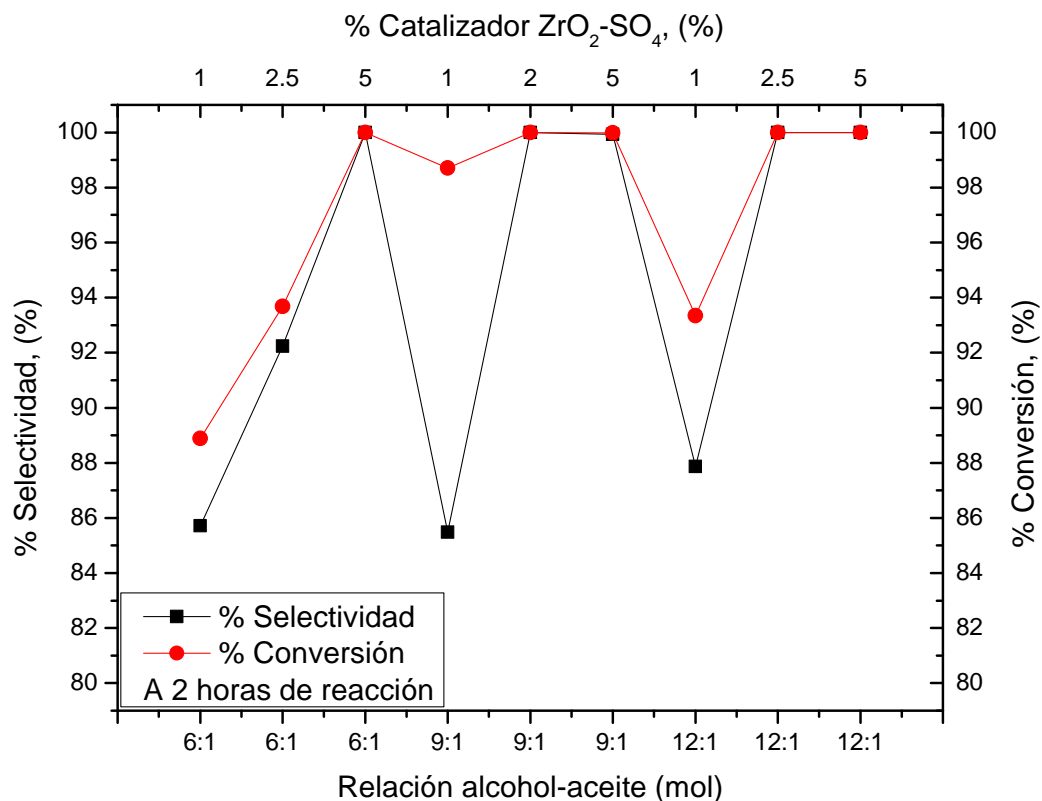


Figura 4.12 Efecto de la relación molar alcohol: aceite y porcentaje de catalizador en la selectividad y conversión del biodiesel a dos horas. Catalizador ZrO₂-SO₄

En la figura 4.12 se puede observar el efecto del catalizador sobre la conversión de los ácidos carboxílicos a diferente porcentaje en peso en relación con el aceite. Apoyándose de la relación molar alcohol-aceite, el porcentaje de catalizador óptimo es el 5% debido a que es el porcentaje donde se presenta una mayor conversión y selectividad hacia la obtención del biodiesel. Usando el 1% de catalizador en la reacción, los valores de conversión se encuentran entre el 85 y 88%. Cuando la cantidad de catalizador se incrementa, de 1 a 5%, entonces la conversión al biodiesel se incrementa de un 90% a 100%. Castellar y col. (2014) determinaron que cuando se agrega a la reacción porcentajes mayores a 5%, la velocidad de agitación desciende a un nivel significativo y conduce a la formación de suspensiones viscosas que no permiten una agitación adecuada ^[81]. La selectividad no tiene el mismo comportamiento que la conversión. A 1% de catalizador, con el incremento en la relación molar alcohol-aceite de 12:1, la selectividad baja

del 98% al 94% debido a la dilución del aceite por el incremento de alcohol, lo que ocasiona que no haya suficiente contacto del catalizador, ocasionando que no reaccione del todo el aceite.

La figura 4.13 corresponde al efecto del catalizador ZrO_2-SO_4 para la producción del biodiesel a 4 horas de reacción, contemplando la variación del porcentaje del catalizador y a las relaciones molares ya mencionadas anteriormente. La conversión hacia la obtención de biodiesel tiene la misma tendencia ascendente al incrementarse el porcentaje de catalizador en la relación molar metanol-aceite de 6:1, 9:1 y 12:1. Esto es, mientras mayor sea la cantidad de catalizador, mayor superficie de contacto en el aceite, provocando que la conversión sea eficiente.

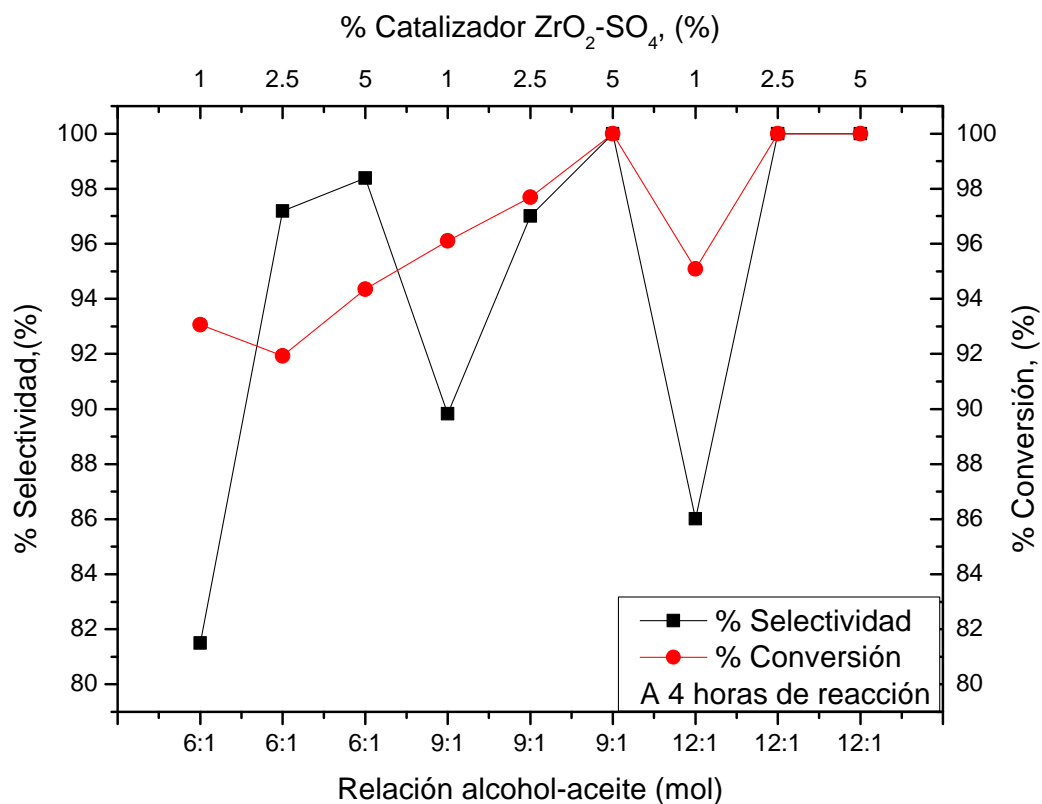


Figura 4.13 Efecto de la relación molar alcohol: aceite y porcentaje de catalizador en la selectividad y conversión del biodiesel a cuatro horas. Catalizador ZrO_2-SO_4

El tiempo de reacción es un parámetro importante que influye en el rendimiento del

biodiesel. La figura 4.13 muestra que, a las 4 horas de reacción, la conversión oscila entre el 92% y 95% a una relación molar alcohol: aceite de 6:1 %. Al incrementar la relación molar (9:1) y el porcentaje de catalizador, la conversión se incrementa de 96% a 100%, y a mayor cantidad de alcohol en el sistema, su conversión aumenta hasta obtener el 100%. Nisar y col., (2017) alcanzaron rendimientos de 96% a las 3 horas de reacción, después de terminada la reacción el rendimiento del biodiesel empezó a disminuir ^[82]. Este fenómeno puede deberse a una desactivación del catalizador al incrementarse el tiempo de reacción por dos razones: a un envenenamiento que reduzca la acidez del material; o la lixiviación de la circonia sulfatada, ambas razones provocando la desactivación del catalizador ^[37]. Debido al tiempo, se tienen mejores conversiones a las dos horas de la reacción que a cuatro horas.

La figura 4.14 corresponde al efecto de la relación molar alcohol:aceite y la variación en el porcentaje en peso del catalizador con el catalizador ZrO_2-Na en la selectividad y la conversión durante el proceso de transesterificación.

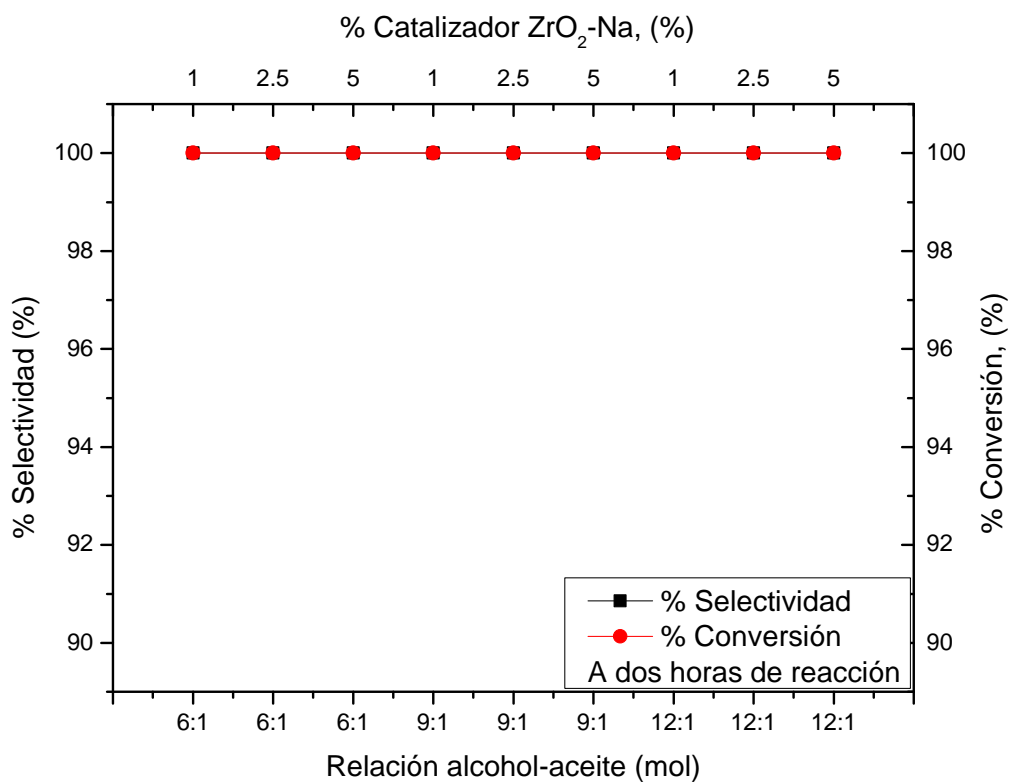


Figura 4.14 Efecto de la relación molar alcohol: aceite y porcentaje de catalizador en la selectividad y conversión del biodiesel a dos horas. Catalizador ZrO_2-Na

La figura 4.14 muestra, a dos horas de reacción, que la selectividad y rendimiento prevalecen en un 100%, por lo que se puede decir que el ZrO_2-Na es catalíticamente más activo comparado con el ZrO_2-SO_4 a las mismas relaciones molares en diferentes porcentajes de catalizador.

