



Universidad de Guanajuato

Campus Guanajuato

División de Ciencias Naturales y Exactas

Posgrado en Química

**“Efecto de la Relación Co/Fe en óxidos metálicos
sintéticos sobre las propiedades catalíticas en la
obtención de biodiesel”**

Tesis

para obtener el título de

Maestro en Ciencias Químicas

Presenta: QFB. José de Jesús Monjaraz Vallejo

Guanajuato, Gto. Sábado 19 de agosto del 2017

Directoras de Tesis:

Dra. Esthela Ramos Ramírez

Departamento de Química
División de Ciencias Naturales y Exactas

Dra. Norma Leticia Gutiérrez Ortega

Departamento de Ingeniería Civil
División de Ingenierías

Sinodales:

Dr. Salvador Hernández Castro

Presidente
Departamento de Ingeniería Química
Universidad de Guanajuato

Dr. Gustavo Rangel Porras

Secretario
Departamento de Química
Universidad de Guanajuato

Dra. Alma Hortensia Serafín Muñoz

Vocal
Departamento de Ingeniería Civil
Universidad de Guanajuato

Dr. Gabriel Herrera Pérez

Suplente
Instituto Tecnológico Superior de Irapuato



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO
CAMPUS GUANAJUATO
DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DIVISIÓN DE INGENIERÍAS

Guanajuato, Gto., 1 de Julio de 2017

Por medio de la presente nos responsabilizamos por la autenticidad y originalidad del presente trabajo de investigación que lleva por título "Evaluación de la variación en las propiedades texturales y catalíticas del óxido mixto Co/Fe como catalizador heterogéneo en la obtención de biodiesel" desarrollado por el Q.F.B. José de Jesús Monjaraz Vallejo del programa académico de Maestría en Ciencias Químicas, bajo la dirección de la Dra. Esthela Ramos Ramírez del Departamento de Química de la División de Ciencias Naturales y Exactas y la codirección de la Dra. Norma Leticia Gutiérrez Ortega del Departamento de Ingeniería Civil de la División de Ingenierías, en el marco de la colaboración entre el Cuerpo Académico Consolidado "Preparación, procesamiento y caracterización de materiales catalíticos y cerámicos" y el Cuerpo Académico en Consolidación "Materiales y optimización de procesos en las ingenierías"; y con el financiamiento de la Dirección de Apoyo a la Investigación y al Posgrado de la Universidad de Guanajuato y del CONACYT al ser parte del Padrón de Posgrados de Calidad ya que la Maestría en Ciencias Químicas cuenta con Reconocimiento de Competencia Internacional.

Dra. Esthela Ramos Ramírez
Directora de tesis

Dra. Norma Leticia Gutiérrez Ortega
Codirectora de tesis

Un poco de ciencia aleja de Dios, pero mucha ciencia devuelve a él.

Louis Pasteur

Está bien celebrar el éxito, pero es más importante prestar atención a las lecciones del fracaso.

Bill Gates

Tu trabajo va a llenar gran parte de tu vida, la única forma de estar realmente satisfecho con él es hacer un trabajo espectacular. Y la única manera de hacer un trabajo espectacular es amar lo que haces.

Steve Jobs

Agradecimientos

Dicen que una imagen vale más que mil palabras, pero las palabras escritas correctamente pueden generar imágenes en la mente de las personas...

Gracias a mi familia (Papá, Mamá y Hermana) por apoyarme desde que tan solo era un pequeño embrión sin saber que sería de su vida, por creer en mis sueños hasta el punto de hacerlos suyos y darme la instrucción, recursos, etc. necesarios para llegar a mis objetivos.

Gracias a mi incansable compañera por darme ánimos desde la distancia por esperar estos años y estar siempre que lo necesitaba, gracias por creer en que un hombre loco como yo puede llegar muy lejos.

Gracias a la Dra. Esthela por todo su apoyo, comprensión y sus enseñanzas, gracias por compartir un poco de todo el conocimiento adquirido en sus años de arduo trabajo.

Gracias a la Dra. Norma por tenerme paciencia y entender que aun soy un recurso en formación, gracias por dejarme trabajar a mi manera y regresarme al camino en unos de tantos desvaríos.

Gracias a la Dra. Julia Aguilar Pliego por recibirme en la UAM-I, gracias a los compañeros del laboratorio por su excelente recibimiento y apoyo.

Sobre todo, gracias Dios Mío por poner cada persona en el lugar y momento adecuado, cada pilar que ensamblaste ha construido este pequeño ser, gracias por ayudarme cada día cuando lo necesitaba y por consentirme tanto.

Agradezco muy especialmente a CONACYT, a la Dirección de Apoyo a la Investigación y al Posgrado (DAIP) de la Universidad de Guanajuato y al Posgrado en Ciencias Químicas de la Universidad de Guanajuato, por la beca que me fue otorgada para poder desarrollar este proyecto de tesis dentro del programa de Maestría en Ciencias Químicas, la cual está en el Padrón de Posgrados de Excelencia de CONACYT con nivel de competencia Internacional. El proyecto de investigación fue desarrollado entre el Cuerpo Académico Consolidado “Preparación, procesamiento y caracterización de materiales catalíticos y cerámicos”, adscrito al departamento de Química de la UG y el Cuerpo Académico en Consolidación “Materiales y optimización de procesos en las ingenierías” adscrito al departamento de Ingeniería Ambiental de la UG.

DEDICATORIAS

Este trabajo lo dedico a las personas que pusieron su granito de arena para ayudar a recorrer este tramo del camino.

A mi Madre Ma. Beatriz Vallejo Sánchez

A mi Padre José de Jesús Monjaraz Bonilla

A mi hermana María Berenice Monjaraz Vallejo

A mi novia Fátima del Roció Ruiz Roque

A mi abuelo Fortino Vallejo

A mi viejita linda Ma. Guadalupe Sánchez Espinoza

Y a todos los amigos que juntos recorrimos este proyecto llamado maestría,

Lupita, Kevin y Javier.

INDICE GENERAL

INDICE DE FIGURAS	9
INDICE DE TABLAS	11
ABREVIATURAS Y SIMBOLOS	13
RESUMEN	15
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	17
1.1 ANTECEDENTES	17
1.2 JUSTIFICACIÓN	21
1.3 HIPÓTESIS	21
1.3.1 <i>Objetivo General</i>	21
1.3.2 <i>Objetivos específicos</i>	21
CAPITULO II. OBTENCIÓN DE LOS ÓXIDOS MIXTOS Co/Fe CON DIFERENTE RELACIÓN METALICA Y SU CARACTERIZACIÓN	23
2.1 INTRODUCCIÓN	23
2.1.1 <i>Técnicas de caracterización</i>	23
2.2 EXPERIMENTACIÓN	26
2.2.1 <i>Síntesis de los Hidroxicarbonatos Cobalto/Hierro</i>	26
2.2.2 <i>Obtención del Óxido Mixto Cobalto/Hierro</i>	27
2.2.3 <i>Técnicas de Caracterización</i>	28
2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
2.3.1 <i>Caracterización de los Hidroxicarbonatos y los Óxidos Mixtos Co/Fe</i>	29
2.3.1.1 <i>Análisis Térmico diferencial (DTA) y Termo gravimétrico (TGA)</i>	29
2.3.1.2 <i>Análisis de Espectroscopia Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR)</i>	32
2.3.1.3 <i>Análisis por Difracción de Rayos-X para polvos (DRX)</i>	34
2.3.1.4 <i>Determinación de las Propiedades Texturales (BET)</i>	38
2.3.1.5 <i>Desorción de NH3 a temperatura programada (TPD-NH3)</i>	40
2.3.1.6 <i>Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)</i>	41
2.3.1.7 <i>Energía Dispersiva de Rayos x</i>	47
CAPITULO III. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL EMPLEANDO LOS HIDROXICARBONATOS Co/Fe Y EL ÓXIDO MIXTO Co/Fe	51
3.1 INTRODUCCIÓN	51
3.1.1 <i>Parámetros a evaluar del biodiesel</i>	51
3.2 EXPERIMENTACIÓN	57

3.2.1 Proceso de obtención del biodiesel.....	59
3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	60
3.3.1 Caracterización del Biodiesel.....	60
3.3.1.1 Determinación de la viscosidad cinemática.....	60
3.3.1.2 Determinación de la densidad	61
3.3.1.3 Determinación de la acidez	62
3.3.1.4 Determinación de la corrosión en la lámina de cobre	63
3.3.1.5 Determinación de turbidez	64
3.3.1.6 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier.....	65
3.3.1.8 Resonancia Magnético Nuclear de Líquidos	66
3.3.1.8.1 Resonancia Magnético Nuclear de Protón (¹ H-RMN).....	66
3.3.1.8.2 Resonancia Magnético Nuclear de Protón (¹³ C-RMN)	72
3.3.2 Diseño de Experimentos.....	75
3.3.2.1 Comprobación de supuestos de modelo	75
3.3.2.2 ANOVA.....	78
3.3.2.3 Comparación de parejas de medias de los tratamientos	79
CAPITULO IV. VARIACIÓN EN LAS CONDICIONES DE REACCIÓN CON EL MEJOR OM-CF COMO CATALIZADOR	81
4.1 VARIACIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN.....	81
4.2 VARIACIÓN DE LA RELACIÓN MOLAR DE ALCOHOL	85
4.3 VARIACIÓN DEL PORCENTAJE DE CATALIZADOR	86
4.4 RELACIÓN CONVERSIÓN-VISCOSIDAD	87
4.4 EXPERIMENTO FINAL.....	89
4.4.1 Pruebas preliminares de selectividad	89
4.4.2 Cromatografía de Gases con FID.....	92
5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	95
6. CONCLUSIONES GENERALES	99
PERSPECTIVAS.....	102
REFERENCIAS	103

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Reacción de Transesterificación	17
Figura 2.1 Sistema de Co-precipitación.	¡Error! Marcador no definido.
Figura 2.2 Representación gráfica del cambio de color de los hidroxicarbonatos Co/Fe	29
Figura 2.3 Termogramas de los Hidroxicarbonatos Co/Fe (TGA).....	30
Figura 2.4 Termograma de los Hidroxicarbonatos Co/Fe (DTA)	31
Figura 2.5 Espectros Infrarrojos de los Hidroxicarbonatos Co/Fe	33
Figura 2.6 Espectros Infrarrojos de los Óxidos Mixtos Co/Fe	34
Figura 2.7 Difractograma del Óxido Mixto Co/Fe de relación 1.	35
Figura 2.8 Difractograma del Óxido Mixto Co/Fe de relación 2.	35
Figura 2.9 Difractograma del Óxido Mixto Co/Fe de relación 3.	36
Figura 2.10 Difractograma del Óxido Mixto Co/Fe de relación 4.	36
Figura 2.11 Isotermas de adsorción-desorción de los Óxidos Mixtos Co/Fe.....	39
Figura 2.12 Diagramas de Desorción de NH ₃ para los óxidos mixtos de diferente relación molar Co/Fe.	40
Figura 2.13 Microfotografía electrónica de barrido de los Hidroxicarbonatos Co/Fe a 200x.	42
Figura 2.14 Microfotografía electrónica de barrido de los Hidroxicarbonatos Co/Fe a 500x.	42
Figura 2.15 Microfotografía electrónica de barrido de los Hidroxicarbonatos Co/Fe a 1000x.	43
Figura 2.16 Microfotografía electrónica de barrido de los Hidroxicarbonatos Co/Fe a 2500x.	43
Figura 2.17 Microfotografía Electrónica de Barrido de los OM-CF a 100 y 200x.	45
Figura 2.18 Microfotografía Electrónica de Barrido de los OM-CF a 1000x.	45
Figura 2.19 Microfotografía Electrónica de Barrido de los OM-CF a 2500 y 5000x.	46
Figura 2.20 Gráfica y microfotografía del EDS de la muestra HTCCF1	47
Figura 2.21 Gráfica y microfotografía del EDS de la muestra HTCCF2	47
Figura 2.22 Gráfica y microfotografía del EDS de la muestra HTCCF3	48
Figura 2.23 Gráfica y microfotografía del EDS de la muestra HTCCF4	48
Figura 2.24 Gráfica y microfotografía del EDS del OM-CF1	48
Figura 2.25 Gráfica y microfotografía del EDS del OM-CF2.....	49
Figura 2.26 Gráfica y microfotografía del EDS del OM-CF3.....	49
Figura 2.27 Gráfica y microfotografía del EDS del OM-CF4.....	49
Figura 3.1 Protones involucrados en la cuantificación.....	56
Figura 3.2 Principales señales involucradas en la identificación de biodiesel.	56
Figura 3.3 Etapas del proceso de producción de biodiesel.....	59
Figura 3.4 Estándar para la corrosión de la lámina de cobre.....	63
Figura 3.5 Láminas sometidas a la prueba de corrosión	64

Figura 3.6 Espectros Infrarrojos de los diferentes biodiesel obtenidos con los OM-CF.....	65
Figura 3.7 Espectros Infrarrojos comparativos de la muestra de B4-700 y Aceite	66
Figura 3.8 Espectros de RMN de protón para el aceite y las muestras de biodiesel	67
Figura 3.9 Ampliación del espectro de RMN de protón en la zona de 4.1 a 4.4 ppm.....	68
Figura 3.10 Espectro de RMN de protón para el B1-600	68
Figura 3.11 Espectro de RMN de protón para el B2-600	69
Figura 3.12 Espectro RMN de protón del B3-700	69
Figura 3.13 Espectro RMN de protón del B4-700	70
Figura 3.14 Espectros de RMN de carbono para la materia prima y los diferentes biodiesel obtenidos con los OM-CF	72
Figura 3.15 Zona 1 de los espectros de RMN de carbono para el aceite y los biodiesel	73
Figura 3.16 Zona 2 amplificada de los espectros de RMN de carbono para el aceite y los biodiesel.....	74
Figura 3.17 Espectro de RMN de carbono de una muestra de biodiesel en la que se muestran los diferentes carbonos a los que pertenecen las señales.	74
Figura 3.18 Supuesto de normalidad por método grafico	75
Figura 3.19 Grafica del supuesto de homogeneidad.....	77
Figura 3.20 Grafica del supuesto de independencia.....	78
Figura 4.1 Grafica de variación de tiempo de reacción tomando como respuesta la viscosidad	82
Figura 4.2 Grafica de variación de tiempo de reacción tomando como respuesta el porcentaje de conversión	83
Figura 4.3 Espectros de RMN-H1 de las diferentes muestras de biodiesel realizadas a diferentes tiempos de reacción	84
Figura 4.4 Grafica de la variación de Relación Molar Alcohol/Aceite	86
Figura 4.5 Grafica de la variación del porcentaje de catalizador	87
Figura 4.6 Grafica Conversión-Viscosidad	87
Figura 4.7 Diferentes compuestos presentes en las mezclas de biodiesel	88
Figura 4.8 Comparativa de ácido graso saturado y ácido graso insaturado	91
Figura 4.9 Cromatogramas de las muestras de biodiesel obtenidas con 2% y 2.5% de OM-CF4	91
Figura 5.1 Representación esquemática del diámetro y volumen de poro	978
Figura 6.1 Proceso de producción de biodiesel empleando el mejor catalizador.....	104

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Principales parámetros que debe cumplir el Biodiesel para su aplicación como combustible de acuerdo con las normas internacionales	20
Tabla 2.1 Nomenclatura asignada a los diferentes Hidroxicarbonatos Co/Fe.....	24
Tabla 2.2 Nomenclatura asignada a los diferentes Óxidos Mixtos Co/Fe.....	25
Tabla 2.3 Resultados de los análisis térmicos de los Hidroxicarbonatos Co/Fe	30
Tabla 2.4 Sistemas cristalinos encontrados en los diferentes óxidos mixtos Co/Fe	36
Tabla 2.5 Resultados y parámetros empleados para calcular el tamaño de cristal de los diferentes Óxidos Mixtos Co/Fe.....	37
Tabla 2.6 Resultados de la Caracterización Textural de los diferentes Óxidos Mixtos Co/Fe	38
Tabla 2.7 Resultados de Desorción amoniacal de los diferentes óxidos mixtos Co/Fe	40
Tabla 2.8 Tamaños de partícula de los diferentes hidroxicarbonatos Co/Fe y los diferentes óxidos mixtos Co/Fe	46
Tabla 2.9 Relación molar Co/Fe de los diferentes Hidroxicarbonatos Co/Fe y los diferentes óxidos mixtos Co/Fe.....	50
Tabla 3.1 Posibles ácidos grasos componentes del aceite capullo según la etiqueta	51
Tabla 3.2 Experimentos previos de la actividad de los diferentes Óxido Mixtos Co/Fe y viscosidades de los biodiesel obtenidos.....	57
Tabla 3.3 Orden de corrida para los experimentos de actividad catalítica de los diferentes Óxidos Mixtos Co/Fe	58
Tabla 3.4 Viscosidades obtenidas para los biodiesel catalizados con los diferentes Óxido Mixtos Co/Fe	60
Tabla 3.5 Densidades obtenidas para los biodiesel catalizados con los diferentes Óxido Mixtos Co/Fe	61
Tabla 3.6 Índices de acidez obtenidos para los biodiesel catalizados con los diferentes Óxido Mixtos Co/Fe	62
Tabla 3.7 Resultados de la corrosión de la lámina de cobre, obtenidos para los biodiesel catalizados con los diferentes Óxido Mixtos Co/Fe	63
Tabla 3.8 Resultados de turbidez obtenidos para los biodiesel catalizados con los diferentes Óxido Mixtos Co/Fe	64

Tabla 3.9 Resultados de porcentaje de conversión obtenidos para los biodiesel catalizados con los diferentes Óxido Mixtos Co/Fe mediante $^1\text{H-RMN}$	71
Tabla 3.10 Señales presentes en los espectros de $^1\text{H-RMN}$	71
Tabla 3.11 Resumen de los resultados del ANOVA	79
Tabla 12 ANOVA de los resultados de viscosidad para los diferentes biodiesel obtenidos con los catalizadores OM-Co/Fe de diferente relación molar	80
Tabla 3.13 Resultado de la prueba de Tukey.....	81
Tabla 4.1 Resultados de la variación de tiempo con el OM-CF4.....	82
Tabla 4.2 Resultados de la variación de Relación Molar Alcohol/Aceite con el OM-CF4 .	86
Tabla 4.3 Resultados de la variación del porcentaje de catalizador con el OM-CF4.....	87
Tabla 4.4 Resultados de viscosidad de las muestras de manteca y aceite usado.....	90
Tabla 4.5 Ácidos grasos presentes en las muestras de manteca y aceite usado	91
Tabla 5.1 Principales características de los óxidos mixtos Co/Fe de diferente relación molar	95

ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

HTCCF	Hidroxicarbonato Cobalto/Hierro
OM-CF	Óxido Mixto Cobalto/Hierro
ASTM	American Society for Testing and Materials
EN	Normas Europeas
g	Gramos
°C	Grados Celsius
%	Porcentaje
P	Presión
T	Temperatura
p/p	peso/peso
MPa	Mega pascales
min	Minutos
rpm	Revoluciones por minuto
kg	Kilogramo
m	Metro
mg	Miligramo
ml	Mililitro
DTA	Análisis Térmico Diferencial
TGA	Análisis Termo Gravimétrico
FTIR	Análisis Infrarrojo por Transformada de Fourier
DRX	Difracción de Rayos X
V	Voltios
cm ⁻¹	1/centímetro
kV	Kilo voltios
mA	Miliampere
S _{BET}	Superficie específica BET
D _p	Diámetro de poro
V _p	Volumen de poro
K	Grados Kelvin

h	Hora
nm	Nanómetros
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (por sus siglas en inglés).
cP	Centipoise

RESUMEN

Con la creciente demanda de combustibles renovables se ha vuelto necesario mejorar los procesos de producción de estos, el proceso de producción de biodiesel es uno de los cuales puede ser mejorado mediante el estudio de nuevos catalizadores heterogéneos. Como parte de un proceso evolutivo que viene desde Veranos de Investigación pasando por Tesis de Licenciatura, el proyecto de investigación de maestría se enfocó en él estudió de la variación de la relación Co/Fe en óxidos metálicos sintéticos y el efecto sobre la actividad catalítica en la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel.

El óxido mixto Cobalto/Hierro (OM-CF) presenta actividad catalítica en las reacciones de esterificación y transesterificación que son empleadas para la conversión de aceite o grasa en la producción de biodiesel. Para entender el papel que juega cada metal dentro de la estructura del catalizador y mejorar la actividad catalítica se sintetizaron cuatro precursores de diferente relación molar Co/Fe; las relaciones molares Co/Fe empleadas fueron 1, 2, 3 y 4.

Una vez obtenidos los precursores se estudió su evolución térmica para obtener en todos ellos la temperatura de transición a óxido mixto, dada su diferente relación molar Co/Fe presentaron diferentes temperaturas de evolución. Se caracterizaron fisicoquímicamente los diferentes óxidos mixtos Co/Fe para conocer sus propiedades térmicas, estructurales, funcionales y texturales.

Se estudió la actividad de los diferentes óxidos mixtos Co/Fe empleando un aceite comercial como materia prima estándar; la actividad catalítica se empleó como una correlación con la viscosidad para llevar a cabo un análisis estadístico tomando como respuesta la viscosidad obtenida de las muestras de biodiesel. A los diversos lotes de biodiesel obtenidos se les determinaron los parámetros de calidad para verificar si estos cumplían con la calidad indicada en las normas internacionales (ASTM y EN), estas normas establecen las características que debe cumplir el biodiesel para ser usado como combustible. Complementariamente se realizó la cuantificación de metilésteres empleando RMN-1H y determinación de la composición por cromatografía de gases.

Para validar el análisis estadístico empleado, se comprobaron los diferentes supuestos de modelo (normalidad, homogeneidad e independencia). También se realizó una comparación de medias mediante el Método de Tukey, el cual es una comparativa de todas las medias.

Al establecer que el óxido mixto de relación 4 presentaba la mayor actividad, se evaluaron las variables de porcentaje de catalizador, relación molar metanol/aceite y tiempo de reacción. Una vez estudiados estas variables, se establecieron las condiciones seleccionando aquellas donde el parámetro estudiado presentaba la de menor viscosidad. Para un experimento final con todas las mejores condiciones para obtener biodiesel en el menor tiempo, con el menor porcentaje de catalizador y la menor relación metanol/aceite.

Para monitorear la conversión con las condiciones optimizadas y establecer un método de monitoreo fácil para verificar el avance de la reacción ya sea a nivel laboratorio o nivel industrial, se trató de establecer una relación conversión-viscosidad. La viscosidad es un parámetro físico que puede ayudar a verificar el avance de la reacción dado que la materia prima presenta una viscosidad aproximada de 32 cP y el biodiesel puro debe presentar de 3 a 6 cP.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

Uno de los más grandes retos que enfrenta la humanidad es el reemplazo de combustibles fósiles por energías renovables, el crecimiento consumo de combustibles fósiles y la disminución de las reservas petroleras han puesto fecha límite para suministrar de manera total energía renovable. Las energías renovables pueden ser de diferentes tipos, energía solar, energía eólica, energía geotérmica, energía maremotríz, energía hidroeléctrica y energía de diferentes biocombustibles. Los biocombustibles más conocidos son el bioetanol y el biodiesel, aunque también existe la bioturbosina. Estos biocombustibles tratan de ganar terreno con sus “similares” fósiles, gasolina-bioetanol, turbosina-bioturbosina y diésel-biodiesel; actualmente los procesos de producción de biocombustibles presentan áreas de oportunidad para cumplir los requisitos sociales, ambientales y económicos

El biodiesel es un biocombustible que se puede obtener a partir de aceites y grasas, aunque mayoritariamente de aceites vegetales debido a que se puede generar un ciclo de generación y consumo a partir de plantas oleaginosas. Las ventajas que presenta el biodiesel sobre el diésel de petróleo: es un biocombustible seguro, es renovable, no tóxico, es biodegradable, no contiene azufre y tiene mayor poder lubricante. Además, su uso y aplicación trae beneficios sociales: rehabilitación de zonas rurales, creación de nuevos empleos, ofrecer un combustible renovable y reducción de la contaminación. ^[1]

Convencionalmente, el biodiesel es sintetizado por la reacción de transesterificación que se puede observar en la Figura 1.1. La reacción se lleva a cabo entre los triglicéridos con un alcohol de bajo peso molecular y por la acción de un catalizador homogéneo (hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o metóxido de sodio). Estos catalizadores homogéneos exhiben una alta actividad catalítica, pero presentan algunas desventajas como: no se pueden

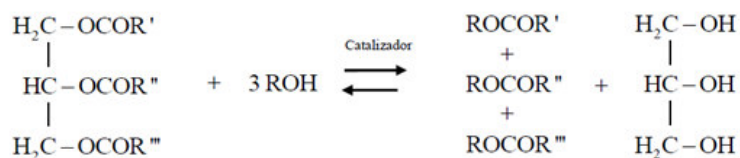


Figura 1.1 Reacción de Transesterificación

recuperar, no se pueden reutilizar, los tiempos de producción son largos, alta producción de efluentes contaminantes, etapas de pretratamiento, etapas de postratamiento necesarias y generación de productos secundarios no deseados. [2]

La producción convencional de biodiesel ha alcanzado niveles industriales, según la Oil World Statistic Update, la producción de biodiesel en el 2013 fue de 27.06 millones de toneladas con un incremento de 7.6% para el 2014, es decir una producción mundial de 29.12 millones de toneladas. En América Latina los principales productores son Brasil, Argentina y Colombia con una producción conjunta de 6 200 millones de litros en 2015 (©Statista, 2016).

Para tratar de resolver los inconvenientes que presenta el proceso convencional de biodiesel, se ha estudiado la catálisis heterogénea. La catálisis heterogénea emplea catalizadores en estado sólido para la producción de biodiesel. Existe una gran variedad de sólidos estudiados, por ejemplo, Farias y colaboradores obtuvieron biodiesel empleando CuO, ZnO y CeO₂ soportado en bentonita, logrando obtener conversiones del 88% después de cuatro horas con la bentonita dopada con zinc. [3]

Otro tipo de materiales empleados para la producción de biodiesel son los hidróxidos dobles laminares o hidrotalcitas, Serio y colaboradores estudiaron la producción de biodiesel con una hidrotalcita de Magnesio/Aluminio en un reactor continuo alcanzo conversiones del 85-80% y decreciendo a 65-60% después de 15 horas. [4] Sun y colaboradores prepararon una hidrotalcita de Calcio/Aluminio dopada con Carbonato de potasio (K₂CO₃) para emplearla en la transesterificación del aceite de soya alcanzando conversiones del 87% en 2 horas. [5]

Los hidróxidos dobles laminares presentan una fórmula del tipo:



Donde, M^(II) es un catión divalente, M^(III) es un catión trivalente A es un anión interlaminares, n- es la carga del anión, x y son fracciones constantes. [6] Estos hidróxidos dobles laminares son precursores de los óxidos mixtos de sus correspondientes cationes.

Al igual que los hidróxidos dobles laminares, los óxidos mixtos también son estudiados como catalizadores en la transesterificación. Nasreen y Colaboradores emplearon un óxido mixto de Lantano y Manganeso para la producción de biodiesel, obteniendo 99% de conversión después de 1 hora de reacción empleando 3% de catalizador y 180 °C. ^[7] Liu y Colaboradores emplearon un óxido mixto de Calcio/Zirconio para producción de biodiesel logrando una conversión del 92.6 después de 6 horas de reacción. ^[8] En 2013 Sankaranarayanan y colaboradores desarrollaron un estudio de la actividad catalítica de diferentes óxidos mixtos entre ellos CuAl_2O_4 , NiAl_2O_4 , CoAl_2O_4 , ZnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 y ZnCo_2O_4 , logrando alcanzar conversiones completas después de 10 horas de reacción. ^[9]

Un óxido mixto tipo espinela con alta actividad catalítica en la reacción de transesterificación es el CoFe_2O_4 , la Ferrita de Cobalto u óxido mixto Cobalto/Hierro genera conversiones cercanas al 93% en 30 min de reacción a condiciones no supercríticas. Este catalizador es de principal interés ya que presenta varias ventajas a catalizadores a otros catalizadores estudiados. ^[10] La ferrita de cobalto es un material con características magnéticas, las nanopartículas magnéticas han adquirido gran importancia y han encontrado numerosas aplicaciones en campos como la biomedicina, diagnóstico y tratamiento de cáncer, biología molecular, bioquímica, en tecnología de ferrofluidos. Actualmente las nanopartículas de CoFe_2O_4 , tienen gran interés en biomedicina, optoelectrónica y ciencia de materiales. ^[11]

La ferrita de cobalto no solo es de interés por sus propiedades magnéticas, también se han investigado sus propiedades catalíticas en un review Kooti y colaboradores muestran varias aplicaciones de la ferrita de cobalto como catalizador, entre ellas para la oxidación de alquenos, oxidación del estireno y la condensación aldólica. ^[12]

Las características y propiedades de un catalizador como la ferrita de cobalto pueden ser modificadas. Existen diferentes parámetros que se pueden manipular para aumentar o disminuir las propiedades catalíticas de la ferrita de cobalto, entre ellas el pH de síntesis, temperatura de preparación, relación molar de metales, tiempo de reflujo, sales precursoras, etc. En 2015 un grupo de investigación estudió la influencia del pH en la preparación de la ferrita de cobalto sobre sus propiedades magnéticas. ^[13] También en 2015 otro grupo

investigó la influencia de la relación Co/Fe sobre las propiedades de la ferrita de cobalto, encontrando que en las relaciones con exceso de hierro además de la ferrita de cobalto se formaban óxidos de hierro. ^[14]

Dadas las investigaciones con hidróxidos dobles laminares u óxidos mixtos como catalizadores para la producción de biodiesel, aunado al reciente uso de la ferrita de cobalto como catalizador en la producción de biodiesel, en el grupo de trabajo en temas anteriores se estudió el efecto del pH que por cuestiones de propiedad industrial no es revelado (Solicitud de patente MX/a/2015/009362); ahora corresponde estudiar el efecto de la relación molar Co/Fe sobre las propiedades catalíticas de la ferrita de cobalto para la producción de biodiesel de calidad.

Independientemente del tipo de síntesis empleada, para que el biodiesel obtenido pueda ser usado en motores de combustión interna debe cumplir con diferentes normas ASTM (American Society of Testing Materials), en la Norma ASTM D6751 se especifican los diferentes parámetros que debe cumplir el biodiesel puro para ser empleado como combustible. ^[15] En la Tabla 1.1 se muestran algunos de los parámetros que se deben evaluar y sus correspondientes Normas ASTM.

Tabla 1.1 Principales parámetros que debe cumplir el biodiesel para su aplicación como combustible de acuerdo con las normas internacionales			
Propiedad	Unidad	Requisito	Método de Ensayo
Densidad a 25°C	Kg/m ³	860-900	ASTM D1217
Viscosidad (40°C)	mm ² /s	1.9-6.0	ASTM D445
Contenido de agua	mg/Kg	500 máximo	ASTM D2709
Punto de inflamación	°C	130 mínimo	ASTM D93
Gilcerina total	% m/m	0.240	ASTM D6684
Corrosión de la lámina de cobre	Unidad	Clase 1	ASTM D130
Índice de acidez	mg KOH/g	0.5	ASTM D664
Turbidez	° C	---	ASTM D2500

Las normas ASTM son normas internacionales que son compatibles con normas europeas (EN) y normas ISO (International Standardization Organization), el cumplimiento de estas normas asegura que se tiene un biocombustible de calidad y seguro.

En el presente trabajo se estudió el efecto de la relación Co/Fe en las propiedades catalíticas de la Ferrita de Cobalto para la producción de biodiesel, se estudiaron relaciones Co/Fe de 1,2,3 y 4. Solo se varió la relación molar de metales, los otros parámetros de la síntesis se conservaron de acuerdo con la solicitud de patente; temperatura de síntesis, velocidad de goteo, tiempo de reflujo, tiempos de secado, etc.

1.2 Justificación

Dada la necesidad de continuar mejorando el proceso de producción de biodiesel, se estudia la relación molar Co/Fe como posible factor para aumentar las propiedades catalíticas de la ferrita de cobalto y poder plantear un proceso de producción que conlleve mejor conversión en un menor tiempo.

1.3 Hipótesis

La variación de la relación molar Co/Fe tiene un efecto directo sobre las propiedades catalíticas del óxido metálico mixto de cobalto/hierro (OM-CF), permitiendo establecer una relación molar Co/Fe que presenta las mejores propiedades catalíticas para su empleo en la obtención de biodiesel mediante la reacción de transesterificación y esterificación de ácidos grasos de origen vegetal.

1.3.1 Objetivo General

Estudiar el efecto sobre las propiedades fisicoquímicas del óxido mixto cobalto/hierro relacionado con la variación de la relación molar Co/Fe, para establecer las condiciones óptimas en el proceso de obtención de biodiesel empleando el óxido metálico mixto de cobalto/hierro (OM-CF) que presente la mejor actividad catalítica en las reacciones de esterificación y transesterificación.

1.3.2 Objetivos específicos:

1. Sintetizar catalizadores heterogéneos del tipo óxido mixto Cobalto/Hierro con relación molar Co/Fe = 1, 2, 3 y 4.
2. Estudiar las propiedades fisicoquímicas los óxidos metálicos mixtos Cobalto/Hierro (O-M Co/Fe), para la determinación de sus propiedades térmicas, texturales y estructurales mediante las siguientes técnicas:

- Determinación de las propiedades texturales por fisisorción de N₂.
 - Espectroscopia infrarroja por Transformadas de Fourier.
 - Difracción de rayos X para polvos.
 - Análisis térmico diferencial y termogravimétrico.
 - Determinación de propiedades ácidas del catalizador.
 - Microscopia Electrónica de Barrido con EDX
3. Analizar la actividad catalítica de los diferentes OM-CF mediante la obtención de biodiesel a partir de aceite vegetal usado.
 4. Establecer las condiciones óptimas para la obtención de biodiesel mediante el estudio del porcentaje de catalizador, relación molar alcohol/aceite y tiempo de reacción.
 5. Verificar el cumplimiento de los parámetros de calidad del biodiesel obtenido, para confirmar la capacidad catalítica de los óxidos metálicos mixtos de cobalto/hierro (OM-CF).

