



Instituto Politécnico Nacional

Escuela Superior de Ingeniería Química
e Industrias Extractivas

**“Síntesis de biodiesel mediante la ruta heterogénea
empleando un catalizador de origen natural.”**

Que para obtener el título de:

Ingeniero Químico Petrolero

Tesis Individual

Presenta

Alejandra Tiscareño Ferrer

Asesor de Tesis:

Dr. Ignacio Elizalde Martínez



SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional
Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



1936-2016
AÑOS IPN

T-075-16

Ciudad de México, 26 de mayo del 2016.

A la C. Pasante:

ALEJANDRA TISCAREÑO FERRER

Boleta:

2012320865

Carrera:

IQP

Generación:

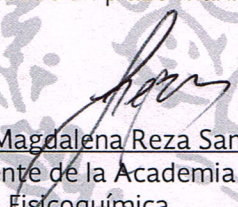
2011-2015

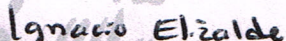
Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza que el C. **Dr. Ignacio Elizalde Martínez**, sea asesor en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

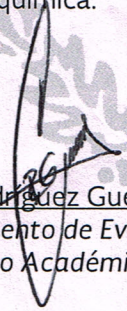
“Síntesis de biodiesel mediante la ruta heterogénea empleando un catalizador de origen natural”.

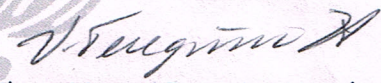
Resumen.
Introducción.
I.- Fundamentación teórica.
II.- Técnicas de caracterización.
III.- Desarrollo experimental
IV.- Discusión de resultados.
Conclusión.
Bibliografía.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


Dra. Carmen Magdalena Reza San German
Presidenta de la Academia de
Físicoquímica.


Dr. Ignacio Elizalde Martínez
Director de Tesis
Ced. Prof. 7033530


Ing. César Rodríguez Guerrero
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico.


Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández
Subdirector Académico

SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional
Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



1936-2016
ANOS IPN

T-075-16

Ciudad de México, a 01 de julio de 2016

A la C. Pasante:

**ALEJANDRA TISCAREÑO FERRER
PRESENTE**

Boleta:

2012320865

Carrera:

IQP

Generación:

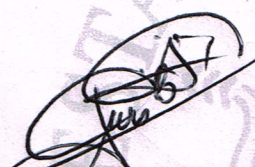
2011-2015

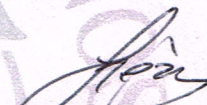
Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

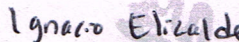
“Síntesis de biodiesel mediante la ruta heterogénea empleando un catalizador de origen natural”

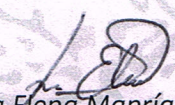
encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.


Atentamente
JURADO


M. en C. Luis Balderas Tapia
Presidente


Dra. Carmen Magdalena Reza San Germán
Secretaria


Dr. Ignacio Elizalde Martínez
1er. Vocal


Dra. María Elena Manríquez Ramírez
2do. Vocal


Ing. Itzel Gutiérrez González
3er. Vocal

c.c.p.- Expediente
CRG/rcr

Agradecimientos

Me gustaría que estas líneas sirvieran para expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a todas aquellas personas que con su ayuda han colaborado en la realización del presente trabajo, en especial al Dr. Ignacio Elizalde Martínez director de esta investigación y a la Dra. María Elena Manríquez Ramírez, por la orientación, el seguimiento y la supervisión continua de la misma, pero sobre todo por la motivación y el apoyo recibido a lo largo de estos años.

Con todo mi amor y cariño a mis padres Edith Ferrer Pérez y Audomaro Tiscareño Villagrán por su sacrificio y esfuerzo, por darme una carrera para mi futuro y por creer en mi capacidad, aunque hemos pasado momentos difíciles siempre han estado brindándome su comprensión, cariño y amor.

A mis hermanos, Arisbeth Tiscareño Ferrer y Kevin Tiscareño Ferrer y a todos mis familiares quienes con sus palabras de aliento no me dejaban decaer para que siguiera adelante y siempre sea perseverante y cumpla con mis ideales.

A mis compañeros y amigos presentes y pasados, quienes sin esperar nada a cambio compartieron su conocimiento, alegrías y tristezas y a todas aquellas personas que durante estos años estuvieron a mi lado apoyándome y lograron que este sueño se haga realidad.

INDICE

Objetivos	1
Resumen	2

Capítulo 1

Fundamentación Teórica.....	5
1.1 Disponibilidad de recursos energéticos en México	5
1.2 Potencial de Energías Renovables en México.....	7
1.4 Proceso de Transesterificación.....	10
1.5 Catálisis Homogénea Básica	10
1.6 Catálisis Heterogénea.....	12
1.8 Comparación entre tipos de catalizadores.....	14
1.9 Descripción del origen de materias primas y catalizador.....	17

Capítulo 2

Técnicas de Caracterización	20
2.1 Difracción de Rayos X (DRX)	21
2.2 Adsorción/Desorción de N ₂	22
2.3 Espectroscopia Raman.....	23
2.4 Espectroscopia de Infrarrojo IR	24
2.5 Fluorescencia producida por rayos X.....	27
2.6 Espectroscopía de Fotoelectrones inducidos por Rayos X (XPS)	28
2.7 Resonancia Magnética Nuclear (H-RMN).....	29

Capítulo 3

Desarrollo Experimental	31
3.1 Síntesis del Catalizador.	31
3.2 Síntesis del Biodiesel.....	32

Capítulo 4

Discusión de Resultados.....	34
Caracterización del Catalizador.	34
▪ 4.1 Rayos X.....	34
▪ 4.2 Adsorción/ desorción de N ₂	35
▪ 4.3 Fluorescencia	37
▪ 4.4 Espectroscopía de Raman	38
▪ 4.5 Espectroscopía XPS	39
Resultados de la reacción.....	42
▪ 4.6 Infrarrojo (FT-IR)	42
▪ 4.7 Resonancia Magnética Nuclear (H-RMN).....	44
Conclusiones.....	49
Referencias	50

Índice de figuras

<i>Figura 1. Consumo de combustibles en México (el consumo de aceite es medido en millones de toneladas por año.)</i>	5
<i>Figura 2. Producción de Biocombustibles en México.</i>	6
<i>Figura 3. Potencial de Energías Renovables en México.</i>	8
<i>Figura 4. Reflexión de rayos X a partir de dos planos de átomos en un sólido cristalino.</i>	22
<i>Figura 5. Representación de los diferentes tipos de vibraciones moleculares en el espectro del infrarrojo.</i>	24
<i>Figura 6. Orientación del spin en el campo.</i>	30
<i>Figura 7. Estado del espín</i>	30
<i>Figura 8. Equipo utilizado para el tratamiento térmico.</i>	31
<i>Figura 9. Equipo para el proceso de transesterificación.</i>	32
<i>Figura 10. Proceso de recuperación del catalizador.</i>	33
<i>Figura 11. Difracción de rayos X de la muestra de catalizador.</i>	34
<i>Figura 12. Isotherma de Fisisorción de nitrógeno.</i>	35
<i>Figura 13. Distribución de tamaño de poro.</i>	36
<i>Figura 14. Resultados de la fluorescencia de rayos X.</i>	37
<i>Figura 15. Microscopia de Raman de CaO.</i>	38
<i>Figura 16. Modos de adsorción de CO₂ en sitios básicos.</i>	39
<i>Figura 17. Espectro XPS general para CaO.</i>	39
<i>Figura 18. XPS de Carbono</i>	40
<i>Figura 19. XPS de Ca₂P_{1/2} y Ca₂P_{3/2}</i>	41
<i>Figura 20. XPS de O1s.</i>	42
<i>Figura 21. Formación de biodiesel utilizando diferente relación de catalizador y aceite vegetal.</i> ...	43

<i>Figura 22. Formación de biodiesel utilizando diferente relación de catalizador a partir del aceite de Ácido Oleico.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 23. Formación de biodiesel utilizando diferente relación de catalizador a partir del aceite de Ricino.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 24. H-RMN del producto de transesterificación de aceite de Ricino.</i>	<i>45</i>
<i>Figura 25. Mecanismo de transesterificación heterogénea.</i>	<i>47</i>
<i>Figura 26. Rendimiento de biodiesel contra masa de catalizador utilizada.....</i>	<i>48</i>

Índice de tablas

<i>Tabla 1. Ventajas y desventajas de las principales vías de transesterificación de biodiesel.</i>	<i>13</i>
<i>Tabla 2. Diferentes condiciones de operación donde se emplean catalizadores heterogéneos de transesterificación.....</i>	<i>15</i>
<i>Tabla 3. Comparación de catalizadores básicos de tipo homogéneo y heterogéneo</i>	<i>16</i>
<i>Tabla 4. Bandas de absorción correspondientes a moléculas orgánicas más frecuentes</i>	<i>26</i>
<i>Tabla 5. Bandas de absorción correspondientes a moléculas inorgánicas más frecuentes.</i>	<i>27</i>
<i>Tabla 6. Rendimiento de Aceite a biodiesel.....</i>	<i>42</i>

Objetivos

Objetivo General

- ❖ Sintetizar un catalizador de origen natural y de bajo impacto para el ambiente como alternativa para producir biodiesel por la ruta heterogénea.

Objetivos Específicos

- ❖ Tratar química y térmicamente al precursor para obtener el catalizador de CaO.
- ❖ Caracterizar el catalizador sintetizado por diversas técnicas espectroscópicas tales como DRX, área BET, Raman y FDRX.
- ❖ Caracterizar los productos así como la materia prima por FT-IR para dilucidar la transformación de especies durante la reacción de obtención de biodiesel.
- ❖ Determinar el rendimiento de la reacción mediante H-RMN.

Resumen

Se sintetizó un catalizador de CaO, amigable con el ambiente a partir de un desecho de origen natural. Se exploraron diferentes alternativas de preparación de la muestra y su tratamiento térmico para obtener los polvos con las propiedades requeridas. Para determinar las propiedades físicas y químicas del catalizador se utilizaron diferentes técnicas de caracterización tales como Difracción de Rayos X, espectroscopía Raman, Fluorescencia de Rayos X y Fisisorción de Nitrógeno a 77 K. El catalizador resultante se empleó para sintetizar biodiesel a partir de aceites comerciales. Las condiciones de operación del reactor fueron: 60°C (a reflujo), presión atmosférica, y diferentes tiempos de contacto en un intervalo de 1-2 h. La relación catalizador-aceite se mantuvo entre 0.3 y 1.5 % peso. Para caracterizar la carga y los productos de reacción se utilizaron las técnicas de Infrarrojo y Resonancia Magnética Nuclear. Se encontró una dependencia en el rendimiento de los triglicéridos en metil ésteres con relación al peso catalizador-aceite así como también de la relación de alcohol-aceite inicial. Se hallaron rendimientos mayores del 94% a las mejores condiciones de reacción.

Introducción

El uso de biocombustibles es una alternativa que permite la reducción de gases de efecto invernadero, además de ser una fuente renovable y potencialmente sustentable. Los proyectos relacionados con la síntesis del biodiesel partiendo de aceites vegetales comestibles y no comestibles han crecido de forma muy importante en los últimos años. Una simple búsqueda de la palabra biodiesel en el portal de CONRICyT arroja más de 30,000 documentos arbitrados entre libros y revistas, relacionados con el tema a partir del año 2000 a la fecha. [1]

Algunos proyectos de producción de biodiesel han sido incluso escalados a nivel industrial sobre todo en países desarrollados. La ruta de síntesis homogénea del biodiesel empleando catálisis básica homogénea es una de las más estudiadas, y por lo tanto de las que han sido implementadas a gran escala. [2]

A pesar de los avances en esta área, varios factores que inicialmente no se habían considerado han resultado ser determinantes al momento del análisis de la viabilidad del proceso a gran escala con estas condiciones. [3] Uno de los factores que afectan mucho el proceso homogéneo de obtención del biodiesel es la cantidad de catalizador presente en el producto final, el cual puede ser removido con agua para alcanzar los parámetros especificados por la norma que rige al biocombustible, llegando a ser de hasta 5 volúmenes de agua por volumen de biodiesel. Otro factor importante es la pérdida del catalizador y por lo tanto de la contaminación causada por éste, así como la formación de jabones que impiden la separación correcta de productos y subproductos.

Como alternativa al proceso homogéneo, el proceso de catálisis heterogénea parece prometedor a la fecha, ya que permite reducir el número de operaciones unitarias en la síntesis del biodiesel trayendo beneficios económicos y ambientales tangibles a nivel laboratorio [4] y potencialmente beneficios de su implementación a gran escala.

Los catalizadores comúnmente utilizados para la transesterificación de aceites vegetales de naturaleza heterogénea son los de base metálica, específicamente los alcalino-térreos en su forma de óxidos dado su carácter básico, aunque algunos otros elementos se han empleado para este propósito, tales como los basados en Sr o Ce. [4]

Si bien varios catalizadores heterogéneos pueden obtenerse mediante síntesis partiendo de reactivos de alta pureza y por ende controlar mejor los factores que interfieren en el diseño del material catalítico, el costo de dichos agentes de reacción puede elevarse significativamente sin que realmente se afecte la actividad del mismo, sobre todo si se trata de catalizadores másicos, y cuyo costo puede resultar ventajoso si se elige un material con alta abundancia en la naturaleza.

En esta tesis se reporta la investigación de la obtención y aplicación de un catalizador de origen natural para la síntesis de metil ésteres a partir de aceite vegetal. El trabajo se divide de la siguiente manera:

En el Capítulo 1 se mencionan las generalidades sobre biodiesel, su proceso convencional así como el proceso heterogéneo para su obtención, incluyendo una revisión del estado del arte en cuanto a empleo de catalizadores heterogéneos.

En el Capítulo 2 se describen las principales técnicas de caracterización a utilizar en este trabajo así como generalidades sobre sus fundamentos.

El Capítulo 3 aborda aspectos relacionados con la síntesis del material catalítico, así como la obtención del biodiesel.

En el Capítulo 4 se discuten los resultados de la obtención del catalizador y su aplicación a la producción de los metil ésteres partiendo de aceite vegetal.

Finalmente, se presentan las conclusiones del trabajo de esta tesis, resaltando el hecho de haber obtenido un material sustentable como catalizador para producir un combustible renovable a condiciones comparables a los procesos homogéneos.

Capítulo 1.

