



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Ciencias en Energía Renovable

DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA
TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE COCINA USADO
(ACU) MEDIANTE UN CATALIZADOR HETEROGÉNEO DE
NANOTUBOS DE TITANATOS DE SODIO

Tesis que presenta

SONIA GABRIELA RUÍZ LÓPEZ

En opción al título de

MAESTRA EN CIENCIAS EN ENERGIA RENOVABLE

Mérida, Yucatán, México

2023

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de investigación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Firma: _____



Nombre: Sonia Gabriela Ruíz López

*CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE*



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de **Sonia Gabriela Ruíz López** titulado **Determinación de los parámetros cinéticos de la transesterificación de aceite de cocina usado (ACU) mediante un catalizador heterogéneo de nanotubos de titanatos de sodio**, fue realizado en la Unidad de Energía Renovable, en la línea de bioenergía, laboratorio ERU-18 del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Juan Carlos Chavarría Hernández, perteneciente al Programa de Posgrado en Ciencias en Energía Renovable de este Centro y la codirección del Dr. Julio César Morales Ortuño, de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

Atentamente



Dra. Cecilia Hernández Zepeda
Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 23 de mayo de 2023

AGRADECIMIENTOS

Agradezco primero que nada a CONACYT por la beca otorgada CVU 1076782 para que, en estos años, todo esto se llevara a cabo.

Agradezco también al laboratorio de la unidad de energías renovables (ERU-18) laboratorio de síntesis y al laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales del Cinvestav.

A mi director el Dr. Juan Carlos Chavarría Hernández por desde el inicio acompañarme y guiarme en este trayecto, a mi comité por el apoyo y guía para elaborar esta investigación como codirector el Dr. Julio Cesar Morales Ortuño, tutor interno: Dr. Luis Carlos Ordóñez López, tutor externo: Dra. Patricia Quintana Owen.

Al técnico José Martín Baas López por cada prueba enseñada y ejecutada para mis muestras (FTIR, BET, Raman y Difracción de Rayos X), al igual que al técnico Luis Polanco por el apoyo con el cálculo del tamaño de cristales, así como al técnico Víctor Rejón por la prueba de microscopia electrónica de barrido.

Por último, a mi familia por su compañía y apoyo en todo este trayecto.

ÍNDICE

LISTADO DE TABLAS.....	v
LISTADO DE FIGURAS	v
RESUMEN.....	viii
ABSTRACT.....	vii
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1.....	3
ANTECEDENTES	3
1.1 Biodiesel.....	3
1.1.1 Materias primas para obtención del biodiesel.....	4
1.2 Aceites vegetales.....	5
1.2.1 Viscosidad.....	6
1.2.2 Índice de acidez.....	6
1.2.3 Índice de saponificación	6
1.3 Reacción de transesterificación.....	6
1.4 Catalizadores empleados para la reacción de transesterificación.....	7
1.4.1 Catalizadores heterogéneos.....	8
1.4.2 Ventajas y desventajas de los diferentes tipos de catalizadores para la obtención de biodiesel	11
1.5 Nanotubos de titanatos	12
HIPÓTESIS.....	14
OBJETIVOS	14
Objetivo general.....	14
Objetivos específicos	14
CAPÍTULO 2.....	15

METODOLOGÍA	15
2.1 Obtención del aceite de cocina usado (ACU).....	16
2.2 Pretratamiento del ACU	16
2.3 Caracterización del ACU.....	17
2.3.1 Densidad	17
2.3.2 Viscosidad.....	18
2.3.3 Índice de saponificación	19
2.3.4 Humedad.....	21
2.3.5 Índice de acidez	21
2.4 Síntesis del catalizador	23
2.5 Caracterización del catalizador.....	24
2.5.1 Difracción de rayos X de polvos.....	24
2.5.2 Fisisorción de nitrógeno.....	26
2.6 Reacciones de transesterificación.....	31
2.7 Pretratamiento de muestras	32
2.8 Análisis de las muestras mediante FTIR.....	32
2.9 Cromatografía de capa fina.....	33
2.10 Determinación de la cinética de la reacción	34
CAPÍTULO 3.....	40
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	40
3.1 Pretratamiento del aceite	40
3.2 Caracterización del aceite	40
3.2.1 Densidad	40
3.2.2 Viscosidad.....	42
3.2.3 Índice de saponificación	43
3.2.4 Humedad.....	44