La figura 4.15 muestra, a las cuatro horas de reacción, que el aumento de la relación molar metanol:aceite al sistema favorece el proceso de transesterificación y la selectividad. Estos resultados son consistentes con los vistos para el catalizador ZrO_2-SO_4 . Abdoulmoumine (2010) estableció que la pérdida de basicidad por lixiviación del hidróxido de sodio adsorbido y el envenenamiento irreversible contribuyen a la desactivación permanente del catalizador al incrementar el tiempo de reacción. También, Abdoulmoumine determinó que la relación alcohol:aceite óptima es 9:1 y el porcentaje de catalizador adecuado es el 5% [37].

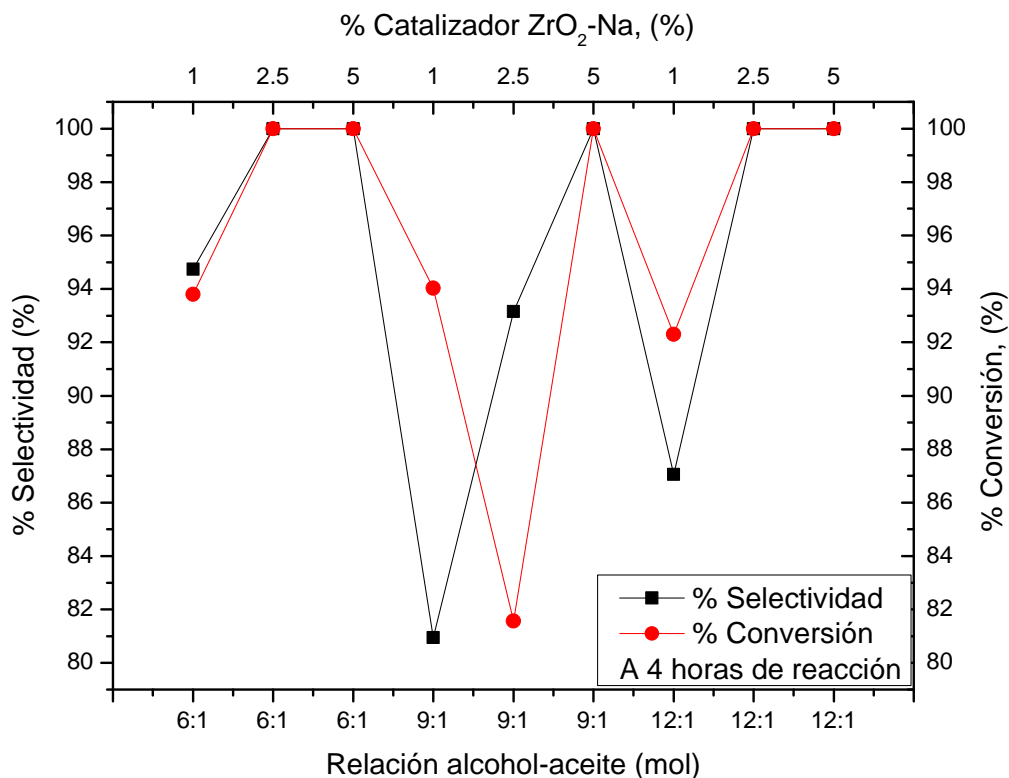


Figura 4.15 Efecto de la relación molar alcohol: aceite y porcentaje de catalizador en la selectividad y conversión del biodiesel a cuatro horas. Catalizador ZrO₂-Na

4.7 Análisis cualitativo al biodiesel obtenido con los catalizadores ZrO₂-SO₄ y ZrO₂-Na.

Las figuras 4.16 y 4.17 muestran la comparación de espectros del aceite de jatrofa con el biodiesel obtenido con los catalizadores ZrO₂-SO₄ y ZrO₂-Na respectivamente. El aceite de jatrofa muestra, en ambas figuras (4.16 y 4.17), bandas OH en la región de los 3474 cm⁻¹ indicando la presencia de humedad, entre las bandas 2926 cm⁻¹ y 2855 cm⁻¹ se confirman la presencia de vibraciones de estiramiento simétricas y antisimétricas de C-H relativas a las cadenas de carbonos CH₂ y CH₃ en el aceite [82, 83]. A los 2675 cm⁻¹ se muestra la banda perteneciente al grupo OH de los ácidos carboxílicos con puente de hidrogeno. A 1747 cm⁻¹ se atribuye la presencia de vibraciones de estiramiento de C=O de grupos carbonilos, que están

presentes en los triglicéridos. Entre 1400 cm^{-1} y 700 cm^{-1} se presenta una región de vibraciones de flexión y tijeo de los grupos alifáticos CH_2 , CH_3 y CH [82, 83].

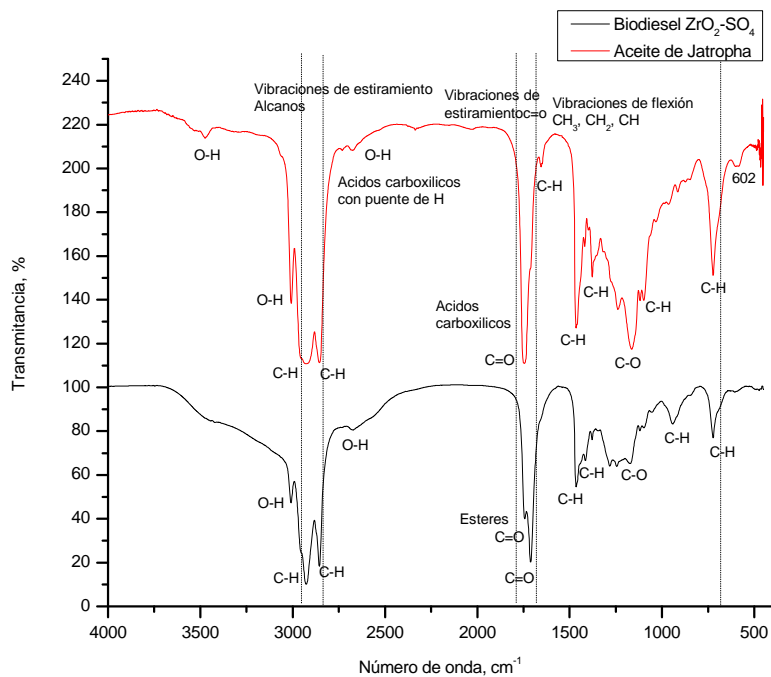


Figura 4.16 Comparación entre el aceite de jatrofa y el biodiesel obtenido con el catalizador $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$.

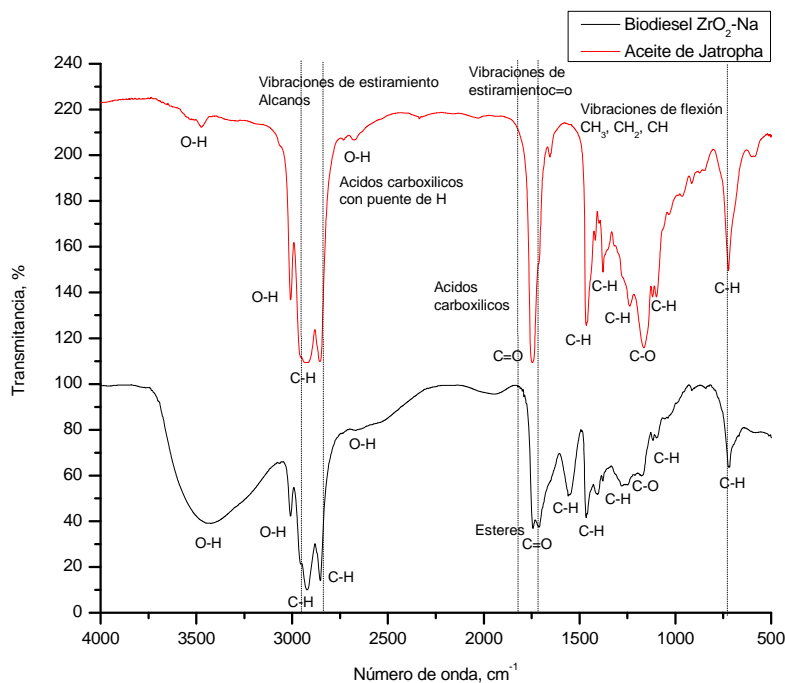


Figura 4.17 Comparación entre el aceite de jatropa y el biodiesel obtenido con el catalizador ZrO_2-Na .

Al analizarse el biodiesel resultante del proceso de transesterificación, utilizando los catalizadores ZrO_2-SO_4 y ZrO_2-Na , se presentan regiones similares a los mencionados en el aceite de jatropa. En las figuras 4.16 y 4.17 se muestran bandas C-H que pertenecen a la cadena de carbonos CH_2 y CH_3 , el grupo carbonilo del éster $C=O$ aparece a los 1744 cm^{-1} y 1742 cm^{-1} para los catalizadores básico y ácido respectivamente indicando la conversión de los ácidos carboxílicos a ésteres y los picos presentes en el rango de $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ confirman las vibraciones de estiramiento de C-O [82, 83].

Nisar y col., (2017) comparó el biodiesel obtenido a partir de aceite de jatropa con este último. Las bandas presentadas por el aceite y el biodiesel son comparables con cada uno debido a la presencia de los grupos funcionales característicos de los ácidos carboxílicos y ésteres [82, 83].