CAPITULO II. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS ÓXIDOS MIXTOS Co/Fe CON DIFERENTE RELACIÓN METALICA

2.1 Introducción

Los óxidos mixtos metálicos son derivados de sus correspondientes hidroxicarbonatos metálicos o hidróxidos dobles laminares (precursores). Para la síntesis de los precursores se cuenta con diferentes técnicas, siendo la coprecipitación la de mayor factibilidad técnica. Existen diferentes métodos de síntesis para los hidroxicarbonatos como lo pueden ser coprecipitación, hidrólisis de urea, método Sol-Gel, irradiación con microondas, etc. La coprecipitación es el método más comúnmente usado para la preparación de hidroxicarbonatos también conocidos como hidrotalcitas, se llama coprecipitación dado que se precipitan simultáneamente las sales inorgánicas de los metales a incluir en el material. La morfología y la distribución del tamaño de particular en este método dependen de la saturación de la solución de metales al igual que el pH de precipitación. ^[16]

Una vez obtenido el precursor se puede generar el correspondiente óxido mixto mediante un tratamiento térmico controlado. En este capítulo se describe a grandes rasgos la técnica de coprecipitación empleado y las condiciones de obtención de los precursores, también el tratamiento térmico que se le dio a los diferentes precursores para generar sus óxidos mixtos correspondientes o ferritas de cobalto.

Es de vital importancia caracterizar fisicoquímicamente los catalizadores para poder relacionar sus cambios estructurales y texturales con sus propiedades catalíticas. En este capítulo también se describen las técnicas de caracterización empleadas para los diferentes óxidos mixtos Co/Fe así como los resultados obtenidos para cada uno.

2.1.1 Técnicas de caracterización

➤ Análisis Termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría es una excelente técnica para el estudio de sistemas sólido-gas. Es usada en la química de los sólidos para determinar las temperaturas en las que

ocurre una transformación de fase. Los fenómenos físicos, químicos o fisicoquímicos son caracterizados por variaciones de masa en la muestra cuando ésta es sometida a ciertas condiciones, como temperatura, atmósferas específicas, vacío, campo magnético, presión o radiación. El TGA es la medida de la modificación de la masa de un material como una función de la atmósfera y la temperatura. ^[17]

➤ **Análisis Térmico Diferencial (DTA)**

Los cambios en el estado fisicoquímico de las sustancias provocados por cambio de temperatura son acompañados por efectos exotérmicos o endotérmicos; estos efectos pueden ser medidos cuantitativamente mediante el análisis térmico diferencial. En esta técnica la diferencia de temperaturas entre una sustancia y un material de referencia es medida en función de la temperatura, ambas sustancias son calentadas bajo un incremento de temperatura controlado. El DTA proporciona la energía de las reacciones que se están llevando a cabo entre la muestra y el medio o internamente en la muestra. ^[17]

➤ **Determinación de la Propiedades Texturales (BET)**

Una unidad catalítica es porosa, en donde la estructura del poro y el área específica total se encuentran obviamente relacionadas. El área específica y la distribución del tamaño de poro son determinados por mediciones físicas de sorción. Para determinar las propiedades texturales que son área superficial, diámetro de poro y tamaño de poro se emplea una técnica basa en la adsorción-desorción de Nitrógeno. Los cálculos obtenidos son en base a la teoría BET (Brunauer–Emmett–Teller) ^[18]

➤ **Difracción de Rayos X (DRX)**

La difracción de rayos X es usada para obtener información acerca de la estructura, composición y el estado de materiales policristalinos. Algunas aplicaciones son identificación de muestras desconocidas basados en los picos cristalinos, estudios de variación de temperatura, medición de la distancia entre los planos de las redes cristalinas, etc. Cuando un haz de rayos X monocromáticos irradia un material cristalino, se pueden observar fenómenos de reflexión o difracción de los rayos X en varios ángulos con respecto del haz primario. La relación entre la longitud de onda

del haz de rayos X, λ , el ángulo de difracción 2θ , y la distancia entre el conjunto de planos de la red cristalina, d , es dada por la Ley de Bragg:

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

donde n representa el orden de difracción. A partir de la ecuación 2.1 se puede calcular la distancia interplanar de los materiales cristalinos. La distancia interplanar depende solamente de las dimensiones de la celda unitaria, las intensidades de los rayos difractados son función del lugar que ocupan los átomos en la celda unitaria. ^[19]

➤ **Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)**

La espectroscopia infrarroja puede ser utilizada para identificar materiales, determinar la composición de mezclas, monitorear el curso y progreso de una reacción, ya que proporciona información que ayuda a deducir la estructura molecular. El análisis por espectroscopia infrarroja está basado en el principio de que las moléculas se excitan en frecuencias específicas asociadas con vibraciones internas de los grupos de átomos que contienen. Estas frecuencias ocurren en la región de rayos Infrarrojos del espectro electromagnético (4000 cm^{-1} a 200 cm^{-1}). ^[20]

➤ **Desorción de NH_3 a temperatura programada (TPD- NH_3)**

La desorción de amoníaco a temperatura programada es una técnica que nos permite conocer la concentración total de sitios ácidos y la estimación de sus fuerzas relativas. La acidez superficial de los catalizadores juega un papel importante en los procesos catalíticos, esta técnica se basa en la saturación de la muestra con amoníaco. Conforme se eleva la temperatura la interacción entre los sitios ácidos y el amoníaco se va debilitando, es decir mientras mayor fuerza acida del sitio, se necesitará más temperatura para desorber el amoníaco. Se ha reportado que señales de desorción menores a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ corresponden a sitios con acidez débil, señales entre 200 a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ están asociados a sitios ácidos de fuerza media y las señales encontradas a temperaturas mayores de $400 \text{ }^\circ\text{C}$, corresponden a sitios con acidez fuerte. ^[21]

➤ **Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) con EDS (Energía Dispersiva de Rayos X)**

La microscopía electrónica es usada en la caracterización de materiales para estudiar la morfología, estructura y el tamaño de cristal, también para examinar defectos o determinar la distribución de elementos. En la MEB los electrones son finalmente enfocados en un haz y son emitidos en toda la superficie de la muestra. Los electrones son reflejados por la superficie de la muestra y emiten electrones secundarios que son detectados para formar un mapa topográfico de la superficie de la muestra. Algunas muestras necesitan ser cubiertas por una capa de oro o grafito para mejorar la emisión de electrones. Al emplear la sonda de EDS se permite la identificación de los elementos que componen la muestras, esto debido a que cada elemento tiene una línea k_{α} de emisión de Rayos X. ^[22]

2.2 Experimentación

2.2.1 Síntesis de los Hidroxicarbonatos Cobalto/Hierro

Los hidroxicarbonatos Co/Fe fueron sintetizados mediante el método de coprecipitación descrito en la solicitud de patente MX/a/2015/009362, empleando como sales precursoras cristales de nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y cristales de nitrato de hierro (III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) marca Golden Bell, la solución precipitante fue una mezcla de hidróxido de sodio (NaOH) con carbonato de sodio (Na_2CO_3). La síntesis de los hidroxicarbonatos se llevó a cabo mediante la técnica de coprecipitación, empleando un sistema como el de la figura 2.1.



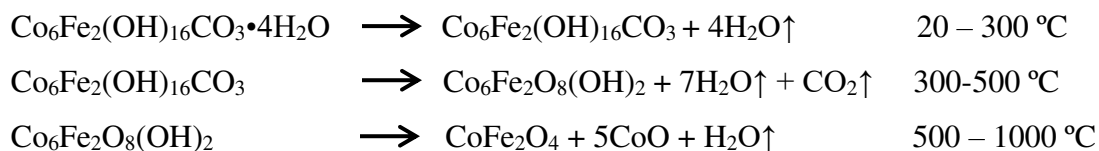
Figura 2.1 Sistema de Co-precipitación

Se sintetizaron 4 diferentes hidroxicarbonatos de Co/Fe, cada uno corresponde a una relación molar metálica. En la Tabla 2.1 se muestran las nomenclaturas asignadas a cada precursor y la relación metálica a la que corresponden.

Nomenclatura	Relación Molar
HTCCF1	1
HTCCF2	2
HTCCF3	3
HTCCF4	4

2.2.2 Obtención del Óxido Mixto Cobalto/Hierro

La obtención de los diferentes óxidos mixtos se dio por tratamiento térmico, basados en el comportamiento de las hidrotalcitas más conocidas y estudiadas que son magnesio/aluminio y haciendo una correlación se puede inferir que las reacciones de evolución son las siguientes:



Si bien las reacciones anteriores y las temperaturas son solo una adaptación de la evolución de hidrotalcita Mg/Al, son una excelente guía para estudiar el comportamiento de nuestros precursores. ^[22]

De acuerdo con los estudios anteriores de la relación molar 3, la fase de óxido mixto se obtiene por tratamiento térmico a 700 °C; sin embargo, se tuvieron que realizar los análisis térmicos para cada hidroxicarbonato Co/Fe y establecer la temperatura a la que se obtiene el óxido mixto correspondiente a cada relación molar. De los análisis térmicos se determinó que las temperaturas de calcinación para la relación 1 y 2 es de 600 °C, mientras que para las relaciones 3 y 4 es de 700 °C. En la Tabla 2.2 se muestra la nomenclatura establecida para los diferentes óxidos mixtos Co/Fe.

Nomenclatura	Relación Molar
OM-CF1	1
OM-CF2	2
OM-CF3	3
OM-CF4	4

2.2.3 Técnicas de Caracterización

Las técnicas de caracterización para los diferentes óxidos mixtos Co/Fe son las siguientes:

➤ **Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA)**

El análisis térmico de las muestras se realizó en un equipo universal V4.5A TA Instruments: SDT Q600 V20.5 Build 15. La velocidad de calentamiento, fue de 10 °C/min, desde 25 °C hasta 1,100 °C, en aire seco. El pretratamiento de la muestra fue un presecado a 90 °C en una estufa. La cantidad de muestra que se empleó para dichos análisis fue de aproximadamente 10 mg.

➤ **Determinación de la Propiedades Texturales (BET)**

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K, fueron determinadas usando un equipo automático micromeritics ASAP 2010. Las muestras antes de ser analizadas fueron preparadas con un calentamiento a 80°C hasta alcanzar una presión de 0.5 mmHg. A continuación, se enfrió la muestra hasta temperatura ambiente, en una atmósfera con helio antes de llevar el análisis de adsorción de nitrógeno. El área específica BET fue calculada de las isothermas usando los valores de adsorción de la relación P/Po de 0.05 a 0.03.

➤ **Difracción de Rayos X (DRX)**

El análisis por difracción de rayos X se realizó en un difractómetro INEL EQUINOX con un tubo de rayos X, con ánodo de cobre ($k\alpha = 1.5418$), operando a 30 kv y 20 mA.

➤ **Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)**

Para la obtención de los espectros, se empleó un espectrómetro infrarrojo con Transformada de Fourier marca Bruker modelo Tensor 27 con óptica sellada y desecada, operado a temperatura ambiente y controlado por el paquete de computadora OPUS versión 6.5. Cada muestra fue analizada en forma de pastilla, para ello se mezcló una porción de la muestra con KBr de pureza $\geq 99\%$, grado espectroscópico IR de Fisher Scientific Inc., el cual fue previamente desecado durante 18 h a 110°C. La recolección del espectro FTIR fue a los 32 scans, con una resolución de 4 cm^{-1} , en el rango de frecuencia de $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$. Para cada espectro obtenido, se restó el efecto de fondo del aire (background).

➤ **Determinación de Sitios Ácidos**

❖ Desorción de NH_3 a temperatura programada (TPD- NH_3)

La desorción de amoníaco a temperatura programada se llevó a cabo a un equipo BELCAT-B (BEL Japan Inc.), empleando helio como gas acarreador, con una rampa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$.

➤ **Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) con EDS (Energía Dispersiva de Rayos X)**

Las muestras fueron escaneadas en un microscopio electrónico de barrido con sistema integrado de microanálisis de energía dispersiva de rayos X CARL ZEISS EVO HD-15. Las muestras fueron sometidas a plasma de oro para generar el recubrimiento, se colocaron directamente sobre un portamuestras que contenía una cinta de carbón como soporte.

2.3 Resultados y discusión

Se obtuvieron 4 sólidos que presentaban una coloración evolutiva desde la relación 1 (color negro) hasta la relación 4 (color café), este cambio fue evaluado a simple vista. En la Figura 2.2 se presenta una representación gráfica.

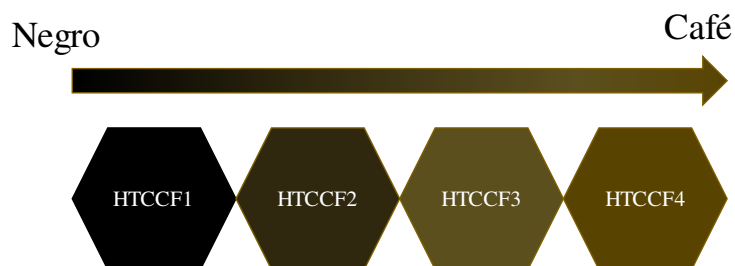


Figura 2.2 Representación gráfica del cambio de color de los hidroxicarbonatos Co/Fe

2.3.1 Caracterización de los Hidroxicarbonatos y los Óxidos Mixtos Co/Fe

2.3.1.1 Análisis Térmico diferencial (DTA) y Termo gravimétrico (TGA)

En la Figura 2.3 se muestran los análisis termogravimétricos obtenidos para los diferentes hidroxicarbonatos Co/Fe. En la Figura 2.3 se puede observar que los diferentes hidroxicarbonatos Co/Fe presentan evoluciones térmicas similares. El HTCCF2 presenta una mayor pérdida de carbonatos y agua alrededor de los $200\text{ }^\circ\text{C}$ ya que disminuye hasta un 10% de su peso original. La fase con mayor actividad catalítica es la de los óxidos mixtos que generalmente se obtiene cerca de los $700\text{ }^\circ\text{C}$, aunque los hidroxicarbonatos presentan

comportamiento similar, las temperaturas a las cuales evoluciona el material se modifican ligeramente siendo menores para la relación 1 y 2, que para las relaciones 3 y 4.

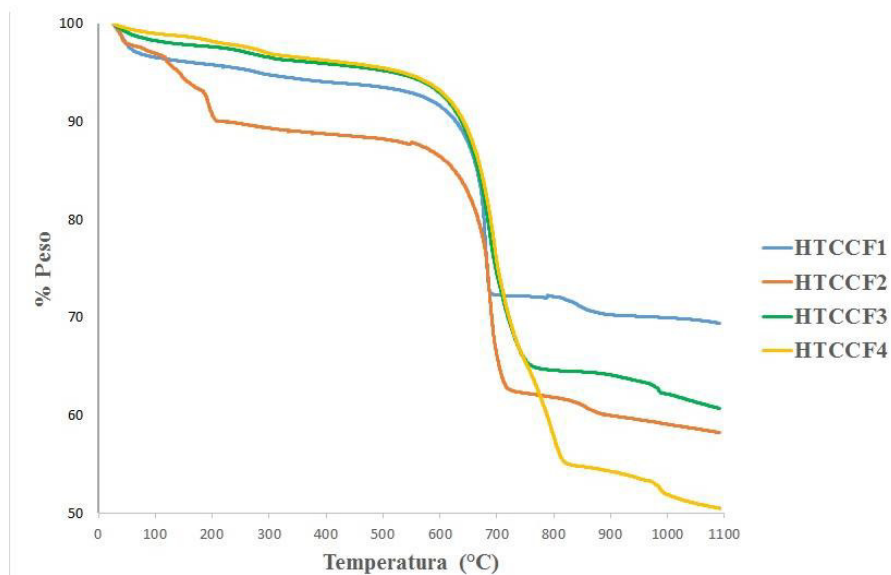


Figura 2.3 Análisis Termogravimétrico de los Hidroxicarbonatos Co/Fe (TGA)

En la Figura 2.4 se puede apreciar de una mejor manera las temperaturas precisas a las cuales se están generando las evoluciones del material, los cambios por debajo de 100°C son atribuidos a la liberación de agua que se encuentra en los diferentes hidroxicarbonatos. Para la relación 1 y 2 es más notorio el pico de la reacción endotérmica lo que significa que tienen un mayor contenido de agua que las relaciones 3 y 4. La siguiente reacción que se puede relacionar es la pérdida de hidroxilos y carbonatos entre 200 a 400 °C, siendo notorio que la relación 2 lleva a cabo esta evolución a temperatura más baja que las otras relaciones.

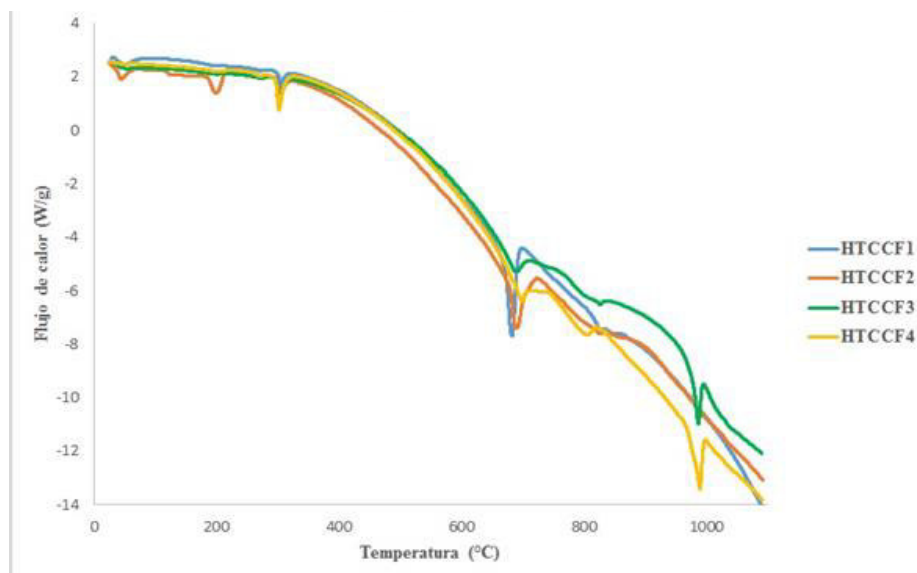


Figura 2.4 Análisis Térmico Diferencial de los Hidroxicarbonatos Co/Fe (DTA)

Finalmente, la fase catalítica generalmente se obtiene a 700 °C cuando se trata de la relación 3, para las relaciones 1 y 2 a 700 °C se estaría obteniendo una fase espinela sin actividad catalítica. La fase con mayor actividad catalítica para las relaciones 1 y 2 se obtiene a 600 °C, 100 °C por debajo que para las relaciones 3 y 4. En la Tabla 2.3 se hace un resumen de las evoluciones para cada relación molar y las temperaturas a las que ocurren.

Tabla 2.3 Resultados de los Análisis Térmicos de los Hidroxicarbonatos Co/Fe				
Relación	HTCCF1	HTCCF2	HTCCF3	HTCCF4
Reacción Deshidratación	100 °C	100 °C	100 °C	100 °C
	Endotérmica	Endotérmica	Endotérmica	Endotérmica
	-3.55% peso	-3.14% peso	-1.85% peso	-1.01% peso
Descarbonatación	300 °C	200 °C	300 °C	300 °C
	Endotérmica	Endotérmica	Endotérmica	Endotérmica
	-6.24% peso	-9.41% peso	-3.46% peso	-3.06% peso
Deshidroxilación parcial	600 °C	600 °C	700 °C	700 °C
	Endotérmica	Endotérmica	Endotérmica	Endotérmica
	-9.44% peso	-13.60% peso	-25.87% peso	-24.73% peso
Recristalización	No se observa	No se observa	1000 °C	1000 °C
			Endotérmica	Endotérmica
			-37.97% peso	-48.13% peso

La evolución de los hidroxicarbonatos Co/Fe es concerniente a un material tipo hidrotalcita como lo reportado para hidrotalcitas de Mg/Al y Mg/Al dopadas con Zirconio. ^[23,24] En estos resultados se puede observar como el aumento del contenido de Cobalto proporciona una

mayor estabilidad. La HTCCF1 tiene el menor contenido de cobalto así que presenta una menor estabilidad, la HTCCF4 tiene una mayor cantidad de cobalto así que presenta una mayor estabilidad. Sin embargo, en la recristalización la HTCCF4 tiene una mayor pérdida de peso comparada con la HTCCF3, se puede explicar si se analiza la última posible reacción.



En esta reacción se puede observar que se genera un mayor contenido de óxido cobaltoso para la HTCCF4 y una mayor cantidad de agua por lo que su pérdida de peso sería aún mayor.

2.3.1.2 Análisis de Espectroscopia Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR)

En la figura 2.5 se pueden observar los espectros infrarrojos de los hidroxicarbonatos Co/Fe, en los cuales se determinaron las bandas pertenecientes al grupo de carbonatos, al agua, hidroxilos, enlace oxígeno-hierro y enlace oxígeno-cobalto.

Las bandas cercanas a 3300 cm^{-1} pertenecen al grupo hidroxilo o al agua como se puede observar las relaciones 1 y 2 presentan un mayor contenido de agua. Para el caso de los carbonatos se pueden presentar dos tipos de carbonos, carbonatos libres que se pueden con su vibración principal cerca de 1415 cm^{-1} , con vibraciones secundarias a 880 y 620 cm^{-1} ; carbonatos interlaminares que presenta su vibración principal entre 1380 a 1350 cm^{-1} , vibraciones secundarias entre 880 a 850 cm^{-1} y 690 a 670 cm^{-1} . Las bandas entre 500 - 950 cm^{-1} pertenecen a las vibraciones de los metales unidos del oxígeno. ^[25,26,17]

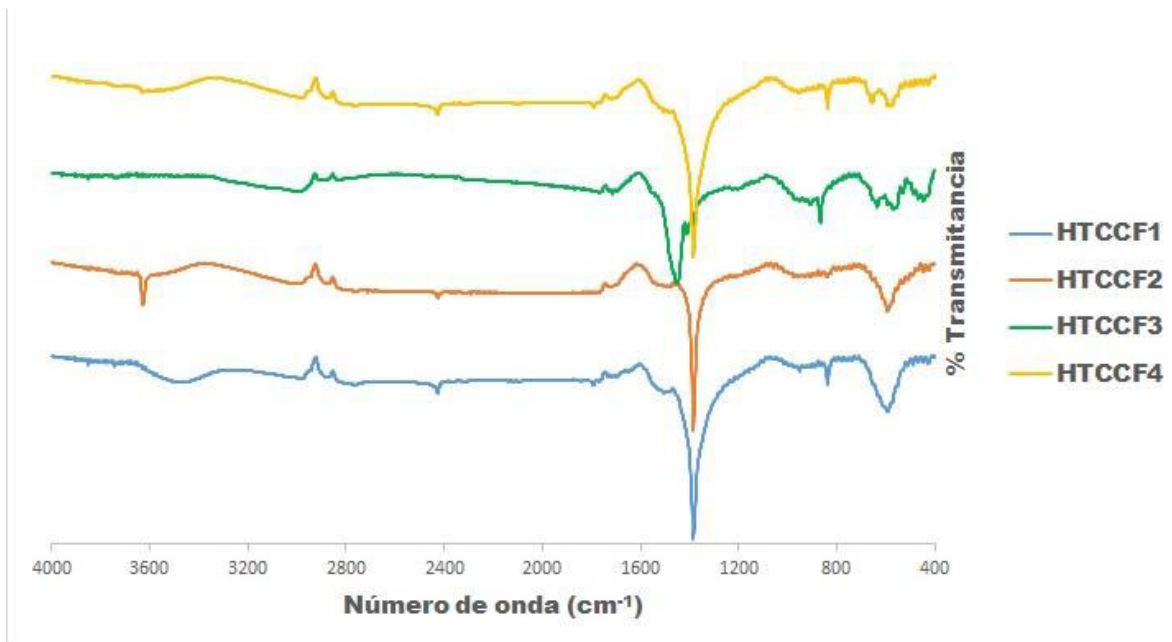


Figura 2.5 Espectros Infrarrojos de los Hidroxicarbonatos Co/Fe

Se analizaron los precursores para ver si existía diferencia alguna en su comportamiento inicial, se puede observar en la figura 2.5 que los carbonatos de la HTCCF3 son carbonatos libres en su mayoría, mientras que para las otras relaciones son carbonatos interlaminares. Estos resultados indican que los precursores tienen afinidad diferente lo que pueda afectar el comportamiento de los óxidos mixtos Co/Fe. En la Figura 2.6 se observan los espectros infrarrojos de los óxidos mixtos Co/Fe.

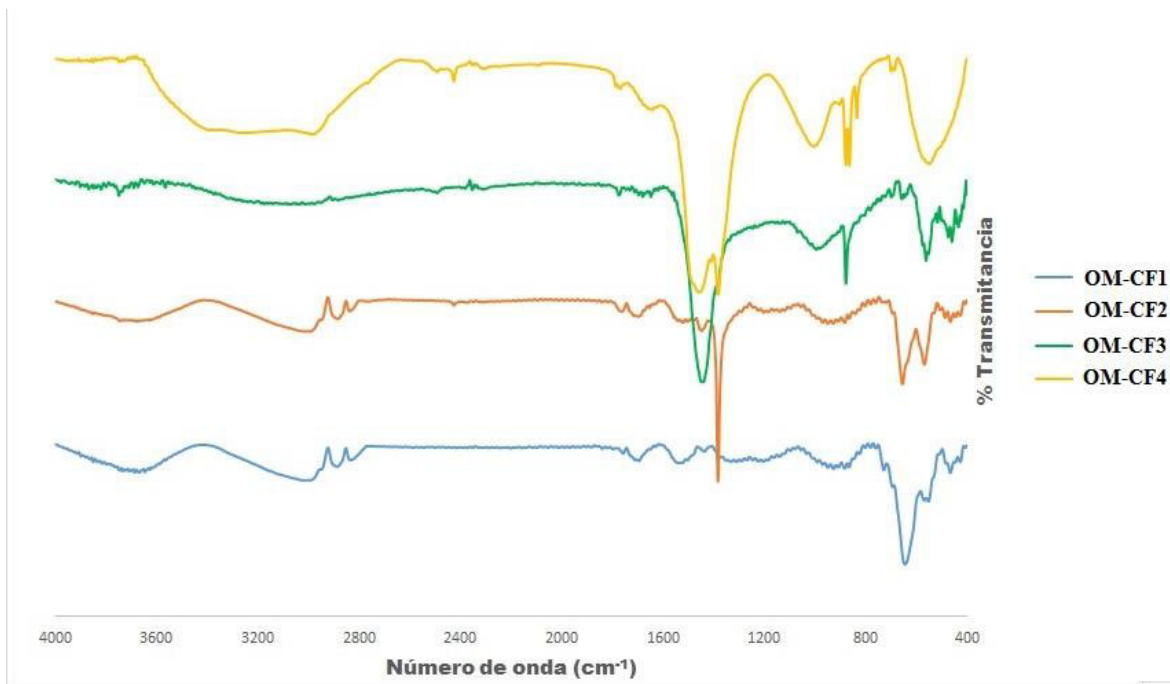


Figura 2. 6 Espectros Infrarrojos de los Óxidos Mixtos Co/Fe

En todos los óxidos mixtos Co/Fe se logra observar una banda cerca a 3300 cm^{-1} lo cual puede significar que se tienen grupos hidroxilos remanentes o los materiales absorbieron agua del ambiente. Para el caso del OM-CF1 no se observa la banda perteneciente a carbonatos. En el OM-CF2 la mayoría de los carbonatos alojados son interlaminares. En el caso del OM-CF3 los carbonatos son libres y para el OM-CF4 se presenta una combinación de carbonatos libres-carbonatos interlaminares. Para la relación 3 se pueden observar las 4 bandas entre $500\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ que pertenecen a los enlaces Fe-O y Co-O, estas señales son características de un espectro infrarrojo de la ferrita de cobalto. [25,26,17] Las 4 señales características de la ferrita de cobalto no se observan con claridad en el OM-CF1, OM-CF2 Y OM-CF4 lo que puede significar que se están sobreponiendo algunas señales de óxidos simples de hierro u óxidos simples de cobalto.

2.3.1.3 Análisis por Difracción de Rayos-X para polvos (DRX)

En las figuras 2.7 a 2.10 se muestran los difractogramas de los diferentes óxidos mixtos Co/Fe de diferente relación molar. Para identificar las fases cristalinas se emplearon dos bases de datos, la JCPDS que es una base de datos del ICDD (The International Centre for Diffraction Data) basada en el PDF (Powder Diffraction File) y la base de datos del COD

(Crystallography Open Database Search). Los difractogramas se analizaron empleando el programa Match (Phase Identification from Powder Diffraction), Versión 1.11.

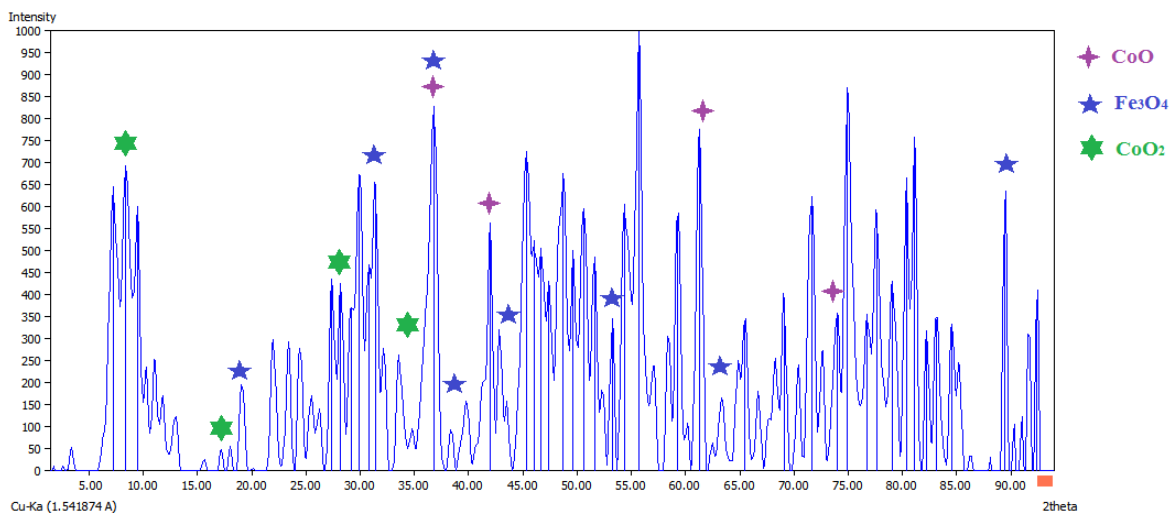


Figura 2.7 Difractograma del Óxido Mixto Co/Fe de relación 1.

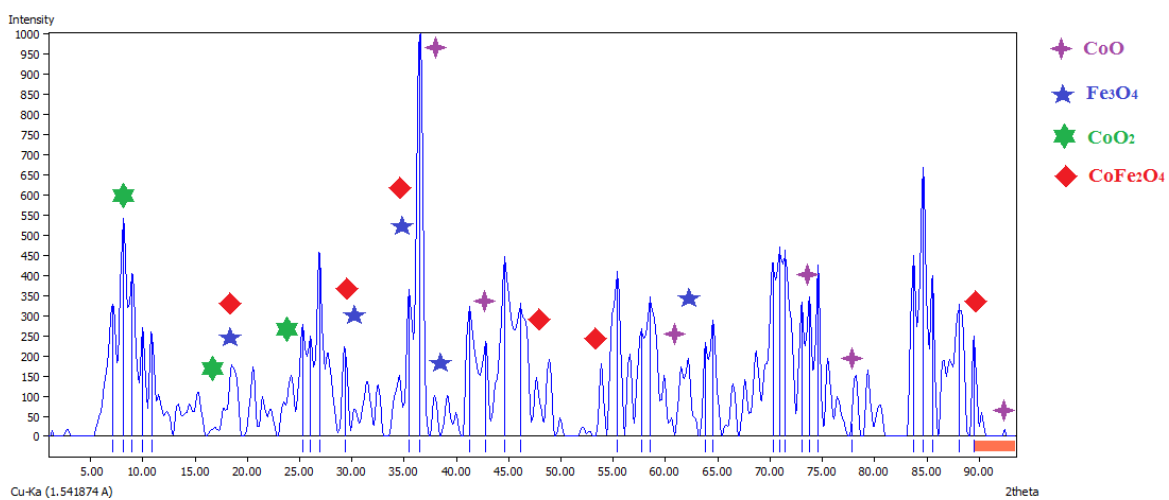


Figura 2.8 Difractograma del Óxido Mixto Co/Fe de relación 2.

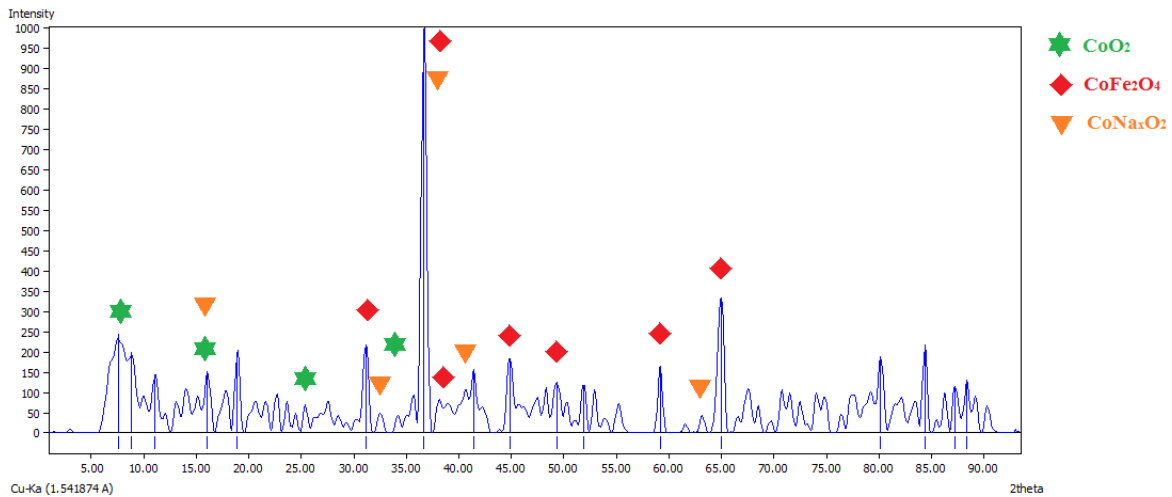


Figura 2.9 Difractograma del Óxido Mixto Co/Fe de relación 3.