Fundamentación Teórica

1.1 Disponibilidad de recursos energéticos en México

Actualmente se emplea una gran cantidad de recursos económicos con el objetivo de encontrar fuentes primarias de energía, producirlas, transformarlas en energía secundaria y transmitirla a los usuarios finales, quienes a su vez, realizan enormes gastos en instalaciones y equipos para obtener el beneficio de la energía en forma de fuerza motriz, calor, iluminación, entre otros. La demanda de energía nacional a partir de fuentes convencionales ha mostrado una tendencia a la baja en los últimos años (*Figura 1*), mientras que la renovable, muestra una ligera alza en los años reportados.

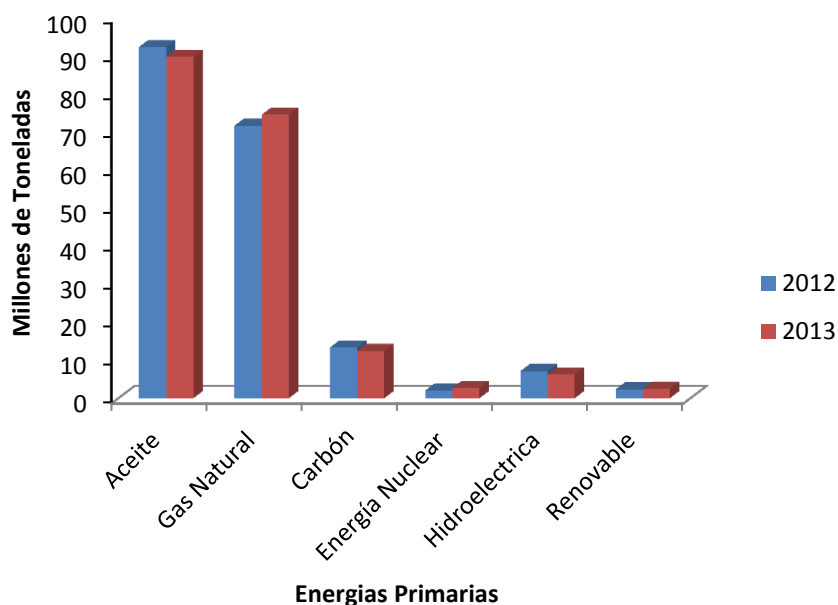


Figura 1. Consumo de combustibles en México (el consumo de aceite es medido en millones de toneladas por año.) [5]

En la *Figura 2* se muestra la tendencia de producción de biocombustibles en México a partir del año 2000. Se observa el crecimiento con tasas pronunciadas a partir de 2012 y ello ha sido motivado principalmente por la legislación en materia de utilización de energía renovable.

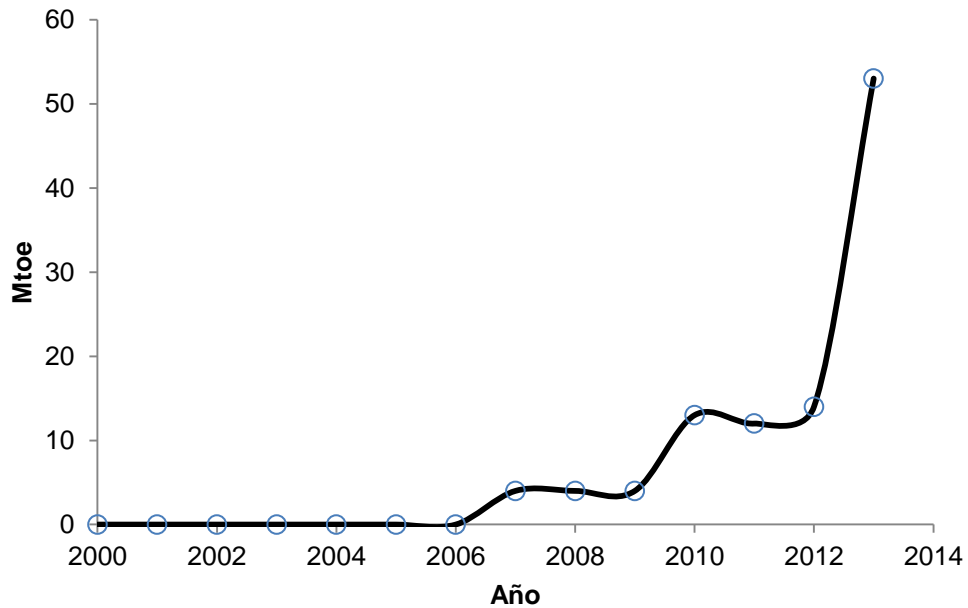


Figura 2. Producción de Biocombustibles en México. [5]

Aun con la disponibilidad de diversas fuentes como lo muestra esta matriz energética, dada la demanda del insumo, la búsqueda de nuevas fuentes es algo imperativo en nuestro país. La alta correlación entre la disponibilidad de recursos y sus precios incrementa el riesgo de sufrir desabasto, con serias consecuencias para el desarrollo de la economía, las finanzas públicas y el bienestar de la población.

Entre otros factores, es necesario incorporar elementos de eficiencia energética que permitan el crecimiento económico, disminuyan la pérdida de energía a lo largo de la cadena productiva, y permitan a los consumidores de energía optar por las alternativas de servicios energéticos con mayor eficiencia y menor impacto ambiental. De esta manera, las mejoras en eficiencia energética pueden reducir

las necesidades de inversión en infraestructura, mitigar los riesgos asociados a la volatilidad de los precios de los combustibles, incrementar la competitividad de las industrias y disminuir la dependencia de combustibles fósiles, a la vez que brinda beneficios como la reducción de emisiones y contaminantes a la atmósfera. [5, 6]

1.2 Potencial de Energías Renovables en México

La naturaleza brinda una amplia variedad de materias primas para generar energía. Se trata principalmente de saber cómo convertir la luz solar, el viento, la biomasa o el agua en electricidad o calor de la manera más eficiente y sostenible. México cuenta de manera abundante con recursos energéticos renovables y con recursos humanos capaces de generar investigación y desarrollo para apropiarse o crear las tecnologías necesarias y promover una industria nacional.

Diversos estudios sobre la valoración del potencial de energías renovables en el país estiman que México cuenta con recursos suficientes para satisfacer nuestras necesidades energéticas de manera eficiente y segura, entre ellos están:

- Energía solar. Con una superficie de 625 km², equipado con sistemas fotovoltaicos, en Sonora o Chihuahua, para generar toda la energía eléctrica que requiere hoy nuestro país.
- El potencial eólico aprovechable se ha estimado que podría alcanzar los 50 000 MW. Una evaluación realizada con imágenes satelitales en el Istmo de Tehuantepec arrojó un potencial de cerca de 10000 MW, incluyendo posibles instalaciones en el mar.
- El potencial de generación de electricidad a través de plantas mini hidráulicas se calcula en 3250 MW.
- El potencial de bioenergía va mucho más allá del que se hace en la actualidad. Se calcula que el potencial total podría alcanzar los 4500 PJ/año.

-
- En cuanto a la energía geotérmica, no se ha realizado una evaluación minuciosa de su potencial, pero se calcula que podrían existir más de 20000 MW de capacidad instalada. [6, 7]

La gama de fuentes primarias de energía actualmente se utiliza para producir en su mayoría electricidad, que es una forma de energía secundaria. En la *Figura 3* se muestra la distribución porcentual de las fuentes primarias en la generación de energía eléctrica, destacando de forma notable la quema de combustibles fósiles para dicho propósito.

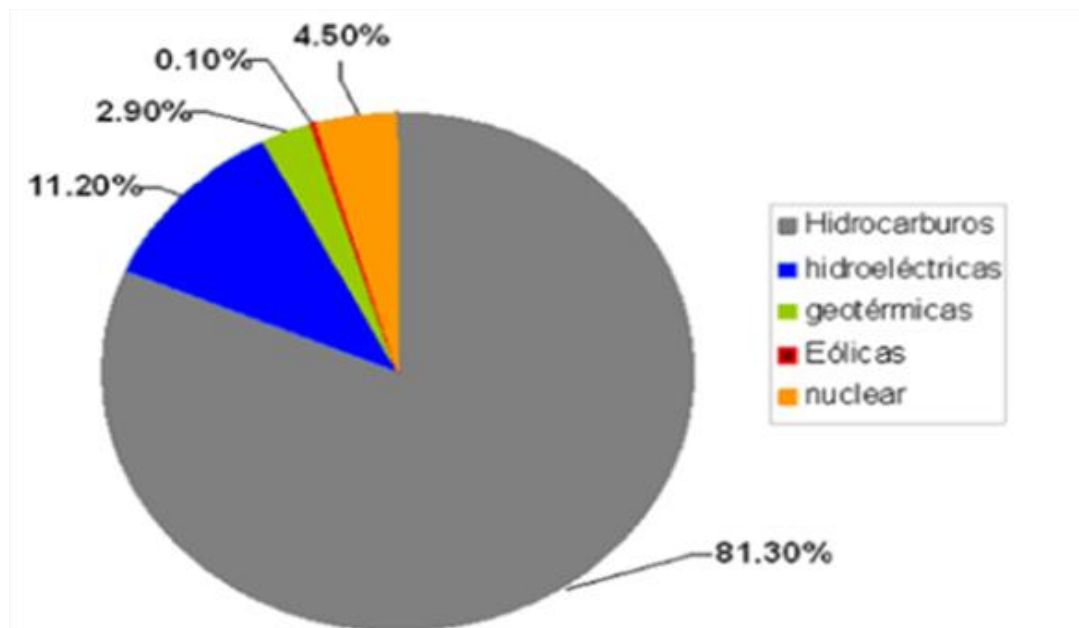


Figura 3. Potencial de Energías Renovables en México. [7]

1.3 Biodiesel

El término *biodiesel* hace referencia a su naturaleza renovable y biológica en contraste con el combustible diésel tradicional derivado del petróleo; por su parte, diésel alude a su uso en motores de este tipo. [8]

El biodiésel es un combustible sustituto del gasóleo para motores diésel, el cual puede ser producido partiendo de materias primas agrícolas (aceites vegetales y/o

grasas animales, entre otras opciones). [9] Posee las mismas propiedades del combustible diésel empleado como combustible para automóviles, camiones, ómnibus y puede ser mezclado en cualquier proporción con el diésel obtenido de la refinación del petróleo. [10.11]

ASTM, la Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales (por sus siglas en inglés), es un grupo de miembros voluntarios que prueba y fija las normas de materiales y procedimientos. Es una de las organizaciones internacionales de desarrollo de normas de referencia en varias partes del mundo incluyendo a México. [12]

La ASTM D6751 define al biodiesel como:

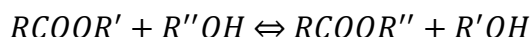
“Ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales y que se emplean en los motores de ignición de compresión (motores diésel) o en calderas de calefacción”. [13]

Este biocombustible es identificado como FAME (por sus siglas en inglés: Fatty Acid Methyl Esters) o también se le conoce como éster metílico (o etílico).

El biodiesel sustituye como combustible limpio y renovable a los derivados del petróleo, concretamente al diésel y lo hace con ventaja ecológica ya que reduce las emisiones de gases que provocan el efecto invernadero considerando su ciclo completo de vida. Así, por ejemplo, el uso de una tonelada de biodiesel, evita la producción de 2.5 toneladas de dióxido de carbono (CO₂) y sobre todo elimina, si se usa el biodiesel sólo en los motores, las emisiones de azufre (SO₂) del diésel, misma que provocan las lluvias ácidas. Además, lo que es fundamental: es un combustible renovable y no finito como los hidrocarburos. [8]

1.4 Proceso de Transesterificación

La transesterificación es el término general utilizado para describir una clase de reacciones orgánicas en donde un éster es transformado en otro a través del intercambio del grupo alcóxido. Cuando el éster original reacciona con un alcohol, el proceso de transesterificación se denomina alcoholísis. La transesterificación es una reacción de equilibrio y de la transformación se produce esencialmente mediante la mezcla de los reactivos a condiciones apropiadas.



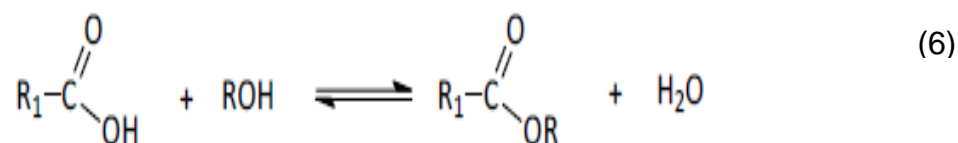
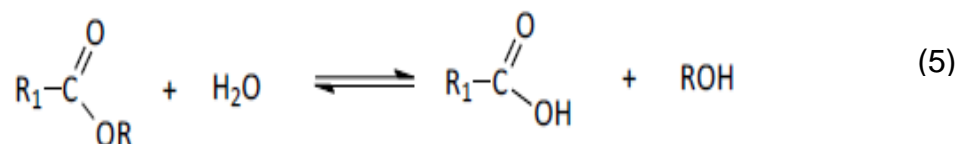
Representación general de una reacción de transesterificación.

Sin embargo, la presencia de un catalizador (generalmente un ácido fuerte o base) acelera considerablemente el ajuste de equilibrio provocando la aceleración de la rapidez de reacción. Adicionalmente, se en varios experimentos se ha observado que, con el fin de lograr un alto rendimiento del éster, el alcohol tiene utilizarse en exceso, sobre todo cuando se realiza la transesterificación en una sola etapa. [14, 15]

1.5 Catálisis Homogénea Básica

La catálisis homogénea es aquella en la que los catalizadores están en la misma fase que los reactivos. Actúan cambiando el mecanismo de reacción. Es decir, se combinan con alguno de los reactivos para formar un intermedio inestable. [16]

El mecanismo de la reacción de transesterificación de aceites vegetales con catalizadores básicos se muestra en las reacciones (1) a (4) (abajo). El primer paso, (reacción 1), es la reacción entre la base y el alcohol, produciendo un alcóxido y la base protonada. El ataque nucleofílico del alcóxido al grupo carbonilo del triglicérido genera un intermediario tetraédrico (*reacción (2)*), a partir del cual se forma el éster alquílico y el anión del diglicérido correspondiente (*reacción (3)*). El último desprotona el catalizador, regenerando la especie activa (*reacción (4)*), la cual ahora es apta de reaccionar con una segunda molécula del alcohol, a partir de otro ciclo catalítico. Diglicéridos y monoglicéridos se convierten por el mismo mecanismo a una mezcla de ésteres de alquilo y glicerina [17]



1.6 Catálisis Heterogénea

Si una reacción que se produce en una región interfacial de un sólido con una rapidez mayor que por sí sola se dice que intervino la catálisis heterogénea. Así por ejemplo, para una reacción donde los reactivos están en fase gas o disolución el catalizador se suele presentar en forma de sólido. [16] La utilización de un catalizador heterogéneo adecuado puede paliar las desventajas económicas y ambientales de un proceso homogéneo, simplificando los procesos de la producción y de la purificación. Los catalizadores heterogéneos, igual que los homogéneos pueden tener carácter básico o ácido. La ventaja de utilizar los catalizadores heterogéneos ácidos radica en que son capaces de esterificar los ácidos grasos de un aceite con un gran rendimiento y, además, son indiferentes a la presencia de ácidos grasos libres. [19] Sin embargo los catalizadores básicos permiten alcanzar mayores tasas de rapidez de reacción, con la condición de mantener bajas las concentraciones de ácidos grasos libres.