3.2.5 Índice de acidez	45
3.3 Síntesis de catalizador nanoestructurado de titanatos	46
3.4 Caracterización del catalizador.....	46
3.4.1 Fisisorción de nitrógeno.....	46
3.4.2 Difracción de rayos X de polvos (DRX).....	49
3.4.3 Espectroscopía Raman	50
3.4.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS)	52
3.5 Reacciones de transesterificación (TE).....	53
3.6 Pretratamiento de muestras	53
3.7 Curva de calibración.....	55
3.8 Análisis de los productos de reacción por espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier.....	60
3.9 Cinética de la reacción	62
3.10 Cálculos termodinámicos	68
CONCLUSIONES.....	69
BIBLIOGRAFÍA	70
ANEXOS	76
Anexo 1	76

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1.1. Propiedades del biodiesel y diésel comercial	4
Tabla 1.2. Datos de estructura cristalina para TiO ₂	10
Tabla 1.3. Tipos de catalizadores, así como sus ventajas y desventajas	11
Tabla 3.1. Resultados de pesaje del matraz aforado a diferentes temperaturas.....	40
Tabla 3.2. Resultados de densidad a diferentes temperaturas.....	41
Tabla 3.3 Densidad.....	41
Tabla 3.4. Tiempos de agua destilada y ACU.....	42
Tabla 3.5 Viscosidad.....	43
Tabla 3.6. Índice de saponificación.....	44
Tabla 3.7. Resultados de peso con muestra y sin humedad.....	44
Tabla 3.8. Humedad.....	44
Tabla 3.9. índice de acidez.....	45
Tabla 3.10. Resultados caracterización ACU.....	45
Tabla 3.11. Rendimiento de catalizador por lote.....	46
Tabla 3.12. Características texturales del material.....	47
Tabla 3.13. Tamaño de cristal.....	50
Tabla 3.14. Composición química del catalizador nanotubos titanatos.....	53
Tabla 3.15. Comparación de las 4 reacciones a diferentes temperaturas y tiempos de toma de muestra.....	53
Tabla 3.16. Porcentaje de mezclas biodiesel-aceite.....	55
Tabla 3.17. Resultados longitud de onda 1436 cm ⁻¹	57
Tabla 3.18. Resultados concentración de ME (%) con respecto a tiempo y temperaturas.....	61
Tabla 3.19. Resultados concentración de CA con respecto a tiempo y temperaturas.....	62
Tabla 3.20. Parámetros del modelo linealizado de ley de potencia para cada temperatura.....	64
Tabla 3.21. Comparación de desempeño de catalizadores heterogéneos para producción de biodiesel.....	67