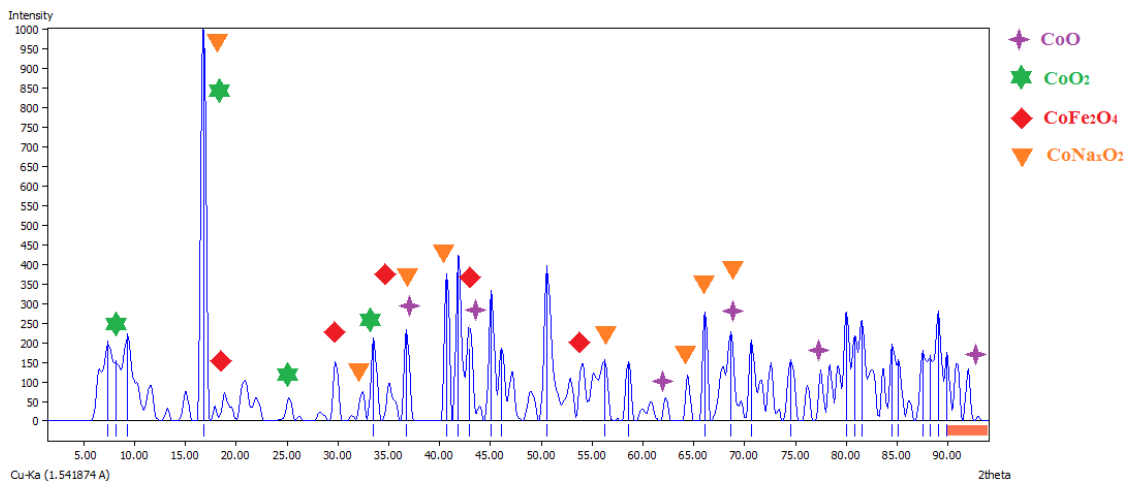


Figura 2.10 Difractograma del Óxido Mixto Co/Fe de relación 4.

En el OMCF1 se presentan tres fases cristalinas (CoO , Fe_3O_4 y CoO_2), en el OMCF2 se presentan 4 diferentes fases (CoO , Fe_3O_4 , CoO_2 y CoFe_2O_4), en el OMCF3 se presentan tres fases cristalinas (CoO_2 , CoFe_2O_4 y CoNa_xO_2) y en el OMCF4 se presentan cuatro fases cristalinas (CoO , CoO_2 , CoFe_2O_4 y CoNa_xO_2). En la relación $\text{Co/Fe}=1$ se observa la presencia de óxidos de hierro y óxidos de cobalto, sin presentarse óxidos combinados de Co-Fe. En la relación 2 se observan la presencia de óxidos de hierro, óxidos de cobalto y baja formación del óxido mixto Co/Fe. En la relación 3 se observa la presencia del óxido mixto Co/Fe, un óxido simple de cobalto que se forma de manera conjunta con el óxido mixto y un óxido mixto Na/Co. En la relación cuatro se observan dos óxidos de cobalto, el óxido mixto Co/Fe y el óxido mixto Na/Co.

En la Tabla 2.4 se presentan los sistemas cristalinos encontrados en los diferentes óxidos mixtos Co/Fe, su tipo de celda unitaria y la base de datos en la que fue referenciada.

Tabla 2.4 Sistemas Cristalinos encontrados en los diferentes óxidos mixtos Co/Fe			
Formula	Sistema Cristalino	Celda Unitaria	Database
CoO ₂	Monoclínico	MONOCLÍNICO a ≠ b ≠ c α = γ = 90° β ≠ 120°	1531762 ^C
CoO	Cúbico	CÚBICO a = b = c α = β = γ = 90°	43-1004 ^J
Fe ₃ O ₄	Trigonal	TRIGONAL a = b = c α = β = γ = 90°	1526955 ^C
Fe ₃ O ₄ Magnetita	Cúbico	CÚBICO a = b = c α = β = γ = 90°	89-0951 ^J
Co Fe ₂ O ₄	Cúbico	CÚBICO a = b = c α = β = γ = 90°	22-1086 ^J
Co Na _{0.57} O ₂	Hexagonal	HEXAGONAL a = b ≠ c α = β = 90° γ = 120°	1532939 ^C
Co Na _{0.61} O ₂	Hexagonal		1532937 ^C
Co Na _{0.78} O ₂	Hexagonal		1532988 ^C

^CCOD Crystallography Open Database Search.

^JJCPDS base de datos The International Centre for Diffraction Data basado en el PDF (Powder Diffraction File).

A partir de los difractogramas obtenidos se calculó el tamaño de cristal empleando la ecuación 2.2 de Scherrer:

$$d = k \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde:

d es el tamaño promedio de cristal

k es la constante de Scherrer

λ es la longitud de onda de la radiación X incidente

β es anchura media del pico

θ es el ángulo de la intensidad máxima en radianes

En la Tabla 2.5 se presentan los diferentes parámetros empleados en el cálculo y el tamaño de cristal para cada óxido mixto Co/Fe.

Catalizador	d (nm)	k	λ (nm)	β	θ (rad)
OM-CF1	23.40	0.89	0.154187	0.006632	0.4859
OM-CF2	23.00	0.89	0.154187	0.006283	0.3188
OM-CF3	27.16	0.89	0.154187	0.005323	0.3201
OM-CF4	26.94	0.89	0.154187	0.005149	0.1463

La muestra del OM-CF3 presenta el mayor tamaño de cristal, seguido del OM-CF4, OM-CF1 y el OM-CF2 que presenta el menor tamaño de cristal. En el caso de la relación 3 y 4 se trata de óxidos mixtos que al ser conformaciones estructurales de mayor tamaño tienen tamaño de cristal mayor que los óxidos simples de la relación 1 y 2. Se puede confirmar que la síntesis es igual para los diferentes catalizadores, esto se observa que al tratarse de especies similares se mantiene el tamaño de cristal. La relación 1 y 2 son óxidos simples en su mayoría y su tamaño de cristal ronda los 23 nm, mientras que la relación 3 y 4 son óxidos mixtos rondando los 27 nm de tamaño de cristal.

2.3.1.4 Determinación de las Propiedades Texturales (BET)

En la Figura 2.11 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de los Óxidos Mixtos Co/Fe. Las isotermas de adsorción para los OM-CF1, OM-CF2 Y OM-CF3 pertenecen al tipo II y la isoterma del OM-CF4 pertenece al tipo III, tanto el tipo II como el tipo III corresponden a una adsorción física en multicapas por una superficie libre de sólidos macroporosos (tamaño de poro mayor a 50 nm). La principal diferencia entre el tipo II y tipo III es que en el tipo III además de la adsorción multicapas se da una adsorción en monocapa.

[19]

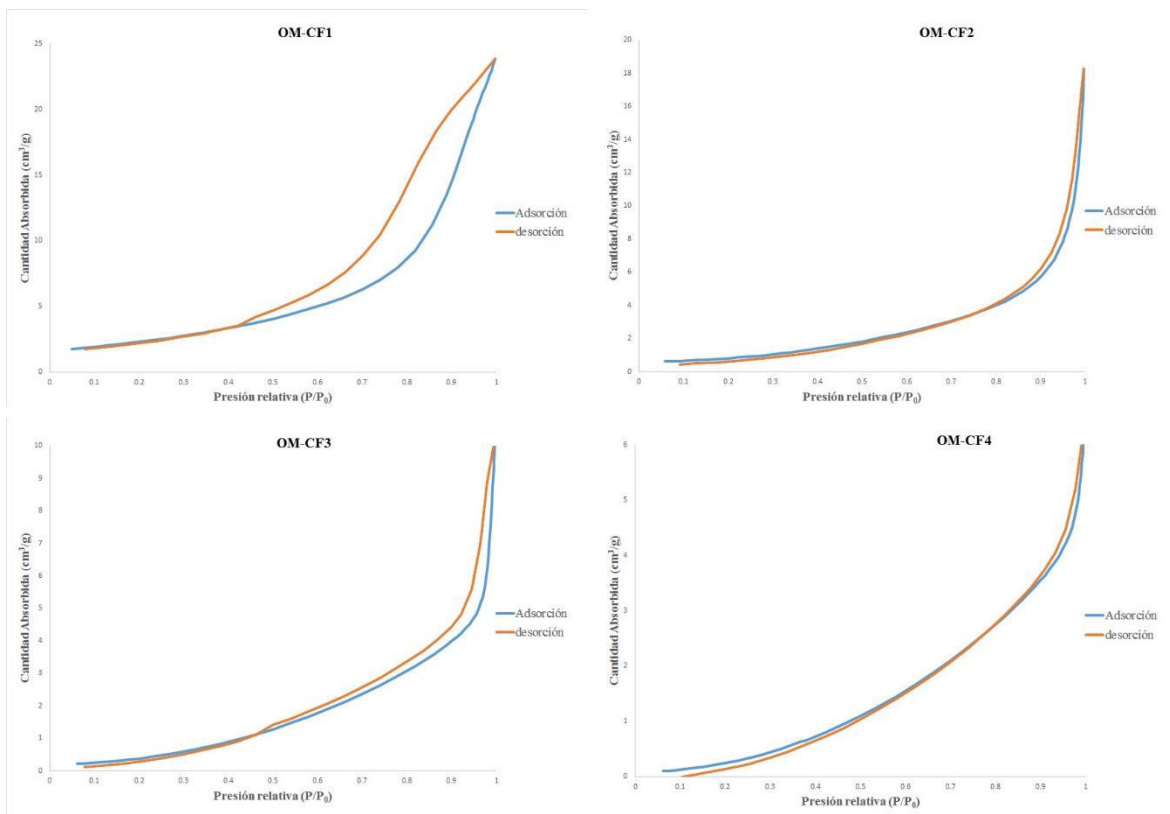


Figura 2.11 Isothermas de adsorción-desorción de los Óxidos Mixtos Co/Fe.

En la Tabla 2.6 se muestran los resultados de la caracterización textural de los óxidos mixtos Co/Fe de diferente relación molar.

Tabla 2.6 Resultados de la caracterización textural de los diferentes óxidos mixtos Co/Fe.				
Relación	OM-CF1	OM-CF2	OM-CF3	OM-CF4
Propiedad				
Área Específica (m ² /g)	8.3657	3.1822	1.9269	1.4827
Diámetro de Poro (nm)	83.18	38.47	54.32	61.55
Volumen de Poro (cm ³ /g)	0.030935	0.009589	0.006867	0.005642

De acuerdo a la Tabla 2.6 se puede clasificar al OM-CF1, OM-CF3 Y OM-CF4 en materiales macroporosos ya que su diámetro de poro es mayor a 50 nm. Mientras que al OM-CF2 se le puede clasificar en materiales mesoporos porque presenta un diámetro de poro entre 2 a 50 nm de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. [19] A partir de los resultados anteriores se puede decir que se presenta una tendencia de la relación 2 a la relación 4, mientras que la relación 1 parece tener un comportamiento diferente en cuanto a sus propiedades texturales.

En el área superficial se ve una disminución conforme aumenta la relación molar Co/Fe, el diámetro de poro que aumenta conforme aumenta la relación molar Co/Fe y el volumen de poro disminuye conforme aumenta la relación molar Co/Fe.

2.3.1.5 Desorción de NH_3 a temperatura programada (TPD- NH_3)

En la figura 2.12 se muestran los diagramas de desorción de amoníaco para óxidos mixtos de diferente relación Co/Fe.

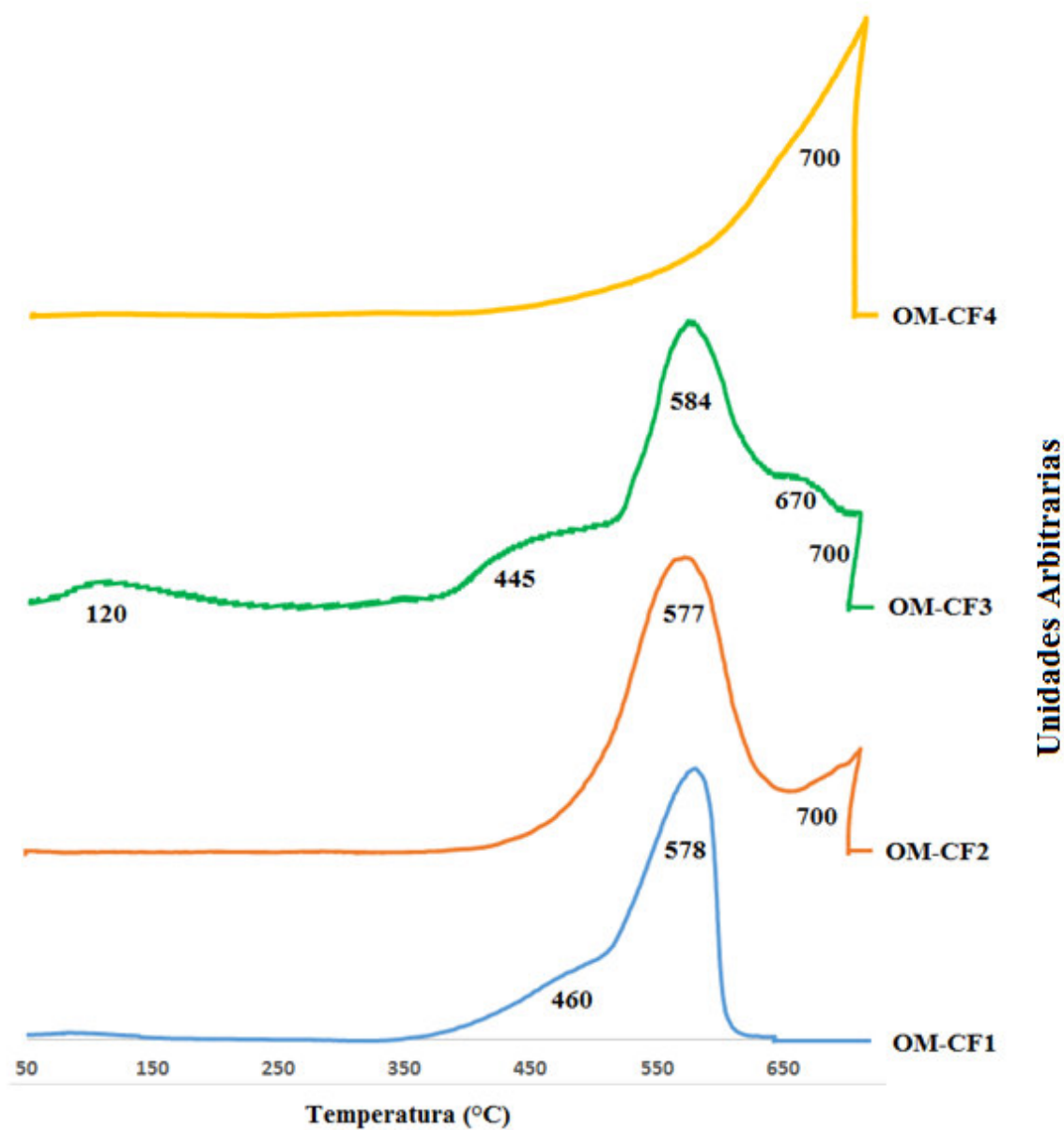


Figura 2.12 Diagramas de Desorción de NH_3 para los óxidos mixtos de diferente relación molar Co/Fe.

Se puede observar en cada uno las diferentes temperaturas de desorción de amoniaco, para mejor entendimiento en la Tabla 2.7 se hizo una clasificación por fuerza y por porcentaje de cada tipo de sitio ácido presente en los diferentes óxidos mixtos Co/Fe.

Propiedad Relación	Fuerza ácida relativa				
	Débil	Intermedia	Media	Fuerte	Muy Fuerte
OM-CF1	0%	26.31%	73.69%	0%	0%
OM-CF2	0%	0%	77.82%	0%	22.18%
OM-CF3	4.85%	18.75%	50.80%	19.12%	6.47%
OM-CF4	0%	0%	0%	0%	100%

El OM-CF1 y el OM-CF2 presentan una mayoría de sitios de fuerza media, debido a la desorción del amoniaco a una temperatura alrededor de 580 °C. El OM-CF3 una variedad de sitios desde débil hasta muy fuerte el 50% de sitios ácidos es de fuerza media y lo demás se distribuye de manera uniforme. El OM-CF4 presenta únicamente sitios ácidos de fuerza muy alta, ya que desorbió todo el amoniaco a temperatura de 700°C.

La presencia de diferentes sitios ácidos está relacionada con las diferentes especies que se pueden formar, por ejemplo, en la relación 1 y 2 la presencia de óxidos simples de hierro puede generar un tipo de sitio y los diferentes óxidos simples de cobalto otro. Al incrementar la cantidad de cobalto en la relación 3 se diversifican las especies obteniendo óxidos simples de hierro, óxidos simples de cobalto, el óxido mixto Cobalto/Fierro y el óxido mixto Sodio/Cobalto. En la relación 4 la composición mayoritaria es del óxido mixto Sodio/Cobalto, con residuos de óxidos simples de cobalto y el óxido mixto Cobalto/Fiero, por lo cual podemos atribuir la presencia de sitios ácidos muy fuertes a la especie de Na_xCoO_2 .

2.3.1.6 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En la Figura 2.13 se observan los hidroxicarbonatos Co/Fe a 200x, en la Figura 2.14 a 500x, en la figura 2.15 a 1000x y en la figura 2.16 a 2500x.

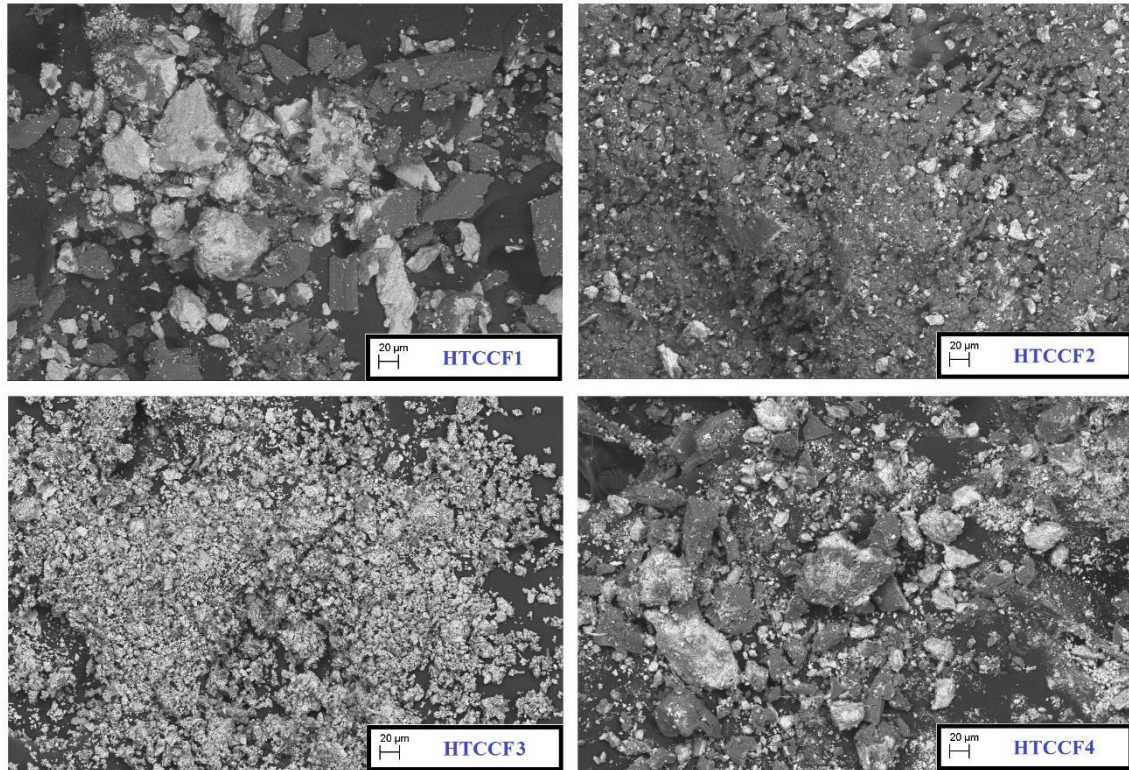


Figura 2.13 Microfotografía electrónica de barrido de los Hidroxicarbonatos Co/Fe a 200x.

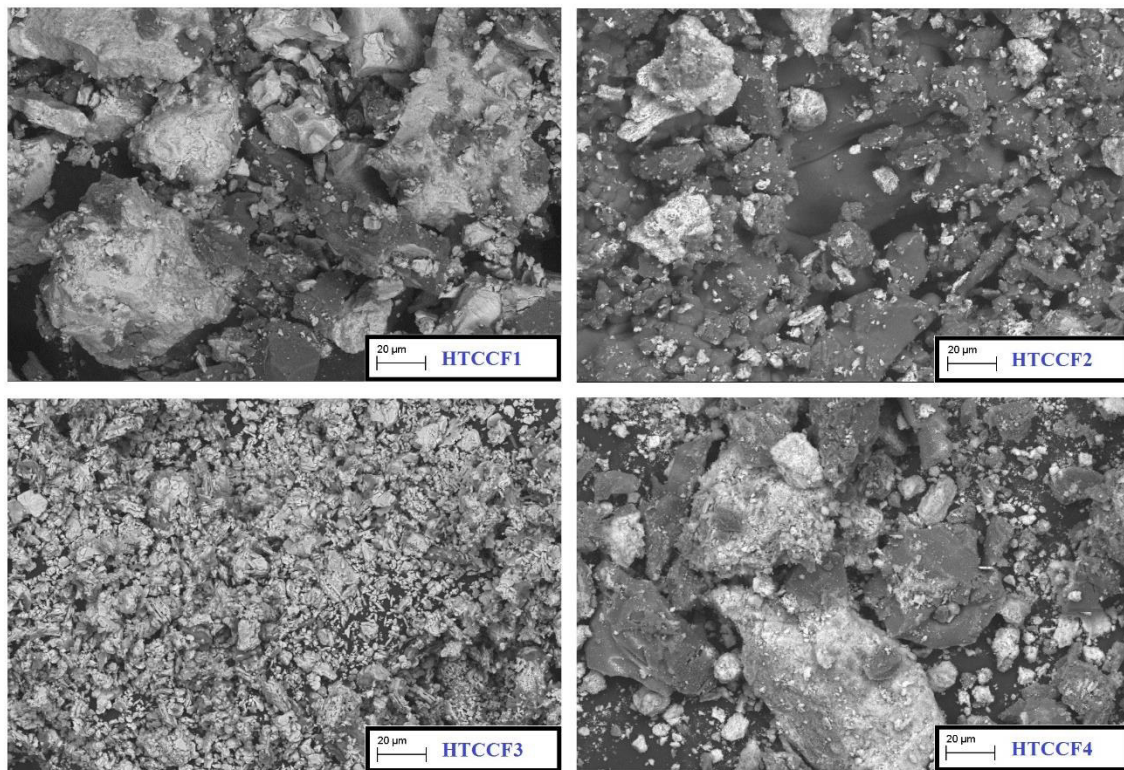


Figura 2.14 Microfotografía electrónica de barrido de los Hidroxicarbonatos Co/Fe a 500x.

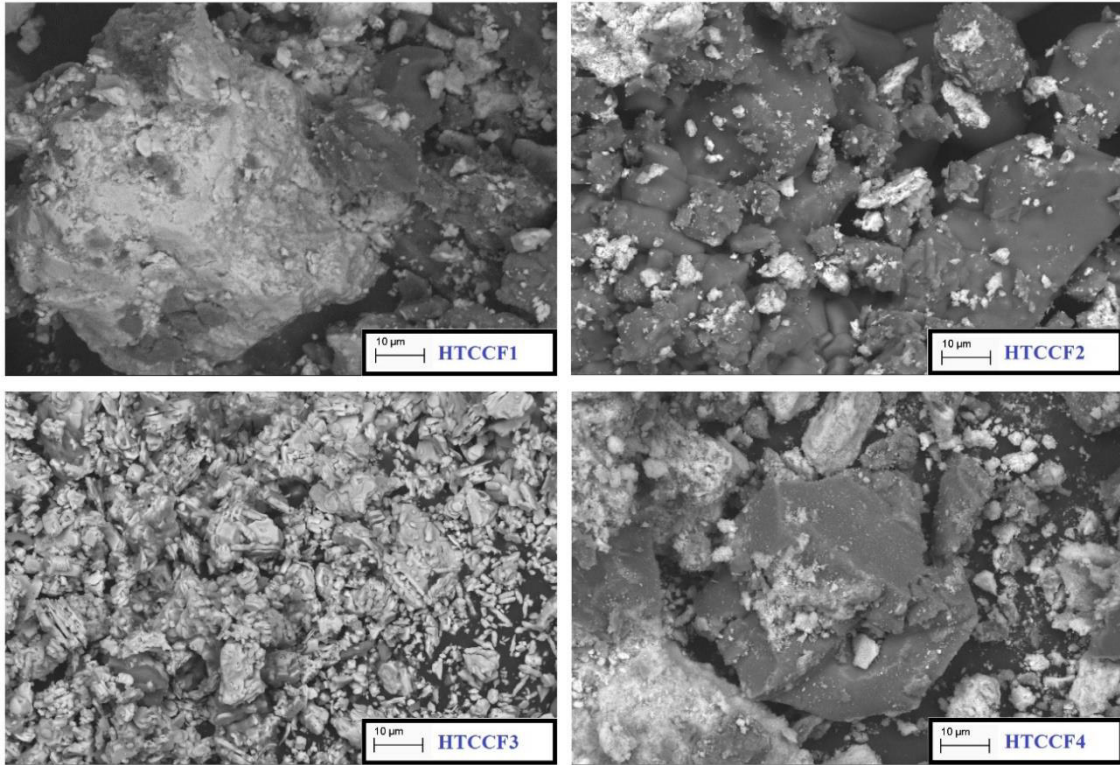


Figura 2.15 Microfotografía electrónica de barrido de los Hidroxicarbonatos Co/Fe a 1000x.

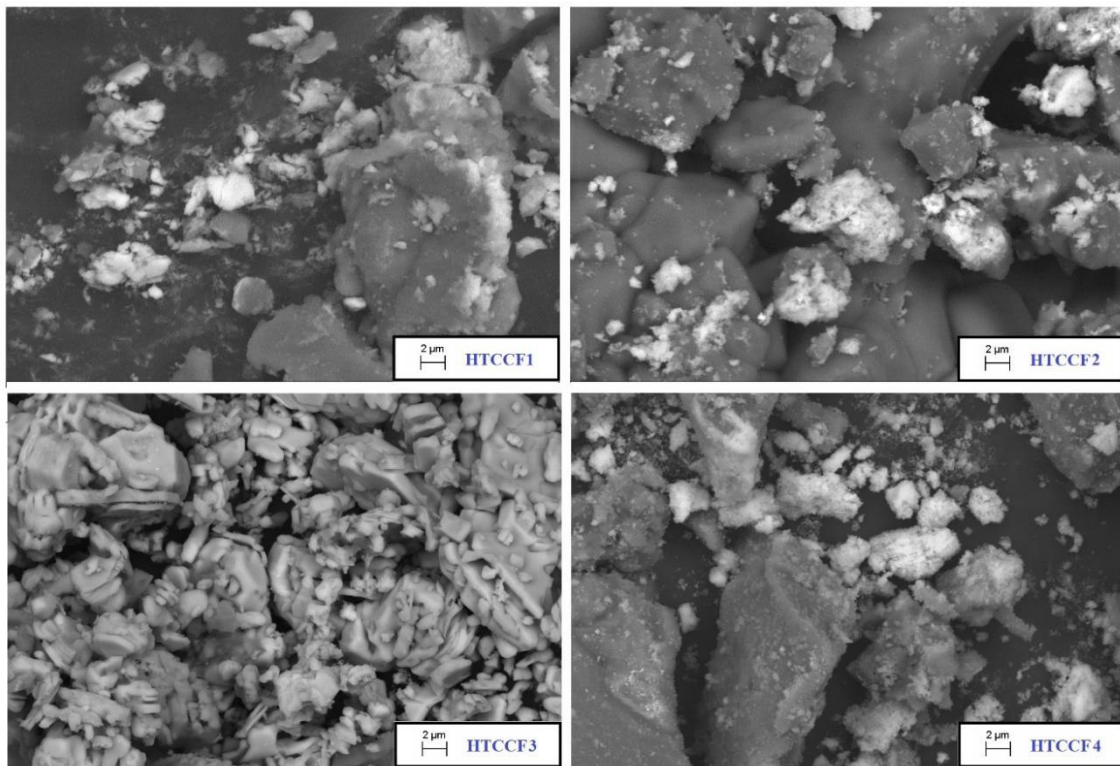


Figura 2.16 Microfotografía electrónica de barrido de los Hidroxicarbonatos Co/Fe a 2500x.

De las microfotografías de los hidroxicarbonatos se puede observar que no tienen una conformación definida; sin embargo, en la figura 2.15 se observa que el HTTCF3 presenta una serie de láminas con formas hexagonales.

En la figura 2.17 se muestran las microfotografías electrónicas de barrido para los óxidos mixtos Co/Fe a 100 y 200x, en la figura 2.18 a 1000x y en la figura 2.19 a 2500 y 5000x. En la figura 2.17 se observa baja presencia de partículas con forma hexagonal en las relaciones 1 y 2, en la relación 3 aumenta notoriamente la presencia de partículas con forma hexagonal pero además son láminas delgadas definidas. Las láminas hexagonales son por la gran cantidad de óxido mixto Co/Fe presente en los diferentes catalizadores. En el caso de la relación 4 se observan lo que se podría definir como prismas hexagonales, es decir un conglomerado de láminas hexagonales, las cuales deben estar formadas en su mayoría de Na_xCoO_2 .

Se observa que al aumentar la relación molar de Co/Fe se aumenta la formación de láminas hexagonales del compuesto pasando a prismas hexagonales al llegar a la relación 4 de Co/Fe.

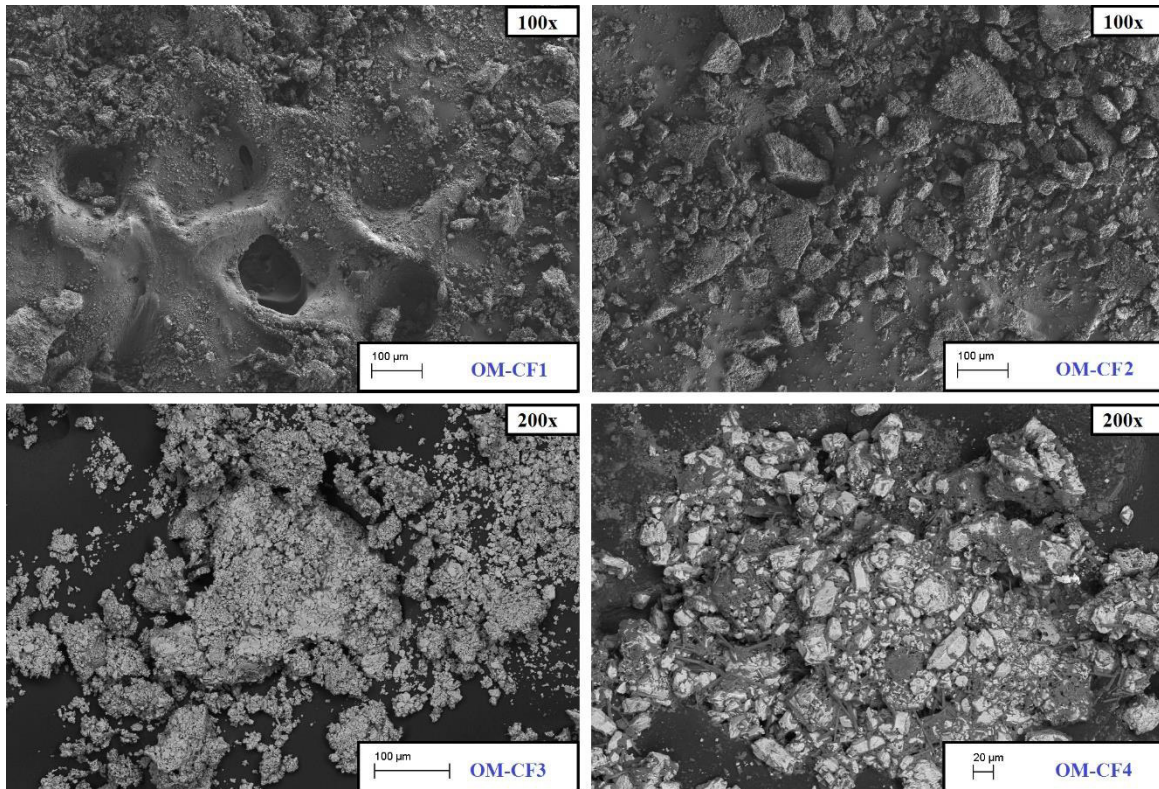


Figura 2.17 Microfotografía Electrónica de Barrido de los OM-CF a 100 y 200x.