Entre los óxidos alcalinos y alcalino-térreos, el CaO es uno de los sólidos que exhiben una actividad de transesterificación más alta. Como cualquier otro catalizador básico, sus sitios superficiales se pueden envenenar por el contacto con el aire debido a la adsorción de CO₂ y de H₂O en la superficie del sólido, lo que finalmente puede acarrear la presencia de grupos carbonatos e hidroxilos. El CaO tiene una basicidad más alta, una solubilidad más baja, un precio más bajo y es más manejable que el KOH. Sin embargo, su rendimiento en la reacción de transesterificación es insuficiente para los usos prácticos. Recientemente, se ha

divulgado que su actividad catalítica puede ser mejorada empleando un tratamiento de activación térmica mediante la calcinación para quitar los grupos superficiales carbonatos e hidroxilos. También se ha demostrado que el CaO nanocristalizado es un catalizador eficiente para una reacción de transesterificación debido a la alta área superficial asociada a los tamaños y a las imperfecciones del cristal. Con el fin de mejorar su comportamiento, el CaO puede soportarse en un catalizador mesoporoso y coprecipitado con otros metales, como el óxido de zinc, para aumentar su disponibilidad como sitio activo. [20]

En resumen, en la *Tabla 1* se muestran las principales ventajas y desventajas de la catálisis homogénea y heterogénea.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de las principales vías de transesterificación de biodiesel. [19]

	Ventajas	Desventajas	Características de la Transesterificación
Catálisis Homogénea Básica	<ul style="list-style-type: none"> • Es la tecnología más utilizada comercialmente. • Condiciones moderadas de presión y temperatura. • Se obtienen rendimientos en tiempos de reacción de 60 min. aprox. • Menos Corrosivos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Son más difíciles de recuperar o separar y provocan la aparición de jabón. • También presentan el problema de su incompatibilidad con la presencia de ácidos libres. Una excesiva acidez libre da lugar a la inactivación del catalizador básico debido a la reacción de éstos con los ácidos libres. 	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere catalizador Alcalino (NaOH, KOH, NaCH₃O). • Son los más comunes pues proporcionan mejores rendimientos y el biodiesel presenta mejor calidad final.

Catálisis Heterogénea

- El catalizador puede ser reutilizado ya que no se consume en el proceso de producción, mientras que en el caso de catálisis homogénea, dados los problemas de separación, es necesario más catalizador fresco para cada producción.
- El catalizador heterogéneo se separa rápidamente de la mezcla de reacción por filtración, por lo que se facilita la purificación del biodiesel y la glicerina, y se evita el consumo de grandes volúmenes de agua.
- Como consecuencia de lo anterior, al no tener que procesar agua de lavado, se elude el lanzamiento de efluentes al medio ambiente y también se simplifica el equipo necesario para llevar a cabo el proceso.
- Problemas relacionados con la separación del catalizador y con la formación de jabón.
- Se estudia la utilización de algunos catalizadores heterogéneos sólidos, principalmente: ZrO_2 , ZnO , CaO , SO_4^{2-}/SnO_2 , SO_4^{2-}/ZrO_2 , KNO_3/KI , zeolitas, etc.

1.8 Comparación entre tipos de catalizadores.

En la *Tabla 2* se mencionan las principales condiciones de operación para catalizadores heterogéneos para biodiésel encontrados en la literatura.

Se observa que en el caso de la utilización de óxido de calcio, éste tiene un desempeño eficiente ya que se desactiva en promedio sólo cuando se ha utilizado alrededor de 10 veces y los rendimientos son superiores en todos los casos al 90%. Destaca su área específica baja; asimismo en algunas aplicaciones se observa que a menor cantidad de catalizador, se requiere mayor tiempo de reacción mientras que la temperatura de referencia es en cada caso cercana a 60°C.

Tabla 2. Diferentes condiciones de operación donde se emplean catalizadores heterogéneos para la transesterificación [4].

Autor	Año	Aceite	Cat.	A (m ² /g)	%	R (%)	Temp (°C)	Relación molar (M)	tr (min)	Ciclos
Liu	2007	Soja	SrO	1,05	3	95	65	12:1	30	10
Liu	2008	Soja	CaO	0.56	8	95	65	12:1	180	20
Granados	2007	Girasol	CaO	32	3	94	60	13:1	100	8
Veljkovic	2009	Girasol	CaO		1	98	60	6:1	120	
Kouzu	2008	Soja	CaO	13		93		12:1	120	
Sree	2009	Girasol	Mg(NO ₃) ₂ , ZrO(NO ₃)	47	0.1	98	65	53:1	50	4

Cat=Tipo de catalizador; A área superficial específica; %=porcentaje en peso de catalizador con respecto al peso de aceite; tr=tiempo de reacción.

En la *Tabla 3* se mencionan las diferentes aplicaciones de catalizadores tanto homogéneos como heterogéneos de tipo básico para propósitos de comparación. Asimismo se muestra el uso de catalizadores enzimáticos con potenciales aplicaciones masivas. En este último caso el uso de temperaturas del orden ambiental son una de las principales ventajas comparando estos catalizadores con el resto. Otro factor a favor de las enzimas es su rendimiento alto. Se puede visualizar que en el caso de los catalizadores heterogéneos, éstos tienen el potencial de generar grandes volúmenes de producción de biodiesel con una cantidad relativamente baja de catalizador.

Tabla 3. Comparación de catalizadores básicos de tipo homogéneo y heterogéneo.

Catalizador Básico				
AUTOR	AÑO	ACEITE	CATALIZADOR	DESCRIPCIÓN
Sarin Meher Li y Xie Arzamendi	2007 2006 2006 2008	Aceite de girasol Jatropha Palma	KOH o NaOH	El método industrial más ampliamente utilizado para la producción comercial de biodiesel a partir de aceites / grasas vegetales es una base catalizada proceso de transesterificación usando KOH o NaOH como la homogeneización catalizador y MeOH como el alcohol inferior.
Sharma	2006	Jatropha	Enzimas lipasa	Proceso enzimático. Se lleva a cabo a temperaturas moderadas con altos rendimientos.
Mbaraka y Shanks	2006		MgO	Mientras que sólo las 5,7 toneladas de sólidos soportados es suficiente para la producción de 100 mil toneladas de biodiesel. Esta dificultad de transferencia de masa se supera mediante el uso de un co-solvente tal como tetrahidrofurano (THF), sulfóxido de dimetilo (DMSO), <i>n-hexano</i> y etanol, que ayudan miscibilidad de petróleo y metanol conduce a aumentar en la velocidad de reacción.
Dossin	2006		MgO	Una desventaja con el uso de catalizador sólido es la formación de tres fases, junto con el aceite y el alcohol, lo que conduce a la difusión de limitaciones disminuyendo así la velocidad de la reacción.
Jitputti	2006		zeolitas, hidrotalcitas catalizadores soportados. y	
Granados	2007		MgO	Diversos usos

1.9 Descripción del origen de materias primas y catalizador.

Vegetales oleaginosos de referencia.

Para producir biodiesel existen varias materias primas que contienen los triglicéridos que se necesitan para obtener los ésteres alquílicos, entre los cuales los aceites vegetales son prometedores ya que las plantas de donde se extrae el aceite son variadas y por lo tanto pueden tener un potencial de cultivo en todo el territorio nacional sin necesidad de cuidados especiales.

La higuera (*Ricinus communis L.*) es un árbol o un arbusto que puede crecer por encima de 10 m de altura al llegar a una edad de 4 años. Actualmente se cultivan variedades que crecen a una velocidad de 60-120 cm/año. El ricino crece en los trópicos húmedos, en las zonas subtropicales secas (la precipitación óptima es de 750-1000 mm, y las temperaturas óptimas de 15-38 °C). Las semillas de ricino tienen forma ovalada y un tamaño de aproximadamente un centímetro. Estas semillas son tóxicas para los seres humanos y animales, ya que contienen ricina, ricinina y algunos alérgenos que son tóxicos. Esto es positivo ya que así su uso como recurso energético no compite con la producción de alimentos. [21]

La torta de ricino puede utilizarse para restaurar tierras agotadas; además, contiene productos que pueden usarse para el control de nematodos del suelo (gusanos parásitos), debido a la alta toxicidad que le confiere la ricina [22].

Las semillas de ricino normalmente contienen un 40-55% de aceite, un porcentaje superior comparado con otras plantas oleaginosas. [21]

En general, el aceite de ricino está compuesto por triglicéridos de varios ácidos grasos, aproximadamente el 80-90% de ácido ricinoleico, 3-6% de ácido linoleico, 2-4% de ácido oleico y el 1-5% de ácidos grasos saturados. [21] La química del aceite de ricino se centra en el alto contenido en ácido ricinoleico, el cual posee 18 átomos de carbono y presenta la particularidad de ser uno de los pocos ácidos grasos naturales cuya estructura química posee tres grupos funcionales altamente

reactivos: el grupo carboxilo en el carbono 1, el doble enlace o insaturación en el carbono 9 y el grupo hidroxilo en el carbono 12. Los grupos funcionales presentes en el ácido ricinoleico hacen posible su gran aplicación industrial. [23]

Otra característica opuesta a otros aceites es su indigestibilidad, solubilidad en alcohol, alta higroscopicidad y la baja acidez. La solubilidad del ricino en el alcohol es una propiedad muy positiva en la reacción de transesterificación, pues supondrá superar los inconvenientes de la transferencia de materia en los momentos iniciales de la reacción, que ralentiza el proceso cuando se emplean otros aceites. Gracias a ello, el biodiesel obtenido del aceite de ricino, podría tener un menor costo comparado con los obtenidos de otros aceites, ya que debido a su solubilidad en el alcohol la transesterificación podría efectuarse sin calefacción. [23] aunque con una rapidez inferior por el mismo hecho.

El biodiesel de aceite de ricino tiene mayor número de cetano que el procedente de otros aceites, lo que confiere una mejor calidad de ignición, además tiene más oxígeno, lo que hace que su combustión sea casi completa. También presenta mayor punto de inflamación que el diésel mineral, lo que garantiza mayor seguridad en el manejo y almacenamiento del biodiesel. [23]

El aceite de cártamo es un aceite vegetal de uso principalmente culinario que se extrae del fruto del cártamo o alazor (*Carthamus tinctorius* L.) [24] Se consume también como suplemento alimenticio. Su origen es la India aunque actualmente se cultiva en todo el mundo, entre los países destaca México, la India y estados Unidos [25]

La planta se adapta a suelos poco fértiles, necesita poca agua y crece en diferentes climas. Las ramificaciones de la planta producen de una a cinco cabezas florales y cada cabeza un promedio de 17 semillas. Éstas permanecen protegidas después de su maduración lo cual permite su recolección a un solo tiempo ya que no son atacadas por pájaros debido a la dureza de su cáscara.

El aceite de cártamo tiene alrededor del 78% en peso de ácido linoleico (C18:2), 13% de oleico (C18:1), 2% de esteárico (C18:0) y 7% de palmítico (C16:0). Dada su composición en mayor proporción de triglicéridos con cadenas de 18 átomos de

carbono este aceite de cocina es un buen candidato para la obtención de metil ésteres con composición uniforme, lo cual se ha aprovechado para producir biodiesel una vez que el aceite ya no es útil para propósitos alimentarios (aceite usado), aunque una gran cantidad de publicaciones implican el uso del aceite virgen como referencia. [26]

Otros tipos de aceite como el de oliva [27] también se emplean en estudios de transesterificación pero dicho aceite no es un referente dado su limitado uso como aceite para freír. Su uso más bien se enfoca para su consumo en crudo, por lo cual no genera prácticamente desechos.

Cáscara de huevo

La cáscara de huevo es un residuo generado durante el procesamiento de alimentos; esta pesa aproximadamente 1% de la masa total del huevo de gallina.

La cáscara de huevo está compuesta por carbonato de calcio (CaCO_3) 94%, carbonato de magnesio 1%, fosfato de calcio 1% y materia orgánica (4 %). Debido a su alto contenido de CaCO_3 y la disponibilidad como residuo, la cascara de huevo se puede aprovechar para obtener un catalizador heterogéneo, como alternativa para la reacción de transesterificación de grasas en la síntesis de biodiesel.

El CaO es el catalizador sólido básico que ha sido ampliamente estudiado, ya que presenta varias ventajas, entre las que se encuentran una larga vida útil, alta actividad catalítica y sólo requiere de condiciones moderadas de reacción. Por otro lado, el CaO ha atraído mucho la atención por sus diversas fuentes naturales a partir de desechos, como conchas de moluscos y huesos; estos depósitos representan una fuente de CaCO_3 que, al ser calcinados, producen óxido de calcio. [28]

Capítulo 2.

Técnicas de Caracterización

La caracterización de un sólido mediante distintos métodos, tiene como finalidad conocer cualitativa y cuantitativamente cómo está constituido el catalizador tanto en el *bulk* como en la superficie y qué transformaciones sufre como consecuencia de diferentes tratamientos y exposiciones tanto al ambiente natural como al ambiente de reacción.

La caracterización de un catalizador proporciona tres tipos de información:

- Composición química y estructura (*bulk* y superficial).
- Textura y propiedades mecánicas.
- Actividad y selectividad catalítica.

Composición química y estructura. Se refiere al estudio de la composición, estructura y proporciones de las fases individuales presentes, la composición en el *bulk* y en la superficie y la naturaleza y proporciones de los grupos funcionales que pueden estar presentes.

Textura y propiedades mecánicas. Trata de la forma y tamaño de las unidades de catalizador, estructura de poro, área superficial total y disposición de las fases individuales entre sí. El estudio de las propiedades mecánicas se refiere a aquellas que son de importancia a nivel industrial, tales como: resistencia a la abrasión, dureza, resistencia al esfuerzo.