4.8 Análisis termogravimétrico al biodiesel obtenido con los catalizadores ZrO_2-SO_4 y ZrO_2-Na .

La figura 4.18 presenta el termograma del aceite de jatrofa. La pérdida de masa entre los $177^\circ C$ a $336^\circ C$ fue del 5.5%, esto puede ser atribuido a la presencia de monoglicéridos y diglicéridos en la estructura del aceite. Entre $336^\circ C$ y $480^\circ C$ la pérdida de masa es del 94% del peso original, el resto del peso lo pierde después de los $480^\circ C$. Durante el tratamiento térmico las moléculas de los triglicéridos son evaporadas mientras que una fracción puede sufrir de agrietamientos o de ruptura en moléculas más pequeñas y una polimerización, y una vaporización subsecuente en ausencia de aire [89].

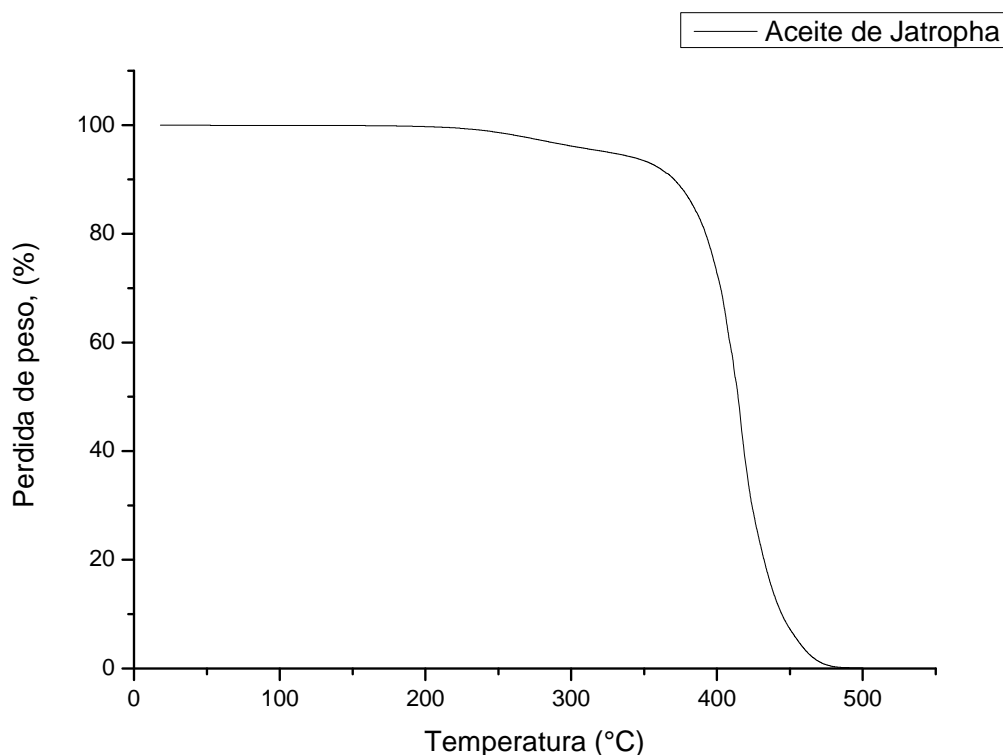


Figura 4.18 Termograma del aceite de jatrofa.

La figura 4.19 corresponde al termograma del biodiesel con los catalizadores ZrO_2-SO_4 . El análisis permite medir la pérdida de peso de la muestra de biodiesel empleada en función de la temperatura. En la muestra se observa que la pérdida de peso a los $97^\circ C$ fue del 9% [86]. Después

de los 97°C, la pérdida de peso fue de 89.5% al llegar a los 484°C. Los componentes que predominan en las muestras biodiesel son el ácido oleico metil éster y el ácido linoleico metil éster, por lo que la pérdida observada dentro del rango de los 350°C a los 420°C se encuentra más prominente como se esperaba de la composición por el punto de ebullición de estos compuestos (422°C y 427°C respectivamente) [89].

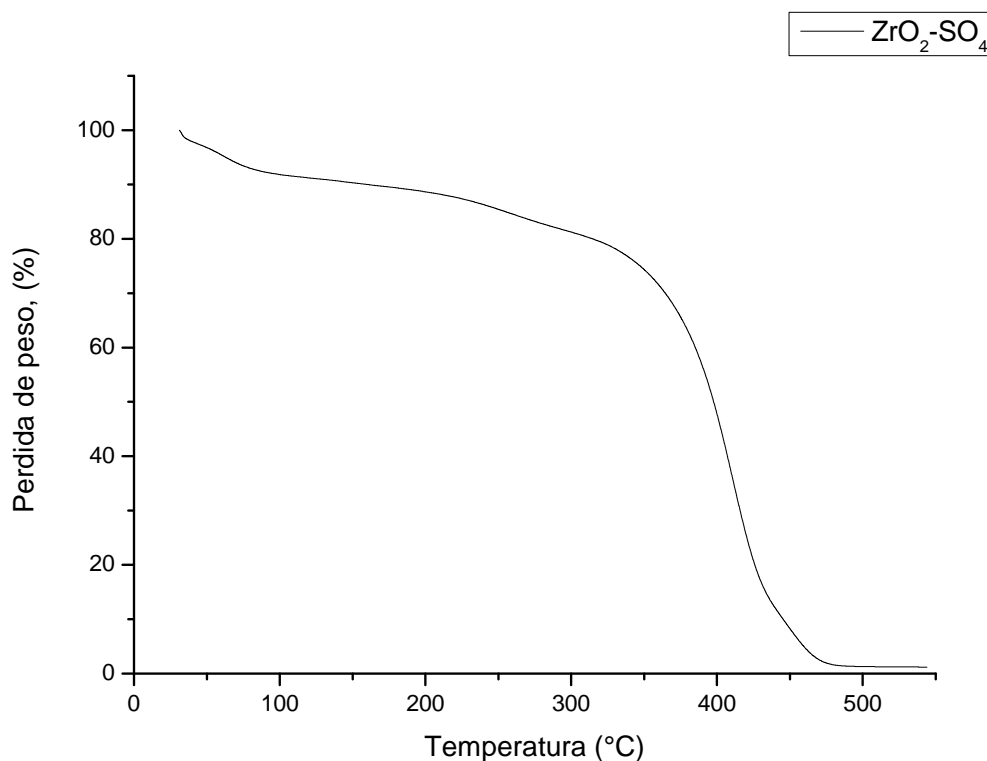


Figura 4.19 Termograma del biodiesel obtenido con el catalizador ZrO₂-SO₄

Para el biodiesel producido con el catalizador básico (figura 4.20), la muestra presenta una mezcla de 40% biodiesel y 60% aceite de jatrofa por lo que la degradación se realizó por etapas [91, 93].

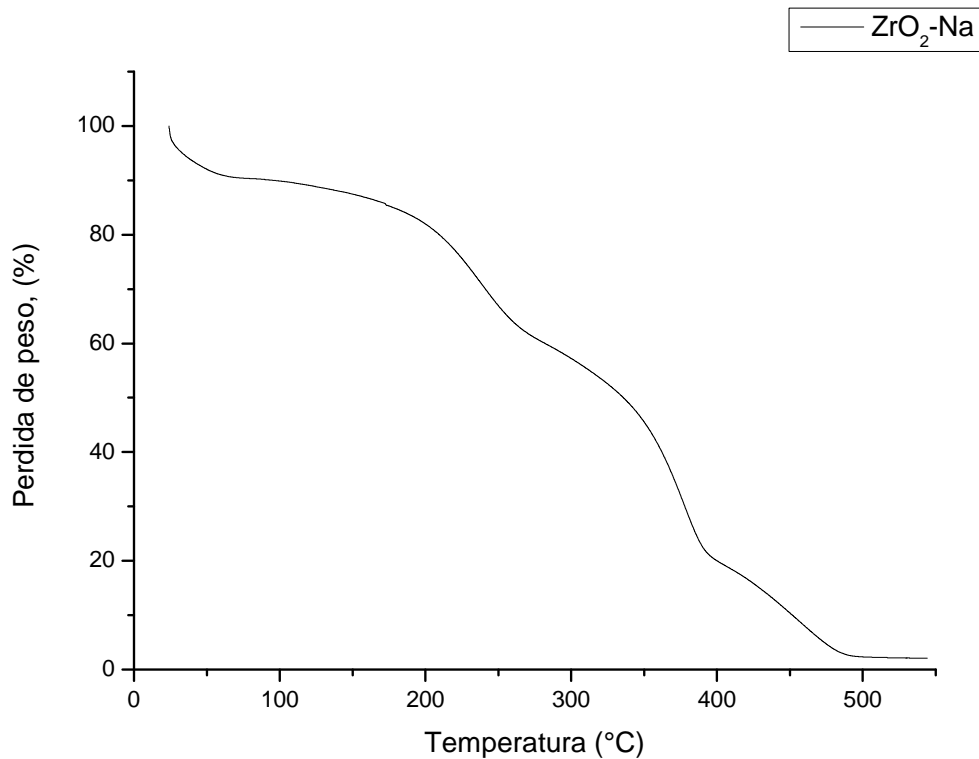


Figura 4.20 Termograma del biodiesel obtenido con el catalizador ZrO₂-Na.

4.9 Análisis BET a los catalizadores recuperados ZrO₂-SO₄ y ZrO₂-Na

Los catalizadores ZrO₂-SO₄ y ZrO₂-Na fueron sometidos a un lavado con hexano y etanol con el fin de recuperarlos y volverlos a utilizar en el proceso de transesterificación. La tabla 4.4 muestra el análisis de Fisisorción de N₂ para los dos catalizadores antes del proceso de transesterificación y después de recuperarlos.

Para el catalizador ZrO₂-SO₄, la disminución del área superficial respecto al mismo catalizador previo al proceso de elaboración de biodiesel es de un 60% aproximadamente. Esto se debe a la desactivación del catalizador probablemente por envenenamiento o ensuciamiento, lo que lleva a una disminución en el rendimiento de la reacción ^[77].

Tabla 4.4 Resultados del análisis BET para los catalizadores sin usarse y recuperados del proceso de transesterificación de aceite de jatrofa.