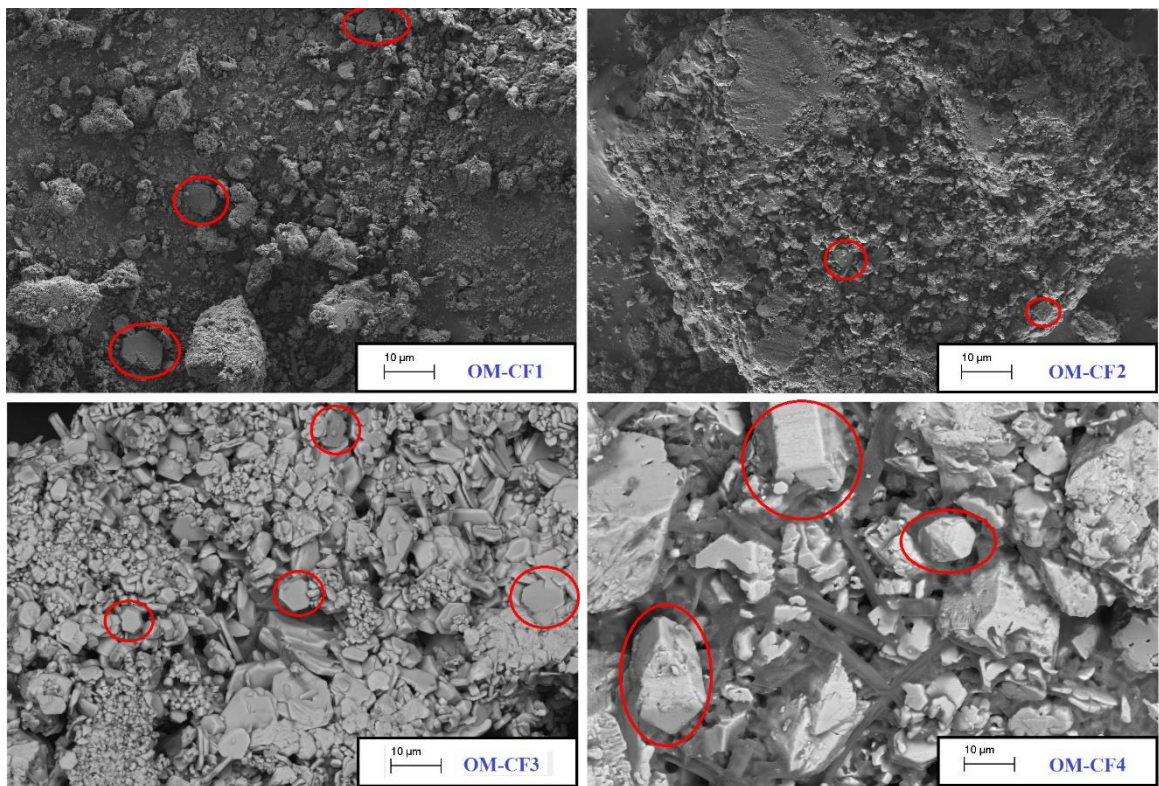


Figura 2.18 Microfotografía Electrónica de Barrido de los OM-CF a 1000x.

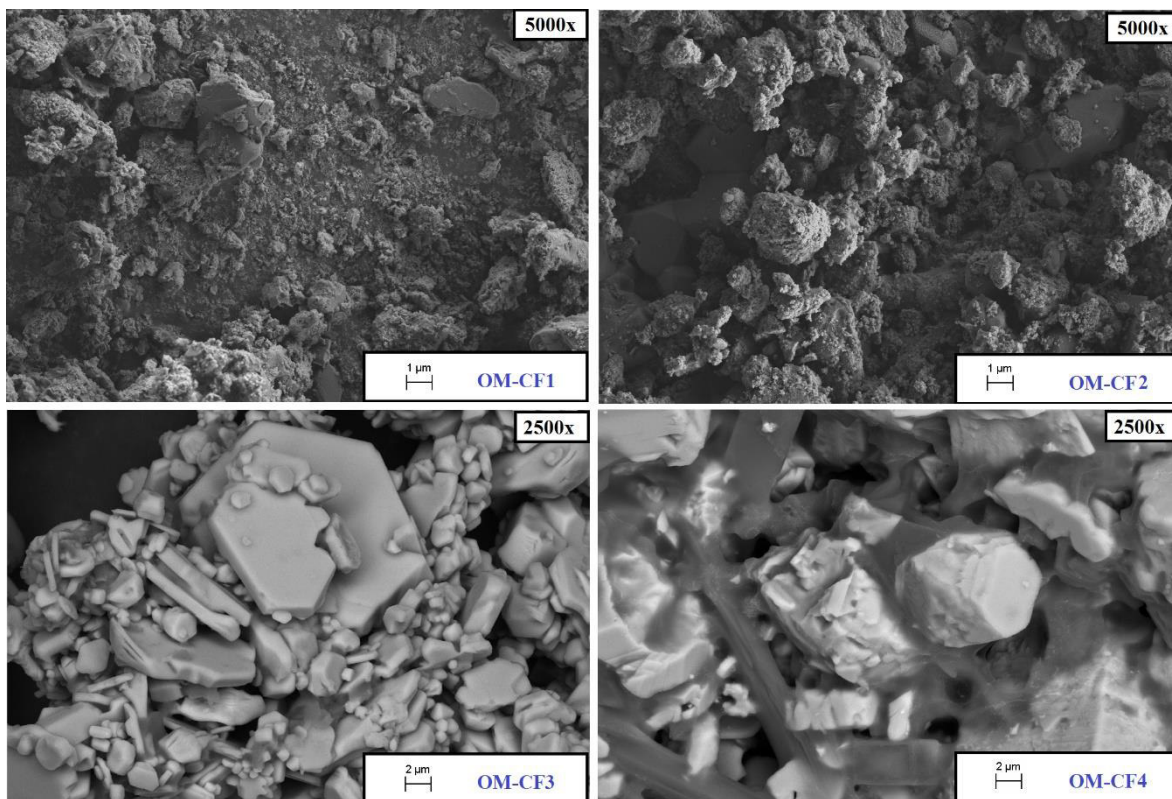


Figura 2.19 Microfotografía Electrónica de Barrido de los OM-CF a 2500 y 5000x.

En la Tabla 2.8 se presentan los diferentes tamaños de partículas determinados usando el programa ImageJ que es de dominio público gracias al National Institutes of Health de Estados Unidos.

Tabla 2.8. Tamaños de partícula de los diferentes hidroxicarbonatos Co/Fe y los diferentes óxidos mixtos Co/Fe.			
Muestra	Tamaño (μm)	Muestra	Tamaño (μm)
HTCCF1	19.8	OM-CF1	13.3
HTCCF2	20.0	OM-CF2	20.6
HTCCF3	21.9	OM-CF3	23.1
HTCCF4	21.8	OM-CF4	21.2

En el caso de los hidroxicarbonatos los tamaños de partícula obtenidos rondan los 20 μm en general. Los tamaños de partícula obtenidos para los diferentes óxidos mixtos son muy parecidos exceptuando el OM-CF1 este puede deberse al no tener presencia de óxido mixto Cobalto/Hierro no hay una conglomeración y sus partículas son más pequeñas, debido a la relación empleada este catalizador no alcanza la formación de óxido mixto por su alto contenido de hierro forman óxidos simples en su mayoría.

2.3.1.7 Energía Dispersiva de Rayos X

Las muestras de los precursores y los catalizadores se analizaron con la sonda para determinar su composición superficial. En la figura 2.20 se muestran la gráfica y la microfotografía del HTCCF1, en la figura 2.21 del HTCCF2, en la figura 2.22 del HTCCF3 y en la figura 2.23 del HTCCF4.

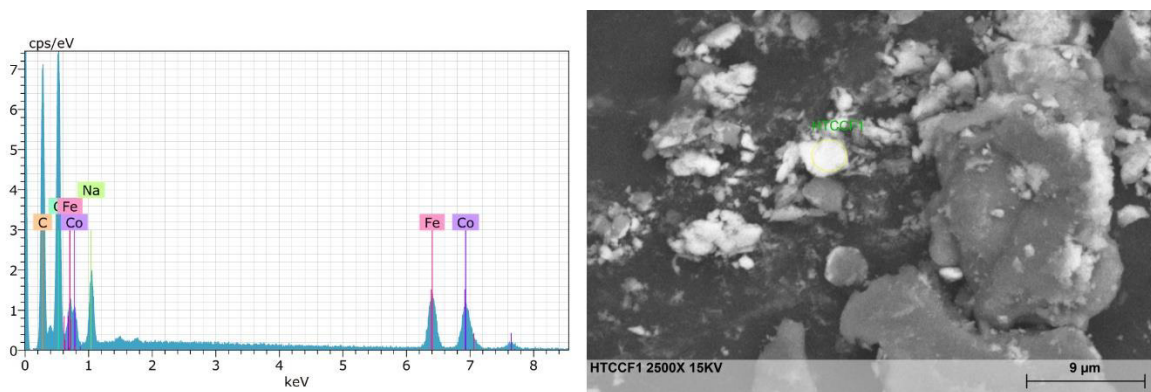


Figura 2. 20 Gráfica y microfotografía del EDS de la muestra HTCCF1

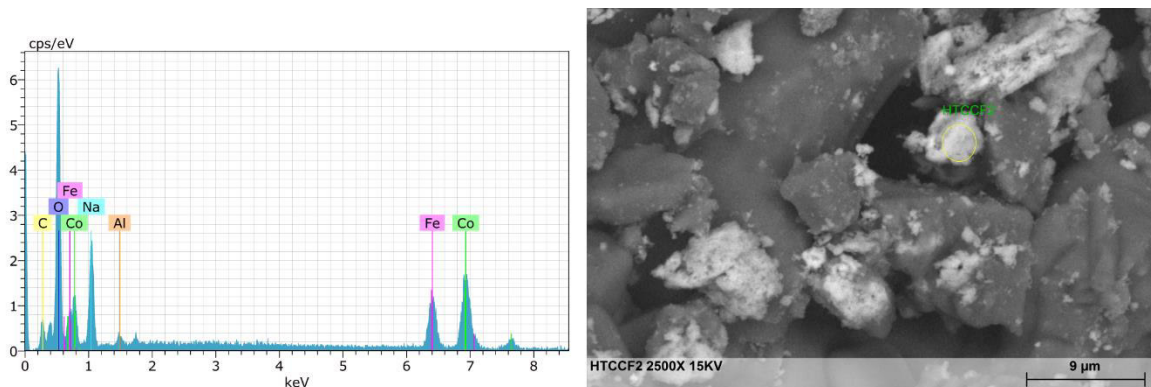


Figura 2.21 Gráfica y microfotografía del EDS de la muestra HTCCF2

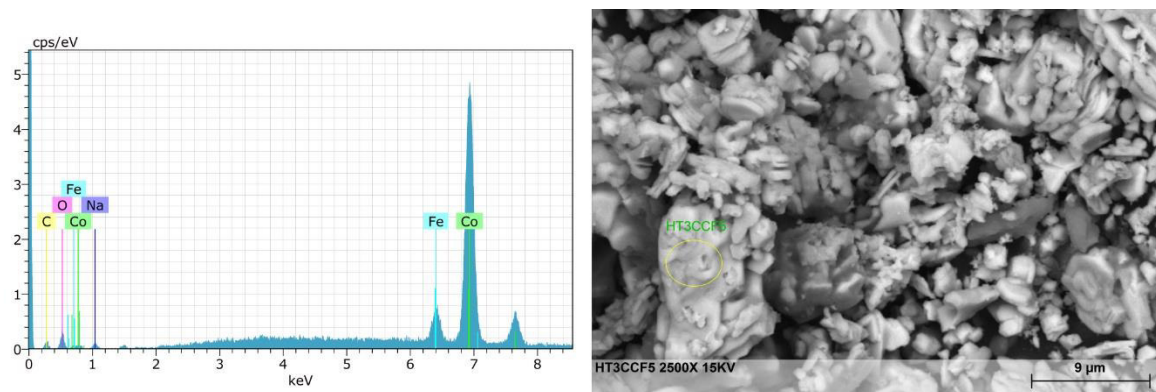


Figura 2. 22 Gráfica y microfotografía del EDS de la muestra HT3CCF3

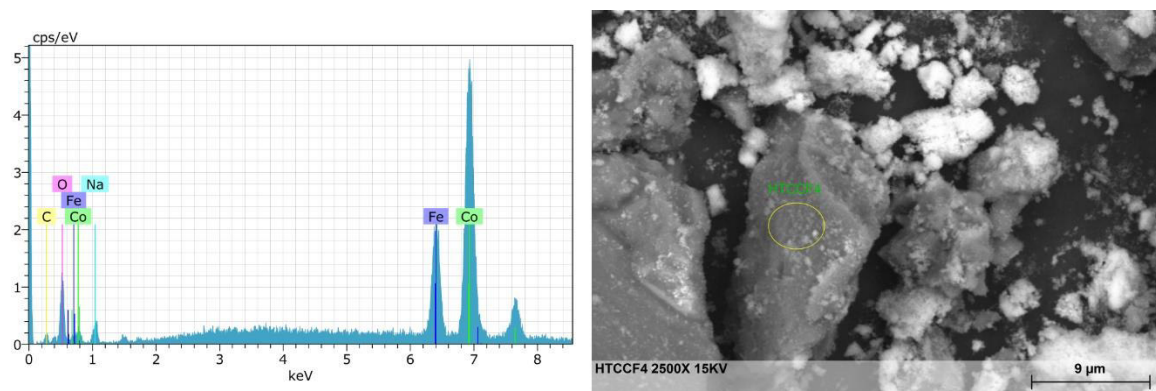


Figura 2. 23 Gráfica y microfotografía del EDS de la muestra HTCCF4

La composición general de los precursores es cobalto, hierro, carbono, oxígeno, y sodio. Los precursores también deben presentar hidrógeno; sin embargo, en esta técnica no es posible detectar el hidrógeno. En la Figura 2.24 se muestran la gráfica y la microfotografía del EDS del OM-CF1, en la figura 2.25 del OM-CF2, en la figura 2.26 del OM-CF3 y en la 2.27 del OM-CF4.

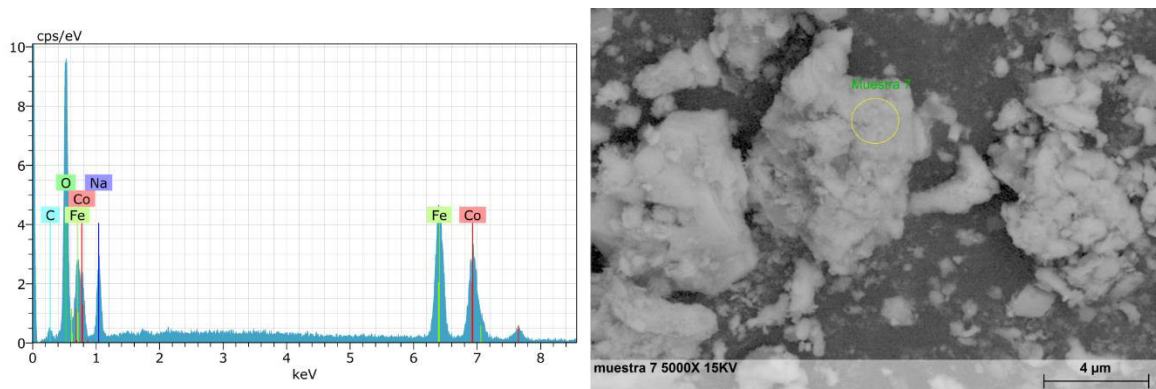


Figura 2.24 Gráfica y microfotografía del EDS del OM-CF1

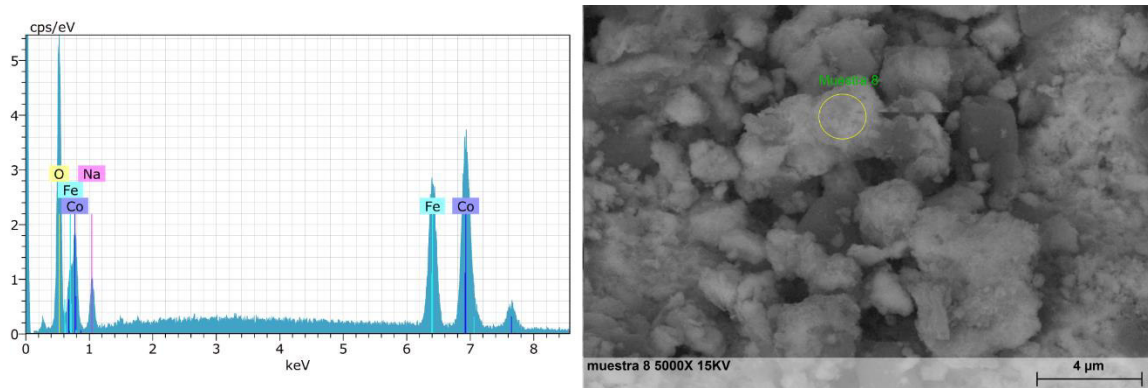


Figura 2.25 Gráfica y microfotografía del EDS del OM-CF2

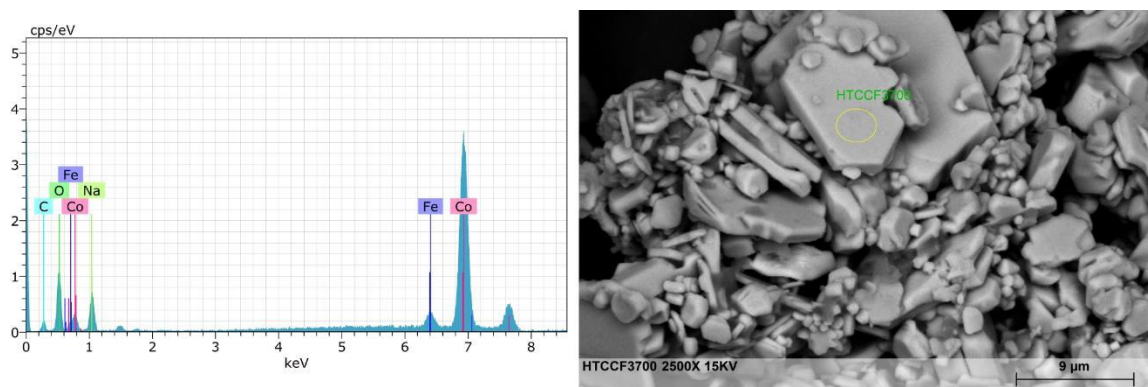


Figura 2.26 Gráfica y microfotografía del EDS del OM-CF3

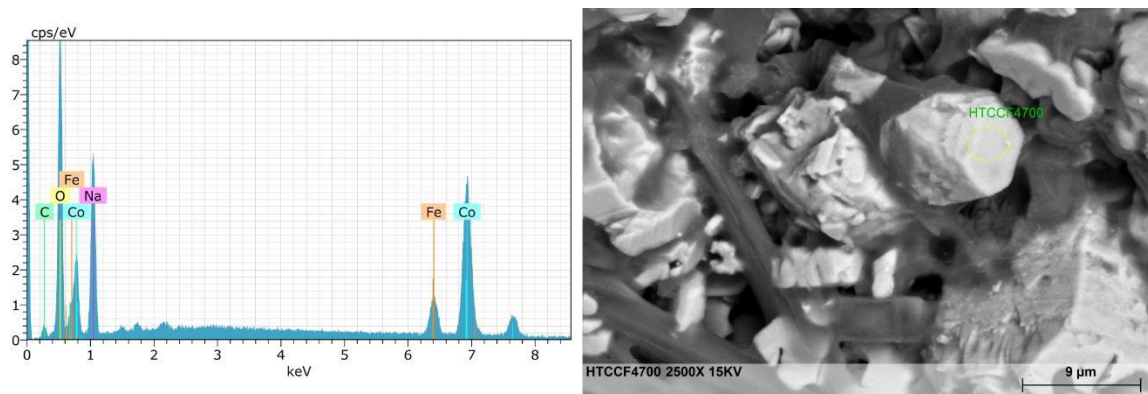


Figura 2. 27 Gráfica y microfotografía del EDS del OM-CF4

La composición general de los óxidos mixtos es cobalto, hierro, carbono, oxígeno y sodio. En la Tabla 2.9 se presentan los resultados de la cuantificación superficial de la relación Cobalto/Hierro.

Tabla 2.9 Relación molar Co/Fe de los diferentes hidroxicarbonatos Co/Fe y los diferentes óxidos mixtos Co/Fe, obtenidas por EDS			
Muestra	Relación Molar	Muestra	Relación Molar
HTCCF1	1.04	OM-CF1	0.85
HTCCF2	1.85	OM-CF2	1.94
HTCCF3	2.45	OM-CF3	3.93
HTCCF4	4.10	OM-CF4	5.63

En el caso de los precursores las relaciones molares Co/Fe obtenida por EDS son muy cercanas a las que fueron preparadas, esto significa que fueron realizadas correctamente y presentan una dispersión homogénea de los metales. En el caso de los óxidos mixtos estos presentan relaciones molares Co/Fe diferente a las que fueron preparadas, esto se debe a que al ser calcinados se forman óxidos simples de hierro y disminuye la cantidad superficial. También puede deberse a un efecto de migración, es decir el hierro sigue formando parte del óxido mixto pero los puntos donde se localiza migran hacia al centro de las partículas, quedando expuestos los óxidos de cobalto. La técnica de EDS es una técnica puntual que indica la zona que fue cuantificada, es decir es un análisis de una pequeña porción superficial del material.

CAPITULO III. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL EMPLEANDO LOS HIDROXICARBONATOS Co/Fe Y EL ÓXIDO MIXTO Co/Fe

3.1 Introducción

En este capítulo se describe el estudio de la actividad catalítica de los diferentes óxidos mixtos Co/Fe, en la reacción de transesterificación de aceite de canola con metanol para la obtención de biodiesel. Para este estudio, las condiciones experimentales iniciales de comparación fueron un tiempo de reacción de 30 min, relación molar de metanol/aceite 12:1, temperatura de reacción 65 °C, 3% de catalizador, agitación aproximada de 2400 rpm y presión autógena del sistema. Estas condiciones iniciales no se modificaron, excepto el tiempo de reacción que se incrementó lo necesario para transformar el aceite a biodiesel.

El aceite empleado fue caracterizado mediante la determinación de su densidad, viscosidad, y su índice de acidez; se tomaron estas características porque son excelente indicativo primario de la conversión a biodiesel además de ser de rápida determinación. Para el modelamiento del proceso se utilizó aceite de canola marca Capullo ®. El aceite empleado según la etiqueta es rico en Omegas 3, 6 y 9; además de ser bajo en grasas saturadas.

Las clasificaciones de omega 3, omega 6 y omega 9 son grupos constituidos por una variedad de ácidos grasos, en la Tabla 3.1 se enlistan todos los ácidos grasos pertenecientes a cada grupo respectivo. El aceite no necesariamente contiene todos los ácidos grasos listados en la tabla.

El biodiesel obtenido empleando los óxidos mixtos Co/Fe fue evaluado para cumplir con las normas internacionales de calidad para su aplicación como biocombustibles en motores de combustión interna.

Tabla 3.1 Posibles ácidos grasos componentes del aceite capullo según la etiqueta

Omega	Ácido graso	Nomenclatura
Omega 3	Ácido alfa-linolénico	18:3
Omega 3	Ácido estearidónico	18:4
Omega 3	Ácido eicosatetraenoico	20:4
Omega 3	Ácido eicosapentaenoico	20:5
Omega 3	Ácido docosapentaenoico	22:5
Omega 3	Ácido docosaheptaenoico	22:6
Omega 6	Ácido linoleico	18:2
Omega 6	Ácido γ -linolénico	18:3
Omega 6	Ácido eicosadienoico	20:2
Omega 6	Ácido dihomo- γ -linolénico	20:3
Omega 6	Ácido araquidónico	20:4
Omega 6	Ácido docosadienoico	22:2
Omega 6	Ácido adrenico	22:4
Omega 6	Ácido docosapentaenoico	22:5
Omega 6	Ácido caléndico	18:3
Omega 9	ácido oleico	18:1
Omega 9	ácido eicosenoico	20:1
Omega 9	ácido eicosatrienoico	20:3
Omega 9	ácido erúcico	22:1
Omega 9	ácido nervónico	24:1

3.1.1 Parámetros a evaluar del biodiesel

➤ Viscosidad cinemática a 40°C

La viscosidad es una medida de la fricción interna entre moléculas, o de la resistencia a fluir de los líquidos. El método que se emplea para determinar este parámetro es por medio del uso del viscosímetro de Ostwald. Este tipo de viscosímetros son generalmente construidos de vidrio y la viscosidad de un líquido se determina midiendo el tiempo de flujo de un volumen dado de líquido en un tubo capilar bajo la influencia de la gravedad. Se determinó la viscosidad cinemática conforme a lo establecido en la norma ASTM D445 a una temperatura de 40°C, para el cálculo de la viscosidad se requirió la densidad de cada muestra de biodiesel a 40°C. ^[27]

➤ **Densidad a 25 °C**

La densidad es una propiedad relacionada con contenido energético del combustible. A mayor densidad mayor energía térmica traducida a un menor costo, aunque la densidad debe de estar en un intervalo funcional dado que si la densidad es mayor a los niveles permitidos el biodiesel puede causar problemas en los sistemas actuales de inyección de los motores y, a bajas temperaturas, plantea problemas de solidificación y congelación. Para su determinación se emplea el picnómetro. Esta propiedad se determinó a 25°C conforme a lo establecido en la norma ASTM D1217. [28]

➤ **Índice de Acidez**

El índice de acidez es la medida del número de miligramos de hidróxido de potasio requerido para neutralizar los ácidos grasos libres en un gramo de aceite o grasa. Este índice es particularmente importante para el proceso convencional de producción de biodiesel, ya que los ácidos grasos libres reaccionan con el catalizador de la transesterificación (NaOH) formando jabones, lo cual lleva a un menor rendimiento en la producción de biodiesel. Este parámetro se determinó conforme a lo establecido en la norma ASTM D664. [29]

➤ **Corrosión de la lámina de cobre**

La corrosión de la lámina de cobre se define como la probabilidad de causar corrosión en las partes de motor construidas en cobre, bronce o zinc. Esta técnica consiste en sumergir una lámina de cobre recién pulida en la muestra correspondiente, se calienta la muestra con la lámina en un baño de agua a 50° C durante 3 horas. La técnica se realizó conforme a lo establecido en la norma ASTM D130. Esta técnica es importante ya que en el método convencional pueden existir grandes cantidades de residuos de NaOH causando corrosión. [30]

➤ **Turbidez**

La turbidez es un indicativo del punto de congelación, está muy relacionado a la densidad y es de utilidad para determinar las zonas geográficas en las que puede ser

utilizado el biodiesel. Consiste en colocar una cierta cantidad de muestras de biodiesel en tubos de ensayo, estos son sumergidos en un baño de agua. La temperatura del agua se va disminuyendo grado a grado Celsius para determinar la temperatura a la cual el biodiesel se vuelve turbio. La prueba se realizó conforme a lo establecido en la norma ASTM 2500. ^[31]

➤ **Espectroscopia infrarroja FTIR**

La técnica de análisis de infrarrojo con ATR es utilizada para determinar el contenido de biodiesel en diésel, esta técnica se encuentra establecida en la norma ASTM D7371. Esta técnica utiliza la banda de alargamiento del grupo éster localizada a 1745 cm^{-1} . Se realiza un barrido desde 1640 a 1820 cm^{-1} , se obtiene el área del estándar y sus diluciones para generar la ecuación de la recta. Al no necesitar emplear esta técnica para la cuantificación, se realizó una adaptación para obtener el análisis cualitativo de los biodiesel. ^[32] La técnica empleada es la espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier para líquidos, en la cual se emplean placas de KBr para realizar el análisis. Esta técnica muestra los grupos funcionales que están presentes en la molécula. ^[20]

Para la obtener los espectros, se empleó un espectrómetro infrarrojo marca Bruker modelo Tensor 27 con óptica sellada y desecada, operado a temperatura ambiente y controlado por el paquete de computadora OPUS versión 6.5. Para llevar a cabo el análisis, se colocó una gota de la muestra entre dos placas de KBr de 32 mm x 3 mm de Pike Technologies. La recolección del espectro FTIR fue a los 4 scans, con una resolución de 4 cm^{-1} , en el rango de frecuencia de 4000 a 400 cm^{-1} . Para cada espectro obtenido se restó el efecto de fondo del aire (background).

➤ **Resonancia Magnético Nuclear de Líquidos (RMN)**

❖ **¹H-RMN**

Los núcleos de los átomos se encuentran rodeados por una nube de electrones que los “protegen” parcialmente contra un campo magnético aplicado y varía para los distintos hidrógenos en una molécula. Los electrones que circulan en torno al núcleo en un campo magnético, inducen un campo magnético local, éste

actúa en oposición al campo aplicado. Lo anterior se conoce como campo magnético efectivo que se refiere a la magnitud real del campo magnético que en realidad sienten los núcleos a través del ambiente electrónico por el que este se ve rodeado. Esto significa que entre mayor sea la intensidad electrónica del ambiente en el que se encuentra un protón, este se encuentra más protegido y experimentan un campo efectivo menor. A esta clase de protección se le denomina protección diamagnética. Cuando los protones están en ambientes con pocos electrones, presentan un campo magnético efectivo mayor y por consiguiente mayor frecuencia para invertir su espín. [33, 34]

Cada hidrógeno electrónicamente diferente presente en una molécula tiene su propia absorción, precisamente uno de los usos de la ^1H -RMN es para la determinación de los tipos de hidrógenos no equivalentes presentes en un compuesto. Dentro de una molécula, los protones que están en el mismo ambiente se denominan químicamente equivalentes. [33,34]

El porcentaje de conversión para muestras de metil ésteres obtenidos por la reacción de transesterificación y esterificación se puede obtener aplicando la siguiente ecuación 3.1:

$$x = 100 * \left(\frac{2A_{Me}}{3A_{\alpha-CH_2}} \right)$$

Donde:

x = Conversión de los triglicéridos de la materia prima a metil ésteres.

A_{Me} = Valor de la integración de los protones de los metil ésteres.

$A_{\alpha-CH_2}$ = Valor de la integración de los protones del grupo metileno.

El factor 2 y 3 de la formula anterior derivan del hecho de que el carbón del grupo metileno posee dos protones, en tanto que el carbón del alcohol (metanol) posee 3 protones. En la figura 3.1 se muestran los protones que se emplean para realizar el cálculo, los protones $\alpha\text{-CH}_2$ se encuentran tanto en el triglicérido que no

reaccionó, en los monoglicéridos y diglicéridos. Sin embargo, los protones Me solo se encuentran en los metilésteres formados. [33, 34]

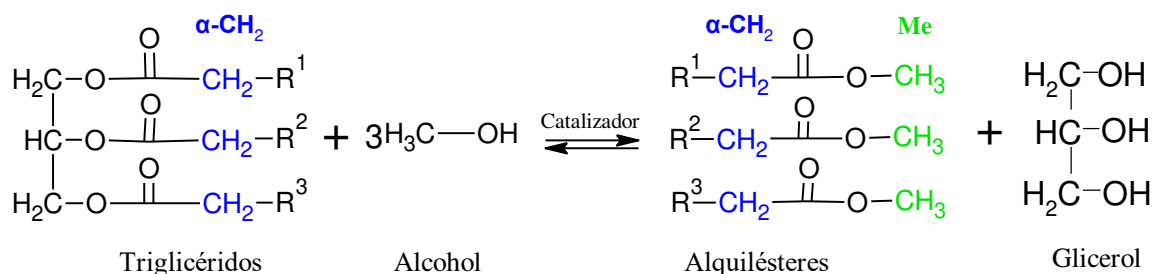


Figura 3.1 Protones involucrados en la cuantificación

En la figura 3.2 se puede observar las señales que pertenecen a cada protón involucrado en la reacción, la letra G corresponde a las señales de los protones de los triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos, estas señales se encuentran entre 4.1 a 4.3 ppm. La señal entre 3.6 y 3.7 ppm corresponde a los protones del metilo en los metil esterés. La señal a 2.3 ppm corresponde a los protones del metileno alfa que se encuentra presente en triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos y metilésteres. [33, 34,]

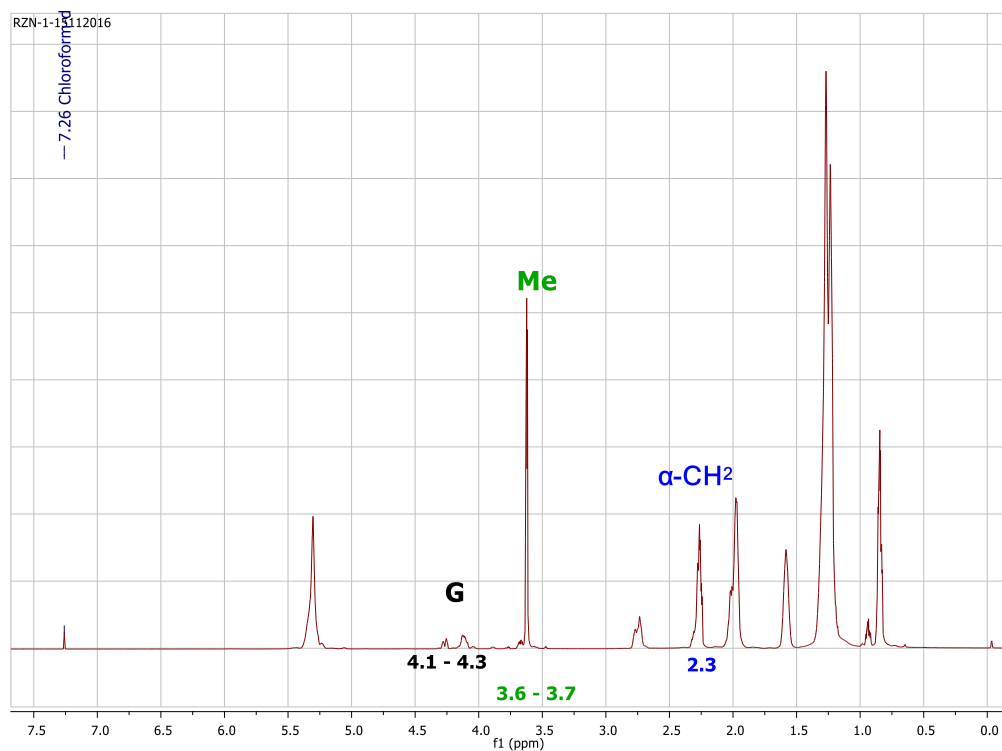


Figura 3.2 Principales señales involucradas en la identificación de biodiesel.