Actividad catalítica. Es una medida cuantitativa de la habilidad de un catalizador de acelerar una reacción química bajo condiciones específicas. Se habla entonces de rapidez de reacción, o alguna cantidad relacionada con la rapidez de reacción por unidad de cantidad de catalizador, además de incluir selectividad a productos.

Aunque existe una gran variedad de técnicas empleadas para la caracterización de sólidos y superficies, solo se presenta una breve descripción de las técnicas empleadas en la presente tesis. [29]

2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La DRX es una técnica de vital importancia para el análisis cualitativo y cuantitativo de compuestos cristalinos.

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta de aproximadamente 1 \AA (10 a 0.01 nanómetros), que es la medida del tamaño de un átomo. Se producen por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que implican a los orbitales atómicos más internos.

DRX consiste básicamente en hacer incidir un haz de rayos X sobre una muestra sólida, el cual es difractado en el espectro por las fases cristalinas en función de la distancia entre los planos atómicos de la fase y el ángulo de difracción 2θ . Este comportamiento se rige por la ley de Bragg (ecuación 7):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad (7)$$

Siendo d es la distancia interplanar, n el orden de refracción, λ es la longitud de onda de los rayos x y θ el ángulo de difracción.

Este patrón de difracción se utiliza para identificar las fases cristalinas del espécimen y para medir sus propiedades estructurales. [30]

En el análisis de DRX se realiza un barrido desde los pequeños ángulos θ hasta los ángulos más altos. La radiación que es difractada se recoge por un detector móvil que va siguiendo la dirección de los rayos difractados. Al finalizar se consigue un difractograma que representa la intensidad de la radiación difractada en función del ángulo θ o 2θ . [29]

En la *Figura 4* se muestra la representación de un haz de rayos X que incide sobre un cristal; éste haz es difractado en cada plano de átomos presente. El ángulo de incidencia es siempre igual al ángulo de difracción. La distancia interplanar d se determina empleando la ecuación de Bragg. [29]

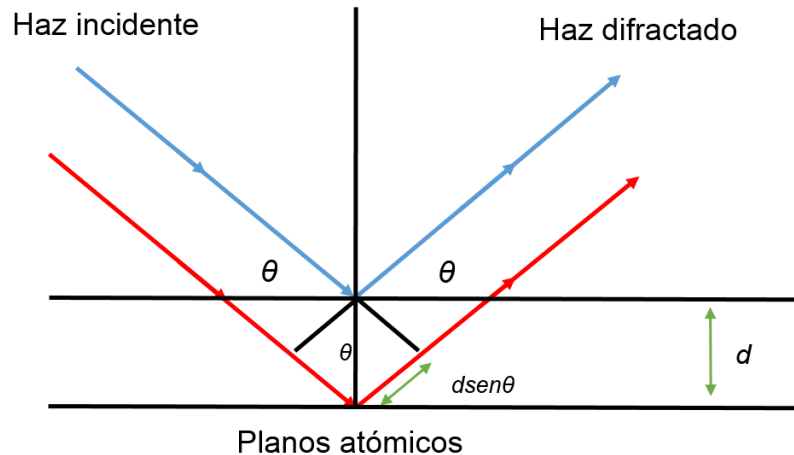


Figura 4. Reflexión de rayos X a partir de dos planos de átomos en un sólido cristalino.

2.2 Adsorción/Desorción de N_2

Es una de las técnicas más utilizada para la determinación del área superficial de sólidos porosos. Este proceso criogénico se lleva a cabo a la temperatura de saturación del nitrógeno líquido (-196°C a presión atmosférica). Se mide la cantidad de N_2 absorbido sobre la muestra, en función a la presión parcial del gas. Cuanto más progresa la adsorción, disminuye la presión del sistema hasta alcanzar el equilibrio. Con la cantidad adsorbida a diferentes presiones, se traza una isoterma de adsorción en la cual se presenta el volumen adsorbido en función de la presión de equilibrio. [31]

De las isotermas de adsorción se obtiene información de la distribución de tamaño de poro de la muestra, con la ayuda de la clasificación normalizada por la IUPAC, que es la manera comúnmente utilizada asimismo se utiliza para calcular el área superficial de un sólido.

La teoría BET, desarrollada por Langmuir inicialmente, incorpora el concepto de multicapa, donde las fuerzas de activación en la condensación de gases son también responsables de la energía de enlace en la adsorción multicapa.

La distribución de volumen de poro se determina cuando la isoterma de adsorción permite relacionar la cantidad de adsorbato adquirido en un paso, con el tamaño medio de los poros llenados en ese mismo paso. El método BJH es un método para poros cilíndricos, pero puede generalizarse para diferentes modelos geométricos de porosidad utilizando en cada caso factores geométricos adecuados. [29]

2.3 Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman se basa en las transiciones vibracionales y rotacionales, similares a la espectroscopía infrarroja. Dado que las reglas de selección son diferentes, la información obtenida frecuentemente complementa la obtenida por los estudios de infrarrojo y proporciona información estructural muy valiosa.

En un experimento Raman, un rayo monocromático de luz ilumina la muestra; a continuación se realizan observaciones de luz dispersada en ángulo recto respecto al rayo incidente. Un requisito importante es que el detector se encuentre en ángulo recto a la fuente de luz. Un problema que puede ocurrir es la absorción del rayo de luz monocromática (el cual conduce a la descomposición) causando fluorescencia. Este problema se minimiza con la selección de una línea láser apropiada: el láser de He-Ne da una línea de 6328 Å (rojo); el láser de Ar da líneas de 4579, 4658, 4765, 4880, 4915 y 5145 Å (azul-verde) (el Ar+ líneas a 4880 y 5145 son usadas frecuentemente); y el láser de Kr da líneas a 5682 y 6471 Å. [32]

La espectroscopia Raman ayuda al estudio de las vibraciones de moléculas poli-atómicas. Para que una vibración sea activa en espectroscopia Raman tiene que dar un cambio en el momento dipolar molecular. Para muchas moléculas con cierta simetría, uno o más de los modos normales no corresponden a ningún

cambio del momento dipolar, por lo que el estudio del espectro IR puede no dar todas las frecuencias de modos normales. Estos modos inactivos en IR pueden ser activos en Raman, permitiendo así la determinación de sus frecuencias. Por ejemplo, la molécula tetraédrica del metano tiene una vibración no degenerada (ν_1), una vibración doblemente degenerada (ν_2) y dos vibraciones triplemente degeneradas (ν_3 y ν_4); de ellas, sólo ν_3 y ν_4 son activas en IR, pero las cuatro son activas en Raman. [32]

2.4 Espectroscopia de Infrarrojo IR

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. (Ver *Figura 5*)

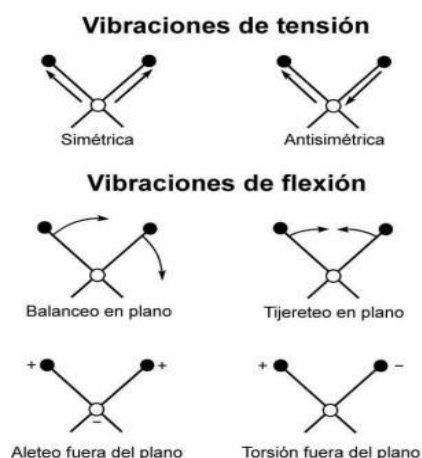


Figura 5. Representación de los diferentes tipos de vibraciones moleculares en el espectro del infrarrojo.

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como O₂ y Br₂) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo.

De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, se puede obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en un material.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300 cm⁻¹) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre 1300 y 400 cm⁻¹ (infrarrojo lejano), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas). Es la denominada zona de la huella dactilar (flexión de enlaces CH, CO, CN, CC, etc.). En esta zona de longitudes de onda, pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción. [33]

En las siguientes tablas (*Tablas 4 y 5*) se encuentran enlistada las bandas de absorción correspondientes a las moléculas orgánicas e inorgánicas más frecuentes. [34]

Tabla 4. Bandas de absorción correspondientes a moléculas orgánicas más frecuentes

Frecuencias características de grupos orgánicos poliatómicos			
f = fuerte, m = medio, d = débil			
Tipo de vibración		Frecuencia (cm⁻¹)	Intensidad
C-H	Alcanos (tensión)	3000-2850	f
	-CH ₃ (flexión)	1450 y 1375	m
	-CH ₂ - (flexión)	1465	m
	Alquenos (tensión)	3100-3000	m
	Alquenos (fuera del plano de flexión)	1000-650	f
	Aromáticos (tensión)	3150-3050	f
	Aromáticos (fuera del plano de flexión)	900-690	f
	Aldehídos	2900-2800 2800-2700	d d
C=C	Alqueno	1680-1600	m-d
	Aromáticos	1600 y 1475	m-d
C ^o C	Alquino	2250-2100	m-d
C=O	Aldehído	1740-1720	f
	Cetona	1725-1705	f
	Ácidos carboxílicos	1725-1700	f
	Éster	1750-1730	f
	Amida	1670-1640	f
	Anhídridos	1810 y 1760	f
	Cloruro ácido	1800	f
C-C	Alcoholes, éteres, ésteres ácidos carboxílicos, anhídridos	1300-1000	f
O-H	Alcoholes, fenoles Libre	3650-3600	m
	Alcoholes, enlace H	3500-3200	m
	Ácidos carboxílicos	3400-2400	m
N-H	Aminas y amidas primarias y secundarias (tensión)	3500-3100	m
	Aminas y amidas primarias y secundaria (flexión)	1640-1550	m-f
C-N	Aminas	1350-1000	m-f
C=C	Iminas y oximas	1690-1640	d-f

Tabla 5. Bandas de absorción correspondientes a moléculas inorgánicas más frecuentes.

Frecuencias características de grupos inorgánicos poliatómicos f = fuerte, m = medio, d = débil, a = agudo		
Grupo	Frecuencia (cm⁻¹)	Intensidad
(CO ₃) ⁻²	850-875	m
	1425-1450	f
	2400-2600	d
(HCO ₃) ⁻²	650-665	m
	685-720	m
	820-850	m
	990-1015	m
Silicatos	940-1050	f
(NO ₂) ⁻	830-850	d
	1220-1250	f
	1325-1375	d
(NO ₃) ⁻	800-850	m,a
	1350-1375	f
(NH ₄) ⁺	1390-1440	f
	3050-3350	m
(PO ₄) ⁻²	1000-1050	f,f
H ₂ O (agua de cristalización)	1600-1700	m
	3190-3550	m

2.5 Fluorescencia producida por rayos X

La fluorescencia es un proceso de emisión en el cual las moléculas son excitadas por la absorción de radiación electromagnética. Las especies excitadas se relajan al estado fundamental, liberando su exceso de energía en forma de fotones. Una de las características más atractivas de los métodos de fluorescencia es su sensibilidad inherente, la cual es, con frecuencia, de uno a tres órdenes de magnitud mejor que las de la Espectroscopia de absorción. No obstante, los métodos de fluorescencia se aplican mucho menos que los métodos de absorción debido al número relativamente limitado de sistemas químicos que se pueden hacer fluorescer. [35]. A pesar de ello, es una técnica muy adecuada para determinar la concentración de calcio en minerales, dado que este elemento produce fluorescencia.

2.6 Espectroscopía de Fotoelectrones inducidos por Rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones inducida por rayos X, XPS ó ESCA (Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico), es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día. La popularidad de esta técnica se deriva del alto contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de problemas.

La técnica XPS se cataloga dentro de las técnicas analíticas de espectroscopías electrónicas, denominadas de este modo porque se miden electrones. El más básico análisis de XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. Con aplicaciones más completas de la técnica se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie. La gran potencia de esta herramienta de trabajo se vislumbra en las siguientes aplicaciones, realizadas en los primeros 10 nm de una superficie:

- Identificación de todos los elementos presentes (excepto H, He) en concentraciones mayores al 0.1%.
- Determinación semi-cuantitativa de la composición elemental de la superficie (error $< \pm 10 \%$).
- Información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.
- Información de grupos orgánicos utilizando reacciones de derivatización.
- Perfiles de profundidad de 10 nm no-destructivos y destructivos de profundidades de varios cientos de nanómetros.
- Variaciones laterales en la composición de la superficie.
- Estudio sobre superficies hidratadas (congeladas). [36]

2.7 Resonancia Magnética Nuclear (H-RMN)

La resonancia magnética Nuclear (RMN) es la técnica que mayor información estructural proporciona. Ello se debe a que se observan los núcleos de los átomos y se puede conocer la influencia de cada entorno molecular sobre cada uno de los átomos. Los átomos más abundantes en los compuestos orgánicos, H y C, se pueden observar fácilmente con cantidades no muy grandes de muestra. Puesto que en cada caso se pueden sacar conclusiones sobre el entorno próximo (e incluso lejano) a cada átomo, se puede llegar a deducir la estructura de dichos compuestos.

Además de los átomos de H y C, se pueden observar otros átomos, siempre que haya una abundancia suficiente (en función de la sensibilidad de cada uno de ellos) de un isótopo magnéticamente activo (momento magnético). En el caso del hidrógeno el isótopo más abundante ^1H es el que se observa. Para el carbono, el isótopo observado es el ^{13}C , mientras que el más abundante, ^{12}C es magnéticamente inactivo. Otros isótopos magnéticamente activos que se pueden observar son ^{15}N y ^{31}P , para los átomos más relevantes entre las biomoléculas. [37] Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes (*Figura 6*). [38]

En presencia de un campo magnético, los núcleos de los átomos que poseen momento magnético de spin, pueden tener dos (o más) orientaciones en dicho campo. En el caso de los núcleos de ^1H y ^{13}C , con momento de spin $\frac{1}{2}$, pueden tener dos orientaciones, una a favor y otra en contra del campo externo. [37]

El comportamiento de los núcleos en el campo magnético puede verse influido de múltiples maneras, para dar diverso tipo de información, pero la información básica que se obtiene es:

- Frecuencia a la que sale cada núcleo en concreto-DESPLAZAMIENTO
- Número de núcleos de cada tipo- INTEGRAL
- Número y disposición de los núcleos próximos- MULTIPLICIDAD [37]

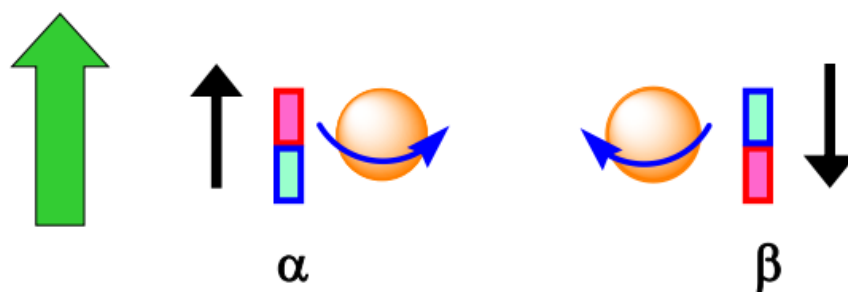


Figura 6. Orientación del spin en el campo. [37]

En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético, tal y como se muestra en la *Figura 7*, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín α , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β . [37]

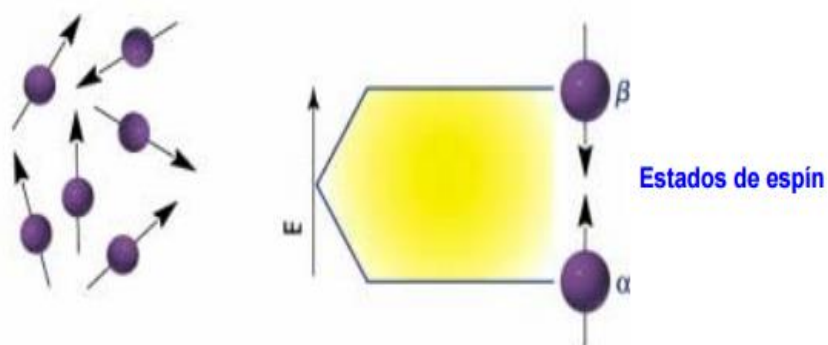


Figura 7. Estado del espín

Existen más núcleos en el estado de espín α que en el β pero aunque la diferencia de población no es enorme sí que es suficiente para establecer las bases de la espectroscopia de RMN. [38]

Capítulo 3.