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1. Reacción de transesterificación.....	7
Figura 1.2. Estructuras cristalinas de TiO_2	9
Figura 1.3. Esquema de formación de nanotubos de TiO_2	13
Figura 2.1. Esquemático de metodología utilizada en el proyecto.....	15
Figura 2.2. Filtrado del aceite con bomba de vacío.....	16
Figura 2.3. Secado de aceite a 110 °C en parrilla StableTemp.....	16
Figura 2.4. 4 L de aceite pretratado, envasado y etiquetado.....	17
Figura 2.5. Matraz aforado con muestra en balanza analítica.....	17
Figura 2.6. Matraz aforado con muestra en baño maría.....	17
Figura 2.7. Viscosímetro con agua destilada.....	19
Figura 2.8. Viscosímetro con ACU en baño maría.....	19
Figura 2.9. Matraz de bola con blanco.....	20
Figura 2.10. Matraz de bola con muestra.....	20
Figura 2.11. Titulación matraz de bola con muestra.....	20
Figura 2.12. Matraz aforado con muestra en baño maría.....	22
Figura 2.13. Vire de muestra.....	22
Figura 2.14. Autoclave de acero inoxidable con capacidad de 100 mL.....	24
Figura 2.15. Lavado y filtrado con bomba de vacío.....	24
Figura 2.16. Interacciones a) destructiva y b) de refuerzo.....	25
Figura 2.17. Patrón de difracción de una muestra de oro.....	25
Figura 2.18. Tipos de isotermas de adsorción.....	27
Figura 2.19. Tipos de histéresis de adsorción.....	28
Figura 2.20. Reactor de vidrio de bola de tres bocas al inicio de una reacción.....	31
Figura 2.21. Reactor de vidrio de bola de tres bocas al final de una reacción.....	31
Figura 2.22. Muestras recabadas y pretratadas.....	32
Figura 2.23. Logaritmo natural de la rapidez de reacción vs Ln CA.....	36
Figura 2.24. Ln del coeficiente cinético de la reacción de TE vs 1/temperatura.....	37
Figura 2.25. Ln de coeficiente cinético de la reacción de TE/T vs 1/T.....	39
Figura 3.1. 4 L de aceite pretratado, envasado y etiquetado.....	40
Figura 3.2. Catalizador nanoestructurado de titanatos de sodio.....	46
Figura 3.3. Isotherma de adsorción-desorción del material sintetizado (A) y precursor TiO_2 (B).....	47

Figura 3.4. Distribución de tamaño de poro (adsorción) obtenidas por metodología BJH.	48
Figura 3.5. Difractograma correspondiente al material sintetizado.....	49
Figura 3.6. Resultados Espectroscopía Raman.....	51
Figura 3.7. Micrografía correspondiente a los nanotubos de titanatos.....	52
Figura 3.8. Espectro de infrarrojo correspondiente al biodiesel obtenido a diferentes composiciones. Mezclas Biodiesel-Aceite a 25 °C aceite puro.....	55
Figura 3.9. Espectro de infrarrojo correspondiente al biodiesel obtenido a diferentes composiciones. Señal 1400 a 1500, 25 °C.....	56
Figura 3.10. Curva de calibración altura de la señal 1436 vs concentración de ME.....	57
Figura 3.11. Curva de calibración relación de las alturas de las señales vs concentración de ME.....	58
Figura 3.12. Curva de calibración área de pico vs concentración de ME.....	58
Figura 3.13. Curva de calibración área de pico vs concentración de aceite.....	59
Figura 3.14. Concentración de ME (%) -tiempo y T.....	61
Figura 3.15. Concentración de aceite -tiempo y T.....	62
Figura 3.16. Función exponencial programa MatLab muestra a 55 °C.....	63
Figura 3.17. Función exponencial programa MatLab muestra a 40, 50 y 55 °C.....	63
Figura 3.18. Reacción de pseudo primer orden.....	64
Figura 3.19. Gráfica para la obtención de la constante E_a	65
Figura 3.20. Gráfica para la obtención de cálculos termodinámicos.....	68