Para la cuantificación e identificación de los diferentes biodiesel obtenidos, se utilizó la técnica de ^1H -RMN, los análisis fueron realizados en un espectrofotómetro Bruker AscendTM, los espectros se obtuvieron a una frecuencia de 500 MHz usando como disolvente CDCl_3 y TSM como estándar interno. Los espectros se referenciaron con respecto a la señal del CDCl_3 a 7.26 ppm.

❖ ^{13}C -RMN

El isótopo de ^{13}C tiene una abundancia natural del 1.08%, es un isótopo menos abundante y menos sensible que el ^1H . Este isótopo es empleado para elucidar el entorno magnético de los átomos de carbono. El núcleo de ^{13}C es unas 400 veces menos sensible que los protones en la RMN. Los desplazamientos químicos, también medidos con respecto al tetrametilsilano (TMS), se encuentran en el rango de 0-220 ppm y son afectados por los mismos factores que en el caso de los protones. La técnica de ^{13}C -RMN es una técnica complementaria a la ^1H -RMN. [34, 35, 36]

Para la identificación de los diferentes biodiesel obtenidos, se utilizó la técnica de ^{13}C -RMN, los análisis fueron realizados en un espectrofotómetro Bruker AscendTM a 25 °C, los espectros se obtuvieron a una frecuencia de 400 MHz usando como disolvente CDCl_3 y TSM como estándar interno. Los espectros se referenciaron con respecto a la señal del CDCl_3 a 77.16 ppm.

3.2 Experimentación y resultados preliminares

La experimentación consistió en evaluar la actividad catalítica Óxidos Mixtos Co/Fe, para determinar cuál presenta mayor actividad catalítica en la reacción de transesterificación. Se evaluaron diferentes tiempos de reacción y la viscosidad del biodiesel obtenido para evaluar los resultados de manera inmediata. Este parámetro físico es un indicativo inmediato y de fácil determinación, la materia prima (aceite) presenta una viscosidad de 32 cp, mientras que un biodiesel debe presentar una viscosidad entre 1.9-6.0 cp.

Para realizar una comparación válida de los experimentos, se empleó un diseño de experimentos completamente al azar. El diseño completamente al azar es el más simple de todos los diseños que se utilizan para comparar dos o más tratamientos; el interés está centrado en comparar los tratamientos en cuanto a sus medias poblacionales. Este diseño se llama completamente al azar porque todas las corridas experimentales se realizan en orden aleatorio completo. De esta manera, si durante el estudio se hacen en total N pruebas, éstas se corren al azar, de manera que los posibles efectos ambientales y temporales se vayan repartiendo equitativamente entre los tratamientos. [37]

Debido a experimentos previos mostrados en la Tabla 3.2, en los que se comparó la actividad de los catalizadores en tiempos de 30 min, se decidió utilizar tiempos de reacción de 30 min para las relaciones 3 y 4, mientras que para las relaciones 1 y 2 se emplearon tiempos de 60 min. Estos tiempos se determinaron para asegurar de comparar muestras de biodiesel de pureza cercana.

Tabla 3.2 Experimentos previos de la actividad de los diferentes Óxido Mixtos Co/Fe y viscosidades de los biodiesel obtenidos.		
Catalizador	Tiempo de Reacción (min)	Viscosidad (cP)
OM-CF1	30	14.24
OM-CF2	30	15.24
OM-CF3	30	3.90
OM-CF4	30	3.57

Con los tiempos determinados, Se realizaron 3 repeticiones de cada experimento obteniendo un total de 12 experimentos. Para aleatorizar los experimentos se empleó el software JMP_{IN}® versión 4.0.3 (Academic). Obteniendo el orden que se muestra en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Orden de corrida para los experimentos de actividad catalítica de los diferentes Óxidos Mixtos Co/Fe		
Orden	Catalizador	Tiempo de Reacción
1	OM-CF4	30 min
2	OM-CF3	30 min
3	OM-CF2	60 min
4	OM-CF1	60 min
5	OM-CF2	60 min
6	OM-CF4	30 min
7	OM-CF1	60 min
8	OM-CF4	30 min
9	OM-CF2	60 min
10	OM-CF3	30 min
11	OM-CF1	60 min
12	OM-CF3	30 min

3.2.1 Proceso de obtención del biodiesel

La producción de biodiesel se llevó a cabo empleando los diferentes óxidos mixtos Co/Fe como catalizadores, de acuerdo a las etapas que se muestran en la Figura 3.3. Las condiciones de reacción empleadas relación molar de metanol/aceite 12:1, temperatura de reacción 65 °C, 3% peso/peso de catalizador, agitación aproximada de 2400 rpm y presión autógena del sistema. Los tiempos se variaron para las relaciones molares de acuerdo a la Tabla 3.3.

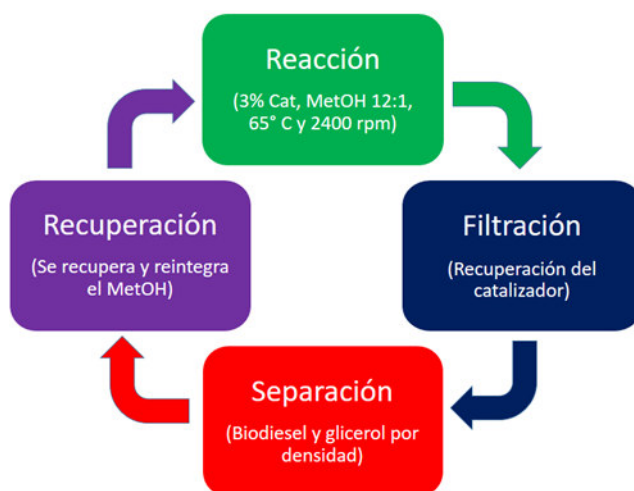


Figura 3.3 Etapas del proceso de producción de biodiesel.

Dentro de los resultados se presenta la siguiente nomenclatura para las muestras de biodiesel B1-600 es el biodiesel obtenido con el OM-CF1, B2-600 es el biodiesel obtenido con el OM-

CF2, B3-700 es el biodiesel obtenido con el OM-CF3 y B4-700 es el biodiesel obtenido con el OM-CF4.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Caracterización del Biodiesel

3.3.1.1 Determinación de la viscosidad cinemática

Previo a la determinación de la viscosidad de las muestras, fue necesario calibrar cada uno de los viscosímetros empleados, se calculó la constante particular de cada viscosímetro con una muestra de referencia de viscosidad y densidad conocidas; el tiempo se midió tres veces para cada viscosímetro y se calculó su constante particular. Dicha constante fue empleada en las siguientes determinaciones, se debe recordar que para el cálculo de viscosidad se requiere la densidad de la muestra a 40°C; la viscosidad de cálculo empleando la siguiente formula:

$$\mu = k\rho t$$

Donde

μ = Viscosidad cinemática a 40 °C (mm²/s)

ρ = Densidad a 40°C (kg/L)

k = Constante propia de cada viscosímetro

t = Tiempo (s)

Las determinaciones se llevaron a cabo en un baño de agua a 40 °C (viscosidad y densidad).

Los resultados de las viscosidades se presentan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Viscosidades obtenidas para los biodiesel catalizados con los diferentes óxidos mixtos Co/Fe		
Biodiesel	Tiempo de Reacción (min)	Viscosidad (cP)
B1-600	60	6.92 ± 0.27
B2-600	60	6.55 ± 0.10
B3-700	30	3.71 ± 0.17
B4-700	30	3.66 ± 0.08

En la Tabla 3.4 se puede observar que los óxidos mixtos de relación 3 y 4 tienen un valor de viscosidad que se encuentra en entre el rango de la norma, la relación 1 y 2 tienen valores al

límite máximo que es 6 cP. Técnicamente solo las muestras de relación 3 y 4 están generando biodiesel puro; sin embargo, la actividad que presentan las relaciones 1 y 2 no es nada despreciable, aunque tengan un menor grado de pureza. Según las viscosidades obtenidas y el tiempo de reacción empleados la actividad de los óxidos mixtos Co/Fe puede ordenarse de la siguiente manera:

$$\text{OM-CF1} < \text{OM-CF2} < \text{OM-CF3} < \text{OM-CF4}$$

Presentando una mayor actividad el óxido mixto Co/Fe de relación 4, lo que puede atribuirse a un mayor contenido de cobalto en esta relación. De manera general, a mayor contenido de cobalto se presenta una mayor actividad en las reacciones de transesterificación. La viscosidad cinemática se puede tomar como un indicativo de la conversión en la reacción de transesterificación dado que la materia prima presenta una viscosidad de 32 cP, es decir a menor viscosidad mayor actividad catalítica de los óxidos mixtos Co/Fe.

3.3.1.2 Determinación de la densidad

La densidad se calculó empleando la siguiente formula:

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

Donde:

ρ = Densidad a 25°C

m = masa de la muestra (g)

V = Volumen de la muestra (ml)

Para esta determinación se calentó la muestra a 25°C junto con el picnómetro empleando un baño de agua, el picnómetro fue secado por el exterior y se pesó todo en una balanza analítica. Al peso obtenido se le resto el peso del picnómetro vacío. En la Tabla 3.5 se muestran los resultados obtenidos para la densidad de los biodiesel.

Tabla 3.5 Densidades obtenidas para los biodiesel catalizados con los diferentes óxidos mixtos Co/Fe		
Biodiesel	Tiempo de Reacción (min)	Densidad (kg/m ³)
B1-600	60	885 ± 6
B2-600	60	883 ± 5
B3-700	30	881 ± 2
B4-700	30	875 ± 5

Como se puede observar en los resultados de la Tabla 15 las densidades no presentan una gran variación, aunque si se puede visualizar una pequeña tendencia a menor densidad conforme aumenta la relación molar. La materia prima empleada presenta una densidad de 881 kg/m³, lo que significa que los biodiesel obtenidos no presentan una variación significativa. La norma marca un rango de 869 a 900 kg/m³, todos los biodiesel se encuentran dentro de este rango.

3.3.1.3 Determinación de la acidez

Para este cálculo se utilizó la fórmula:

$$I. A. = \frac{N_{KOH} V_{KOH} \times 56.1}{1 \times m_{muestra}}$$

Dónde:

I.A. = Índice de acidez (mg KOH/gr muestra)

N_{KOH} = Normalidad del KOH (eq/L)

V_{KOH} = Volumen del KOH (mL)

56.1 = peso molecular del KOH (gr/mol)

1 = Numero de equivalentes del KOH

m = Masa de la muestra (gr)

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.6, la materia prima empleada presenta un índice de acidez 0.683 mg_{KOH}/gr. Con los resultados obtenidos es posible demostrar que los diferentes óxidos mixtos Co/Fe presentan una actividad en las reacciones de esterificación, ya que el índice de acidez es un indicativo de los ácidos grasos libres presentes en la muestra.

Tabla 3.6 Índices de acidez obtenidos para los biodiesel catalizados con los diferentes óxidos mixtos Co/Fe

Biodiesel	Tiempo de Reacción (min)	Índice de acidez (mg_{KOH}/gr)	Porcentaje de esterificación
B1-600	60	0.177 ± 0.011	74.1%
B2-600	60	0.202 ± 0.002	70.4%
B3-700	30	0.193 ± 0.005	71.7%
B4-700	30	0.198 ± 0.005	71.0%

De acuerdo a los resultados todos los óxidos mixtos Co/Fe presentan un porcentaje mayor a 70% de conversión en la reacción de esterificación. Lo que indica que los óxidos mixtos

tienen actividad mixta, ya que esterifican y transesterifican. La norma permite un máximo de 0.5 mg_{KOH}/gr, todos los biodiesel obtenidos se encuentran muy por debajo de este máximo.

3.3.1.4 Determinación de la corrosión en la lámina de cobre

La corrosión de la lámina de cobre es una prueba comparativa del color que se obtiene en la lámina sometida a tratamiento con la muestra y una referencia. En la Figura 3.4 se observa la referencia que indica los distintos niveles de corrosión que se pueden alcanzar.

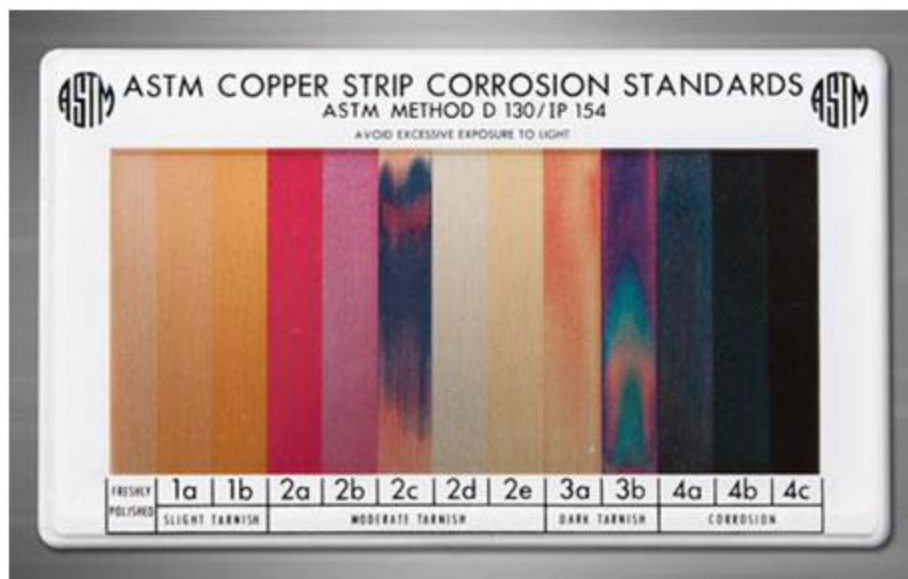


Figura 3.4 Estándar para la corrosión de la lámina de cobre

En la Figura 3.5 se observan las laminillas obtenidas para los diferentes biodiesel catalizados con los óxidos mixtos Co/Fe. Además, en la Tabla 3.7 se presenta una interpretación de los resultados.

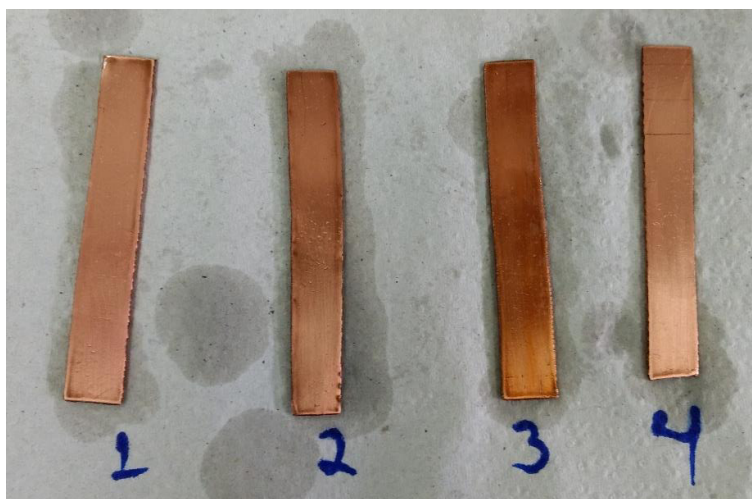


Figura 3.5 Láminas sometidas a la prueba de corrosión

Tabla 3.7 Resultados de la corrosión de la lámina de cobre, obtenidos para los biodiesel catalizados con los diferentes óxidos mixtos Co/Fe		
Biodiesel	Tiempo de Reacción (min)	Clase
B1-600	60	1a
B2-600	60	1a
B3-700	30	1b
B4-700	30	1a

El biodiesel obtenido con el OM-CF3 pertenece a la clase 1b, esta clase presenta ligera capacidad de corroer partes metálicas. Los biodiesel obtenidos pertenecen todos a la clase 1, la norma marca que un biodiesel de calidad debe pertenecer a la clase 1, sin diferenciar entre 1a o 1b.

3.3.1.5 Determinación de turbidez

El siguiente parámetro evaluado tiene que ver con las posibles zonas geográficas de uso del biodiesel, el punto de turbidez se encuentra ligado al punto de congelación que es la temperatura a la cual un líquido se convierte en estado sólido. En la Tabla 3.8 se observan los resultados obtenidos para la turbidez.

Tabla 3.8 Resultados de turbidez obtenidos para los biodiesel catalizados con los diferentes Óxido Mixtos Co/Fe		
Biodiesel	Tiempo de Reacción (min)	Temperatura (°C)
B1-600	60	<1
B2-600	60	<1
B3-700	30	<1
B4-700	30	<1

Hasta el momento solo se ha podido determinar que los biodiesel obtenidos tienen una turbidez por temperaturas más bajas que 1°C . La norma no marca ninguna temperatura específica, pero si marca que debe determinarse. Estos resultados permiten establecer una estabilidad térmica de las muestras de biodiesel a temperaturas cercanas al punto de congelación, esto permitiría emplear las muestras de biodiesel en zonas geográficas que tengan temperaturas iguales o mayores a 1°C .

3.3.1.6 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

En la figura 3.6 se muestran los espectros infrarrojos de las diferentes muestras de biodiesel. De manera general todos los espectros presentan las mismas bandas de grupos funcionales, sin embargo, la banda a 2900 cm^{-1} perteneciente a $-\text{CH}_2$ parece dividirse en 2 conforme aumenta la relación Co/Fe de los catalizadores empleados. Es decir, para el B1-700 la banda es uniforme y amplia, pero para el B4-700 se presentan dos bandas que se han repartido la amplitud inicial. Si se relaciona con la viscosidad, el B4-700 tiene mayor contenido de biodiesel que el B1-700. El B4-700 presenta dos señales a 2900 cm^{-1} ya que tiene no solo un tipo de $-\text{CH}_2$, esta señal puede pertenecer al carbono alfa de los metil ésteres. [38,39]

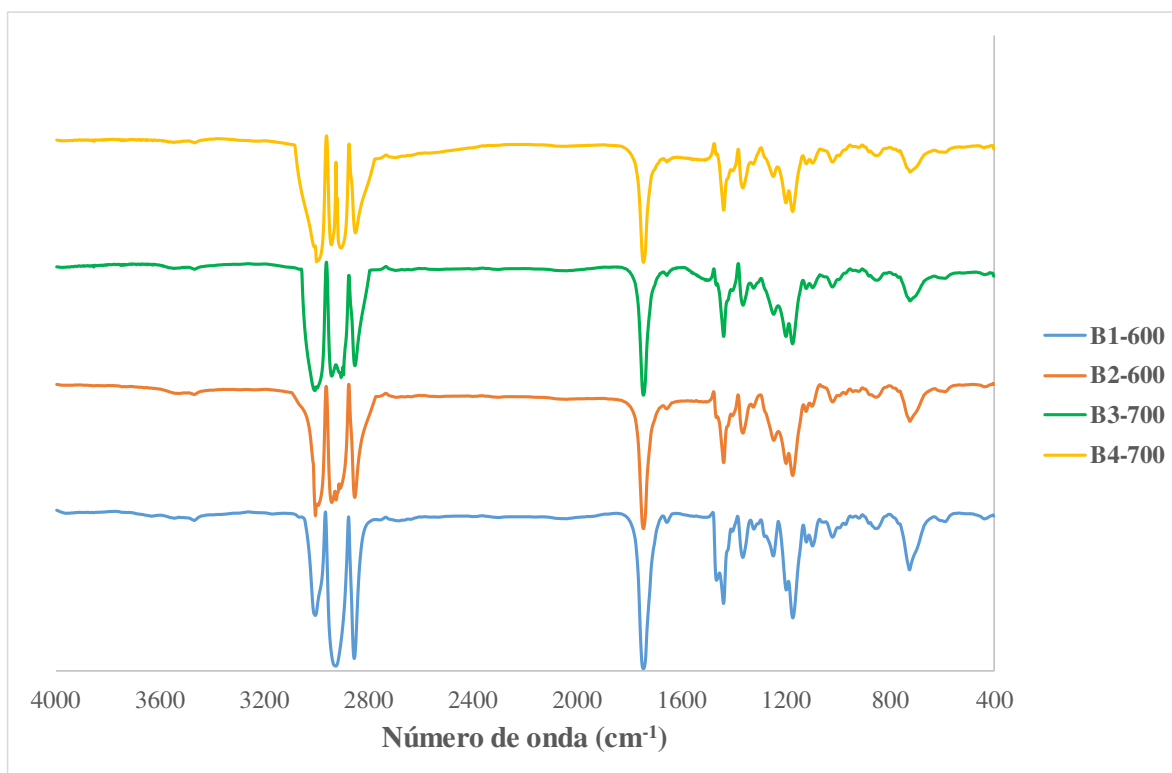


Figura 3.6 Espectros Infrarrojos de los diferentes biodiesel obtenidos con los OM-CF

En la figura 3.7 se observa la comparación de los espectros de B4-700 contra el aceite Capullo®, del lado derecho de la figura se muestra una tabla que asigna la respectiva señal con su respectivo grupo funcional. Se observa la banda a 2900 cm^{-1} perteneciente al $-\text{CH}_2$ que es solo una banda amplia en el aceite, pero en el B4-700 son dos señales, esta señal corresponde a la letra C. La otra señal que tiene un cambio más difícil de apreciar está marcada con la letra I, pertenece al grupo funcional éster $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, en el caso del aceite se aprecia un pico de mayor altitud al lado de la banda H que también pertenece al éster. Para el biodiesel el pico al lado de la banda H disminuye su intensidad y aumenta la señal de la banda a su derecha, situada a 1010 cm^{-1} . [38,39]

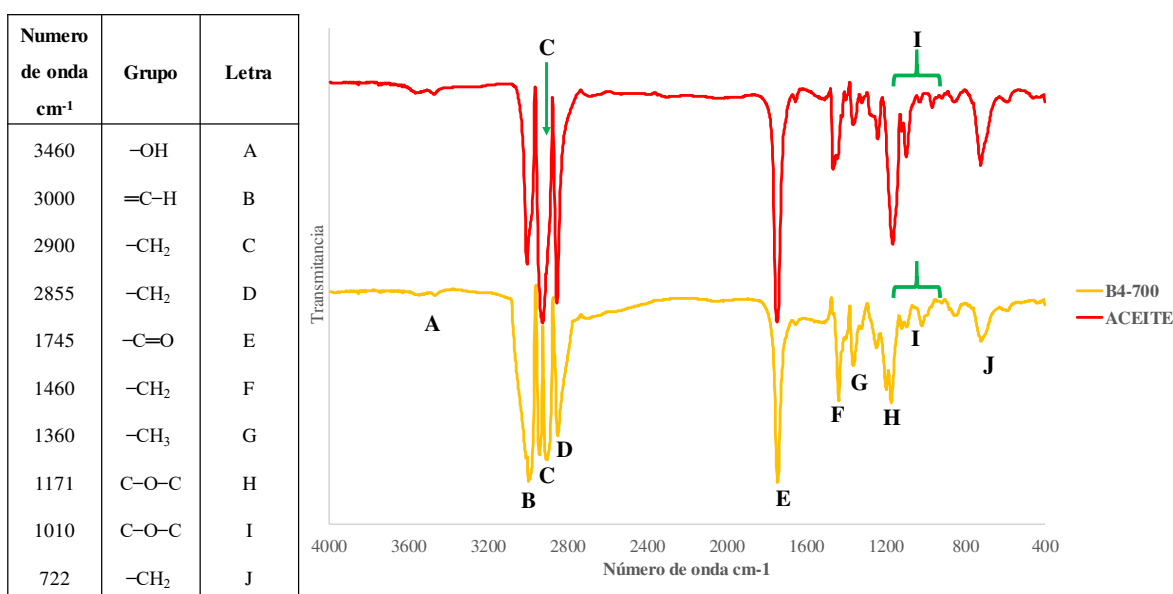


Figura 3.7 Espectros Infrarrojos comparativos de la muestra de B4-700 y Aceite

3.3.1.8 Resonancia Magnético Nuclear de Líquidos

3.3.1.8.1 Resonancia Magnético Nuclear de Protón (^1H -RMN)

En la figura 3.8 se puede observar los espectros obtenidos para el aceite y los diferentes biodiesel obtenidos con los óxidos mixtos Co/Fe . En la figura 3.8 se puede observar una franja denominada como G, este rango va desde 4.1 hasta 4.4 ppm donde se muestran los protones que pertenecen a los triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos, estas señales van disminuyendo conforme aumenta la relación Co/Fe empleada en los catalizadores, además es una señal que un biodiesel puro debe estar ausente. Las señales del $\alpha\text{-CH}_2$ no se ven modificadas, porque estos protones se encuentran en el mismo ambiente químico. [33, 34] El

aceite no presenta señal de protones pertenecientes al metilo ya que no tiene metil ésteres. En la figura 3.9 se muestra una ampliación de la región de 4.1 a 4.4 ppm.

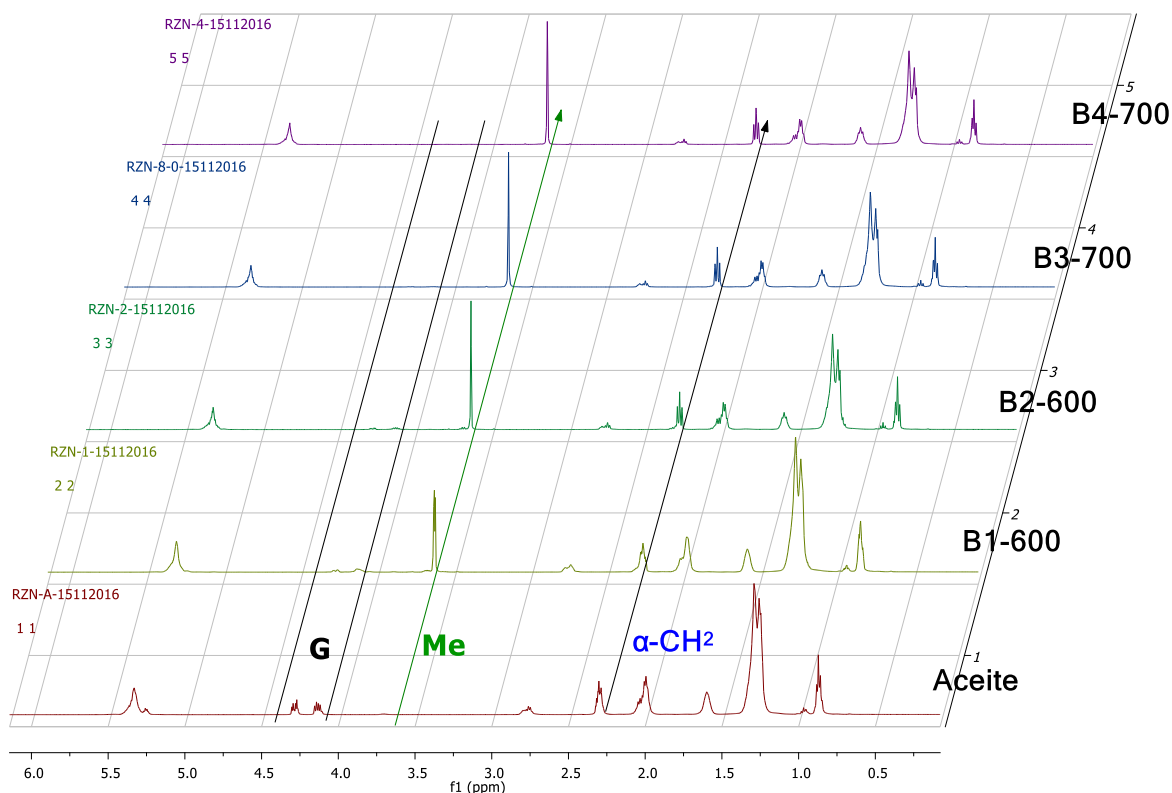


Figura 3.8 Espectros de RMN de protón para el aceite y las muestras de biodiesel

En la figura 3.9 se observan claramente una disminución en la señal de los protones de glicéridos, logrando observar que conforme aumenta la relación Co/Fe se aumenta la conversión de triglicéridos a metil ésteres. Para realizar la cuantificación se procedió de la manera descrita en el apartado 3.1. En las figuras 3.10 a 3.13 se muestran los espectros de cada biodiesel con su respectiva integración de las señales Me y α -CH₂.