Desarrollo Experimental

3.1 Síntesis del Catalizador.

En esta sección se describen algunos aspectos del trabajo experimental.

El polvo de cascara de huevo, en cantidades pequeñas, se utiliza en algunas partes del mundo como suplemento de calcio, dado que la cascara de huevo contiene mucho calcio en formada de carbonato de calcio (CaCO_3)

Para elaborar el polvo a partir de la cascara de huevo se realizaron los siguientes procesos:

- ▶ La cáscara de huevo se lavó con agua desionizada para la extracción de las membranas, previo tratamiento para remover materia orgánica.
- ▶ El catalizador se recuperó filtrándolo.
- ▶ Se secó durante la noche en la mufla a 100°C .
- ▶ La cascara obtenida del huevo se trituró en un mortero cerámico.
- ▶ Se calcino a 900°C en una mufla (*Figura 8*) para eliminar la humedad durante una hora. Una vez calcinada se almacenó en un frasco para evitar el contacto con la humedad debido a que el CaO es higroscópico.



Figura 8. Equipo utilizado para el tratamiento térmico.

3.2 Síntesis del Biodiesel

La obtención de biodiesel a través del proceso de transesterificación se realizó con diferentes Aceites Vegetales (Ácido de cártamo u oleico y Ricino)

✓ Proceso de transesterificación

La reacción de transesterificación se llevó a cabo en un matraz de fondo plano de tres bocas equipado con un condensador y un termómetro (*Figura 9*). Se utilizó una parrilla con agitación constante por medio de una bala magnética, recirculando durante cierto tiempo. El reactor se llenó inicialmente con una relación preestablecida de metanol-aceite, en donde se le agregó el catalizador tratado.



Figura 9. Equipo para el proceso de transesterificación.

Este proceso se llevó a cabo con diferentes cantidades de catalizador, con diferente relación y diferentes volúmenes de metanol anhidro. Todos los experimentos se realizaron a presión atmosférica. Se sometió a calentamiento a 60°C. Para evitar la evaporación del metanol se utilizó un condensador.

✓ Proceso de Separación de catalizador

Después de la reacción de transesterificación, el catalizador se eliminó de la mezcla por filtración (*Figura 10*).

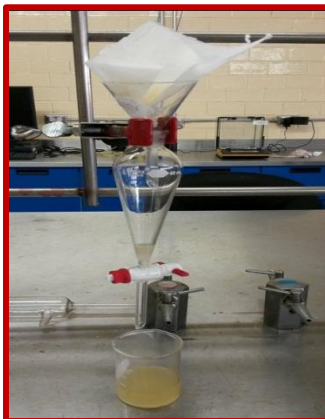


Figura 10. Proceso de recuperación del catalizador.

El filtrado se mantiene en el embudo de separación durante 1h. Una vez obtenida la muestra se procede a separar las fases: los esteres metílicos de ácidos grasos y la glicerina.

✓ Evaporación del Metanol

Este proceso consistió en eliminar la cantidad excesiva de metanol en la capa superior, el cual se realizó por medio de evaporación en un vaso de precipitados sobre una parrilla a 60° C en la campana de extracción durante 1 hora.

El producto de transesterificación se analizó por las siguientes técnicas de caracterización:

- Infrarrojo (FT-IR)
- Resonancia Magnética Nuclear (H-RMN)

Capítulo 4.

Discusión de Resultados

Caracterización del Catalizador.

4.1 Rayos X

El espectro de la *Figura 11* corresponde con el difractograma del CaO lo que confirma que la temperatura de calcinación fue la adecuada. El patrón de XRD del catalizador de CaO se muestra en la *Figura 11*. Se observa la formación de dos fases la CaO y la de Ca(OH)₂. Los picos a $2\theta = 32,1^\circ$, $37,2^\circ$, $53,9^\circ$, $64,2^\circ$ y $67,4^\circ$ son picos característicos de CaO, mientras los picos a $2\theta = 28,6^\circ$, $34,1^\circ$, $46,9^\circ$ y $50,7^\circ$ se asignan al Ca(OH)₂. [39]

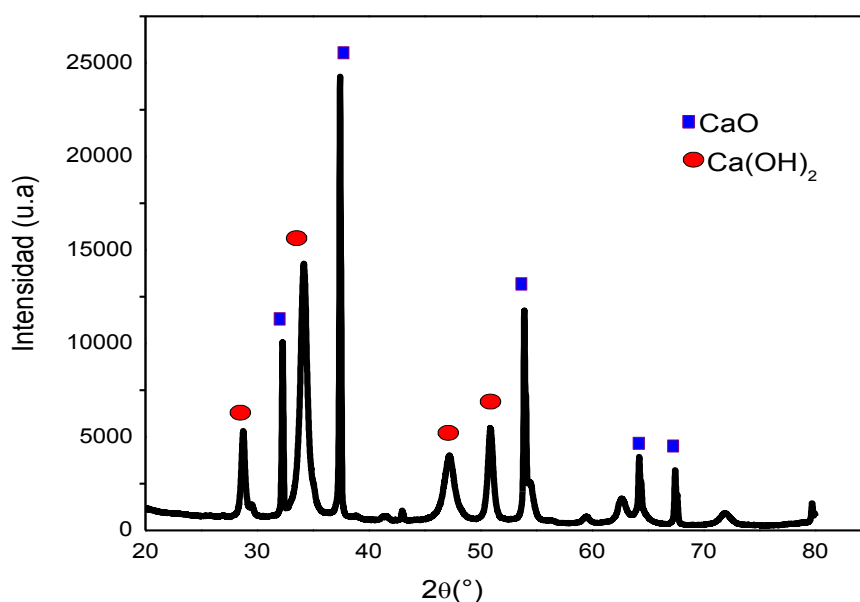


Figura 11. Difracción de rayos X de la muestra de catalizador.

4.2 Adsorción/ desorción de N₂

Las Propiedades Texturales de los catalizadores, se midieron con base a las isothermas de absorción y desorción de N₂ obtenidas en un equipo NOVA 1200 (Quantachrome). Las muestras fueron previamente desgasificadas en vacío a 150°C durante 20 h.

Las isothermas resultantes corresponden al tipo IV (clasificación IUPAC) ya que muestra un ciclo de histéresis (tipo H4) resultante de la mesoporosidad entre partículas. La superficie específica del catalizador se determinó por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), y se encontró con un valor de 1.02 m² g⁻¹ (Figura 12). En la bibliografía el área superficial esta reporta de aproximadamente 43 m²/g. Sin embargo en este trabajo el CaO fue calcinada a 800°C, provocando una disminución del área superficial [40]

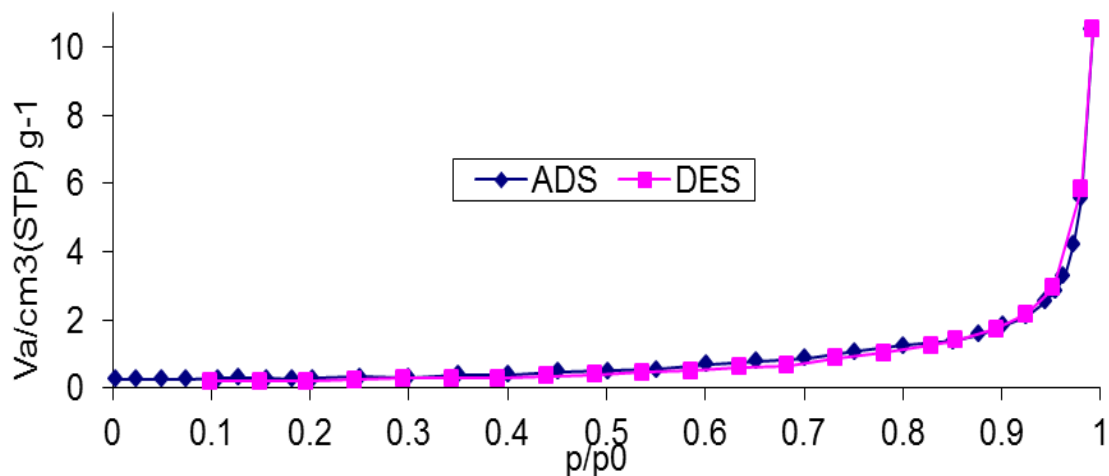


Figura 12. Isotherma de Fisiorción de nitrógeno.

Distribución del Tamaño del Poro

El diámetro medio de poro obtenido mediante la aplicación del método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) en la rama de desorción de la isoterma se observó una distribución bimodal con un tamaño medio de poro entre 58.57 nm [40, 41] La mayor parte de los diámetros del poro está contenida en 80 y 105 nm (Figura 13).

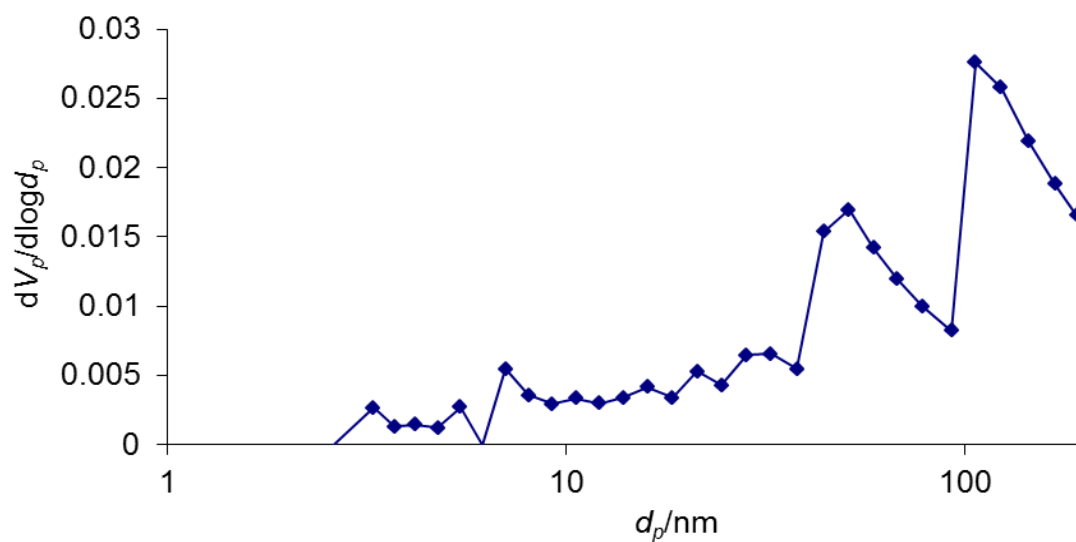


Figura 13. Distribución de tamaño de poro.

Volumen Total del Poro

La porosidad, vista como la relación del volumen de los poros abiertos con el volumen del sólido fue de .015 cm³/g de catalizador. Ésta se determinó a partir de los datos de las isotermas desorción.

4.3 Fluorescencia

En la *Figura 14* se aprecia que en la muestra de catalizador el principal componente es el calcio. Así como también, mediante la prueba de fluorescencia se determinó que el 99.7% lo constituye este elemento.

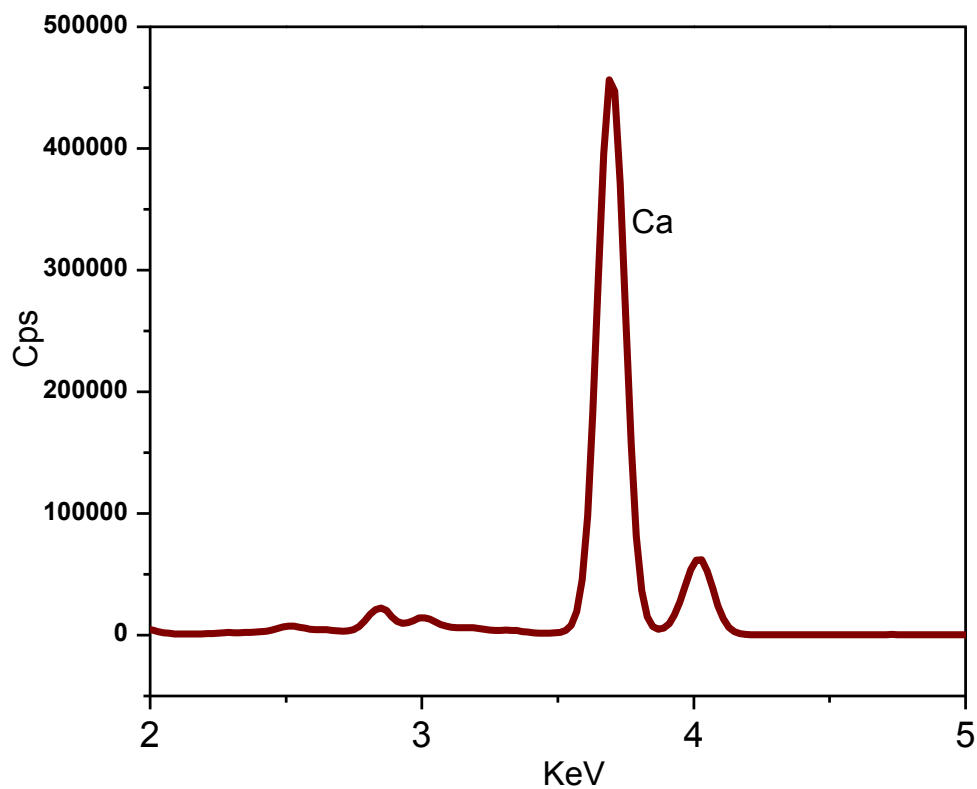


Figura 14. Resultados de la fluorescencia de rayos X.