MUESTRA	AREA SUPERFICIAL ESPECIFICA (m ² /g)	VOLUMEN TOTAL DE PORO (cm ³ /g)	DIAMETRO PROMEDIO DE PORO (Å)	AREA SUPERFICIAL ESPECIFICA (m ² /g)	VOLUMEN TOTAL DE PORO (cm ³ /g)	DIAMETRO PROMEDIO DE PORO (Å)
	INICIAL			RECUPERADO		
ZrO ₂ -SO ₄	113	0.27	95	77	0.16	78
ZrO ₂ -Na	26	0.06	89	38	0.11	114

En el caso del catalizador básico ZrO₂-Na, el incremento del área superficial específica puede deberse a que el uso del óxido de circonio como soporte contribuye a la generación de alta actividad catalítica para la producción de biodiesel. El sodio, utilizado como metal alcalino, presenta una alta actividad debido a la alta basicidad que posee el material ^[87], por lo que esto influye en el crecimiento del área específica.

Los catalizadores ZrO₂-SO₄ y el ZrO₂-Na continúan con una isoterma tipo II tal como se muestra en las figuras 4.21 y 4.22 respectivamente, por lo que siguen siendo sólidos macroporosos después de recuperarse el catalizador. Asimismo, las histéresis de ambos catalizadores siguen siendo la misma, H1 para el catalizador ácido y H3 para el catalizador básico.

En el caso del diámetro de poro, los catalizadores tuvieron cambios significativos, siendo que el catalizador ácido tiene un decremento y el básico un aumento en el diámetro de poro con respecto a los mismos materiales antes del proceso de transesterificación. Esto se observa en las figuras 4.23 y 4.24, respectivamente. Este crecimiento puede deberse al incrustamiento de materia residual que inhiba la actividad catalítica, por lo que podría acortar los ciclos de vida del catalizador ^[37].

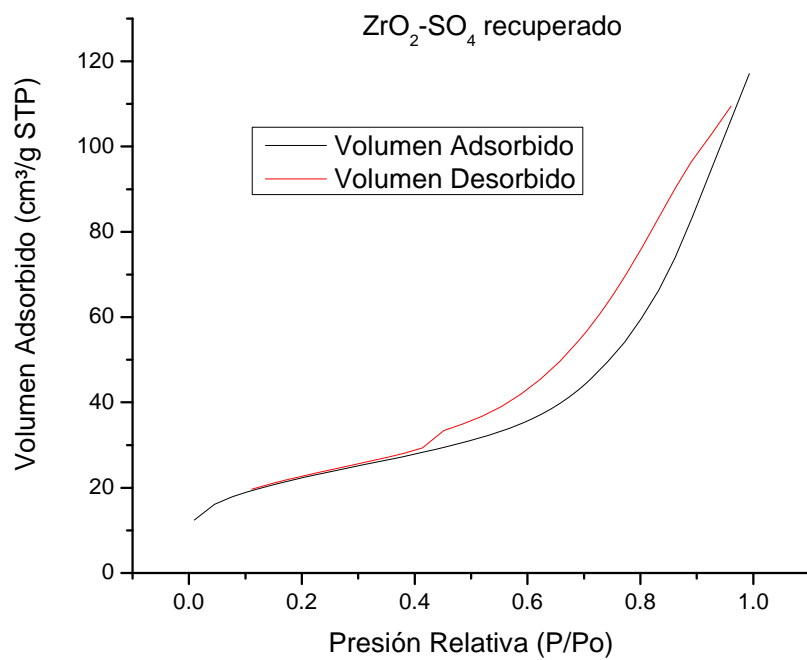


Figura 4.21 Isothermas de adsorción-desorción del catalizador recuperado ZrO₂-SO₄

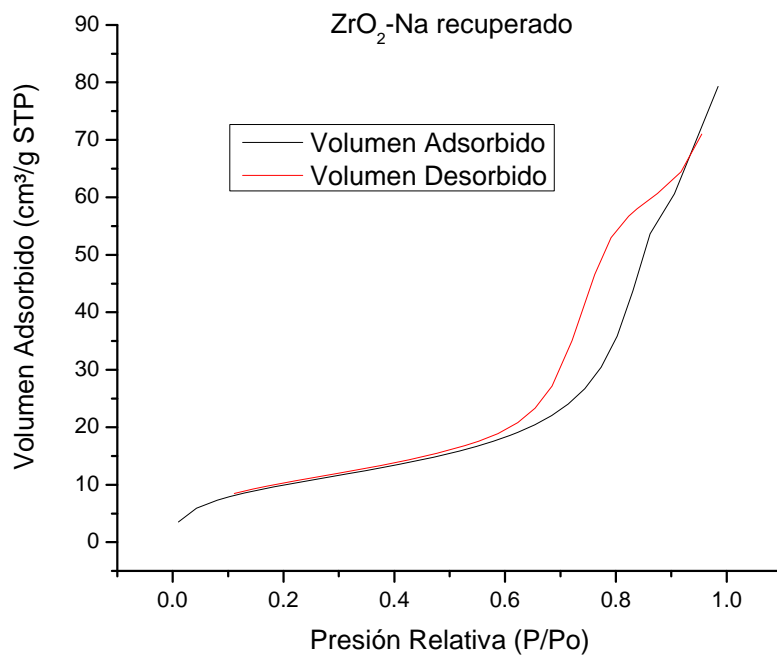


Figura 4.22 Isothermas de adsorción-desorción del catalizador recuperado ZrO₂-Na.

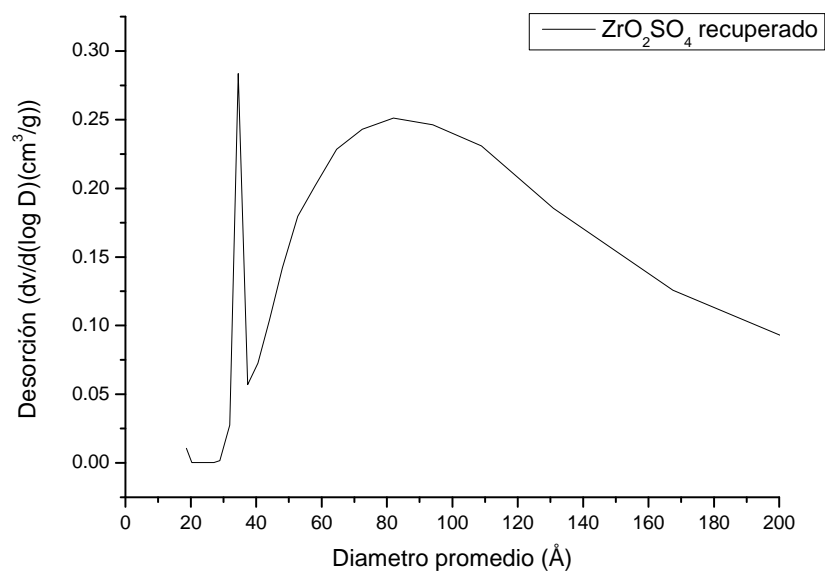


Figura 4.23 Distribución del diámetro de poro del catalizador recuperado ZrO_2-SO_4 .

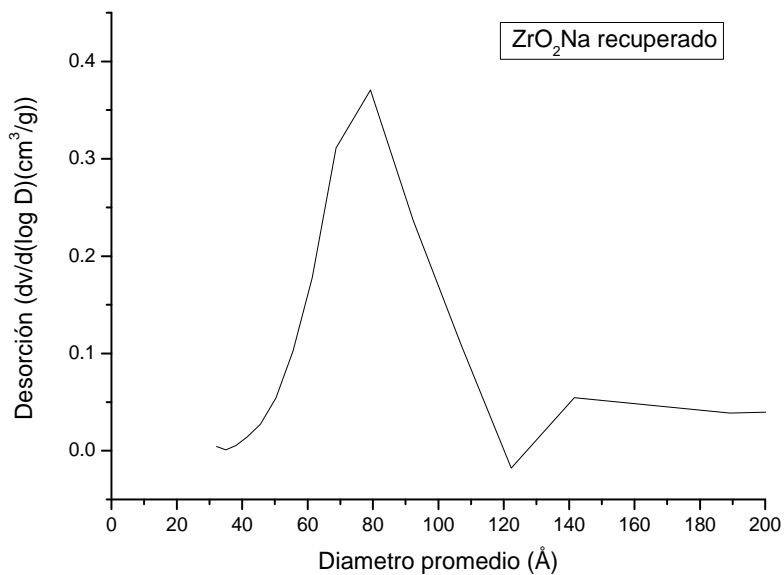


Figura 4.24 Distribución del diámetro de poro del catalizador recuperado ZrO_2-Na .

4.10 Análisis del rendimiento del biodiesel después de la recuperación del catalizador.

Los catalizadores ácidos y básicos recuperados se sometieron a un segundo ciclo para determinar el porcentaje de selectividad y conversión hacia biodiesel. Se realizaron dos reacciones por cada catalizador a una relación de metanol:aceite de 9:1, con un porcentaje de catalizador de 5% en un tiempo de dos horas. Esta relación fue óptima para ambos catalizadores durante la primera reacción de transesterificación al haber obtenido un 99% de catalizador para el catalizador ácido y un 100% para el catalizador básico.

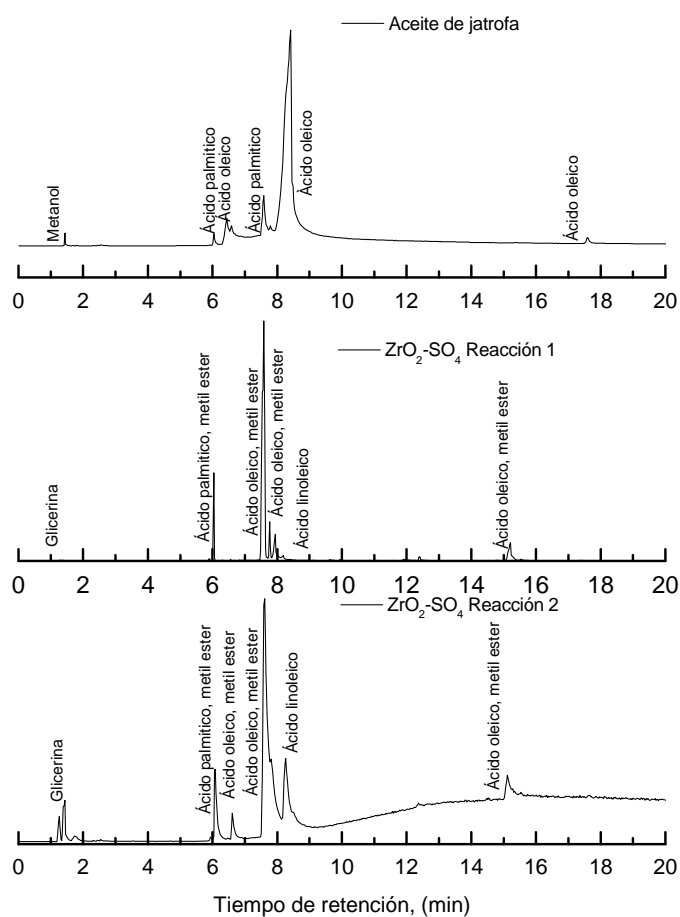


Figura 4.25 Cromatograma de la muestra de biodiesel antes y después del proceso de lavado del catalizador ZrO_2-SO_4

En la figura 4.25, se observa, en una primera reacción con el catalizador ZrO_2-SO_4 , la obtención de los metil ésteres de los ácidos carboxílicos, denotando la presencia de biodiesel en la muestra, así como la presencia de ácidos carboxílicos sin reaccionar con una menor área de presencia. Para la segunda reacción, existe mayor presencia de ácidos carboxílicos al registrar áreas mayores, sin embargo, también se cuenta con biodiesel presente.