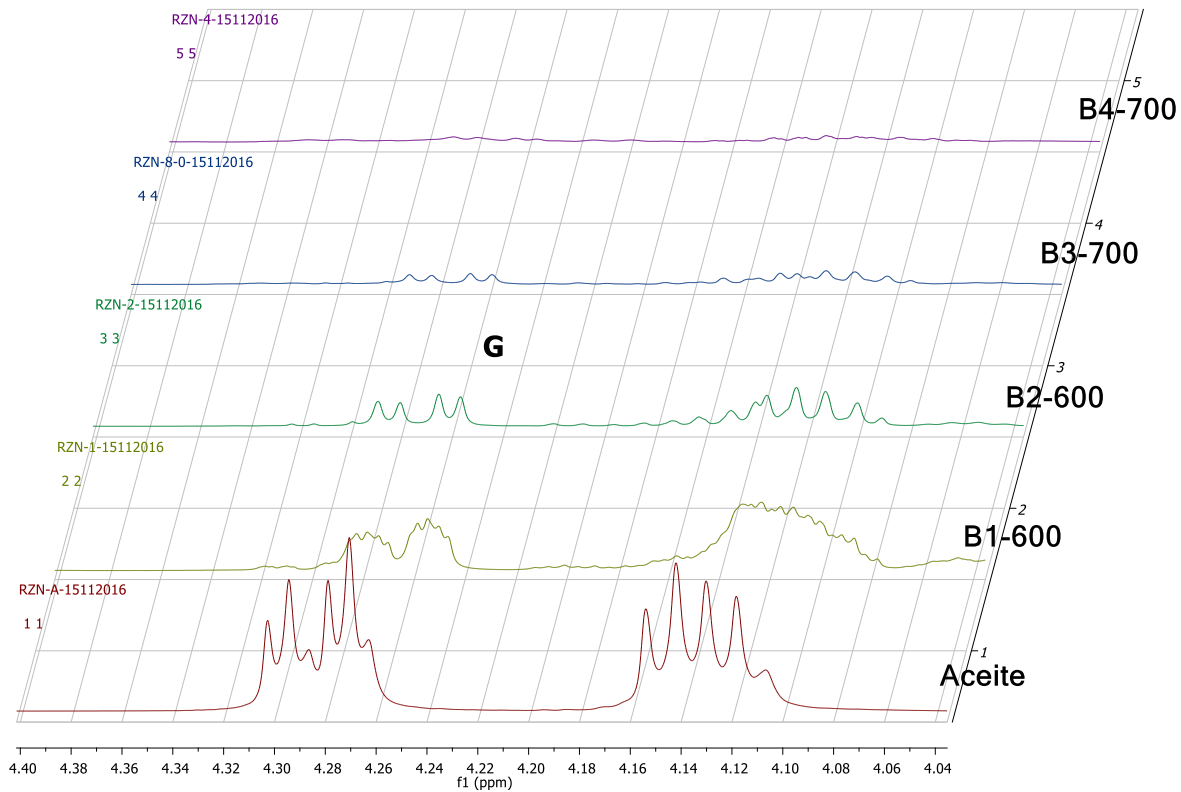


Figura 3.9 Ampliación del espectro de RMN de protón en la zona de 4.1 a 4.4 ppm

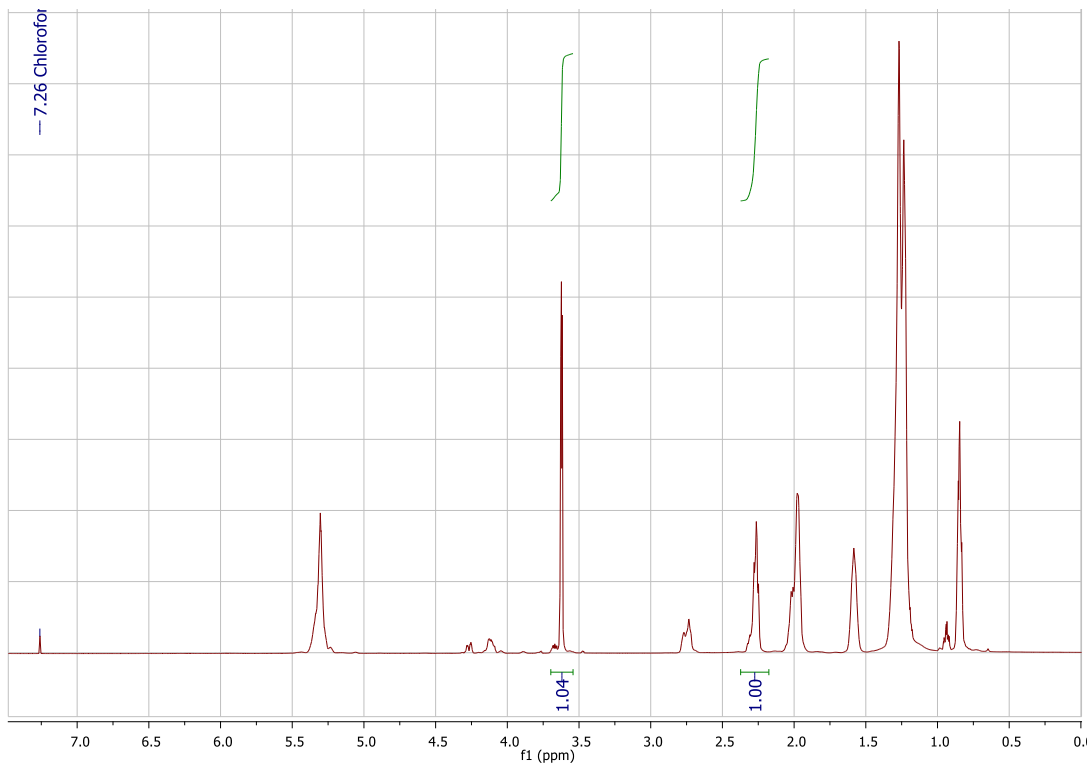


Figura 3.10 Espectro de RMN de protón para el B1-600

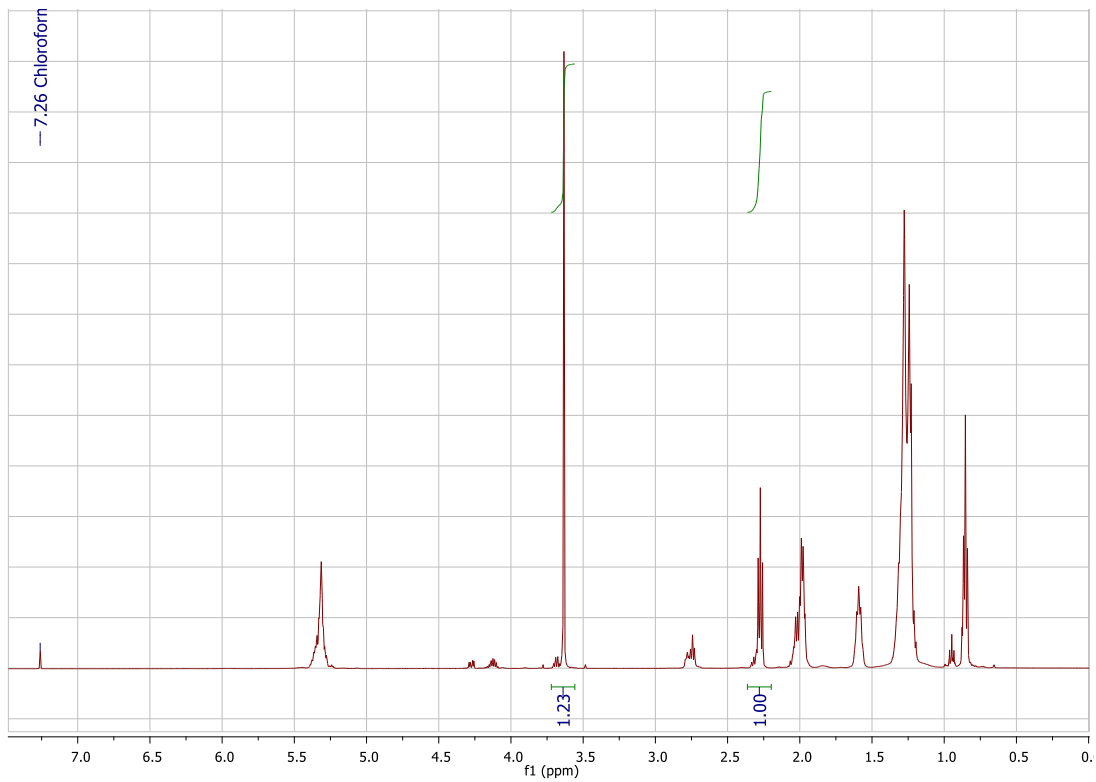


Figura 3.11 Espectro de RMN de protón para el B2-600

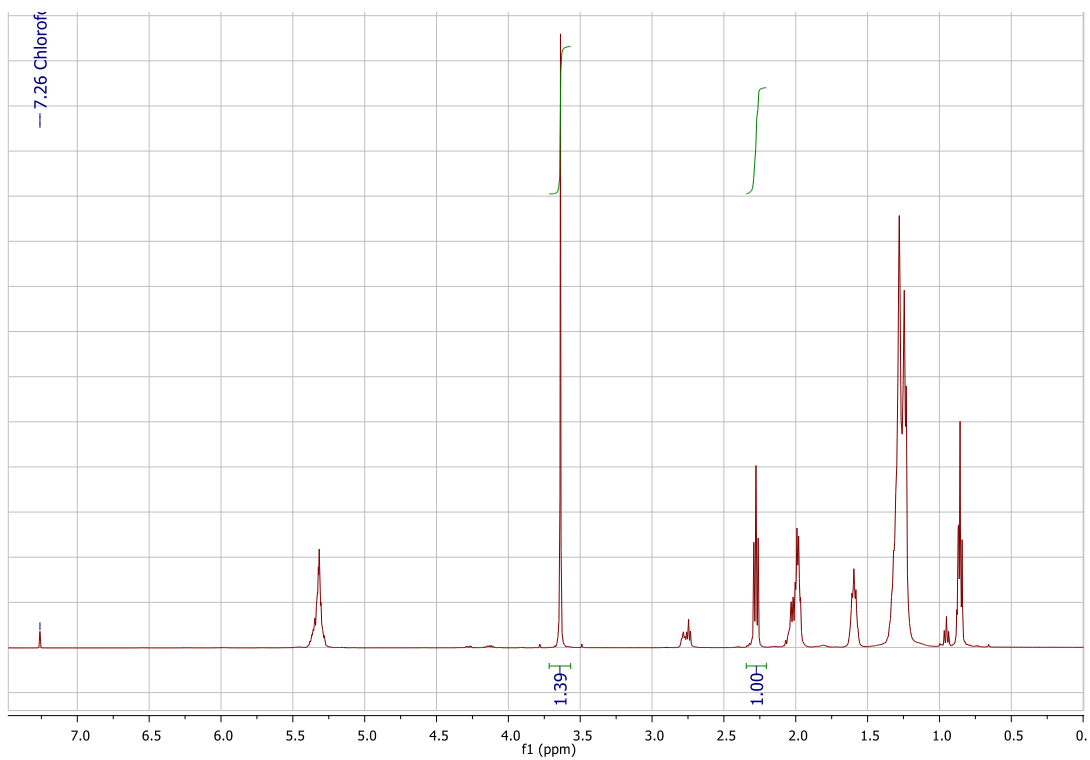


Figura 3.12 Espectro RMN de protón del B3-700

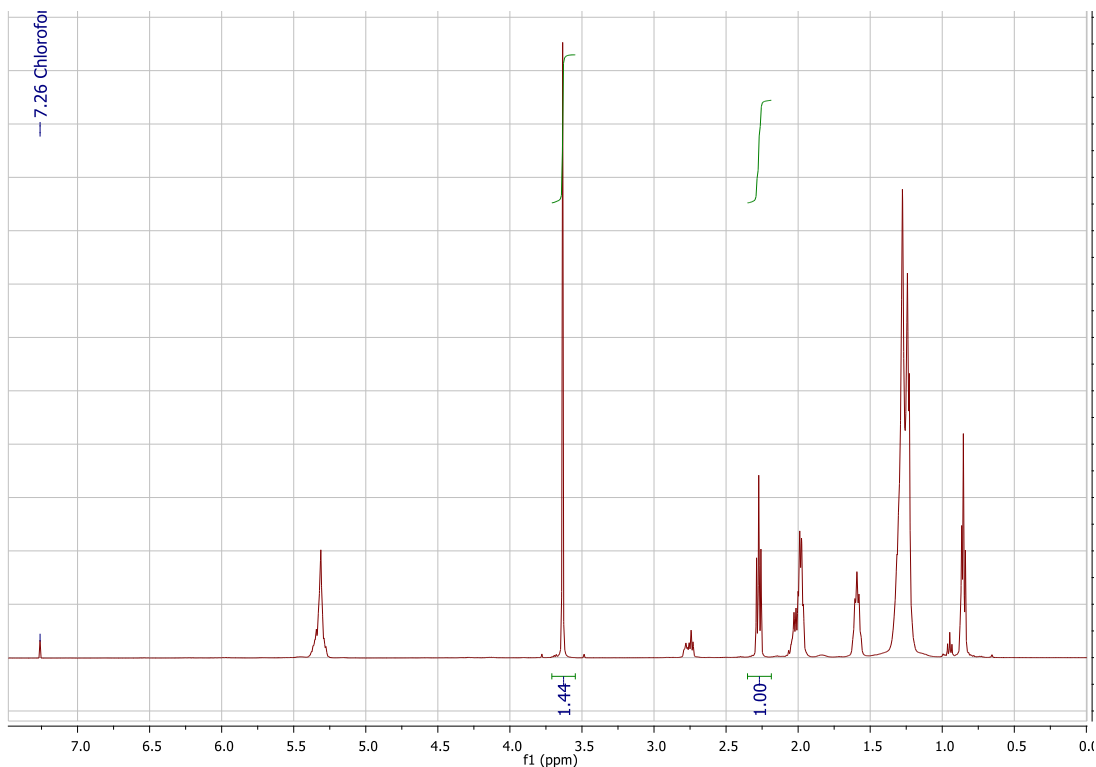


Figura 3.13 Espectro RMN de protón del B4-700

En la Tabla 3.9 se presentan los resultados obtenidos para la conversión de las diferentes muestras de biodiesel.

Tabla 3.9 Resultados de porcentaje de conversión obtenidos para los biodiesel catalizados con los diferentes Óxido Mixtos Co/Fe mediante ^1H -RMN			
Muestra	Área Me	Área $\alpha\text{-CH}_2$	Porcentaje de conversión
B1-600	1.04	1	69.3
B2-600	1.23	1	82.0
B3-700	1.39	1	92.7
B4-700	1.44	1	96.0

Se puede observar que conforme aumenta la relación molar Co/Fe en los óxidos mixtos se obtiene una mayor conversión mayor a metil ésteres. Obteniéndose la conversión más baja con el OM-CF1 y la conversión más alta con el OM-CF4. En la Tabla 3.10 se muestra la interpretación completa de las diferentes señales en los espectros de ^1H -RMN. [33, 34]

Tabla 3.10 Señales presentes en los espectros de ^1H -RMN

Desplazamiento químico (ppm)	Descripción	Molécula
0.8 – 0.9	Grupos metilos terminales	$\text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---CH}_3$
1.3 – 1.4	Metilenos	$\text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---}$
1.5 – 1.6	B- carbonil metilenos	
2.0 – 2.1	Protones unidos a carbonos alílicos	
2.3	Protones de los grupos CH ₂ adyacentes al metil o moléculas de esteres glicéridos	
2.7 – 2.8	Protones unidos a carbonos bis-alílicos	
3.6 – 3.7	Formación del metil éster	
4.1 – 4.3	Protones del glicérido	
5.3 – 5.4	Protones olefínicos	

3.3.1.8.2 Resonancia Magnético Nuclear de Protón (^{13}C -RMN)

En la figura 3.14 se puede observar los espectros obtenidos para el aceite, B1-600 (Biodiesel obtenido con el OM-CF1), B2-600 (Biodiesel obtenido con el OM-CF2), B3-700 (Biodiesel obtenido con el OM-CF3) y B4-700 (Biodiesel obtenido con el OM-CF4).

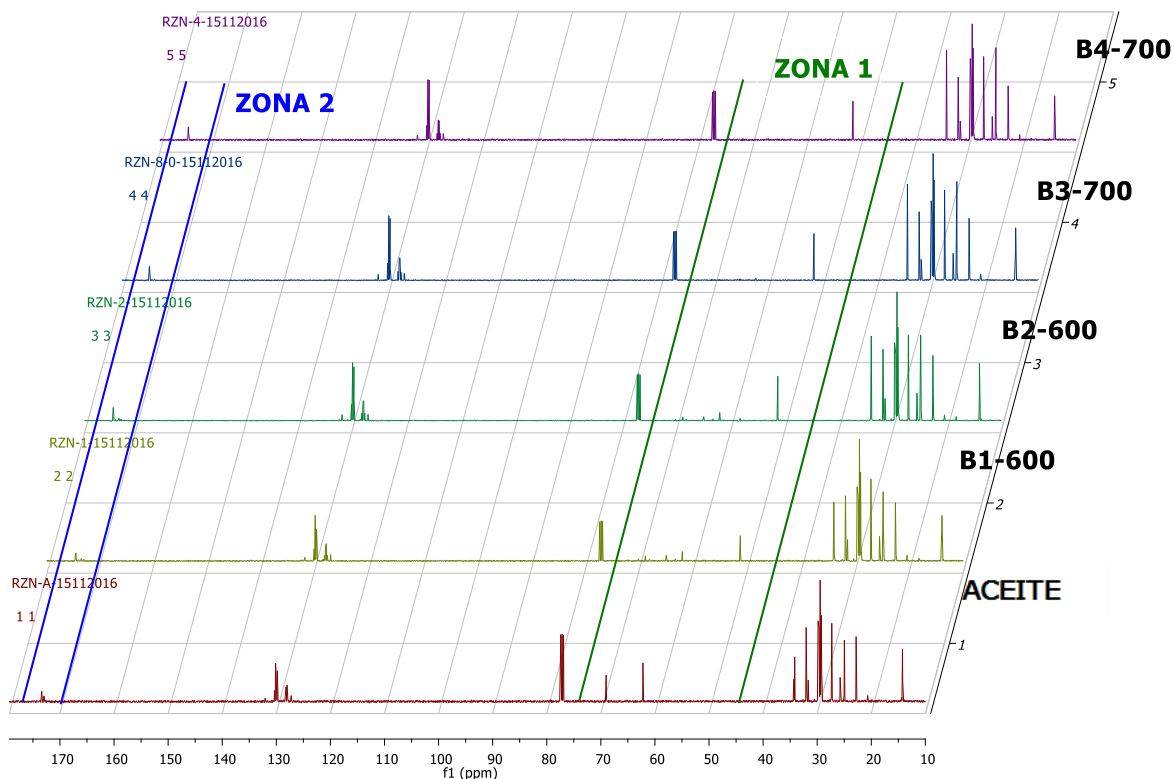


Figura 3.14 Espectros de RMN de carbono para la materia prima y los diferentes biodiesel obtenidos con los OM-CF

En la figura 3.14 es posible observar dos zonas que son las que observan los principales cambios después de la conversión a biodiesel. Primero se analiza la zona 1 de color verde, para lo cual se hace una ampliación de dicha zona en la figura 3.15. En la zona 1 de 62 a 70 ppm se pueden apreciar las señales pertenecientes a los carbonos del glicerol, como se observa el aceite solo tiene presentes dos tipos de carbono de glicerol. Las muestras B1-600 y B2-600 muestran indicios de más carbonos de glicerol, esto es debido a que se tiene presencia de diglicéridos y monoglicéridos lo que aumenta las señales en la zona. También en la zona 1 se observa la señal perteneciente al carbono metílico de los metil ésteres, esta señal a 51.3 ppm no se observa en la muestra de aceite. [34, 35, 36]

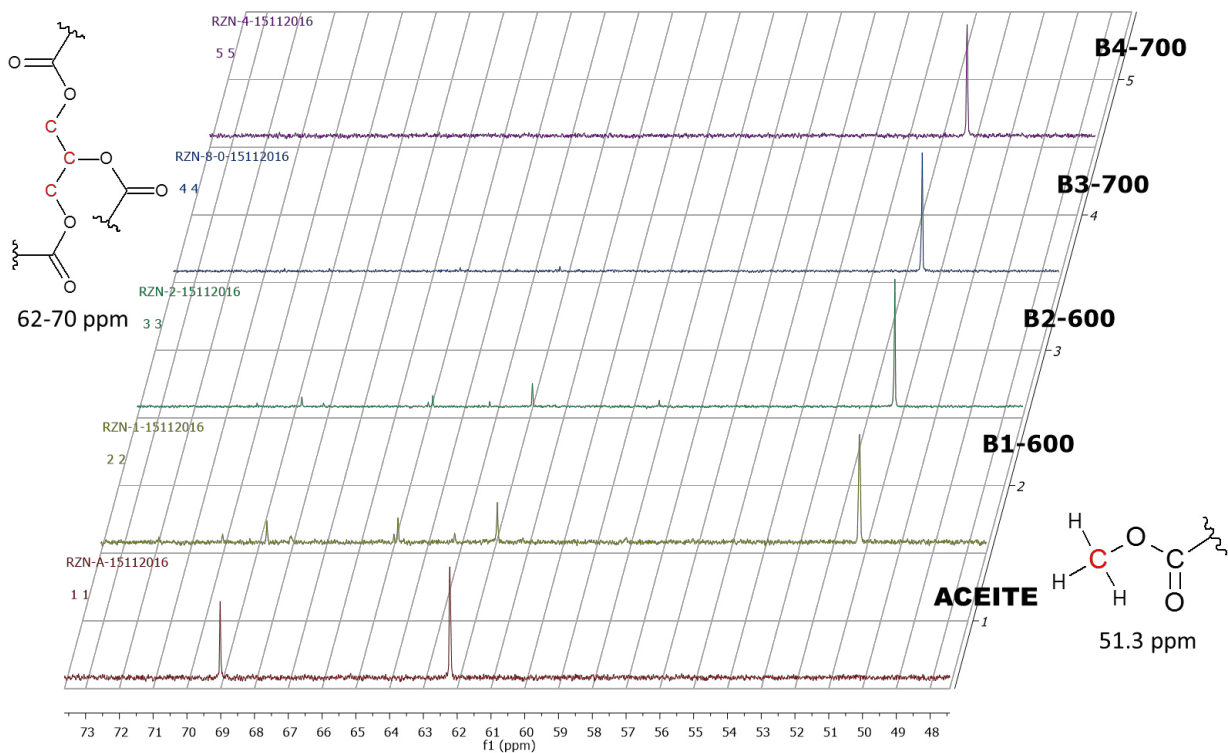


Figura 3.15 Zona 1 de los espectros de RMN de carbono para el aceite y los biodiesel

La zona 2 amplificada se muestra en la figura 3.16, en esta zona se pueden observar las señales de los carbonos carbonílicos. Entre 172.6 y 173.5 ppm se observan las señales de carbonos de los triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos y ácidos grasos libres. Estas señales disminuyen conforme aumenta la relación molar Co/Fe empleada en los catalizadores, hasta desaparecer en el biodiesel B4-700. [34, 35, 36]

La señal a 174.21 ppm pertenece al carbono carbonílico de los metil ésteres, esta señal no aparece en la muestra de aceite. Esta señal es indicativa que se obtuvo metil ésteres en las cuatro muestras obtenidas. [35, 36]

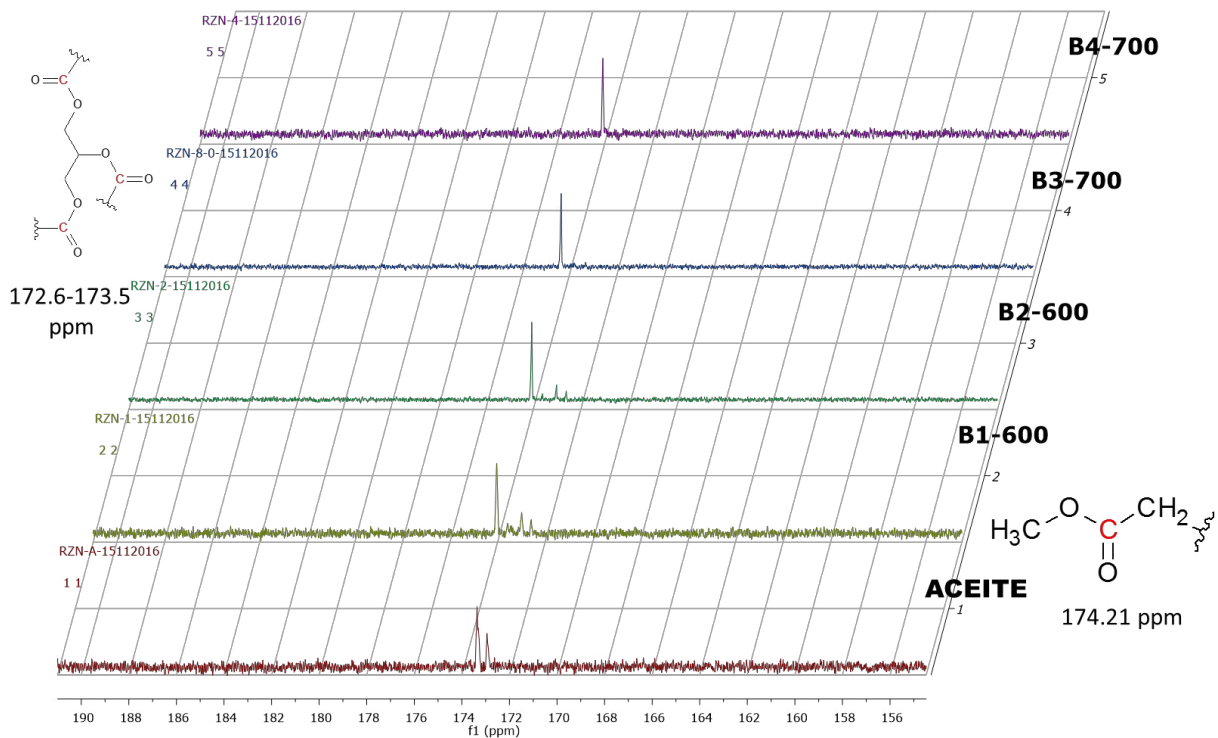


Figura 3.16 Zona 2 ampliada de los espectros de RMN de carbono para el aceite y los biodiesel

En la figura 3.17 se muestra el espectro de ^{13}C -RMN para el biodiesel B1-600, en esta imagen se muestran los diferentes carbonos identificados en el espectro de carbono. [35, 36]

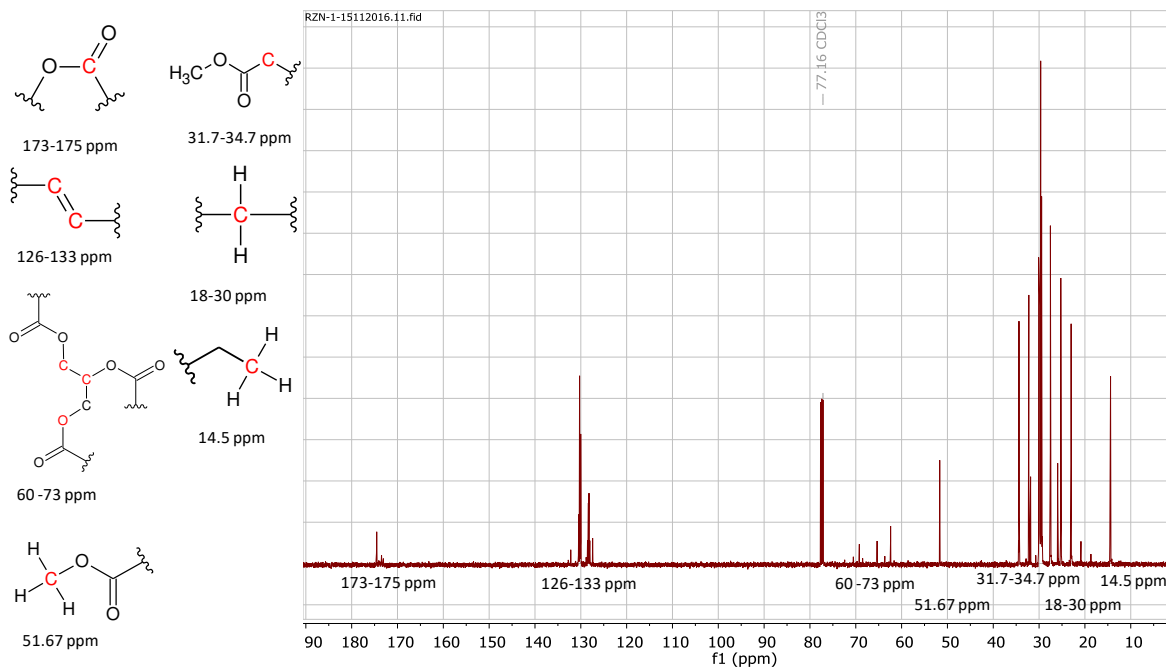


Figura 3.17 Espectro de RMN de carbono de una muestra de biodiesel en la que se muestran los diferentes carbonos a los que pertenecen las señales.

3.3.2 Diseño de Experimentos

3.3.2.1 Comprobación de supuestos de modelo

La validez de los resultados obtenidos en cualquier análisis de varianza queda supeditado a que los supuestos del modelo se cumplan. Estos supuestos son: normalidad, varianza constante (igual varianza de los tratamientos) e independencia. Esto es, la respuesta (Y) se debe distribuir de manera normal, con la misma varianza en cada tratamiento y las mediciones deben ser independientes.

- Normalidad

Un procedimiento gráfico para verificar el cumplimiento del supuesto de normalidad de los residuos consiste en graficar los residuos. Esta gráfica del tipo X-Y tiene las escalas de tal manera que, si los residuos siguen una distribución normal, al graficarlos tienden a quedar alineados en una línea recta; por lo tanto, si claramente no se alinean se concluye que el supuesto de normalidad no es correcto. Cabe enfatizar el hecho de que el ajuste de los puntos a una recta no tiene que ser perfecto, dado que el análisis de varianza resiste pequeñas y moderadas desviaciones al supuesto de normalidad. [37]

En la figura 3.18 se muestra la gráfica para normalidad obtenida en papel normal. En esta grafica se puede observar que los datos no siguen una tendencia lineal, porque se procedió a comprobar el supuesto de modelo de manera estadística.

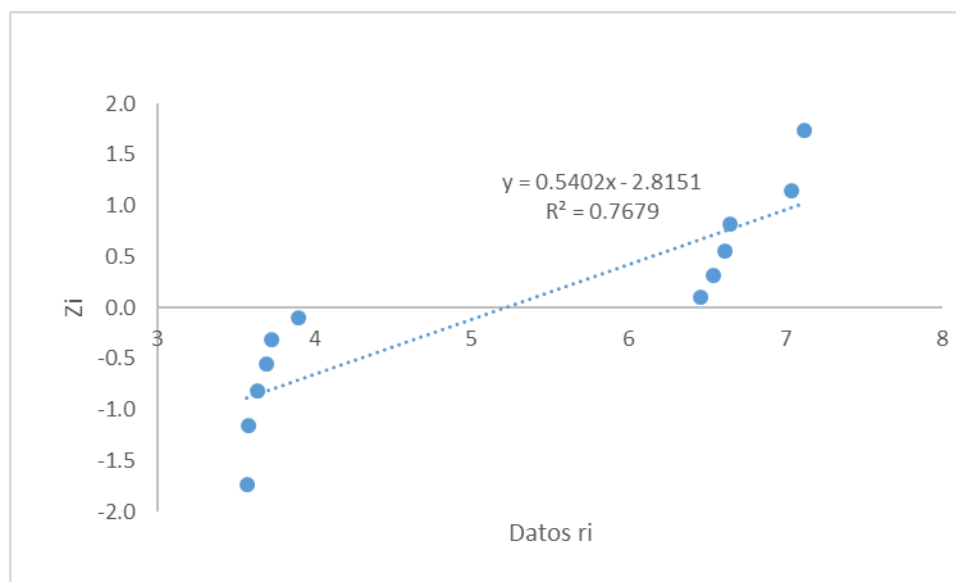


Figura 3.18 Supuesto de normalidad por método grafico

Para comprobar el supuesto de normalidad se empleó el método de *Shapiro-Wilks*, donde se calcula el estadístico W , si el valor del estadístico es mayor que su valor crítico al nivel α seleccionado en la tabla del apéndice, se rechaza la normalidad de los datos. ^[33] En este caso el valor de W es 0.54 y el valor de $W_{(0.95, 12)}$ es 0.979; por lo tanto $W > W_{(0.95, 12)}$ y los datos presentan una distribución normal.

- Homogeneidad

El supuesto de homogeneidad consiste en comprobar que los tratamientos presentan la misma varianza, esto se realiza graficando los predichos contra los residuos, por lo general \hat{Y}_{ij} va en el eje horizontal y los residuos en el eje vertical. En esta gráfica se distribuyen de manera aleatoria en una banda horizontal (sin ningún patrón claro y contundente), entonces es señal de que se cumple el supuesto de que los tratamientos tienen igual varianza. Por el contrario, si se distribuyen con algún patrón claro y contundente, como por ejemplo una forma de “corneta o embudo”, entonces es señal de que no se está cumpliendo el supuesto de varianza constante. ^[37]

Otra representación que ayuda a verificar el supuesto es la gráfica de niveles de factor contra residuos. En el eje X de esta gráfica se ponen los tratamientos o los niveles de un factor, y en el eje vertical se agregan los residuos correspondientes a cada tratamiento o nivel de factor. Si se cumple el supuesto de varianza constante, se espera que la amplitud de la dispersión de los puntos en cada nivel de factor tenderá a ser similar; y no se cumplirá el supuesto si hay diferencias fuertes en esta amplitud. ^[37] En la figura 3.19 se observa el cumplimiento del supuesto de homogeneidad, por lo que los datos tienen una varianza similar.

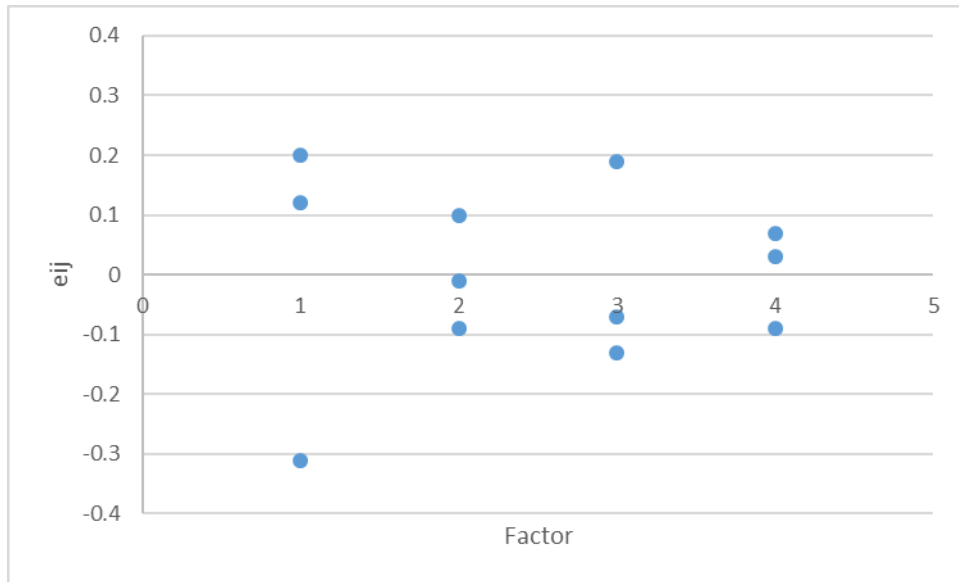


Figura 3.19 Grafica del supuesto de homogeneidad

- Independencia

La suposición de independencia en los residuos puede verificarse si se grafica el orden en que se colectó un dato contra el residuo correspondiente. De esta manera, si al graficar en el eje horizontal el tiempo (orden de corrida) y en el eje vertical los residuos, se detecta una tendencia o patrón no aleatorio claramente definido, esto es evidencia de que existe una correlación entre los errores y, por lo tanto, el supuesto de independencia no se cumple. Si el comportamiento de los puntos es aleatorio dentro de una banda horizontal, el supuesto se está cumpliendo. ^[37] En la figura 3.20 se observa el gráfico para el supuesto de independencia, no se presenta tendencia alguna por parte de los datos, es decir los datos son totalmente independientes.

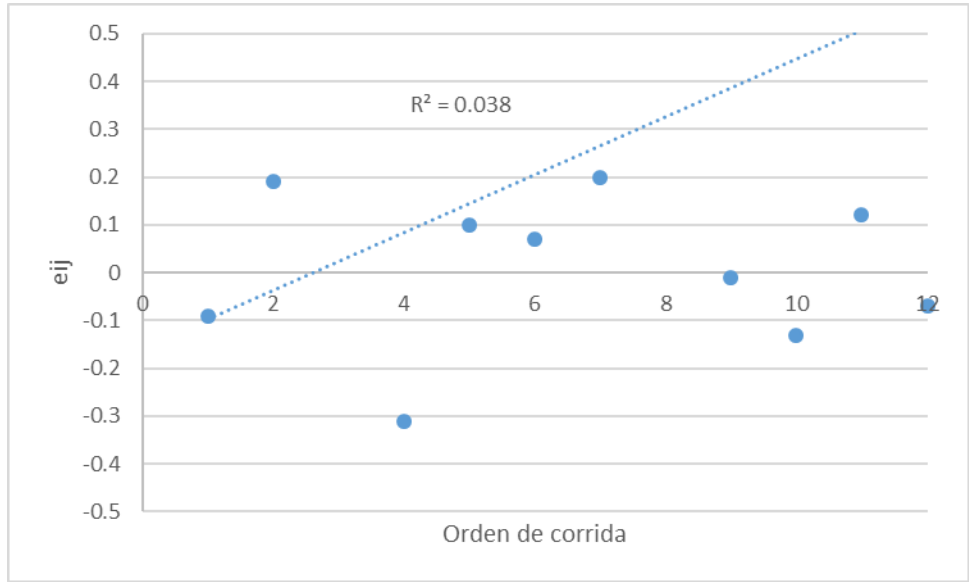


Figura 3.20 Grafica del supuesto de independencia

3.3.2.2 ANOVA

El objetivo del análisis de varianza en el diseño completamente al azar es probar la hipótesis de igualdad de los tratamientos con respecto a la media de la correspondiente variable de respuesta:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4$$

Es decir, la hipótesis para este caso es que la media para el OM-CF1 es igual a la media del OM-CF2 que es igual a la media del OM-CF3 e igual a la media del OM-CF4. La hipótesis nula dice que no existe ninguna diferencia entre los tratamientos. Mientras la hipótesis alternativa es que existe diferencia al menos entre alguno de los tratamientos. [37]

$$H_A: \mu_i \neq \mu_j$$

Una vez que comprobamos que los datos son aptos para realizar el análisis estadístico empleamos el programa Excel® para desarrollar el análisis de varianza, en la Tabla 3.11 se muestran el resumen los resultados obtenidos en el programa. En la Tabla 3.12 se muestra el ANOVA completo.