4.4 Espectroscopía de Raman

En la *Figura 15* se muestra el espectro Raman de una muestra del catalizador.

El pico 1769 cm^{-1} se atribuyó al modo de estiramiento simétrico de O-Ca-O sin puente de átomos de oxígeno. Las bandas de 10920 y 1261 cm^{-1} se atribuyen al estiramiento asimétrico de enlaces O-Ca-O. Un pequeño pico a 2310 cm^{-1} se asigna a CO_2 atmosférico.

La región comprendida entre 1496 a 1919 cm^{-1} corresponde a especies carbonato, adsorbidas al óxido de calcio, la forma de cómo pueden adsorberse estas especies, se muestra en la *Figura 16*. [42]

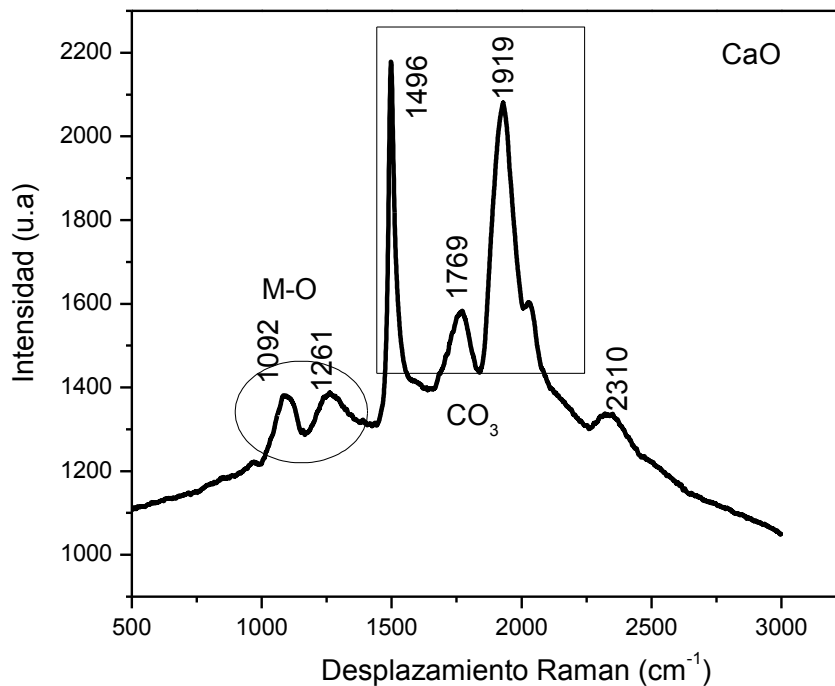


Figura 15. Microscopia de Raman de CaO.

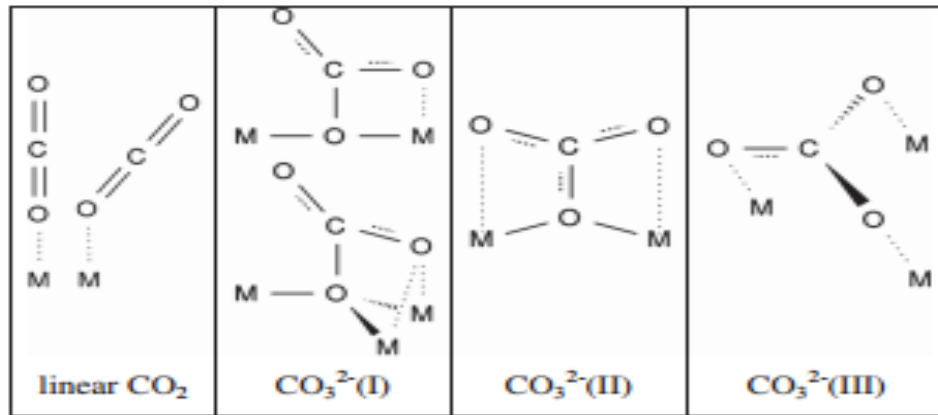


Figura 16. Modos de adsorción de CO₂ en sitios básicos.

4.5 Espectroscopía XPS

Se presenta el espectro general de XPS (*Figura 17*) para los polvos de CaO. Se puede observar a 23 eV un pico asignado a Ca 3p, un segundo pico se observa a 45.08 eV de la especie de Ca 2s. A mayor energía se presentan dos picos a 248.08 y 442.08 eV asignados al calcio 2p y 2s respectivamente. El pico asignado a 442.08 electrón-volts indica también una especie de Ca 2s, un pico a 535.08 eV corresponde al O 1s, finalmente un pequeño pico a 1071.14 eV se presenta un pico correspondiente al Na 1s. [43-45]

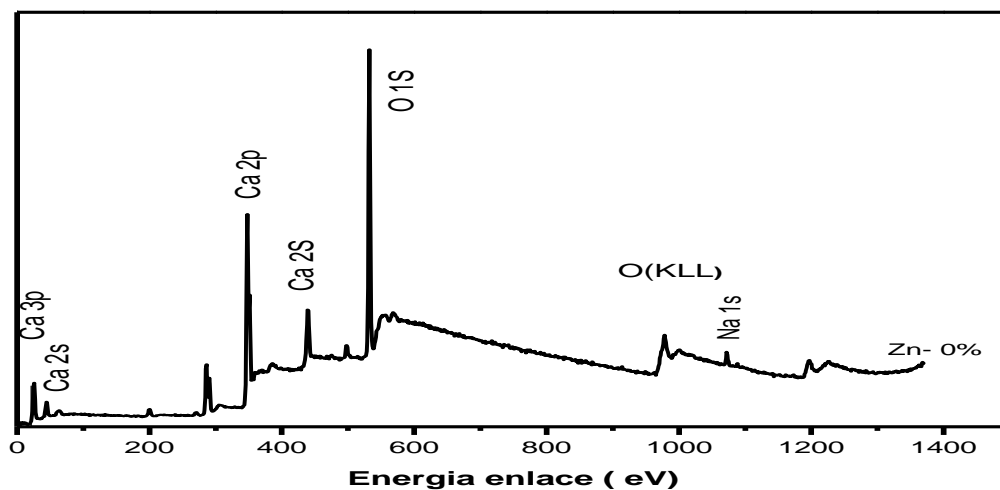


Figura 17. Espectro XPS general para CaO.

Los espectros comprendidos en regiones específicas así como sus contribuciones se muestran en las *Figuras 18-20*.

La caracterización por XPS nos da información importante de la composición e interacción molecular. En la *Figura 18* se puede ver al C1s aproximadamente a 285 eV. La deconvolución del espectro nos muestra un pico a 289 eV, y que está asignado a especies carbonato (CO_3), la interacción C-C se presenta con un pico a 286 eV y finalmente a 288 eV se presenta un pico correspondiente a la interacción C-O. EL CO_3 es debido a que CaO es muy básico y para estabilizar su superficie adsorbe moléculas acidas, en este caso el CO_2 atmosférico. Con este análisis se corrobora la basicidad del material, el cual es una gran influencia en la actividad.

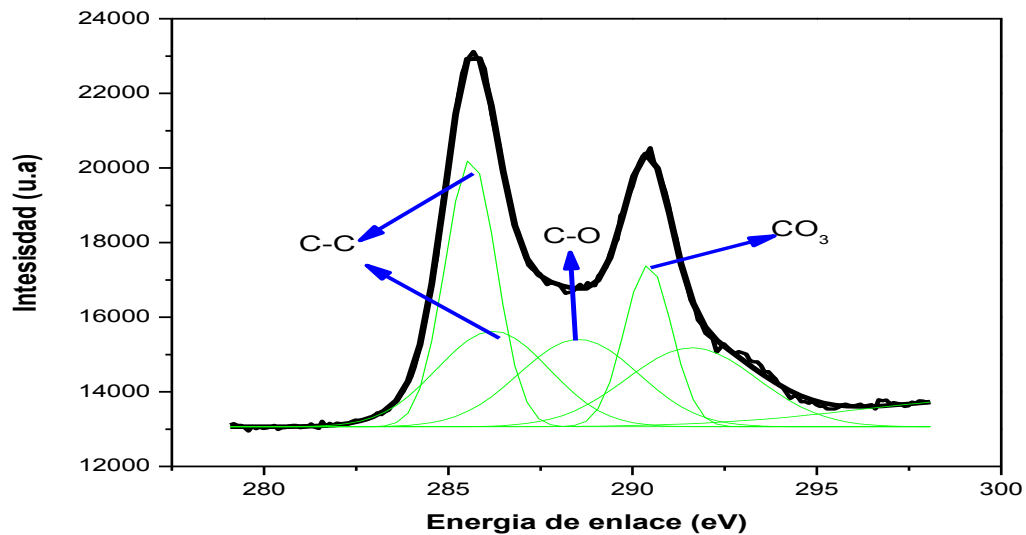


Figura 18. XPS de Carbono

La *Figura 19* muestra el espectro XPS para la especie Ca, se pueden apreciar dos energías para Ca 2p_{3/2} and Ca 2p_{1/2}, a 346.7, y 350.7 eV, respectivamente y ambas son de Ca⁺². No se observa otra especie en esta región.

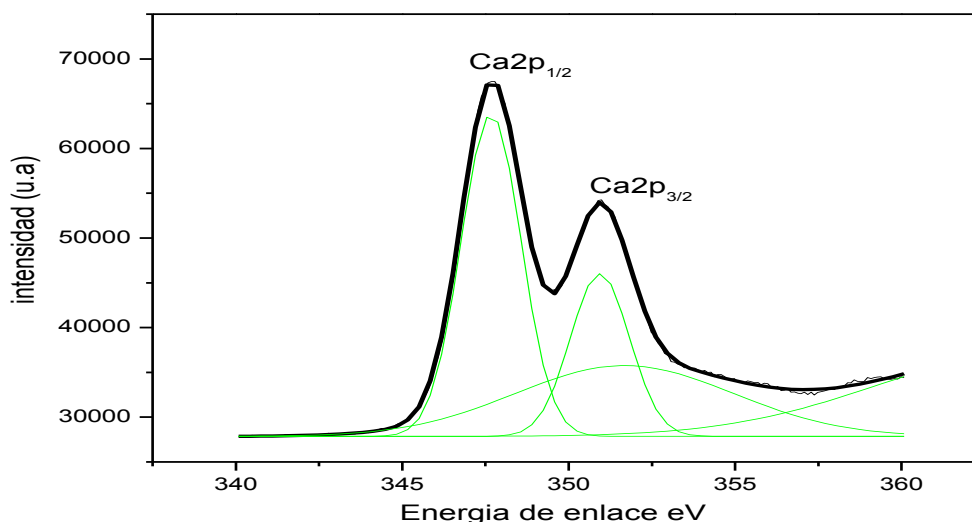


Figura 19. XPS de Ca2P1/2 y Ca2P3/2

El O1s mostrado en la *Figura 20* se observa en un intervalo de 531.6 eV a 531.0 eV. El O1s en las muestras de CaO es característico del O₂. Por deconvolución del espectro se puede ver tres picos: uno a 531 eV y es debido a especies de O-Ca, otro a 532.53 eV y corresponde a especies de C-O, debido nuevamente a especies carbonato que se adhieren a la superficie del material básico. Finalmente un pico a 534.57 eV es característico OH. Los OH están también adheridos a la superficie de material de CaO.

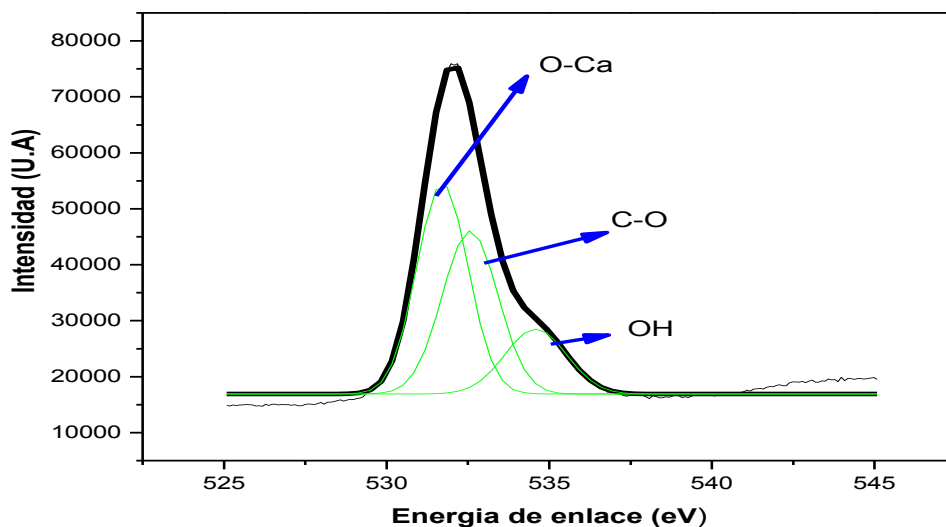


Figura 20. XPS de O1s.

Resultados de la reacción

4.6 Infrarrojo (FT-IR)

La espectroscopia FTIR se utilizó para monitorear la reacción de transesterificación. La *Figura 21* muestra al espectro de referencia del aceite de cocina variando la relación metanol-aceite y la cantidad de catalizador, y el espectro FTIR de biodiesel. Se observa una vibración para el grupo metoxi ($\nu_{C=O}$) a 1740 cm^{-1} . La banda debido a la vibración $\nu_{C(=O)-O}$ muestra un pico a 1244 cm^{-1} . Una nueva banda en 1195 cm^{-1} se observó para el biodiesel y se atribuyó a la vibración ρ_{Me} . La banda observada en 1169 cm^{-1} se atribuyó a grupos metilo cerca de los grupos carbonilo.

El biodiesel lo mismo que el aceite vegetal absorbe en la región de 2750 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} correspondiente a los modos de vibración de $-CH_2$ y $-CH_3$. Por otro lado, los picos entre 1170 cm^{-1} y 1183 cm^{-1} se asignan a la banda de vibración asimétrica de los enlaces O-C-C correspondientes al éster metílico. Por otro lado

se pueden observar dos señales de mediana intensidad que aparecen a 1480 y a 1670 cm^{-1} las cuales, se atribuyen a vibraciones de extensión de grupos esteres y carbonilos respectivamente perteneciente al biodiesel.