Para el cálculo del porcentaje de selectividad y conversión de la reacción de transesterificación son las mostradas en el anexo A, donde se consideraron los valores resultantes para cada una de las muestras presentadas en cromatografía de gases. En la figura 4.26, se observa como la selectividad y conversión hacia la obtención de los metil éster disminuye al realizar la segunda reacción. Esto se debe a la desactivación del catalizador probablemente por envenenamiento o ensuciamiento, lo que lleva a una disminución en el rendimiento de la reacción [77].

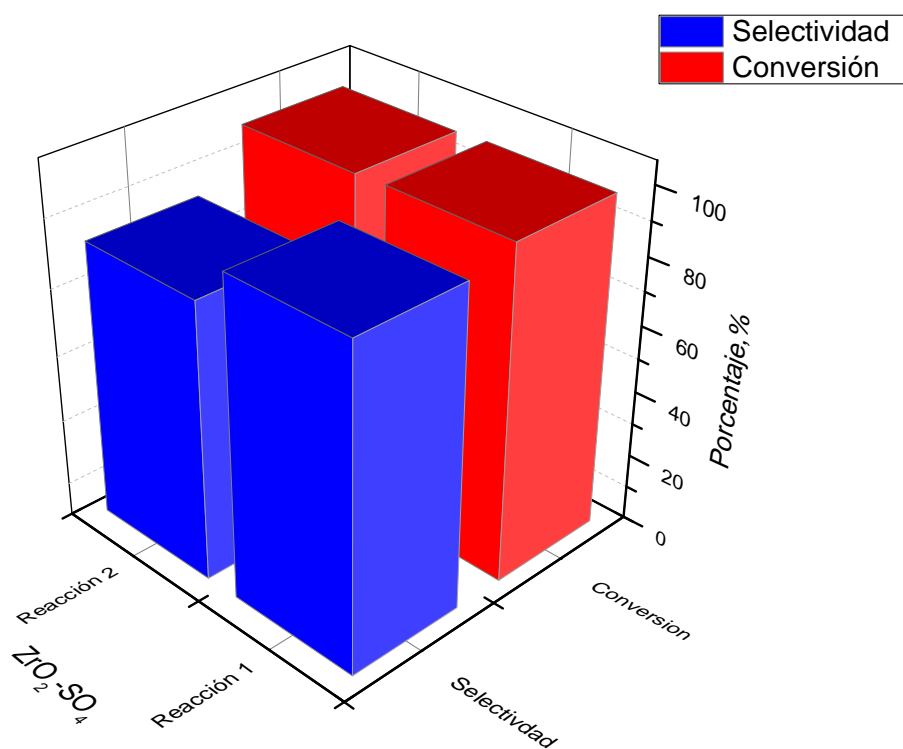


Figura 4.26 Porcentaje de conversión y selectividad con el catalizador ZrO_2-SO_4 recuperado.

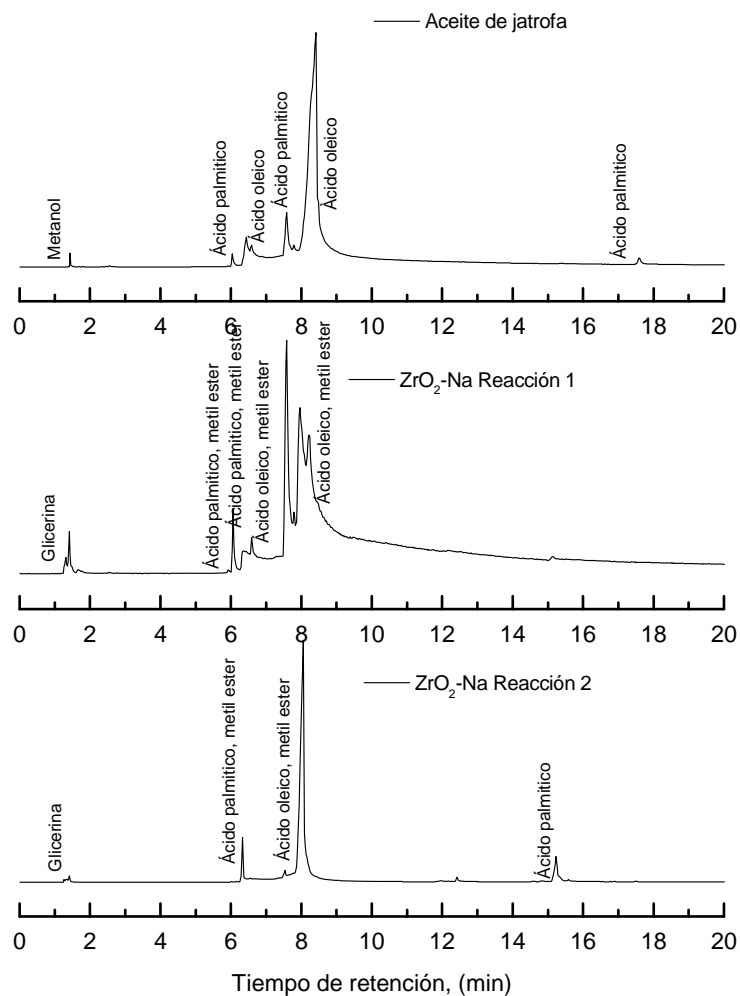


Figura 4.27 Cromatograma de la muestra de biodiesel antes y después del proceso de lavado del catalizador ZrO₂-Na

Los resultados con el catalizador ZrO₂-Na se muestran en la figura 4.27, la primera reacción de transesterificación, donde se aprecia a los ácidos carboxílicos neutralizados, indicando la presencia de biodiesel. En la segunda reacción se aprecia al ácido palmítico, especie que se encuentra en el aceite de jatropa. La presencia de este ácido demuestra que el catalizador

probablemente inicie su desactivación por ensuciamiento debido a la presencia de residuos orgánicos o inorgánicos. Este comportamiento es similar al catalizador ácido.

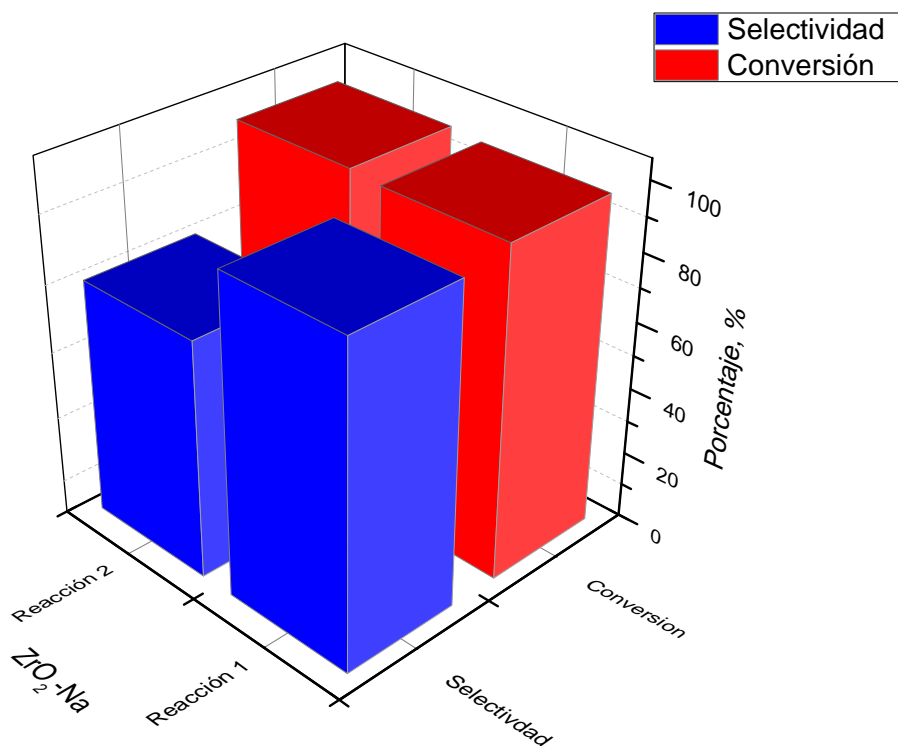


Figura 4.28 Porcentaje de conversión y selectividad con el catalizador ZrO_2-Na recuperado.

La figura 4.28 muestra el porcentaje de conversión del biodiesel obtenido con el catalizador básico, donde las conversiones son altas, al igual que el catalizador ácido. Sin embargo, la selectividad hacia los metil éster de los ácidos carboxílicos es descendente al referirse a la segunda reacción. Esto indica que el catalizador ZrO_2-Na puede ser reutilizado varias veces antes de su desactivación. Abdoulmoumine y col., (2010) utilizaron el catalizador ZrO_2-Na hasta cuatro ciclos del proceso con rendimientos entre los 98%, 95%, 88% y 38% antes de su desactivación ^[37].

5. CONCLUSIONES.

Con los dos catalizadores estudiados en esta investigación, elaborados por el método sol-gel, se obtuvieron conversiones superiores al 96% hacia el biodiesel en el proceso de transesterificación con el aceite de jatrofa. El catalizador ZrO_2 -Na permitió obtener conversiones de 98% con respecto al catalizador ZrO_2 - SO_4 , con conversiones al 96%. Por lo que el catalizador ZrO_2 -Na contribuye más al proceso de transesterificación. La relación óptima para la obtención de biodiesel resultó ser una relación metanol-aceite de 9:1 con un porcentaje de catalizador de 5% a dos horas de reacción para ambos catalizadores. El factor predominante para estas reacciones fue el incremento en los sitios ácidos y básicos en los catalizadores ZrO_2 - SO_4 y ZrO_2 -Na respectivamente, lo que contribuyó a la obtención del biodiesel.