Tabla 3.11 Resumen de los resultados del ANOVA				
<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
OM-CF1	3	20.77	6.92	0.08
OM-CF2	3	19.65	6.55	0.01
OM-CF3	3	11.12	3.71	0.03
OM-CF4	3	10.99	3.66	0.01

Tabla 3.12 ANOVA de los resultados de viscosidad para los diferentes biodiesel obtenidos con los catalizadores OM-CF de diferente relación molar						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor p</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	28.15	3.00	9.38	312.26	1.26x10 ⁻⁸	4.07
Dentro de los grupos	0.24	8.00	0.03			

A partir del ANOVA se puede establecer que el valor calculado de F supera por mucho al valor estadístico de F, por lo que la hipótesis nula se rechaza y se demuestra que existe diferencia significativa al menos entre una media con respecto de las otras. Esto demuestra que los tratamientos si tienen repercusión y los resultados son diferente entre sí.

3.3.2.3 Comparación de parejas de medias de los tratamientos

Cuando no se rechaza la hipótesis nula $H_0: \mu_1=\mu_2=\mu_3=\mu_4$, el objetivo del experimento está cubierto y la conclusión es que los tratamientos no son diferentes. Si por el contrario se rechaza H_0 , y por consiguiente se acepta la hipótesis alternativa $H_A: \mu_i \neq \mu_j$ para algún $i \neq j$, es necesario investigar cuáles tratamientos resultaron diferentes, o cuáles provocan la diferencia.

Método de Tukey

Un método conservador para comparar pares de medias de tratamientos, el cual consiste en comparar las diferencias entre medias muestrales con el valor crítico dado por:

$$T_\alpha = q_\alpha(k, N - k) \sqrt{CM_E/n_i}$$

donde CM_E es el cuadrado medio del error, n es el número de observaciones por tratamiento, k es el número de tratamientos, $N - k$ es igual a los grados de libertad para el error, α es el nivel de significancia prefijado y el estadístico $q_\alpha(k, N - k)$ son puntos porcentuales de la distribución del rango estudentizado, que se obtienen de la correspondiente tabla. Se declaran significativamente diferentes los pares de medias cuya diferencia muestral en valor absoluto sea mayor que T_α .

Tabla 3.13 Resultado de la prueba de Tukey			
<i>Medias</i>	<i>Diferencias</i>	<i>Tukey</i>	<i>Dictamen</i>
$\mu_1 - \mu_2$	0.37	0.45	Iguals
$\mu_1 - \mu_3$	3.22	0.45	Diferentes
$\mu_1 - \mu_4$	3.26	0.45	Diferentes
$\mu_2 - \mu_3$	2.84	0.45	Diferentes
$\mu_2 - \mu_4$	2.89	0.45	Diferentes
$\mu_3 - \mu_4$	0.04	0.45	Iguals

De la Tabla 3.13 se puede determinar que no existe diferencia entre el tratamiento del OM-CF1 y el OM-CF2, tampoco existe diferencia significativa entre el tratamiento del OM-CF3 Y el OM-CF4. Sin embargo, las parejas de tratamientos son diferentes entre sí, por lo que el orden quedaría de la siguiente manera:

$$\mu_1 \cong \mu_2 > \mu_3 \cong \mu_4$$

CAPITULO IV. VARIACIÓN EN LAS CONDICIONES DE REACCIÓN CON EL MEJOR OM-CF COMO CATALIZADOR

De acuerdo con los resultados obtenidos en el capítulo anterior se determinó que el óxido mixto Co/Fe que presenta la mayor actividad catalítica es el de relación 4, de acuerdo al análisis estadístico la actividad catalítica de la relación 3 y 4 es aproximadamente igual. El OM-CF4 presenta una actividad mayor por un 3.33% de acuerdo a los resultados de ¹H-RMN. Se seleccionó el OM-CF4 como el catalizador con mayor actividad, las condiciones a variar son % Catalizador (m/m), Relación Molar de Alcohol y Tiempo de reacción.

Como parámetro respuesta se tomó la viscosidad en primaria instancia para los parámetros variados, pero, adicionalmente para el tiempo de reacción se realizó la cuantificación por ¹H-RMN, esto con la intención de monitorear al avance de la reacción.

4.1 Variación del Tiempo de Reacción

Para la variación del tiempo de reacción se determinaron los niveles de 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min y 30 min. El porcentaje de catalizador fue de 3% en todos los niveles, la relación molar de alcohol de 12, la agitación de 2500 rpm aproximadamente y la temperatura de 65°C. En la Tabla 4.1 se muestran los resultados de densidad, viscosidad y ¹H-RMN obtenidos a los diferentes tiempos.

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Densidad (gr/ml)</i>	<i>Viscosidad (cP)</i>	<i>Porcentaje conversión</i>
5	0.856	4.14	81.33
10	0.864	3.67	89.33
15	0.868	3.26	90.00
20	0.864	3.43	94.00
25	0.872	2.88	91.33
30	0.860	3.22	96.00

En la figura 4.1 se observa la gráfica de la variación de tiempo, tomando como respuesta la viscosidad. Se puede observar que en 5 min se ha alcanzado una viscosidad baja llegando al

primer mínimo en 15 min de reacción, luego un máximo en 20 min, otro mínimo en 25 y vuelve a un máximo en 30 min. Este comportamiento oscilatorio después de 15 min de reacción se debe a que se trata de una reacción reversible y se convierten productos en reactivos.

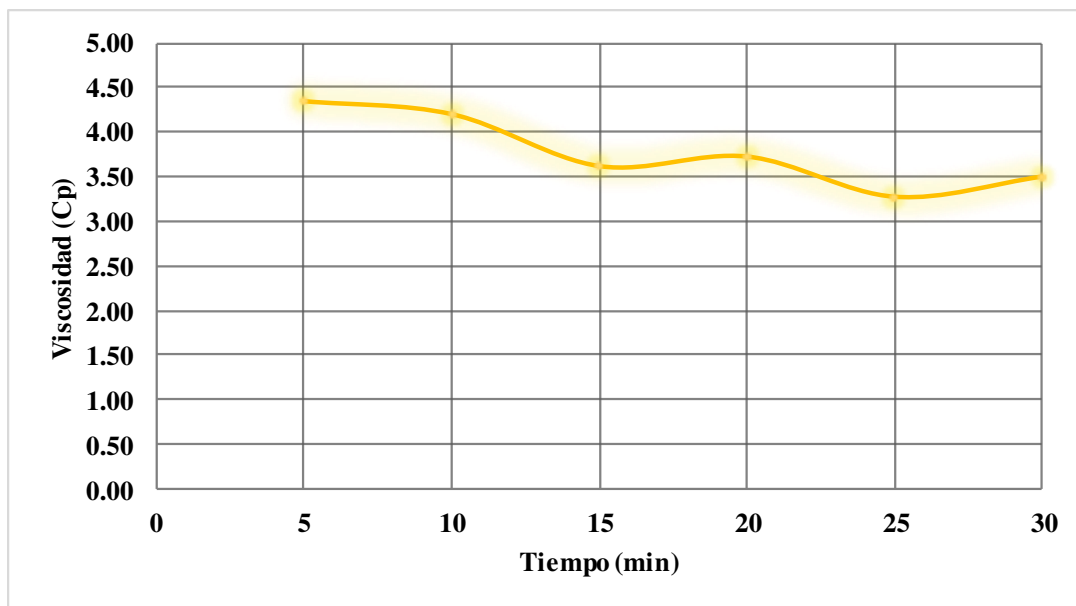


Figura 4.1 Grafica de variación de tiempo de reacción tomando como respuesta la viscosidad

En la Figura 4.2 se observa la gráfica de porcentaje de conversión con respecto al tiempo, se observa que en 5 min se alcanzan porcentajes arriba de 80%, decrece la velocidad de reacción llegando a un punto estable a los 15 min, volviendo a aumentar a los 20 min a 94%, decayendo a los 25 min a 91 % y alcanzando su máximo global en 30 min con un 96% de conversión.

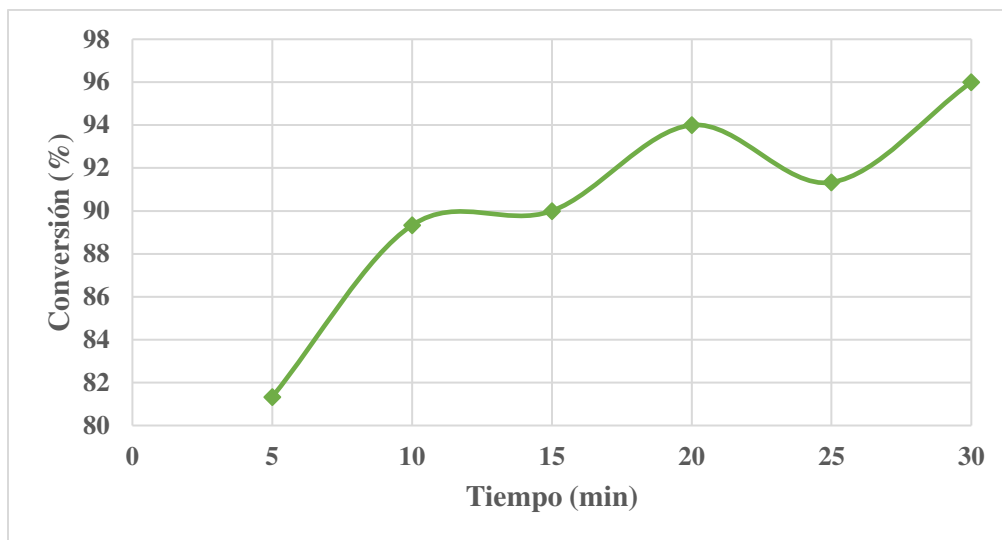


Figura 4.2 Grafica de variación de tiempo de reacción tomando como respuesta el porcentaje de conversión

En la Figura 4.3 se observan los diferentes espectros de Resonancia Magnético Nuclear de Protón para las muestras de variación de tiempo.

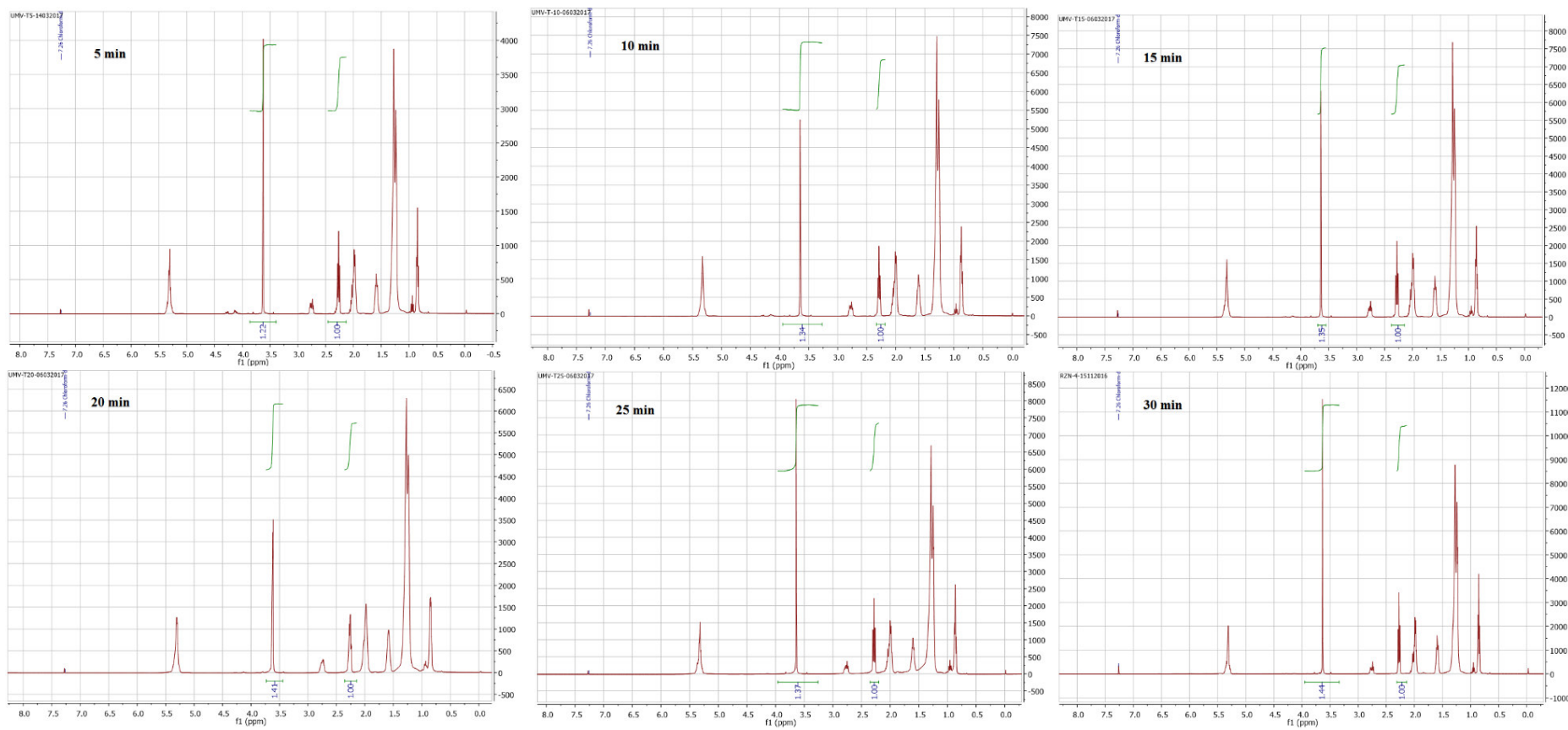


Figura 4. 2 Espectros de RMN-1H de las diferentes muestras de biodiesel realizadas a diferentes tiempos de reacción

4.2 Variación de la Relación Molar de Alcohol

Los niveles elegidos para variar la Relación molar de Alcohol son 6, 9 y 12. En la reacción de transesterificación estequiométricamente se consumen 3 moles de alcohol por cada mol de aceite, lo más común es añadir un exceso para favorecer la reacción de transesterificación. En los niveles planteados se usa en doble, triple y cuádruple de moles para evaluar cómo se favorece la reacción.

En este caso se empleó 3% de catalizador en todos los niveles, el tiempo de reacción fue de 30 min, la agitación de 2500 rpm aproximadamente y la temperatura de 65°C. En la Tabla 4.2 se presentan los resultados de densidad y viscosidad obtenidos para las diferentes relaciones molares empleadas.

Tabla 4.2 Resultados de la variación de relación molar alcohol/aceite con el OM-CF4		
<i>Relación Molar</i>	<i>Densidad</i>	<i>Viscosidad</i>
6	0.860	3.43
9	0.872	3.51
12	0.860	3.57

En la Figura 4.4 se observa la gráfica de la variación de relación molar Alcohol/Aceite, como se observa, de acuerdo a la viscosidad a menor relación molar alcohol/aceite, se obtiene una viscosidad más baja. Aunque la variación de la relación molar alcohol/aceite da viscosidades relativamente cercanas, queda claro que no hace falta un exceso de Alcohol en la reacción y se puede emplear la relación 6 de alcohol/aceite.

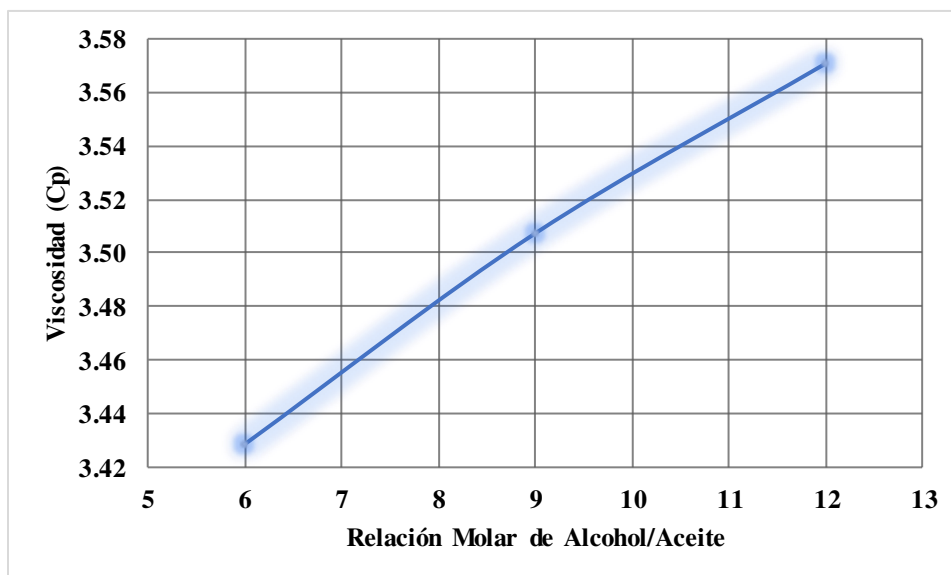


Figura 4.4 Grafica de la variación de Relación Molar Alcohol/Aceite

4.3 Variación del Porcentaje de Catalizador

Los niveles seleccionados para variar el porcentaje de catalizador son 1%, 2% y 3% (m/m) con respecto al aceite, el tiempo de reacción fue de 30 min para todos los niveles, la agitación de 2500 rpm aproximadamente, la relación molar de alcohol de 12 y la temperatura de 65°C. En la Tabla 4.3 se presentan los resultados de densidad y viscosidad obtenidos para los diferentes porcentajes de catalizador empleados.

<i>Porcentaje de catalizador</i>	<i>Densidad (cm/g)</i>	<i>Viscosidad (cP)</i>
1	0.872	5.27
2	0.860	3.52
3	0.860	3.57

La figura 4.5 muestra la gráfica de la variación del porcentaje de catalizador, en esta grafica se observa que con un porcentaje de 1% se obtiene una viscosidad más alta, sin embargo, las viscosidades con 2% y 3% son prácticamente iguales.

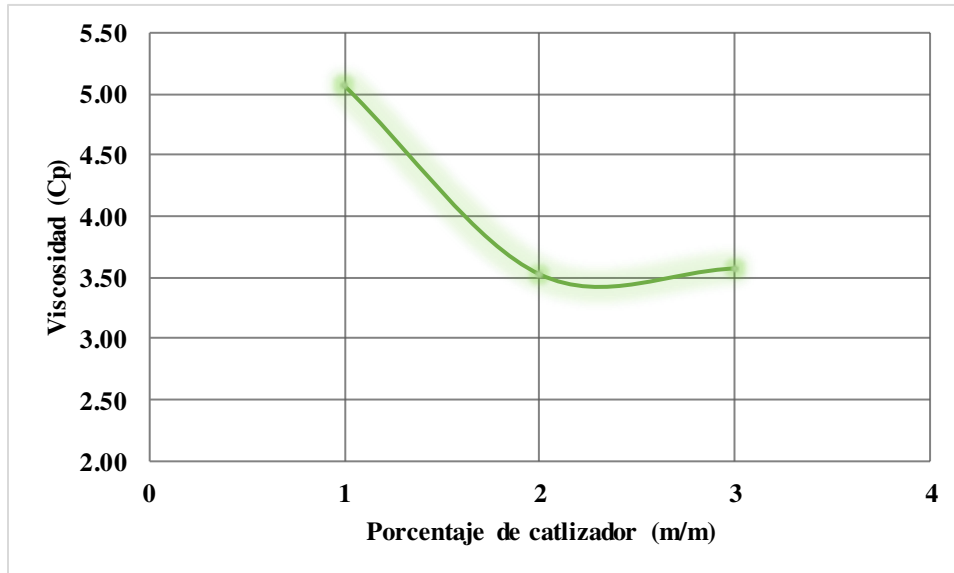


Figura 4.5 Grafica de la variación del porcentaje de catalizador

4.4 Relación Conversión-Viscosidad

La viscosidad es un parámetro físico de rápida determinación que auxilia en el proceso de producción de biodiesel, este parámetro indica que se ha llevado a cabo la reacción de transesterificación. No existe referencia de la relación conversión-viscosidad, tomando los datos de los porcentajes de conversión de las muestras que se les hizo RMM-¹H y las viscosidades obtenidas se obtuvo la siguiente gráfica (Figura 4.6) para tratar de establecer una relación conversión-viscosidad.

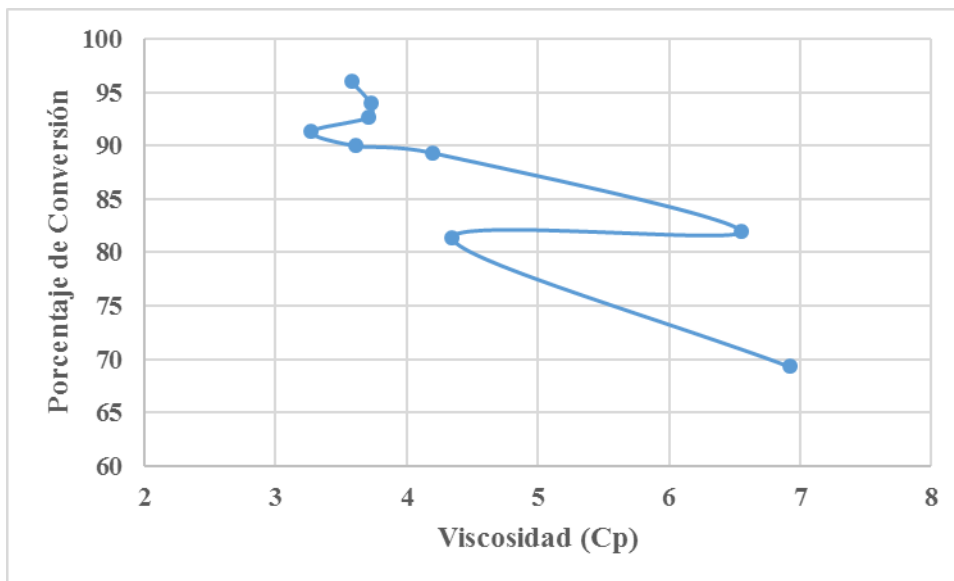


Figura 4.6 Grafica Conversión-Viscosidad

Es evidente que no existe una relación sencilla entre la viscosidad y el porcentaje de conversión, esto es debido a que las muestras de biodiesel en realidad son una mezcla con diferentes porcentajes de compuestos. Los compuestos que tenemos en estas mezclas son metilésteres, triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos. Cada uno de estos compuestos presenta diferente viscosidad debido a su acomodo molecular y por lo tanto la viscosidad de la mezcla depende los porcentajes de cada compuesto. En la Figura 4.7 se observa la representación de los diferentes compuestos y su acomodo molecular.

Para tratar de establecer la correcta relación conversión-viscosidad sería necesario realizar una serie de mezclas con porcentajes controlados de cada compuesto para determinar su viscosidad. Sin embargo, ese no es el objetivo de este proyecto, por lo que solo establecemos que alcanzando viscosidades cercanas a 3 cP se tienen porcentajes de conversión alrededor de 90%.

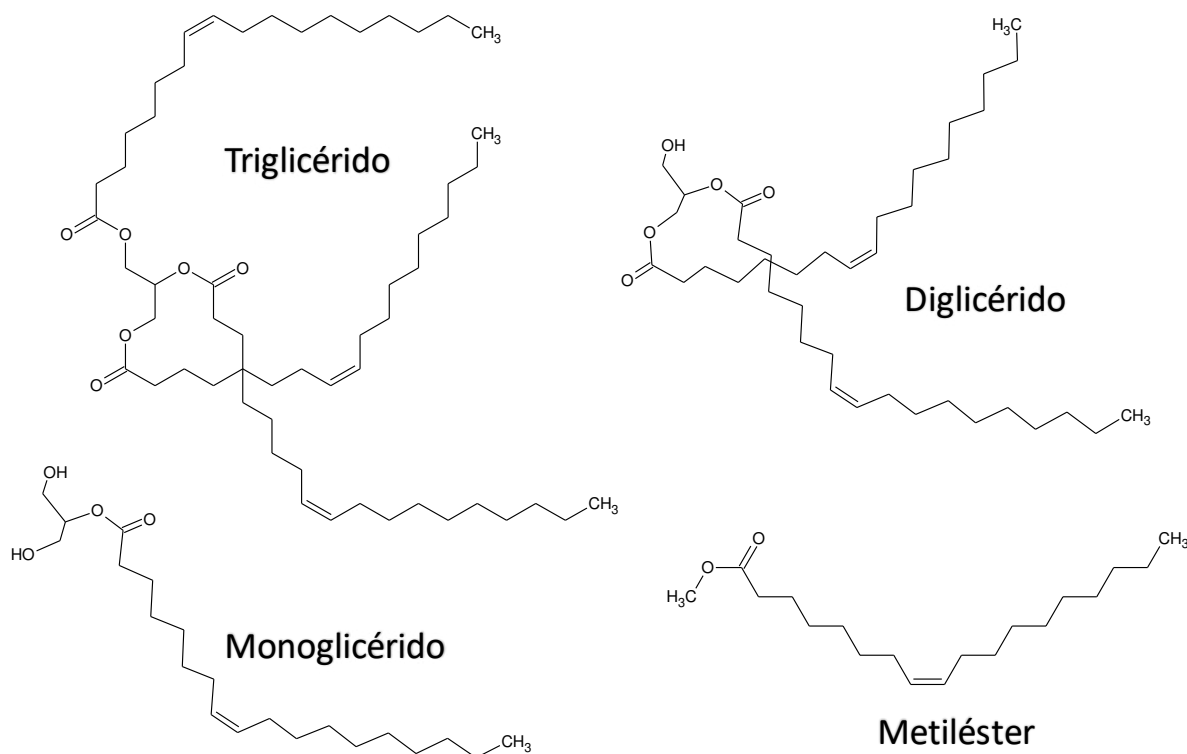


Figura 4.7 Diferentes compuestos presentes en las mezclas de biodiesel

4.4 Condiciones Experimento final

De acuerdo con los resultados obtenidos en los capítulos 4.1, 4.2 y 4.3 con los diferentes parámetros medidos, se planteó realizar un último experimento con las siguientes condiciones:

- 2% (m/m) catalizador OM-CF4
- Relación molar de alcohol/aceite igual a 6
- Tiempo de reacción de 20 min
- Agitación constante aproximadamente 2500 rpm
- Temperatura de 65 °C

Como parámetro respuesta se tomó la viscosidad ya que sabemos que viscosidades cercanas a 3 cp aseguran porcentajes de conversión mayores del 90%. La viscosidad obtenida para el experimento final fue de 4.90 ± 0.10 cp, esta viscosidad se encontraba lejana a lo esperado. Dado el tiempo que requeriría realizar un análisis estadístico multifactorial se decidió subir el factor que podría presentar mayor efecto en la conversión. Se plantearon las nuevas condiciones experimentales:

- 2.5% (m/m) catalizador OM-CF4
- Relación molar de alcohol/aceite igual a 6
- Tiempo de reacción de 20 min
- Agitación constante aproximadamente 2500 rpm
- Temperatura de 65 °C

La viscosidad obtenida para este biodiesel fue de 3.89 ± 0.09 cP, este valor de viscosidad garantiza un porcentaje de conversión arriba del 90%.

4.4.1 Pruebas preliminares de selectividad para manteca y aceite usado

Con el objetivo de conocer la selectividad de OM-CF4 y una vez establecidas las condiciones finales que garantizan la obtención de biodiesel de calidad, se decidió realizar pruebas preliminares de selectividad en muestras de manteca de cerdo y aceite usado. En la Tabla 4.4 se muestran los resultados obtenidos para los biodiesel de manteca y aceite usado.

<i>Muestra</i>	<i>Viscosidad (cP)</i>
<i>Manteca</i>	15.27
<i>Aceite usado</i>	24.89

Los resultados obtenidos están relacionados con la composición de las muestras, en la Tabla 4.5 se muestra una comparativa de los ácidos grasos que componen una manteca de cerdo y los ácidos grasos que componen el aceite de canola. [40,10]

Tabla 4.5 Ácidos grasos presentes en las muestras de manteca y aceite usado					
<i>Manteca</i>					
<i>Acido</i>	<i>Tipo</i>	<i>%</i>	<i>Acido</i>	<i>Tipo</i>	<i>%</i>
Laurico	Saturado	0.08	Palmitoleico	Insaturado	1.79
Mirístico	Saturado	1.46	Oleico	Insaturado	33.72
Palmítico	Saturado	26.85	Cis-vassénico	Insaturado	2.21
Heptadecanoico	Saturado	0.43	Linoleico	Insaturado	12.17
Estearico	Saturado	18.36	Alfa-linoleico	Insaturado	0.54
Araquidónico	Saturado	0.24	Eicosenoico	Insaturado	0.67
	Total	47.42		Total	51.1
<i>Aceite de Canola</i>					
<i>Ácido</i>	<i>Tipo</i>	<i>%</i>	<i>Ácido</i>	<i>Tipo</i>	<i>%</i>
Cáprico	Saturado	2.98	Oleico	Insaturado	60.95
Palmítico	Saturado	4.22	Linoleico	Insaturado	20.27
Estearico	Saturado	1.62	Alfa-linoleico	Insaturado	8.93
			Eicosenoico	Insaturado	1.04
	Total	8.82		Total	91.19

De la Tabla 4.5 se puede observar que la composición del aceite de canola es mayoritariamente de ácidos grasos insaturados con un bajo porcentaje de ácidos grasos saturados un 8.82%. La manteca de cerdo tiene un contenido casi medio de ácidos grasos saturados y ácidos grasos insaturados. En la figura 4.8 se puede observar el triglicérido de ácido esteárico y el triglicérido del ácido linoleico.

Dado el acomodo que toman las cadenas de ácido esteárico y la falta de un doble enlace, se puede pensar que las insaturaciones de los ácidos grasos del aceite de canola tienen una interacción directa con el catalizador. Estas interacciones pueden poner en contacto los triglicéridos con los sitios activos del catalizador y favorecer la reacción. Esto explicaría

porque hay un porcentaje de conversión con la manteca, ya que el 51.1 % de ácidos grasos en la manteca son insaturados.

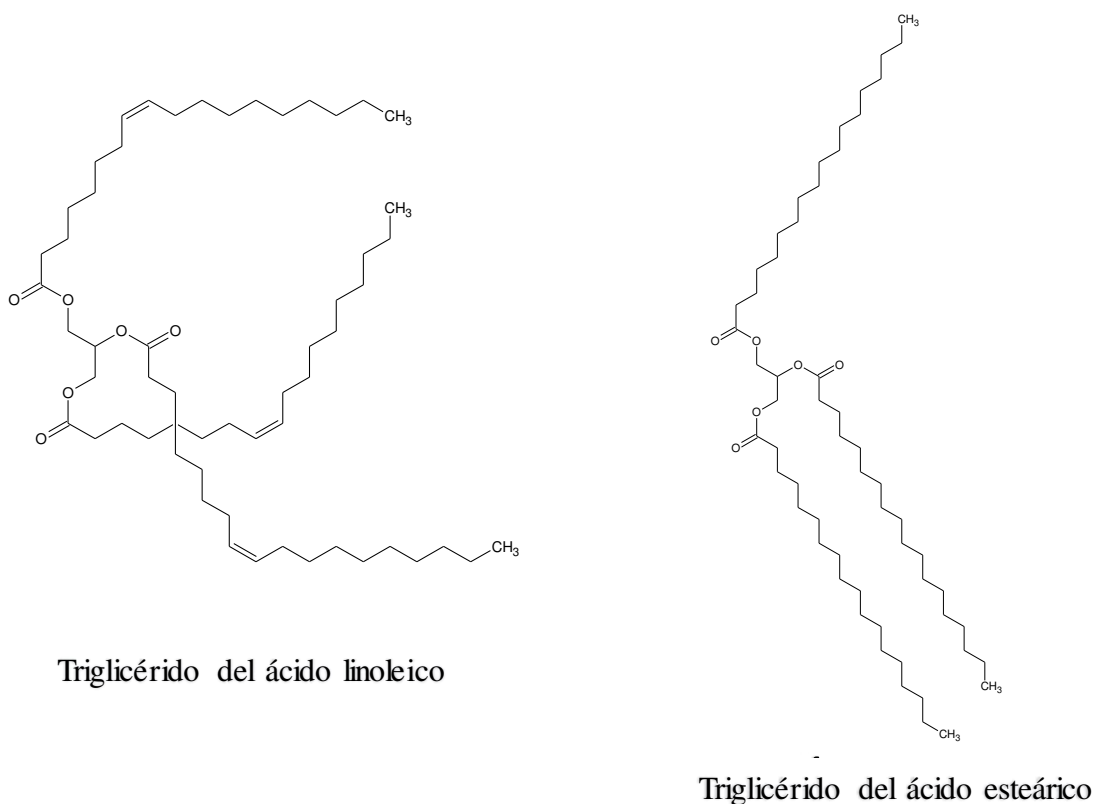


Figura 4.8 Comparativa de ácido graso saturado y ácido graso insaturado

Para el caso del aceite usado, se sabe que la principal reacción que sufre el aceite al ser sometido a cocción es la oxidación. Los principales productos son ácidos carboxílicos, aldehídos, alcoholes y cetonas. Estos productos son derivadas de los ácidos grasos o fracciones de ellos. Estos derivados generalmente presentan una funcionalidad y un menor tamaño que los ácidos grasos. [41]

En un estudio se demostró que el aceite capullo, al ser sometido a un proceso de enranciamiento pasivo, se aumenta la cantidad de ácidos grasos libres, se disminuye la cantidad de insaturaciones, se incrementa la cantidad de peróxidos y se tuvo una disminución del índice de saponificación lo que indica ruptura de los enlaces éster de los triglicéridos. [42]

Debido al enranciamiento existe la formación de compuestos no deseados en la muestra de aceite, estos compuestos pudieron interaccionar con los sitios activos del catalizador

causando un envenenamiento o también, pudieron reaccionar con los metóxidos para la formación de otros compuestos. De esta manera se puede explicar la baja actividad del catalizador al emplear aceite usado.