En las Figuras 22 -23 se muestran las bandas arriba referidas para diferentes condiciones de reacción y mezclas de aceite-alcohol.

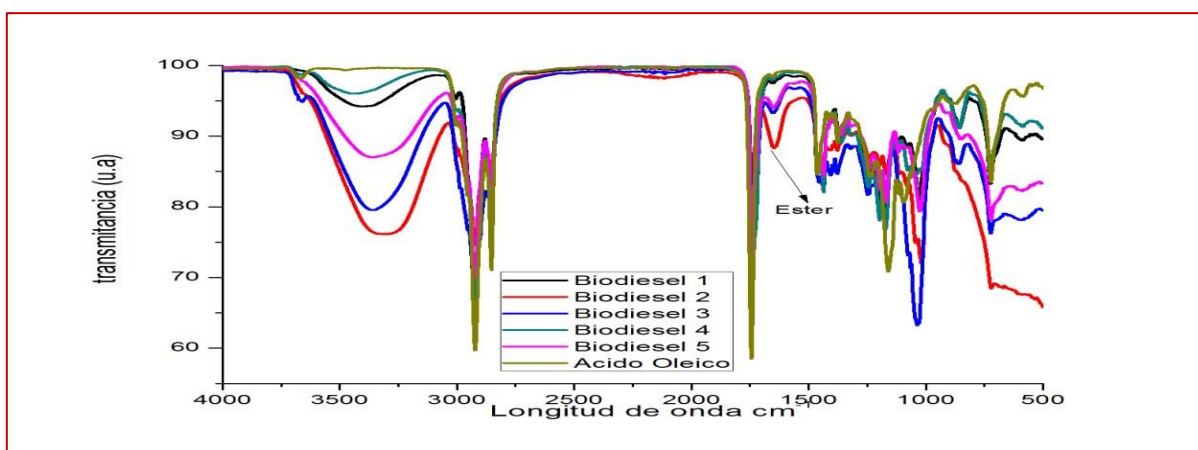


Figura 21. Formación de biodiesel utilizando diferente relación de catalizador y aceite vegetal.

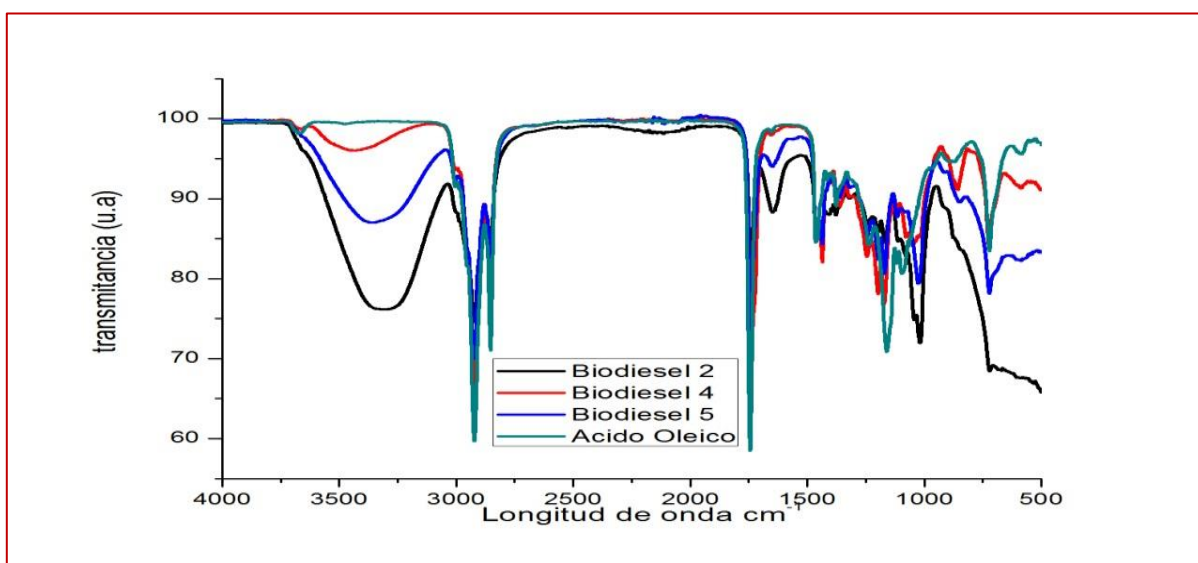


Figura 22. Formación de biodiesel utilizando diferente relación de catalizador a partir del aceite de Ácido Oleico.

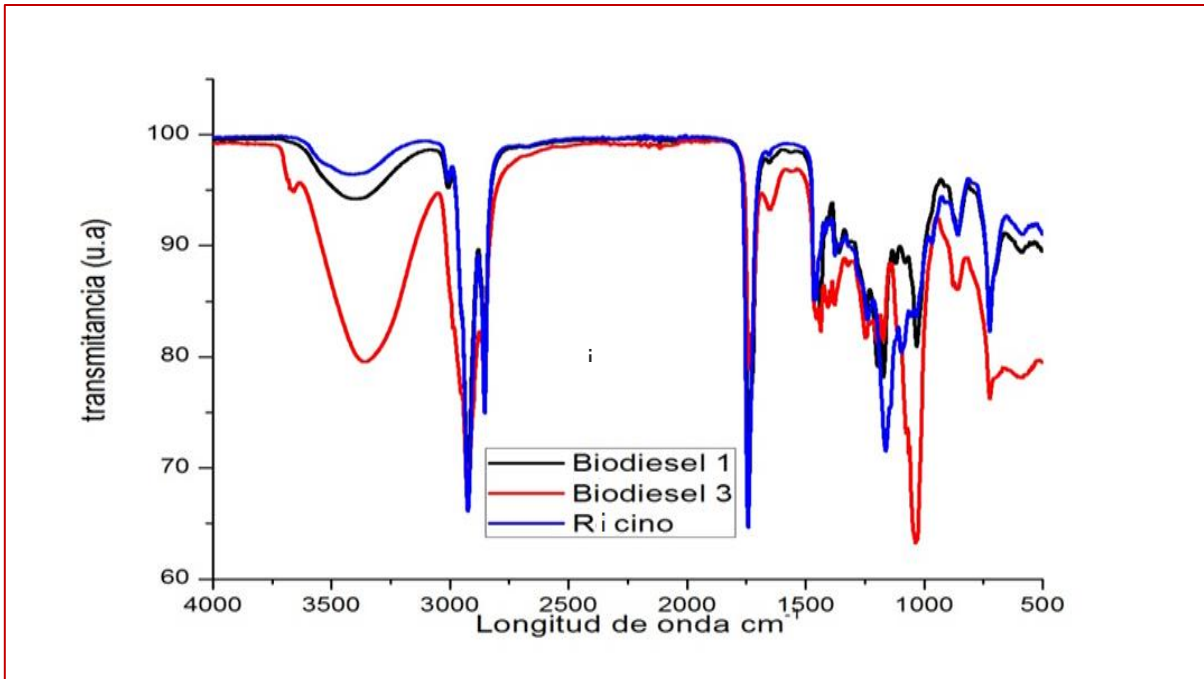


Figura 23. Formación de biodiesel utilizando diferente relación de catalizador a partir del aceite de Ricino.

4.7 Resonancia Magnética Nuclear (H-RMN)

El espectro de resonancia magnética nuclear mostrado en la *Figura 24*, es del producto de transesterificación del aceite de ricino. En el espectro de H-RMN se muestra un singlete en 3,6 ppm fuerte que indica la presencia del metil éster (CO_2CH_3). Las señales a 3.2 ppm corresponde a los protones de los grupos CH_2 adyacente a los restos de éster metílico ($-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ de ésteres metílicos). Estas señales pueden utilizarse para la cuantificación de los rendimientos.

Para la determinación del rendimiento de ésteres metílicos por RMN, las señales relevantes para la integración se eligen de los grupos metoxido en los ésteres de metilo que en el espectro se encuentra en 3.6 ppm y del grupos metileno en los ésteres de etilo presente en 2.3 ppm en el espectro, integrados a una resolución de 200 MHz.

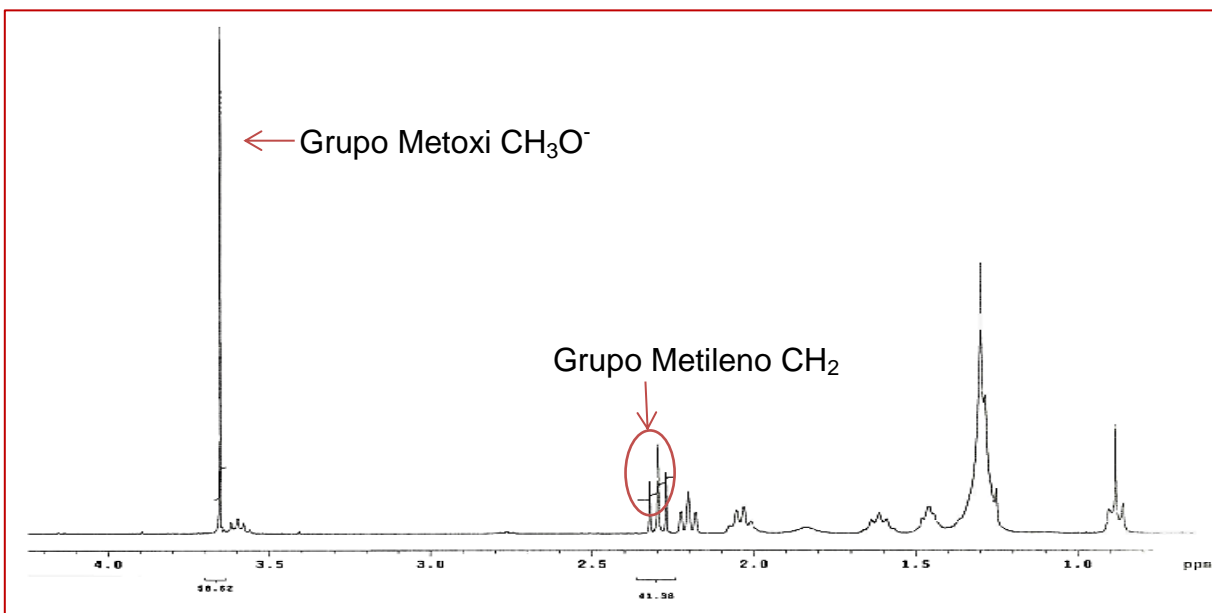


Figura 24. ^1H -RMN del producto de transesterificación de aceite de Ricino.

Es posible conocer el rendimiento aplicando la siguiente ecuación:

$$\frac{2(\text{CH}_3)}{3(\text{CH}_2)} * 100 = \text{Rendimiento}$$

... (8). [46]

El rendimiento de los diferentes aceites y condiciones se muestra en la *Tabla 6*.

Tabla 6. Rendimiento de aceite a biodiesel.

RENDIMIENTO DE ACEITE A BIODIESEL					
Biodiesel	Relación	% de catalizador	de IOCH ₃ (ppm)	IaCH ₂ (ppm)	Rendimiento
Metanol-Oleico	3:1	1.5	50.24	49.76	67.309%
Metano-Oleico	3:1	0.3	58.47	41.53	93.85%
Metanol-Oleico	6:1	0.3	40.88	59.12	46.09%
Metanol-Oleico	5:1	1.5	55.88	44.12	84.43%
Metanol-Oleico	4:1	1.5	60.62	39.38	100%
Metanol-Ricino	3:1	1.5	58.62	41.38	94.44%
Metanol-Ricino	6:1	0.3	54.92	45.08	81.21%

En la Tabla anterior se observa que, para el caso del aceite de cártamo (oleico) los mejores rendimientos ocurrieron manteniendo un ligero exceso de metanol sobre el aceite y 1.5% de catalizador. Se observa que un mayor exceso de metanol afecta el rendimiento probablemente por razones de equilibrio. Esto se confirma de cierta manera en los experimentos 2 y 3, donde a pesar de mantener baja la concentración del catalizador, un exceso exagerado afecto el rendimiento de forma importante. Cuando se empleó una relación estequiométrica de metanol/aceite y una alta concentración de catalizador, de nuevo se observó un detrimento en el rendimiento.

Para el caso del aceite de ricino, se observó que la proporción de metanol-aceite no afecto sobre manera la conversión, debido probablemente a la mayor solubilidad de éste en el alcohol. La influencia de la mayor concentración del catalizador se vio reflejada con claridad ya que a pesar de emplear relaciones estequiométricas dicho rendimiento fue relativamente alto.

El esquema de reacción heterogénea propuesto se muestra en la *Figura 25*. Inicialmente, el mecanismo iniciado por la abstracción de H⁺ a partir de metanol

para producir intermedios aniónicos, conocido como el ion metóxido. El grupo carbonilo de los ácidos grasos entonces es atacado por el metóxido y se rompen los enlaces entre los ácidos grasos y el glicerol, que producen ésteres metílicos de ácidos grasos y diglicéridos. Esta reacción continuará hasta su finalización, cuando tres moles de éster metílico de ácidos grasos y el glicerol se formen.

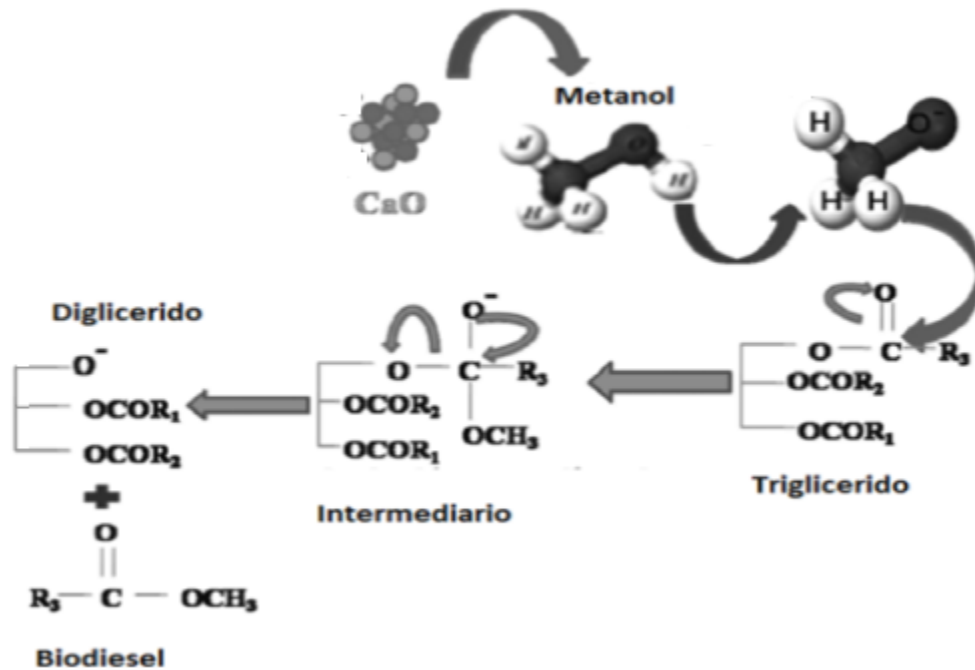


Figura 25. Mecanismo de transesterificación heterogénea.