La adición del ion sulfato al ZrO_2 , proporciona un área superficial más significativa para el catalizador ácido. En cambio, al agregar NaOH a la circonia, el área superficial disminuye, pero no influyó en el rendimiento del biodiesel al registrarse valores del 98% de conversión a diferencia del catalizador ácido de 96%. Corroborando que el área específica no afecta el rendimiento de la reacción.

Las isotermas obtenidas indican que se tienen sólidos macroporosos con histéresis H1 para el ZrO_2 y ZrO_2 - SO_4 y una histéresis H3 para ZrO_2 -Na que indica poros cilíndricos (H1) y en forma de rendija (H3), respectivamente.

El arreglo tetragonal en los catalizadores ZrO_2 - SO_4 y ZrO_2 -Na permite la estabilidad del material para el proceso de transesterificación. La adición del ion sulfato al óxido de circonio contribuye a una mayor cristalinidad reflejándose en la intensidad de los picos de difracción que con la adición de hidróxido de sodio al ZrO_2 .

Después del proceso de calcinación, la presencia de bandas de estiramiento Zr-O indica la presencia del ZrO_2 tanto en el catalizador ácido como en el básico. En ambos catalizadores las bandas de los grupos O-H (entre 3000 cm^{-1} y 3500 cm^{-1}) se reducen, indicando la eliminación de humedad para favorecer el proceso de transesterificación y evitar la saponificación. Las

bandas S=O, entre 1000 a 1200 cm^{-1} , indican para el catalizador ácido la presencia del ion sulfato en la muestra aun después de la calcinación.

Los catalizadores ZrO_2 y $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ muestran sitios Lewis en la región 1445 y 1450 cm^{-1} , respectivamente. La adición del ion sulfato a la muestra del catalizador ZrO_2 , permite el incremento de la acidez total, así como los sitios Brönsted y Lewis. En este caso, un aumento en la acidez total asegura un mejor rendimiento en el proceso de transesterificación.

En el catalizador $\text{ZrO}_2\text{-Na}$ una basicidad elevada favorece la conversión de los ácidos carboxílicos a biodiesel al mostrar bandas intensas de carbonatos bidentados a 1507 cm^{-1} . Una alta basicidad contribuye a que el catalizador básico sea eficiente en el proceso de transesterificación.

Se confirmó la obtención de biodiesel mediante el análisis de FTIR al aceite de jatropha y los productos obtenidos después de la reacción con los catalizadores ácido y básico.

Los porcentajes de conversión y selectividad del biodiesel con los catalizadores $\text{ZrO}_2\text{-Na}$ y $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ recuperados se ven comprometidos debido a la disminución del área superficial de estos, al disminuir su selectividad a un 70% y 80% respectivamente. El envenenamiento de los catalizadores contribuye a este efecto.

El análisis TGA indica que el biodiesel se encuentra presente en las muestras analizadas debido a que los puntos de ebullición de los metil ésteres predominantes (ácido oleico metil éster y ácido linoleico metil éster) están por los 400°C. Así también el aceite de jatropa tiene un comportamiento típico al tener una pérdida de material gradual dentro de los 100 y 300°C por la disminución de los monoglicéridos y diglicéridos en el aceite, de los 350 y 450°C la pérdida de material oleico es de más del 90%.

Los catalizadores después del proceso de recuperación continúan siendo sólidos mesoporosos. Para ambos catalizadores, la afectación del diámetro de poro no interfiere con la conversión a biodiesel para un segundo ciclo del proceso de transesterificación.

6. REFERENCIAS.

- [1] Olabi, A.G.; Russo, D., Dassisti, M.; Lawlor, V. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 4056–4070.
- [2] Dorado, M. P.; Ballesteros, E.; Mittelbach, M.; López, F. *J. Energy Fuels* 18 (2004), 1457-1462.
- [3] Díaz, Mario; Iglesias, Loreto; Laca, Adriana, Herrero, Mónica. *Journal of Cleaner Production* 37 (2012) 162-171
- [4] Sharon, H; Karuppasamy, K;Soban Kumar, D.R; Sundaresan, A. *Renewable Energy* 47 (2012) 160-166
- [5] Apanee, Luengnaruemitchai; Krisada, Noiroj; Pisitpong, Intarapong; Samai, Jai-In. *Renewable Energy* 34 (2009) 1145-1150.
- [6]<http://www.energiadebate.com/Articulos/Noviembre2008/SarmientoNov2008.htm>. Sarmiento Torres, Rocío (2008). Propiedades físicas y químicas del biodiesel vs diésel del petróleo. Universidad Autónoma de la Ciudad de México.
- [7] Albis, A. A. R., Parra, G. J.A., Sánchez, C. F.J. *Revista de Ingeniería e Investigación* (58). Vol. 25 No 2 (2005) 71-77.
- [8] Rodríguez Avendaño, René Gerardo. Síntesis y Caracterización de Óxidos Mixtos de Sílice-Circonio sintetizados por el método Sol-Gel. Tesis para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química. (2003), pp23-24
- [9] Karaj, Shkelqim, Huaitalla, Roxana Mendoza, Mül (2008). Physical, mechanical and chemical properties of *Jatropha curcas* L. seeds and kernels. Conference on International Agricultural Research for Development
- [10] Santori, Giulio; Di Nicola, Giovanni; Moglie, Matteo; Polonara, Fabio. *Applied Energy* 92 (2012) 109-132.
- [11] Fang, Zhen; Deng, Xin; Liu, Yun-hu. *Energy Conversion and Management* 51 (2010) 2802–2807
- [12] Harvey, Adam P.; Rattanaphra, Dussadee; Thanapimmetha, Anusith; Srinophakun, Penjit. *Fuel Journal*. 97 (2012) 467–475
- [13] Becerra, Mónica; Centeno, Aristóbulo; Giraldo, Sonia A. *Información Tecnológica*. 21 (2010) 57-66
- [14] Martins García, Camila; Teixeira, Sergio; Ledo Marciniuk, Leticia; Schuchardt, Ulf. *Bioresource Technology* 99 (2008) 6608–6613.

- [15] Sivanesan, S.; Thiruvengadaravi, K.V.; Nandagopal, J.; Baskaralingam, P.; SathyaSelvaBala, V. *Fuel Journal*. 98 (2012) 1–4
- [16] Villanueva Ramos, G.; FeytLeyva, R. (2009). *Tecnología Química*. 29 (2009) 70-82.
- [17] Martínez Herrera, Jorge. *Revista Digital Universitaria*. 8 (12) (2007) 1-10.
- [18] Rocha, Fábio R.P.; Ribeiro, Mauricio S. *Microchemical Journal* 106 (2013) 23-26.
- [19] Ferretti, Christian Alejandro. Valoración catalítica de glicerol: síntesis de monoglicéridos. Tesis para obtener el grado de Doctor en Química. Universidad Nacional del Litoral. Facultad de Ingeniería Química. 2010.
- [20] Ríos, Luis Alberto; Franco Castrillon, Alexander; Zuleta Suárez, Ernesto. *Revista Energética*. 42 (2009) 45-52
- [21] De Castro Vicente, Miguel. Gestión electrónica de la inyección diésel. Editorial Ceac ISBN: 84-329-1214-X. Pag. 22-23.
- [22] Chiquete Gómez, Luis Manuel. Incorporación de un mejorado de cetano en diésel para el mejor aprovechamiento de corrientes de aceite cíclico ligero. Instituto Mexicano del Petróleo. Conferencia, Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos IMIQ A. C. octubre 2011
- [23] Rojas González, Andrés Felipe; Girón Gallego, Erika; Torres Castañeda, Harlen Gerardo. *Revista Ingeniería e Investigación* 29 (3) (2009) 17-22
- [24] Carballo Abreu, Leila R; Zanzi Vigouroux, Rolando; Arteaga Crespo, Yasiel (2009). Biodiesel: una alternativa energética ecosostenible. Universidad de Pinar del Rio. Cuba, 2009
- [25] Valenzuela Leyva, Mara A (2010). Catálisis. Instituto Tecnológico de los Mochis. Trabajo de investigación de la asignatura de Fisicoquímica II. Mayo, 2010.
- [26] Montoya P. Luz Karime, Osorio M. Oswaldo, Cerón C. Andrés Felipe. *Revista de Ciencias Agrícolas* 30(2) (2013) 84 - 93
- [27] Benavides, A.; Benjumea, P.; Pashova, V. *Revista Dina*. 74 (153) (2007) 141-150.
- [28] Chauhan, Bhupendra Singh; Kumar, Naveen; Muk Cho, Haeng. *Energy Journal*. 37 (2012) 616-622
- [29] Quimbayo Pardo, Aida Milena; Castilla, Carlos; Campuzano, Luis Fernando. (2010). El Uso Actual del Cultivo de la *Jatropha Curcas L.* en Sistemas Agroforestales y Silvopastoriles y su Potencial para Contribuir al Desarrollo Social y Económico de un Cultivo en Expansión Mundial. Corporación Colombiana de Investigación Agropecuaria (Corpoica- Sede La Libertad) Villavicencio-Meta 2010.