4.4.2 Cromatografía de Gases con FID

Para confirmar la composición del biodiesel empleado se utilizó la técnica de Cromatografía de Gases con detector en llama, esta técnica permite identificar los metil ésteres componentes de las muestras de biodiesel.^[43, 44] A partir de las soluciones de Biodiesel se tomaron 200 μL los cuales fueron transferidos a tubos Eppendorf y se adicionaron 200 μL de ácido tridecanoico 1 mg/mL en isooctano como estándar interno, las soluciones se llevaron a 1 mL con isooctano, 20 mg de sulfato de sodio anhidro son añadidos para eliminar el agua residual, se introduce 1 μL al sistema GC-FID para su análisis. Como estándar se empleó una mezcla de metil ésteres Supelco 18917 Fatty Acid Methyl Ester Mix C14 - C22.

En la Figura 4.9 se muestran los cromatogramas obtenidos para las muestras de biodiesel de 2% de OM-CF4 y 2.5% de OM-CF4, además el cromatograma del estándar en la parte superior. Sólo se realizaron los cromatogramas de las muestras finales dado que las muestras anteriores se contaminaron al ser guardadas en tubos de centrifuga, el biodiesel tiene la capacidad de solubilizar estos tubos. Estos espectros son representativos de todas las muestras dado que se empleó el mismo aceite en todas las pruebas y no cambia su composición. El estándar Supelco presenta una composición de los metil ésteres de los siguientes ácidos grasos:

- Ácido mirístico (C14:0)
- Ácido palmítico (C16:0)
- Ácido esteárico (C18:0)
- Ácido oleico (C18:1 cis-9)
- Ácido elaídico (C18:1 trans-9)
- Ácido linoléico (C18:2 cis-9,12)
- Ácido linoelaídico (C18:2 trans-9,12)
- Ácido linolénico (C18:3 cis-9,12,15)
- Ácido araquidónico (C20:0)
- Ácido behénico (C22:0)

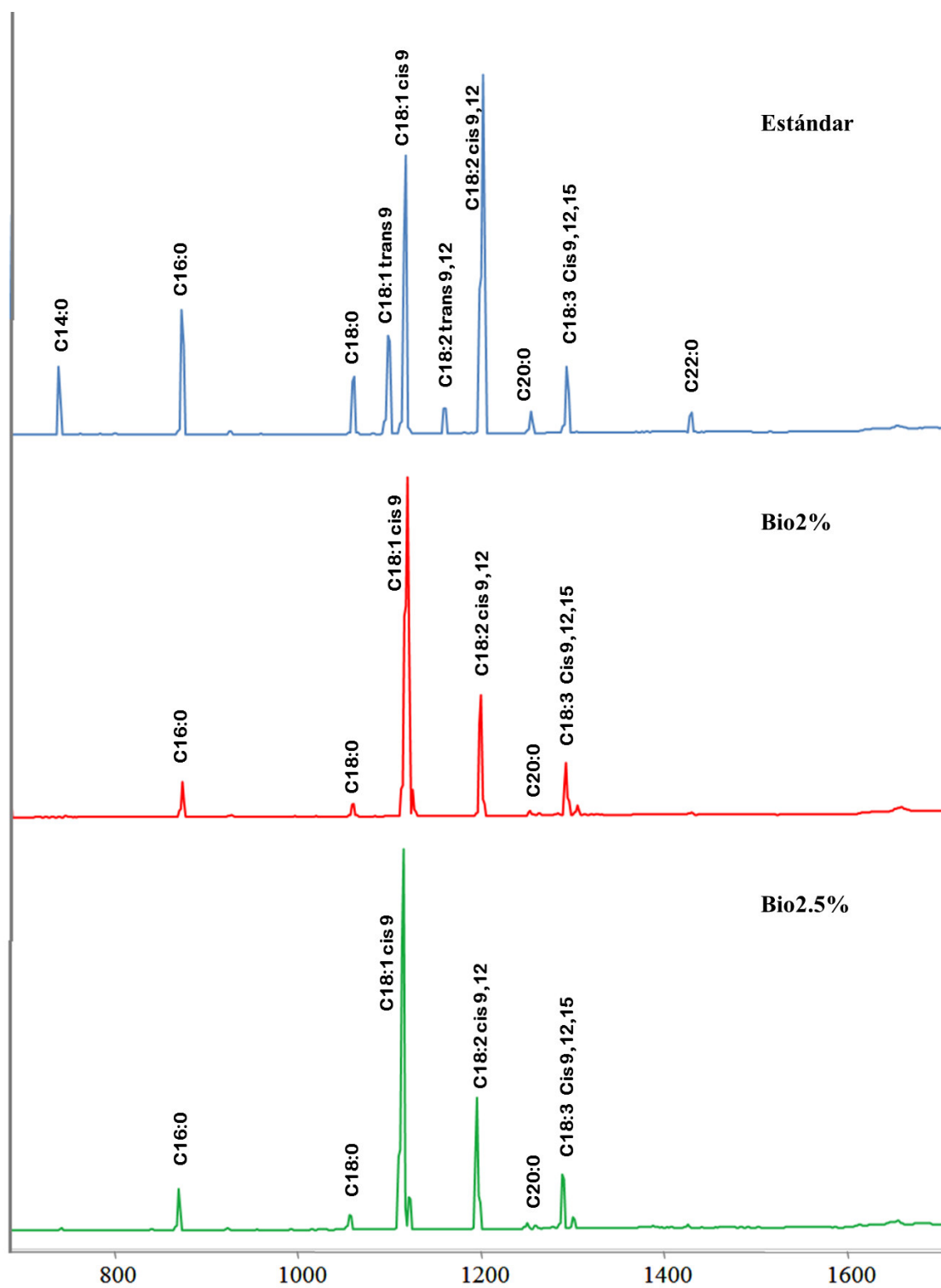


Figura 4.9 Cromatogramas de las muestras de biodiesel obtenidas con 2% y 2.5% de OM-CF4

La composición mayoritaria de las muestras de biodiesel, debido a la intensidad de las señales es de ácido oleico (C18:1 cis-9), ácido linoléico (C18:2 cis-9,12) y ácido linolénico (C18:3 cis-9,12,15). También presentan ácido palmítico (C16:0), ácido esteárico (C18:0) y ácido araquidónico (C20:0) en un menor porcentaje. Estos resultados son similares a los citados de composición, lo que confirma la alta selectividad del OM-CF4 hacia los ácidos grasos insaturados. Las muestras de biodiesel que se obtienen de materia prima compuestas por ácidos grasos insaturados presentan mayor poder calorífico que las muestras de biodiesel de materia prima compuesta por ácidos grasos insaturados.

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la Tabla 5.1 se presenta una compilación de las principales características que presentan los óxidos mixtos Co/Fe de diferente relación molar. En primer lugar, el análisis térmico muestra que a mayor relación molar Co/Fe se presenta una mayor estabilidad, es decir el hierro tiene un peso atómico de 55.84 gr/mol y el cobalto de 58.93 gr/mol, conforme aumenta la relación Co/Fe se aumenta la cantidad de cobalto y por ende el peso molecular de nuestro compuesto formado lo que genera una mayor estabilidad en la relación 4:1 que en la relación 1:1 de Co/Fe. Esta estabilidad alta en la relación 3:1 y 4:1 es claramente demostrada con los resultados de DRX el cual muestra que en estas relaciones se forman dos óxidos mixtos el de Co/Fe y el de Na/Co.

Al analizar los espectros de infrarrojo por Transformada de Fourier obtenidos de cada óxido mixto se encuentra en primer lugar en la zona cercana a 400 cm^{-1} , las bandas de vibración de los enlaces metal-oxígeno, existen reportes donde la ferrita de cobalto que es óxido mixto de cobalto/hierro presenta cuatro bandas características entre $200 - 400\text{ cm}^{-1}$. Estas bandas se aprecian perfectamente en el OM-CF3, ya que esta relación es la más cercana a minerales naturales de tipo hidrotalcita siendo por ende la de mayor estabilidad natural. En la DRX es muy claro que la relación 3:1 presenta la mayor cantidad de óxido mixto Co/Fe. En las otras relaciones Co/Fe no se logran apreciar estas bandas con claridad, se debe a la presencia de óxidos simples de cobalto o hierro lo que provocaría un ensanchamiento de las bandas como se observa en los espectros. Otra diferencia en el análisis infrarrojo es la presencia de grupos carbonatos, existen dos tipos de carbonatos que se pueden hacer presentes los alojados entre las láminas y los superficiales, el OM-CF1 no presenta ningún tipo de carbonato esto se debe a que el OM-CF1 no alcanza la estabilidad de óxido mixto y presenta en su mayoría óxidos simples de cobalto y óxidos simples de hierro. El OM-CF2 presenta carbonatos interlaminares los cuales pueden alojarse en la pequeña cantidad de óxido mixto Co/Fe formado, el OM-CF3 presenta carbonatos libres los cuales pueden ser absorbidos en su mayoría por el óxido mixto Co/Fe que es la fase mayoritaria en esta relación y el OM-CF4 presenta ambos tipos de carbonatos los cuales se deben al óxido mixto Co/Fe que es afín carbonatos libres y el óxido mixto Na/Co que puede ser afín a los carbonatos interlaminares.

Tabla 5.1 Principales características de los Óxidos Mixtos Co/Fe de diferente relación molar

Característica Catalizador	Análisis térmico Temperatura de transición	IR		DRX	Propiedades Texturales			TPD-NH ₃	SEM-EDX		% Conversión	
		Enlace O-M	Tipo CO ₃	Fases	Área (m ² /g)	Diámetro poro (nm)	Volumen poro (cm ³ /g)	Tipo sitio ácido	Tamaño de partícula (um)	Relación Co/Fe	Esteri.	Trans.
OM-CF1	600 °C	No	No	CoO, Fe ₃ O ₄ y CoO ₂	8.36	83.18	0.0309	In y Med	13.33	0.85	74.09	69.33
OM-CF2	600 °C	No	Inter	CoO, Fe ₃ O ₄ , CoO ₂ y CoFe ₂ O ₄	3.18	38.47	0.0095	Med y MF	20.58	1.94	70.43	82
OM-CF3	700 °C	Muy claros	Libres	CoO ₂ , CoFe ₂ O ₄ y CoNa _x O ₂	1.92	54.32	0.0068	Med, F y MF	23.08	3.93	71.75	92.67
OM-CF4	700 °C	No	Comb.	CoO, CoO ₂ , CoFe ₂ O ₄ y CoNa _x O ₂	1.48	61.55	0.0056	MF	21.37	5.63	71.02	96

Las propiedades texturales son un parámetro importante cuando se estudian tipos de catalizadores, el área superficial es un parámetro importante ya que es el área de contacto entre catalizador y reactivos, se pensaría que el catalizador con mayor área sería el de mejor actividad. De acuerdo con los resultados el OM-CF1 presenta la mayor área y el OM-CF4 la menor, sin embargo, en el momento de analizar la conversión de transesterificación se observa el fenómeno contrario. Lo que hace pensar que en este tipo de catalizadores la cinética de reacción es más importante que el área de contacto. Además de acuerdo a los tamaños de partícula, el OM-CF1 tiene partículas de menor tamaño lo que le daría la mayor área de todas, estas partículas son de menor tamaño porque el OM-CF1 está en su mayoría formado por óxidos simples de cobalto y óxidos simples de hierro.

El diámetro de poro solo presenta una tendencia a partir del OM-CF2 es claro porque el OM-CF1 está conformado de óxidos simples presentando características diferentes a las de a serie. El diámetro de poro crece conforme se aumenta la relación Co/Fe, este aumento puede favorecer la interacción de las moléculas de triglicérido con los sitios activos del catalizador. El OM-CF2 presenta un mayor volumen de poro, pero menor diámetro es decir se tendría la representación gráfica de los poros de los diferentes óxidos mixtos indicada en la figura 5.1.

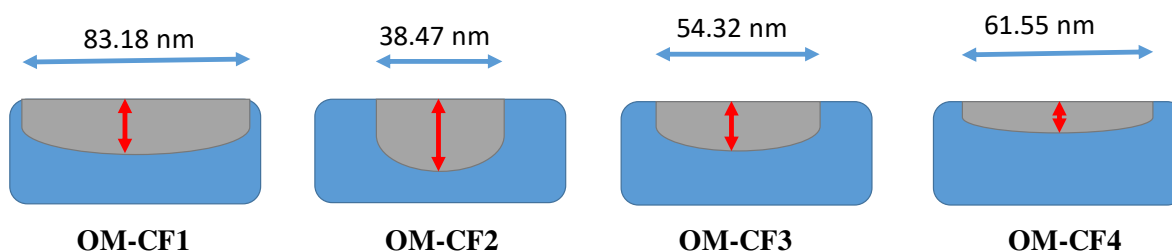


Figura 5.1 Representación esquemática del diámetro y volumen de poro

Descartando el OMCF1, se establece la clara tendencia a mayor relación Co/Fe mayor diámetro de poro y a mayor relación Co/Fe menor volumen de poro, la gran amplitud del diámetro de poro de las relaciones 3 y 4 permite que los sitios activos interaccionen directamente con los reactivos para favorecer la reacción. Esto es claramente exhibido al analizar los porcentajes de conversión de la transesterificación.

Al igual que las propiedades texturales, los tipos de sitios presentes en los catalizadores tienen un papel importante en la catálisis. El TPD-NH₃ permitió conocer los tipos de sitios ácidos

presentes en cada óxido mixto, el OM-CF1 presenta sitios ácidos de fuerza intermedia y media, sin embargo, estos sitios no tienen la fuerza necesaria para llevar a cabo las reacciones de manera rápida. El OM-CF2 tiene mayoría de sitios ácidos de fuerza media y muy fuerte, estos sitios de fuerza muy fuerte pueden ser los principales sitios activos pensando en un mecanismo de tipo ácido, sin embargo, los sitios serían de difícil acceso al estar localizados en los poros del OM-CF2 ya que su diámetro no permitiera la interacción con los reactivos. El OM-CF3 presenta mayoría de sitios de fuerza media, fuerte y muy fuerte, sus poros con gran diámetro permiten mejor interacción con los reactivos y esto repercute directamente en la conversión. El OM-CF4 solo presenta sitios ácidos muy fuertes, con excelente diámetro para permitir una interacción con los reactivos y una mejor conversión. Hay que recordar que los tipos de fuerza de estos sitios están claramente relacionados a las especies químicas presentes, por lo cual los sitios de mayor fuerza pueden ser atribuidos al óxido mixto Co/Fe y al óxido mixto Na/Co.

La microscopía electrónica de barrido permitió conocer la morfología y tamaño de los óxidos mixtos Co/Fe, el tamaño de partícula de los OM-CF2, OM-CF3 y OM-CF4 ronda los 20 μm , el OM-CF tiene un tamaño de partícula cercano a 13 μm debido a que la relación 1:1 se trata de óxidos simples de hierro y cobalto. Esto no tiene repercusión directa con la conversión, pero sí está relacionado a los compuestos químicos presentes en los catalizadores. Al darse la formación de los óxidos mixtos se pueden conglomerar mejor las partículas generando un mayor tamaño. El análisis de energía dispersiva de rayos X permitió conocer la relación superficial de metales, la relación 1 y 2 presentó valores cercanos en su superficie siendo de 0.85 mol Co/mol Fe y 1.94 mol Co/mol Fe respectivamente, en la relación 3 se obtuvo un valor superficial de 3.93 mol Co/mol Fe y la relación 4 de 5.63 mol Co/mol Fe. Los altos valores superficiales de metales se deben a que probablemente los óxidos simples de cobalto formados durante el calentamiento se alojaron en la superficie de los catalizadores dando así una mayor relación metálica superficial.

Los diferentes óxidos mixtos presentaron valores similares en la reacción de esterificación, esto es porque los ácidos grasos libres presentan un menor volumen molecular que los triglicéridos y pueden entrar en los poros de los diferentes catalizadores, llegando así los sitios activos, además los ácidos grasos libres se transforman por la reacción de esterificación

la cual ocurre mediante sitios ácidos, lo que nos hace pensar que sucede con sitios ácidos de fuerza fuerte a muy fuerte.

Para la reacción de transesterificación se obtuvieron mayores conversiones en menor tiempo con los OM-CF3y OM-CF4, en estos catalizadores se encuentran presentes en su mayoría fases de óxido mixto. Para la relación 3 se encuentra mayor CoFe_2O_4 y un porcentaje menor de Na_xCoO_2 , y en la relación 4 mayor porcentaje de Na_xCoO_2 u n porcentaje menor de CoFe_2O_4 . Por lo cual podemos atribuir mayor actividad en la reacción de transesterificación a estas fases. Se debe resaltar que sin importar el tipo de catalizador las propiedades obtenidas en los biodiesel no se alteraron, todos cumplen los parámetros de calidad establecidos en normas ASTM, ISO y EN.

6. CONCLUSIONES GENERALES

La variación de la relación molar Co/Fe influye directamente en las propiedades térmicas, texturales y estructurales de los óxidos mixtos, estas propiedades repercuten directamente en la actividad catalítica de los materiales. Al aumentar la relación molar Co/Fe a 4:1 se aumentó la actividad catalítica de los óxidos mixtos, alcanzando porcentajes de conversión del 70% de esterificación y 96% de transesterificación. Las materias primas empleadas presentan de 2% a 3% de ácidos grasos libres, pero otros aceites producidos para biodiesel contienen mayor porcentaje de ácidos grasos libres. Si no se emplea un catalizador con capacidad de esterificar, se debe hacer una etapa de pre-esterificación lo que resultaría en un proceso más largo y no rentable.

Una vez seleccionado el mejor catalizador se analizaron otros factores tratando de establecer las mejores condiciones, la buena actividad del OM-CF4 permitió reducir la relacionar molar alcohol/aceite a 6:1, disminuir el tiempo de reacción a 20 min y el porcentaje de catalizador a 2.5%. Estas disminuciones de factores son de vital importancia porque se quiere llevar un proceso de este tipo a nivel industrial, la reducción de alcohol impacta en la cantidad de materia prima, la reducción del tiempo en el gasto energético de la reacción y la disminución del porcentaje de catalizador en el costo del proceso. Al aumentar la relación molar Co/Fe a 4:1 no solo se favorecen los porcentajes de conversión, también se permite disminuir otras variables de la reacción que permiten establecer un proceso eficiente y eficaz para la

producción de biodiesel de calidad. Las condiciones de producción del biodiesel y los porcentajes de conversión son mejores a los obtenidos por los autores citados en el Capítulo 1 Introducción. En la Figura 6.1 se muestra el proceso final planteado empleando el OM-CF4 y las mejores condiciones encontradas.

La producción industrial de biodiesel emplea diferentes materias primas como aceites producidos de manera exclusiva para el proceso, aceites reciclados y mantecas. Como pruebas previas para expandir el uso del OM-CF4, se decidió probar el OM-CF4 con aceite reciclado y manteca, encontrando aspectos interesantes en estas pruebas. El OM-CF4 tiene afinidad para transformar ácidos grasos insaturados, lo que se puede a la conformación que estos adoptan en los triglicéridos siendo molecularmente más grandes por la rigidez de los ácidos grasos saturados. Estas características pueden hacer que los triglicéridos de ácidos grasos saturados no alcancen los sitios activos de catalizador en los poros del mismo.

También se analizó la actividad catalítica con aceite usado, esto demostró que el proceso de purificación de un aceite usado debe ser muy efectivo para remover todos los productos formados por oxidación durante en calentamiento del aceite. Los productos que generalmente se forman son tóxicos y de menor tamaño que los ácidos grasos, estos productos pueden alojarse fácilmente en los poros obstruyendo los sitios activos e inhibiendo las reacciones de producción de biodiesel.

El OM-CF4 con actividad mejorada y condiciones mejoradas tiene afinidad por triglicéridos con ácidos grasos insaturados y libres de otros compuestos tóxicos contaminantes.

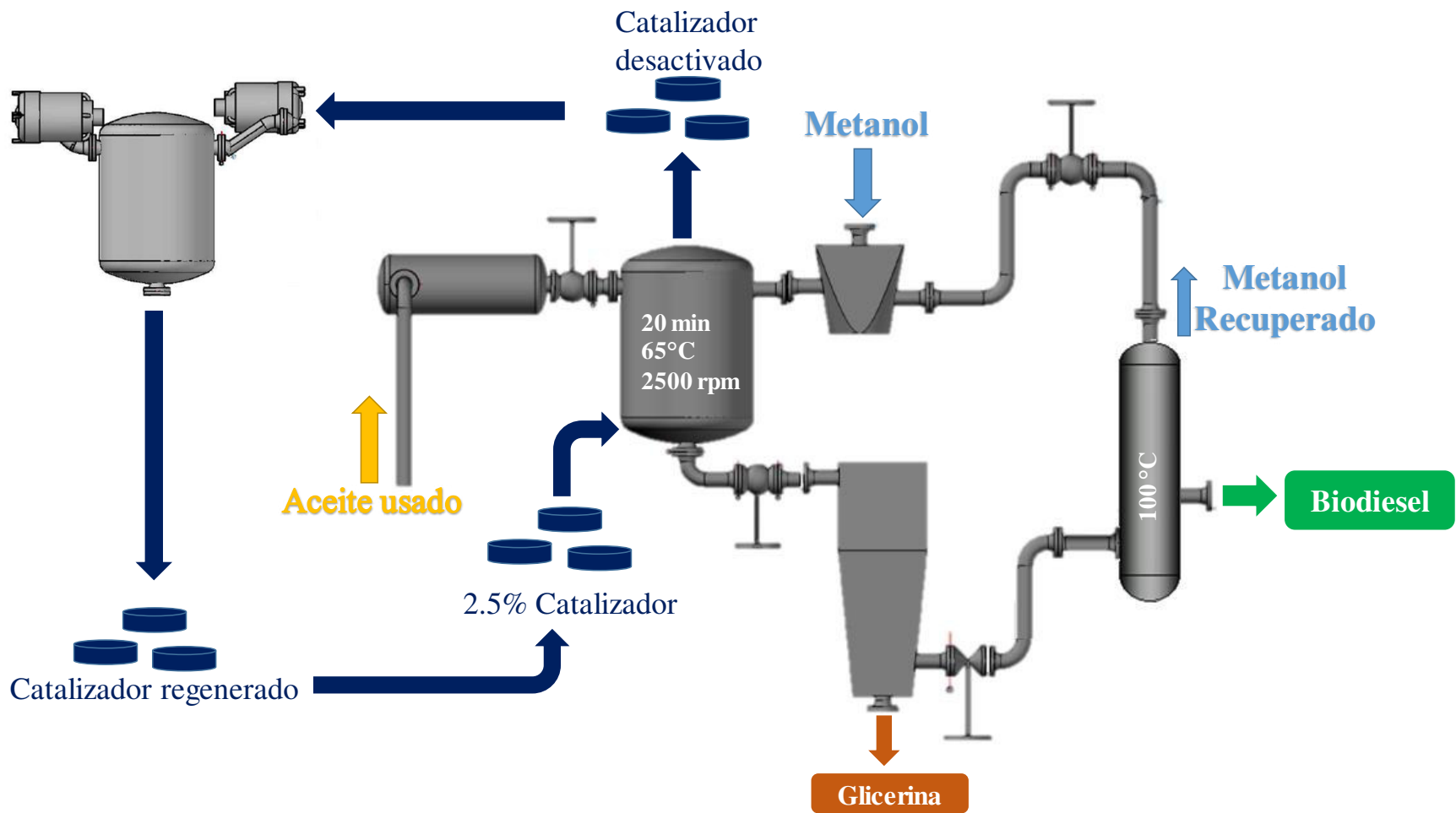


Figura 6.1 Proceso de producción de biodiesel empleando el mejor catalizador

PERSPECTIVAS

Para completar la caracterización del catalizador será necesario evaluar la presencia de sitios básicos, es decir usando la técnica de TPD-CO₂ se podrá saber si existen sitios activos de carácter básico y de qué tipo de fuerza se trata. El principal mecanismo de producción de biodiesel se da mediante la interacción de una base fuerte que extrae un protón del alcohol para generar el alcóxido correspondiente, después el alcóxido con capacidad de base fuerte ataca el carbono carboxílico de los ácidos grasos provocando una deslocalización electrónica que termina en la ruptura de enlace éster del ácido graso y el glicerol. Aunque también puede darse mediante un mecanismo que emplea sitios ácidos, este mecanismo generalmente es de cinética más lenta que el mecanismo que involucra sitios básicos.

Es necesario realizar estudios de empaquetamiento del catalizador para usarlo en algún tipo de reactor, también es necesario estudiar su regeneración para reutilizarlo y poder plantear su escalamiento a planta piloto.

Realizar pruebas de selectividad con los otros óxidos mixtos sintetizados, para ver si se tiene afinidad por ácidos grasos insaturados o son menos susceptibles de envenenamiento por la presencia de contaminantes en el aceite residual.

Sintetizar la fase Na_xCoO₂ por un método que le dé mayor pureza para ver si esta fase pura presenta la alta actividad o es una contribución entre las especies minoritarias.

REFERENCIAS

- [1] E.F. Aransiola, T.V. Ojumu, O.O. Oyekola, T.F. Madzimbamuto, D.I.O. Ikhu-Omoregbe; "A review of current technology for biodiesel production: State of the art" biomass and bioenergy No. 61 (2014) 276-297.
- [2] Guanyi Chen, Rui Shan, Jiafu Shi, Changye Liu, Beibei Yan; "Biodiesel production from palm oil using active and stable K doped hydroxyapatite catalysts" Energy Conversion and Management No. 98 (2015) 463–469
- [3] Ana Flávia F. Farias, Kleber F. Moura, Juliana K.D. Souza, Regineide O. Lima, Jakeline D.S.S. Nascimento, Adriana A. Cutrim, Elson Longo, Antônio S. Araujo, José Rodrigues Carvalho-Filho, Antonio G. Souza, Ieda M.G. Santos; "Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO₂ supported on bentonite" Fuel No. 160 (2015) 357–365.
- [4] Martino Di Serio, Salvatore Mallardo, Giuseppina Carotenuto, Riccardo Tesser, Elio Santacesaria; "Mg/Al hydrotalcite catalyst for biodiesel production in continuous packed bed reactors" Catalysis Today 195 (2012) 54– 58
- [5] Chuanjia Sun, Fengxian Qiu, Dongya Yang, Bin Ye; "Preparation of biodiesel from soybean oil catalyzed by Al-Ca hydrotalcite loaded with K₂CO₃ as heterogeneous solid base catalyst" Fuel Processing Technology No. 126 (2014) 383–391
- [6] P Nalawade, B Aware, V J Kadam, R S Hirlekar "Layered Double Hydroxides: A review" Journal of Scientific & Industrial Research Vol. 68, (2009) 267-272.
- [7] Sadia Nasreen, Hui Liua, Dejan Skala, AmirWaseem, Liang Wan; "Preparation of biodiesel from soybean oil using La/Mn oxide catalyst"; Fuel Processing Technology 131 (2015) 290–296.
- [8] Liuchen Liu, Zhenzhong Wen, Guomin Cui; "Preparation of Ca/Zr mixed oxide catalysts through a birch-templating route for the synthesis of biodiesel via transesterification" Fuel No. 158 (2015) 176–182.
- [9] T.M. Sankaranarayanan, R. Vijaya Shanthi, K. Thirunavukkarasu, A. Pandurangan, S. Sivasanker "Catalytic properties of spinel-type mixed oxides in transesterification of vegetable oils" Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 379 (2013) 234– 242
- [10] Monjaraz-Vallejo, J. J., Ramos-Ramírez, E., Gutiérrez-Ortega, N. L., Serafín-Muñoz, A. H "Biodiesel production using cobalt ferrite as catalyst" Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica; Vol. 4, No. 21 (2016) 1-14.
- [11] J. Lopez, F.J. Espinoza-Beltran, G. Zambrano, M.E. Gómez y P. Prieto " Caracterización de nanopartículas magnéticas de CoFe₂O₄ y CoZnFe₂O₄ preparadas por el método de coprecipitación química" Revista Mexicana de Física 58 (2012) 293–300
- [12] Boris I. Kharisov, H.V. Rasika Dias, Oxana V. Kharissova "Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis" Arabian Journal of Chemistry (2014) xxx, xxx–xxx. Article in prees.
- [13] A. Shanmugavani, R.Kalai Selvan, Samar Layek, Leonid Vasylechko, C. Sanjeeviraja "Influence of pH and fuels on the combustion synthesis, structural, morphological, electrical and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles" Materials Research Bulletin 71 (2015) 122–132
- [14] Thomas Dippong, Erika Andrea Levei, Gheorghe Borodi, Firuta Goga, Lucian Barbu Tudoran "Influence of Co/Fe ratio on the oxide phases in nanoparticles of Co_xFe_{3-2x}O₄" J Therm Anal Calorim (2015) 119:1001–1009.

- Standard Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels, ASTM
- [15] D6751-03
M. R. Othmana, Z. Helwania, Martunusa, and W. J. N. Fernando "Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: a review" *Appl. Organometal. Chem.* 2009 , 23, 335–346.
- [16] Boris Imelik, Jacques C. Vedrine; "Catalyst Characterization: Physical techniques for solid materials" Primera edición, New York, USA. Plenum Press 1994.
- [17] Anderson J.R., Pratt K. C., "Introduction to characterization and testing of catalysts" Primera edición, Australia. Academic Press Australia 1985.
- [18] Sibila Jonh P. "A guide to: Materials Characterization and Chemical Analysis" Segunda Edición, New York, USA. Wiley-VCH 1996.
- [19] Alba N. Ardila Arias "Caracterización de catalizadores 0,8% PD/TIO₂ SOL-GEL usados en reacciones de hidrodecloración catalítica en fase líquida" *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* 2010; 30 (2): 164-180.
- [20] Lesley E., Elaine A. "Solid state chemistry: an introduction" Tercera Edición, USA. Taylor and Francis Group 2005.
- [21] Gutierrez Ortega N. Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas "Síntesis y caracterización de materiales tipo hidrotalcita para la remoción de cromo (VI)" División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Mexico (2009).
- [22] Yingqun Ma, Qunhui Wang, Lu Zheng, Zhen Gao, Qiang Wang, Yuhui Ma, "Mixed methanol/ethanol on transesterification of waste cooking oil using Mg/Al hydrotalcite catalyst" *Energy* 107 (2016) 523-531.
- [23] Janusz Nowicki, Józef Lach, Maria Organek, Ewa Sabura "Transesterification of rapeseed oil to biodiesel over Zr-doped Mg/Al hydrotalcites" *Applied Catalysis A: General* 524, 2016, 17–24.
- [24] Espectrometría infrarroja de reflexión en mineralogía avanzada, gemología y arqueometría. Mikhail Ostrooumov; Geofísica UNAM; México 2007. 13-23.
- [25] Rohollah Safi, Ali Ghasemi, Reza Shoja-Razavi, Majid Tavousi "The role of pH on the particle size and magnetic consequence of cobalt ferrite" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 396 (2015) 288–294.
- [26] Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and calculation of Dynamic Viscosity) ASTM D445¹².
- [27] Standard Test Method for Density and Relative Density (Specific Gravity) of Liquids by Bingham Pycnometer ASTM D1217¹².
- [28] Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration ASTM D664¹¹.
- [29] Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test ASTM D130¹².
- [30] Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products ASTM 2500¹¹.
- [31] Perston B., Harris N., "Biodiesel Blend Analysis by FT-IR (ASTM D7371 and EN 14078)" Application note, Perkin Elmer 2009.
- [32] Santos Gutiérrez M., Tesis para obtener el título de Ingeniero Industrial "aplicación de Materiales Porosos Tipo Hidrotalcita en la Reacción de Transesterificación para la obtención

de Biodiesel" Escuela Superior de ingeniería Química e Industria Extractivas, Instituto Politecnico Nacional, México (2013)

- [34] Edinson Yara-Varón, Jordi Eras, Mercè TorresII, Ramon Canela-Garayo "1H RMN: Una herramienta rápida para la cuantificación de la etanolisis sin solvente del aceite de coco mediante resting cells fúngicas" Revista Tumbaga, V. 1, N. 9, pp. 99-108, junio, 2014
- [35] Gómez López G., Tesis para obtener el Titulo de Doctor "Aplicación de la resonancia Magnética nuclear de 13C a la mejora del análisis de aceites vegetales" Facultad de Química, Universida de Sevilla, España (2003).
- [36] Torres Pérez, Covadonga Lucas, Tesis para obtener el titulo de doctor "Química sostenible y resonancia magnética nuclear aplicadas a la revalorización de residuos de aceites vegetales y biomasa lignocelulosica" Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha, España (2015).
- [37] Gutierrez Pulido H., De la Vara Salazar R. "Análisis y Diseño de Experimentos" Segunda Edición, México. McGRAW-HILL 2008.
- [38] Standar Test Method for determination of biodiesel (Fatty Acid Methyl Esters) Content in Diesel Fuel Oil Using Mid Infrared Spectroscopy (FTIR-ATR-PLS Method) ASTM D7371.
- [39] Fengxian Qiu, Yihuai Li, Dongya Yang, Xiaohua Li, Ping Sun; (2011) *Biodiesel production from mixed soybean oil and rapeseed oil*, Applied Energy. **88**, 2050–2055.
- [40] Rivera I., Villanueva G. y Sandoval G. "Producción de biodiesel a partir de residuos grasos animales por vía enzimática" Grasas y Aceites, 60 (5) 468-679, Octubre-Diciembre, 2009.
- [41] Chacón de León, Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico "Determinación del antioxidante sintético más estable contra la oxidación, en el estudio comparativo sobre la degradación de diferentes aceites vegetales utilizados como medio de transferencia de calor y masa" Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos Guatemala. Guatemala (2004)
- [42] Tello Santillan, Yahuaca Juarez, Martinez Flores "Evaluación de la calidad Oxidativa de tres aceites comerciales en condiciones de almacenamiento" XII CONGRESO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS ALIMENTOS, Mayo (2010).
- [43] Barquero Quirós M. "Principios y Aplicaciones de la cromatografía de gases" Primera Edición, Costa Rica, Editorial Universidad de Costa Rica, 2006.
- [44] HPLC: Practical and Industrial Applications, Second Edition, Joel K. Swadesh; Analytical Chemistry Series; USA 2000.