La ventaja de utilizar CaO , es que puede actuar como una base de Brönsted para realizar la abstracción del protón, o por donación de un par de electrones a los reactivos como en base de Lewis, para formar intermedios aniónicos, que se someten ciclo catalítico y comenzar las reacciones.

La *Figura 26* muestra también el rendimiento contra la masa de catalizador utilizado en la transesterificación. Este gráfico nos permite observar que la relación metanol aceite es importante, así como la cantidad de catalizador utilizado; se puede ver que la relación óptima es cuando se usa 1.5 gr de catalizador y una relación 4:1 de alcohol-aceite. Es importante ver que la conversión disminuye si se incrementa la relación alcohol-aceite, al igual si se usa una relación menor. En cuanto a la relación de masa del catalizador el rendimiento aumenta, al amentar los gramos de catalizador. Finalmente si se compara al aceite de ricino bajo las mismas condiciones del oleico se puede ver que con el aceite de ricino se tiene mejor conversión debido a que es más soluble con el metanol.

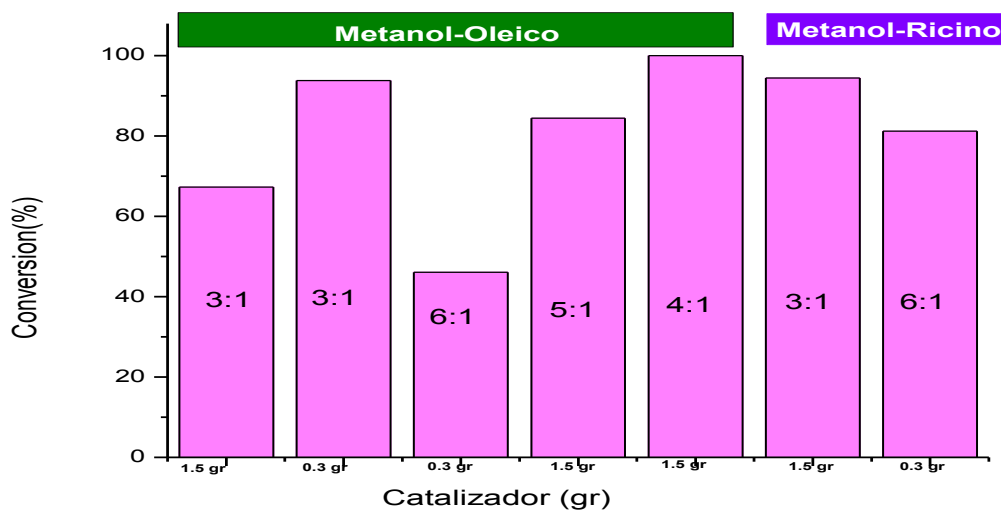


Figura 26. Rendimiento de biodiesel contra masa del catalizador utilizada.

Conclusiones

Con base en los resultados anteriores se puede concluir lo siguiente:

- Se encontró que el sólido requerido, CaO, se obtuvo con un tratamiento químico y térmico adecuado a partir de un desecho natural, lo cual se confirmó mediante la determinación de la composición, la textura, la cristalinidad y la afinidad de moléculas de CO₂ con dicho material.
- Se obtuvieron rendimientos mayores al 90% en la transesterificación del aceite vegetal a condiciones comparables con la catálisis homogénea (1 hora, relación alcohol/aceite ligeramente en exceso, presión atmosférica y concentración de catalizador de alrededor del 1.5% peso), lo cual es evidencia de que la catálisis heterogénea para producir biodiesel empleando un material sustentable es potencialmente viable.
- Se pudo verificar que el CaO es más activo para transformar el aceite de ricino lo cual se atribuyó a su mayor solubilidad en metanol ya que con ello se favorece el contacto de las especies entre sí y con el catalizador y por lo tanto el rendimiento de los productos.

Referencias

- [1]. CONRICyT. Acceso el 4 de mayo del 2016 desde: <http://conricyt1.summon.serialssolutions.com/>
- [2]. F. Ma, M.A. Hanna “Biodiesel production: A review”. *Bioresource Technology*, 70(1), 1-15, 1999.
- [3]. Lee, K. Wilson. “Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel” *Catalysis Today*, 242, 3-18, 2015.
- [4]. Semwal S., A.K. Arora, R.P. Badoni, D.K. Tuli. “Biodiesel production using heterogeneous catalysts”. *Bioresource Technology*, 102(3), 2151-2161, 2011
- [5]. BP Statistical Review of World Energy June 2014, wordbook Acceso el 12 de Mayo del 2016 desde <http://www.bp.com/statisticalreview>
- [6]. SENER 2013-2027 Estrategia Nacional de Energía Acceso 19 de Agosto del 2015 desde (http://www.energia.gob.mx/res/PE_y_DT/pub/2013/ENE_2013-2027.pdf)
- [7]. Olivera Beatriz, Coordinadora de la Campaña de Eficiencia Energética y María Colín, Área Legal. Greenpeace México, A.C., “Potencial de las Energías Renovables en México”, situación actual. Greenpeace. Acceso 19 de Agosto del 2015 desde (http://www.ceja.org.mx/IMG/Potencial_de_las_energias.pdf)
- [8]. Schmidt, K.; Van Gerpen, J. The effect of biodiesel fuel composition on diesel combustion and emissions. *Soc Automot Eng* 1996; SP-1181:113–24.
- [9]. Larosa, R. Proceso para la producción de biodiesel (metilester o ésteres metílicos de ácidos grasos). Refinación de glicerina. 2001. 8 p.
- [10]. Lizan R. Diego Ingeniero Forestal Máster en Energías Renovables, Antecedentes generales sobre biodiesel
- [11]. Combustibles, Acceso 19 de Agosto del 2015 desde www.wearcheckiberica.es/documentación/doctenia/combustibles.pdf
- [12]. ASTM international, Marzo 2016 ¿Qué es ASTM internacional. Acceso 07 de Junio del 2016. Desde https://www.astm.org/GLOBAL/images/What_is_ASTM_Spanish.pdf

-
- [13]. Specification for biodiesel (B100) – ASTM D6751-07b, Marzo 2017, Acceso 07 de Junio del 2016 desde <http://www.glycerintraders.com/ASTM%206751%20spec.pdf>
- [14]. Schuchardt Ulf, Serchelia Ricardo, and Vargas Rogério Matheus, Transesterification of Vegetable Oils: Review, Instituto de Química, Universidad de Estadual de Campinas, C.P. 6154, 13083-970 Campinas - SP, Brazil
- [15]. León José Guillermo (ECOPETROL); Gasparini Raúl y Rodríguez María Elena (YPF (Grupo Repsol YPF)); Huarte Guillermo José (ExxonMobil); Estrada José (PETROPERU); Filgueiras Ernani (IBP), Manual de Biocombustibles ARPEL (Asociación Regional de Empresas de Petróleo y Gas Natural en Latinoamérica y el Caribe) AUTORES Ganduglia Federico – IICA Equipo de Proyectos de Biocombustibles de ARPEL:, Octubre 2009 pag.6 y 7
- [16]. Química Física III, Tema 6 “Catálisis Heterogénea y Cinética Electrónica”, Departamento de Química Física, Universidad de Valencia.
- [17]. Jiang, W., Lu, H.-f., Qi, T., Yan, S.-l., Liang, B., Preparation, application, and optimization of Zn/Al complex oxides for biodiesel production under sub-critical conditions. *Biotechnology Advances*, 2010. p. 620–627.
- [18]. Kumar, D., Kumar, G., Poonam, Singh, C. P., Fast, easy ethanolysis of coconut oil for biodiesel production assisted by ultrasonication. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010. p. 555-559.
- [19]. Ebert, J., Supercritical Methanol for Biodiesel Production. *Biodiesel Magazine*, 2008: p. 80-85.
- [20]. Veljkovic, V. B., Stamenkovic, O. S., Todorovic, Z. B., Lazic, M. L., Skala, D. U., Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide. *Fuel*, 2009. p. 1554-1562.
- [21]. Hanh, H. D., Dong, N. T., Okitsu, K., Nishimura, R., Maeda, Y., Biodiesel production through transesterification of triolein with various alcohols in an ultrasonic field. *Renewable Energy*, 2009. 34(3): p. 766-768.

-
- [22]. Neto da Silva, F., Salgado Prata, A., Rocha Teixeira, J., Technical feasibility assessment of oleic sunflower methyl ester utilisation in Diesel bus engines. *Energy Conversion and Management*, 2003. 44(18): p. 2857-2878.
- [23]. Mahamuni, N. N., Adewuyi, Y. G., Optimization of the Synthesis of Biodiesel via Ultrasound-Enhanced Base-Catalyzed Transesterification of Soybean Oil Using a Multifrequency Ultrasonic Reactor. *Energy & Fuels*, 2009. 23(5): p. 2757-2766.
- [24]. Cártamo. Acceso el 23 de junio de 2016 desde: <http://cartamo.com/>
- [25]. Oleico. Acceso el 23 de junio de 2016 desde: <http://www.oleico.com/>
- [26]. Grasas, aceites, ácidos grasos, triglicéridos. Acceso el 23 de junio de 2016 desde: <http://www.scientificpsychic.com/fitness/aceites-grasas1.html>
- [27]. Aceite de Oliva Acceso 14 de Mayo del 2016 desde <http://www.aceitedeoliva.com/aceite-de-oliva/propiedades-aceite-oliva/>
- [28]. Castellar G., Angulo E.R., Cardozo B.M., "Transesterification vegetable oils using Heterogeneous catalysts", *Prospect*, Vol 12, N° 2, 90-104, 2014.
- [29]. Técnicas de Caracterización conceptos generales, Acceso 05 de Febrero del 2016 desde http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV__T%C3%A9cnicas_de_caracterizaci%C3%B3n_Conceptos_generales.pdf?sequence=8
- [30]. ICMA, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) Difracción de Rayos X, "Hurgando en la estructura de las moléculas".
- [31]. CEDEX, La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental, Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural Marino.
- [32]. Pérez José Luis, Murillo Rogelio y Gómez Raúl, " Espectroscopías Infrarroja y Raman".
- [33]. Espectroscopía Infrarroja. Acceso 09 de Febrero del 2016 desde <http://www.ehu.eus/imacris/PIE06/web/IR.htm>
- [34]. Rubinson K.A., Rubinson J.F., "Análisis Instrumental", Ed. Pearson Educación, 2000.

-
- [35]. Espectroscopia de Fluorescencia, seminario 3, Acceso 09 de Febrero del 2016 desde <http://www.ugr.es/~decacien/Planes/Quimica/Plan%201997/temarios/671111darchivos/fundamentos/SEMINARIO%203.PDF>
- [36]. Espectroscopía Foelectrónica de rayos X (XPS) Acceso 16 de Mayo del 2016 desde <file:///C:/Users/USUARIO/Desktop/tesis/informacion/XPS.pdf>
- [37]. Medarde M., Peláez R., Álvarez R, Química Orgánica II, Resonancia Magnética Nuclear RMN-1H y13C
- [38]. Espectroscopia de resonancia Magnética Nuclear, Química Orgánica Tema 10, Acceso 17 de Mayo del 2016 desde: <http://www.sinorg.uji.es/Docencia/FUNDQO/TEMA10FQO.pdf>
- [39]. Guan-Yi Chen, Rui Shan, Bei-Bei Yan, Jia-Fu Shi, Shang-Yao Li, Chang-Ye LiuG.-Y. Remarkably enhancing the biodiesel yield from palm oil upon abalone shell-derived CaO catalysts treated by ethanol. *Fuel Processing Technology* 143 (2016) 110–117.
- [40]. Barret, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. (1951) “The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from Nitrogen isotherms”, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1), 373-380.
- [41]. M. López Granados, D. Martín Alonso, A. C. Alba-Rubio, R. Mariscal, M. Ojeda, and P. Brettes “Transesterification of Triglycerides by CaO: Increase of the Reaction Rate by Biodiesel Addition” Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), C/Marie Curie 2, Campus de Canto blanco, Spain Received November 11, 2008. Revised Manuscript Received January 30, 2009 p. (2262).
- [42]. Hsin-Yi Tiffany Chen, Sergio Tosoni, Gianfranco Pacchioni. A DFT study of the acid–base properties of anatase TiO₂ and tetragonal ZrO₂ by adsorption of CO and CO₂ probe molecules. *Surface Science* (2016).
- [43]. L. Shen, Z.Q. Ma, C. Shen, F. Li, Bo. He, F. Xu, Studies on fabrication and characterization of a ZnO/p-Si-based solar cell, *Superlattices and Microstructures* 48 (2010) 426_433

-
- [44]. Zu Yanhong, Liu Gang, Wang Zhenlv, Shi Jinghui, Zhang Min, Zhang Wenxiang, and Jia Mingjun, CaO Supported on Porous Carbon as Highly Efficient Heterogeneous Catalysts for Transesterification of Triacetin with Methanol, *Energy Fuels* 2010, 24, 3810–3816
- [45]. Azadeh Kiani, John V. Hanna, Scott P. King, Gregory J. Rees, Mark E. Smith, Nima Roohpour, Vehid Salih, Jonathan C. Knowles, Structural characterization and physical properties of P₂O₅–CaO–Na₂O–TiO₂ glasses by Fourier transform infrared, Raman and solid-state magic anglespinning nuclear magnetic resonance spectroscopies, *Acta Biomaterialia* 8 (2012) 333–340
- [46]. Rajesh Madhuvilakku, Ramalakshmi Mariappan, Suganya Jeyapal, Sasikala Sundar, and Shakkthivel Piraman. Transesterification of Palm Oil Catalyzed by Fresh Water Bivalve Mollusk (*Margaritifera falcata*) Shell as Heterogeneous Catalyst *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 17407–17413