- [30] Secretaria de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (2011). Calidad de aceite de piñón mexicano (*Jatropha curcas* L.) para la producción de biocombustibles en México. Noviembre 2011.
- [31] Secretaria de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (2012). Producción de Biodiesel a partir de *Jatropha*. Noviembre 2012.
- [32] Martínez Herrera, Jorge; Martínez Ayala, Alma L.; Makkar, Harinder; Francis, George; Becker, Klaus. *European Journal of Scientific Research* 39 (3) (2010) 396-407
- [33] Corro, Grisel; Tellez, Nallely; Bañuelos, Fortino; Mendoza, María Eugenia. *Fuel Journal* 97 (2012) 72–79
- [34] Singh, C.P.; Kumar, Dharmendra; Kumar, Gajendra; Poonam. *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 839–844
- [35] Subramanian, S.; Muthu, H.; SathyaSelvabala, V.; Varathachary T. K.; Kirupha Selvaraj, D.; Nandagopal J. *Journal of Chemical Engineering*. 27 (4) (2010) 601 - 608
- [36] Kansedo, Jibrail B. Synthesis of biodiesel from palm oil and sea mango oil using sulfated zirconia catalyst. Thesis submitted in fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science. July 2009, 20-21
- [37] Abdoulmoumine, Nourredine. Sulfate and Hydroxide Supported on Zirconium Oxide Catalysts for Biodiesel Production. Tesis to obtain Master of Science in Biological Systems Engineering, June 18th, 2010, pp42
- [38] Amin, Saidina; Nor Nadyaini, Wan; Omar, Wan; Aishah, Nor. *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 2397–2405
- [39] Saghatoleslami, N.; Vahid, B. R; Nayebzadeh, H.; Maskooki, A. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 26 (2) (2012) 71–77
- [40] Rojas, Hugo A.; Serrano, Claudia C.; Vivas, Laura V. *Ingeniería y Competitividad*, 14 (1) (2012) 121 - 135
- [41] Rodríguez-Gregorich, A.; Ramos-Sánchez, L. B. *Tecnología Química*. 31 (2) (2011). 70-74
- [42] Brown, Adolfo. *Revista ICIDCA Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, 39 (1) (2005) 10-14
- [43] Reyes Gómez, Juan (2005). Aplicación de la Técnica Sol-Gel. Universidad de Colima. Trabajo ganador del primer concurso para publicar tesis de posgrado. ISBN: 970-692-130-3

- [44] Álvarez Lemus, Mayra Angélica (2008). Efecto de M+X/ZrO₂, con M = Mn, Fe, Co, Ni y Cu, en las propiedades fisicoquímicas del ZrO₂. Tesis para obtener el grado de Doctora en Ciencias Químicas.
- [45] Schuchardt, Ulf; Serchelia, Ricardo; Vargas, Rogério Matheus. (1998). *J. Braz. Chem. Soc.*, 9 (1) (1998) 199-210, 1998
- [46] Montiel Ortega, Luis Alberto (2008). Metanólisis de grupos carbamato y transesterificaciones utilizando t-BuNH₂. Tesis para obtener el grado de Doctor en Química. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería.
- [47] Corma, A; Iborra, S. *Adv. Catal.* 49 (2006) 239–302
- [48] Rojas Cervantes, María Luisa. Diseño y síntesis de materiales “a medida” mediante el método sol-gel”. Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid. ISBN: 978-84-362-6496-8.
- [49] Tanabe, K; Yamaguchi, T. *Catalysis Today* 20 (1994) 185-198
- [50] Arregoitia Quezada M. I., García Alamilla R., Hernández Enríquez J. M., Sandoval Robles J. G. *Superficies y Vacío* 26(1) (2013) 13-17
- [51] Alemán Vázquez, Laura Olivia (2005). Síntesis y caracterización de catalizadores tipo MoO_xC_y y Pt/WO_x/ZrO₂ y su evaluación en la isomerización de alcanos de 7 y 8 átomos de carbono. Tesis para obtener el grado de Doctor en Química.
- [52] Soled, S.; McVicker, G. B. *Catalysis Today*, 14 (1992) 189-194
- [53] Yamaguchi, Tsutomu. *Catalysis Today* 20 (1994) 199-218.
- [54] Ward, David A.; Ko, Edmond I. *Journal of Catalysis* 157 (1995) 321-333
- [55] SHI Guo-liang, YU Feng, YAN Xiao-liang, LI Rui-feng. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 45(3) (2017) 311-316
- [56] Fuentes-Ramírez, R; Romero-Ledesma, F. J.; Martínez-Rosales, M.; Romero, J. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 5 (1) (2006) 79-83
- [57] Hernández Enríquez, J. M.; García Serrano, L. A.; García Alamilla, R.; Cortez Lajas, L. A.; Cueto Hernández, A. *Superficies y Vacío* 22(2) (2009) 1-9
- [58] Morales, W. G.; Sequeira, A.; Chamorro, E.; Braga, M.; Sobral, A.; De Sousa, H.; Herrero, E. R. *Energías Renovables y Medio Ambiente*. 16 (2012). ISSN 0329-5184
- [59] Sánchez Medina, Iris Adriana; Huertas Greco, Karina. (2012) Obtención y caracterización de biodiesel a partir de aceite de semillas de ricinus communis. (higuerilla) modificadas

genéticamente y cultivadas en el eje cafetero. Tesis para obtener el título de Químico Industrial. Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Tecnología.

[60] Cardeño, F.; Ríos, L.; Franco, A. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*. 51 (2010) 88-93.

[61] Vargas, Y.; Obaya Valdivia, A. E.; Vargas Rodríguez, G. I.; Gómez-Vidales, V.; Chávez Carvayar, J. Á.; García Bórquez, A. *Revista Digital Universitaria*. 14(5) (2013) 1-13

[62] Yáñez Alvarado, J.; Cárdenas Galindo, M. G.; Arce Ramos, J. M.; Zúñiga Aguilar, S.; Nieto Zermeño, M. I.; Sánchez García, J. L. (2010). Técnicas de caracterización de óxidos metálicos. Autónoma de San Luis Potosí. 12 Verano de la Ciencia. Universidad. ISBN 978-607-7678-55-7

[63] Águila Avilés, Gonzalo Francisco (2010). Estudio y caracterización de catalizadores de Cu soportados y su aplicación en las reacciones de oxidación de CH₄ y CO. Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería Química. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología. Universidad de Chile. Santiago de Chile, Chile.

[64] Ministerio de Ciencia e Innovación. Pliego de prescripciones técnicas para el suministro y montaje de una unidad dual de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier para el análisis simultáneo de muestras sólidas y gaseosas para imdea-energía. IMDEA Energía.

[65] F.E. Lugo Del Ángel, R. Silva-Rodrigo, A. Vázquez Rodríguez, R. García Alamilla, J. Navarrete Bolaños, A. Castillo Mares, J. A. Melo Banda, E. Torres Rojas, J. L. Rivera Armenta. *Advanced Materials Research*. 132 (2010) 149-161

[66] NMX-F-101-1987 Alimentos, aceites y grasas vegetales o animales. Determinación del índice de acidez.

[67] Loften, Thomas. (2004) Catalytic isomerization of light alkanes. Tesis doctoral para obtener el grado de doctor grado ingeniería. Universidad Noriega de Ciencias y Tecnología. Facultad de ciencia y Tecnología. Departamento de Ingeniería Química. Diciembre 2004.

[68] De Lima Da Silva, N.; Garnica, J. A.G.; Batistella, C. B.; Wolf Maciel, M. R.; Filho, R. M. *Bioresource technology* 102(2011) 2672-2677

[69] Mbah, G.O.; Onyiah, M.I.; Edeani, N.J.; Njoku, C.C. *The Pacific Journal of Science and Technology*. 15(1) (2014) 76-84

[70] Aliseda Montero, Rodrigo. Estudio de la transesterificación de aceite vegetal con metanol. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. Universidad Rey Juan Carlos. Trabajo de investigación para tener la licenciatura de Ingeniero Químico. 2002.

[71] Zanahua Sánchez, Ángela; Martínez-Herrera, Jorge; Martínez Ayala, Alma L. (2009) Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería. VII Simposio Internacional de Producción

de Alcoholes y Levadura.

[72] Mendivil Reynoso, Temistocles. (2010). Fabricación de transistores FET a base de una película delgada de óxido de Zinc. Universidad de Sonora. División de Ciencias Exactas y Naturales.

[73] Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B.; *Catalysis Today* 41(1998) 207-219

[74] De Santiago, Cristina. (2012). La Fisisorción de Nitrogeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental. Centro de Estudios y Experimentos de Obras Públicas. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino.

[75] Hernández Enríquez, J. M.; García Alamilla, R.; Páramo García, U.; Silva Rodrigo, R.; García Serrano, L. A. *Quim. Nova*, 36(7) (2013) 937-941

[76] Pokrovski, K.; Taek Jung, K.; Bell, A. T. *Langmuir*, 17 (2001) 4297-4303

[77] Parra Vargas, Leonardo (2012). Evaluación catalítica de la circonia sulfatada en la transesterificación de triglicéridos presentes en el aceite de palma africana. Tesis para obtener el título de Químico. Universidad Industrial De Santander. Facultad De Ciencias. Escuela De Química. Colombia.

[78] Ono, Y.; Hattori; H. (2011). *Solid Base Catalyst. Springer Series in Chemical Physics*, vol 101 (2011) 157-218.

[79] Hleis, D.; Labakib, M; Laversina, H.; Courcota, D.; Aboukaïsa, A. *Physicochem. Eng. Aspects* 330 (2008) 193–200

[80] Hee-Jun Eom, Min-Sung Kim, Dae-Won Lee, Yoon-Ki Hong, Gwangsik Jeong, Kwan-Young Lee. *Applied Catalysis A: General* 493 (2015) 149–157

[81] G.Castellar, E.R.Angulo, B.M.Cardozo. *Prospect*. 12 (2) (2014) 90-104

[82] Jan Nisar, Rameez Razaq, Muhammad Farooq, Munawar Iqbal, Rafaqat Ali Khan, Murtaza Sayed, Afzal Shah, Inayat ur Rahman. *Renewable Energy* 101 (2017) 111-119

[83] Skoog, Douglas A; Holler, F. James; Crouch, Stanley R. (2008). Principios de análisis instrumental. 6ta edición. Editorial CENGAGE Learning. ISBN: 0-495-01201-7

[84] J. R, de Oliveira Lima, R. Brandão da Silva, C. C. Maria da Silva, L. S. Soares dos Santos, J. Ribeiro dos Santos Jr., E. Miranda Moura e C. V. Rodarte de Moura. *Quim. Nova*, 30 (3) (2007) 600-603

[85] Ortiz Tapia, M. C.; García Alamilla, P; Lagunes Gálvez, L. M.; Arregoitia Quezada, M. I.; García Alamilla, R.; León Chávez, M. A. *Acta Universitaria. Multidisciplinary Scientific Journal*. 26 (5) (2016)

- [86] Andrea Viviana Yate Segura. Evaluación del proceso de extracción del aceite de *Jatropha curcas* L. para la producción de biodiésel. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental Bogotá, Colombia. 2013.
- [87] Aguila G., Salinas D., Jiménez R., Guerrero S., Araya P. *J. Chil. Chem. Soc.*, 61, (4) (2016)
- [88] Hubert Arteaga, Raúl Siche, Sandra Pagador, Hilda Cáceres. *Scientia Agropecuaria* 1(2010) 37 – 45
- [89] A.P. Singh Chouhan, Neetu Singh, A.K. Sarma. *Fuel* 109 (2013) 217–224
- [90] Krstić, Vesna. Catalizadores de RH- soportados, y su aplicación en la hidrogenación de crotonaldehído. Universidad de Cantabria. Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica.
- [91] Robles Ortega, Luis Alberto. Di etilhexil ftalato como disruptor endócrino en mujeres embarazadas. Universidad de Sonora. División de Ciencias e Ingeniería.
- [92] J.W. Goodrum. *Biomass and Bioenergy* 22 (2002) 205 – 211.
- [93] Prafulla D. Patil, Veera Ganeswar Gude, Harvind K. Reddy, Tapaswy Muppaneni, Shuguang Deng. *Journal of Environmental Protection*, 3 (2012) 107-113
- [94] Oviedo, R.; Tapia Vargas, L. M.; Zamarripa Colmenero, A.; González Ávila, A.; Solís Bonilla, J. L.; Martínez Valencia, B.; Hernández Martínez, M. Guía técnica para la producción de piñón mexicano (*Jatropha curcas* L.) en Michoacán. Centro de Investigación Regional Pacífico Centro. Campo Experimental Valle de Apatzingán. Julio de 2011. Folleto Técnico No. 2 - ISBN: 978-607-425-565-2

ANEXO A

Curva de calibración para la determinación cuantitativa de la selectividad y rendimiento del proceso de transesterificación.

Los ácidos grasos libres presentes en la muestra del aceite de jatrofa (muestra patrón), fueron preparados en una solución de metanol a diferentes concentraciones y medido en un cromatógrafo de gases para realizar la curva de calibración. La preparación de cada muestra fue realizada a una relación molar de 1:1 de aceite:metanol.

El cromatograma de cada muestra es presentado en la figura siguiente donde se aprecia los ácidos carboxílicos presentes en el aceite de jatrofa. La aparición de cada espectro va de menor a mayor intensidad, esto tiene que ver con la cantidad de aceite que fue variando en cada corrida, de menor cantidad a mayor.

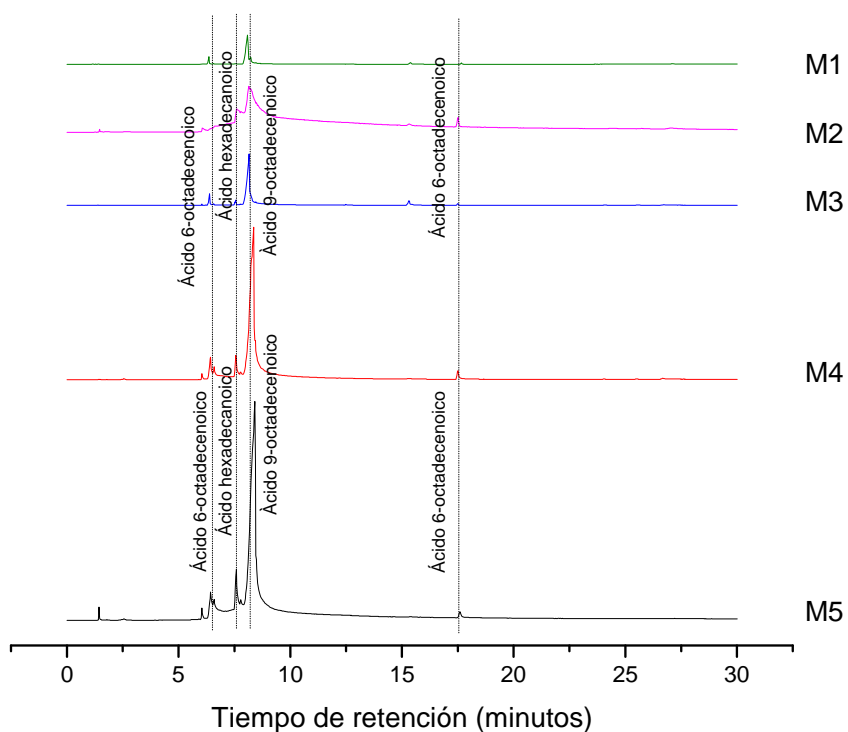


Figura A.1 Cromatografía del aceite de jatrofa.

Al analizar cada cromatograma, se determinó el área de cada uno de los ácidos presentes y se obtuvo un promedio, mismo que se refleja en la tabla A.1.

Tabla A.1 Datos utilizados para la curva de calibración.

Muestra	Volumen de aceite de la muestra ml	Área promedio de los ácidos carboxílicos
1	0.109659337	299527838
2	0.2599276	918955888
3	0.4099276	1569686944
4	0.5599276	2676426471
5	0.7099276	3452509144

Con estos datos y el volumen de aceite utilizado, se graficó la curva de calibración que se muestra en la figura A.2. La curva de calibración muestra el resultado del promedio de las áreas de los ácidos presentes en el aceite de jatrofa, se puede observar un comportamiento lineal confirmando que existe una correlación entre el alcohol y el aceite.

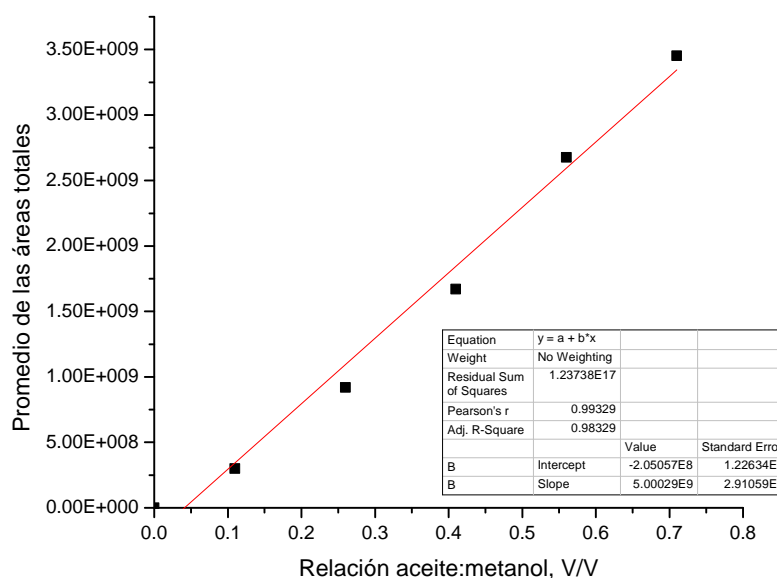


Figura A.2 Curva de calibración de los ácidos grasos presentes en el aceite de jatrofa.

Con el cálculo del área promedio de los ácidos grasos, se calculó el porcentaje de conversión en las muestras de biodiesel mediante la ecuación A.1 [35,38,89,93]:

$$\% \text{ Conversión} = \frac{(A_{\text{aceite}} - A_{\text{aceite en biodiesel}})}{A_{\text{aceite}}} \times 100 \quad \text{ec. A.1}$$

Donde

A_{aceite} Es el área promedio de los ácidos presentes en el aceite de jatrofa

$A_{\text{aceite en biodiesel}}$ Es el área de los ácidos presentes en las muestras de biodiesel que no reaccionaron en el proceso de transesterificación.

Asimismo, para el cálculo del porcentaje de selectividad se realizaron los cálculos correspondientes mediante la ecuación A.2 [35,38]:

$$\% \text{ Selectividad} = \frac{\Sigma \text{ ácidos carboxílicos neutralizados}}{\text{Área total}} \times 100 \quad \text{ec. A.2}$$

ANEXO B

Determinación de las cantidades de metanol y catalizador para el proceso de transesterificación.

Para el cálculo de las cantidades de alcohol que se utilizaron para la reacción de transesterificación, se contemplaron las relaciones molares metanol/aceite de 6:1 [20, 23-24, 33], 9:1 [24,33], 12:1 [20, 33]; ya que en estas relaciones se tuvieron buenos rendimientos en un tiempo corto con un porcentaje peso/peso con respecto al aceite de jatrofa: 1% [7, 14, 23-24, 33, 58], 2.5% [13, 14] y 5% [14, 23].

Conociendo la densidad relativa del aceite, proporcionado por la compañía Jatrobioenergy and Oilseeds SPR de RL, es de 0.86. Sabiendo que la densidad del agua es de 1000 kg/m³, se puede calcular de la siguiente forma (ec. A3):

$$\rho_s = \frac{\rho}{\rho_{agua}} \quad \text{ec. A3}$$

Donde:

ρ_s es la densidad relativa

ρ es la densidad de la sustancia desconocida

ρ_{agua} es la densidad del agua

Despejando la variable densidad de la ecuación anterior tenemos que (ec. A4):

$$\rho = \rho_s * \rho_{agua} \quad \text{ec. A4}$$

$$\rho = 0.86 * 1000 \text{ Kg/m}^3 = 860 \text{ Kg/m}^3$$

Conociendo la densidad del metanol como reactivo principal del proceso de transesterificación, que es de 0.79 g/cm³ y el peso molecular es de 32.042 g/gmol; y contemplando las relaciones molares de 6:1, 9:1 y 12:1, y teniendo en cuenta que se agregaron 10 ml de aceite a la reacción se obtuvieron los siguientes valores mostrados en la tabla A2.

Tabla A.2 Cantidad de metanol utilizado en el proceso de transesterificación.

Catalizador	Relación Metanol-Aceite	Metanol ml
ZrO₂	6:1	7.3922
	9:1	11.0883
	12:1	14.7843
ZrO₂-SO₄	6:1	7.3922
	9:1	11.0883
	12:1	14.7843
ZrO₂-Na	6:1	7.3922
	9:1	11.0883
	12:1	14.7843

* Calculado para 10 ml de aceite de jatrofa

Así mismo, para conocer la cantidad de catalizador utilizado en la obtención de biodiesel, fue necesario considerar los resultados obtenidos por diversos investigadores. Las relaciones molares determinadas obtuvieron buenos rendimientos en un tiempo corto con un porcentaje peso/peso con respecto al aceite de jatrofa de 1% [7, 14, 23-24, 33, 58], 2.5% [13, 14] y 5% [14, 23].

La ecuación A5 permite la cantidad en gramos de catalizador utilizado.

$$m_{\text{catalizador}} = (m_{\text{aceite de jatrofa}})(\%_{\text{catalizador}}) \quad \text{ec. A5}$$

La tabla A3 muestra las cantidades de catalizador correspondientes a los porcentajes

sugeridos por la bibliografía.

Tabla A.3 Cantidades de catalizador utilizado en el proceso de transesterificación.

Catalizador	Cantidad catalizador gr		
	1%	2.50%	5%
ZrO₂	0.086	0.215	0.43
	0.086	0.215	0.43
	0.086	0.215	0.43
ZrO₂-SO₄	0.086	0.215	0.43
	0.086	0.215	0.43
	0.086	0.215	0.43
ZrO₂-Na	0.086	0.215	0.43
	0.086	0.215	0.43
	0.086	0.215	0.43

* Calculado para 10 ml de aceite de jatrofa

A partir de los cálculos realizados y considerando el diseño factorial AxBxC, se realizaron los experimentos y la obtención de biodiesel a diferentes relaciones molares y porcentaje de catalizador.