RESUMEN

Este estudio reporta la síntesis de un catalizador heterogéneo de nanotubos de titanatos de sodio para producir biodiesel como un combustible más limpio para conservar el medio ambiente y cumplir con la actual demanda de energía. Teniendo como objetivo determinar la cinética de la reacción de transesterificación de aceite de cocina usado (ACU). El catalizador sintetizado antes de su uso se caracteriza por varias técnicas que incluyen Difracción de rayos X de polvos (DRX), Microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS), Espectroscopía raman y Fisisorción de nitrógeno. La caracterización del catalizador reveló su idoneidad para la reacción de transesterificación y el proceso se optimiza mientras que el catalizador sintetizado se utiliza para la reacción. Para llevar a cabo la cinética se utilizó el modelo cinético pseudo homogéneo, teniendo un orden de reacción de pseudo primer orden. Se alcanza una conversión del 100% a las 2 horas de reacción con una temperatura de 55 °C, empleando el catalizador sintetizado en 2 % en peso con relación al peso de la mezcla y con una relación 20:1 alcohol aceite. La velocidad de reacción es de 1.77 k(1/h) y una energía de activación (E_a) de 131.893 KJ/mol. Por lo tanto, el estudio proporcionó un escenario general completo desde un catalizador novedoso hasta la producción eficiente de combustible que puede ser ventajoso en la sociedad disminuyendo costos tanto en catalizador, como en metanol.

ABSTRACT

This study reports the synthesis of a heterogeneous sodium titanate nanotube catalyst to produce biodiesel as a cleaner fuel to preserve the environment and meet current energy demand. With the objective of determining the kinetics of the transesterification reaction of used waste cooking oil (WCO). The catalyst synthesized before its use is characterized by several techniques including X-ray powder diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM-EDS), Raman spectroscopy and Nitrogen physisorption. The characterization of the catalyst revealed its suitability for the transesterification reaction and the process is optimized while the synthesized catalyst is used for the reaction. To carry out the kinetics, the pseudo-homogeneous kinetic model was used, having a pseudo-first order reaction order. A 100 % conversion is reached after 2 hours of reaction at a temperature of 55 °C, using the synthesized catalyst at 2% by weight relative to the weight of the mixture and with a 20:1 alcohol-oil ratio. The reaction rate is 1.77 k(1/h) and an activation energy (E_a) of 131.893 KJ/mol. Therefore, the study provided a comprehensive overview from a novel catalyst to efficient fuel production that can be advantageous to society by lowering costs of both catalyst and methanol.

INTRODUCCIÓN

El aceite de cocina usado (ACU), sigue siendo un recurso que se desecha de manera continua dentro de lugares como: hoteles, restaurantes e incluso hogares en todo el mundo. Se han realizado muchos estudios en los que es aprovechado al ser convertido por medio de la reacción de transesterificación en biodiesel, el cual es una de las opciones de combustibles que está alcanzando sus máximos niveles de producción a nivel mundial [1]. En el mundo se produce más de 15 millones de toneladas de aceite vegetal de desecho cada año y solo la Unión Europea (U.E.) está cerca de 1 millón. Como gran consumidor de aceite comestible, China produce alrededor de 5 millones de toneladas de aceite usado cada año. La principal problemática es la contaminación de las aguas de ríos, lagos, causando problemas en las redes de saneamiento en las estaciones depuradoras de aguas residuales [2]. En el caso de México, en el año 2020 se puso en marcha la planta de biodiesel de la central de abasto de la ciudad de México (CEDA), que permite convertir el aceite comestible residual en un combustible ecológico vegetal y del que se producen tres mil litros diarios [3].

La utilización de catalizadores homogéneos (KOH, NaOH, entre otros) durante la reacción, hace que se requieran etapas adicionales de parte del proceso de obtención del biodiesel, como el lavado de biodiesel, el cual necesita de agua en cantidades proporcionales al lote producido, generando con esto más desechos que requieren de un tratamiento posterior [4].

Una alternativa para mejorar la producción de biodiesel, es el uso de catalizadores heterogéneos, los cuales tienen la característica de ser fácilmente removidos de la reacción, así como la de permitir su reutilización, ya que logra reducir costos y tiempos en los procesos por lotes.

Los materiales nanoestructurados se consideran importantes en el campo de la protección ambiental, la medicina, la ingeniería química, la producción de bioenergéticos, entre otros, encontrando correlaciones entre las características estructurales de los materiales y la mejora de sus propiedades catalíticas [4].

En los últimos años se estudiaron los titanatos de sodio como catalizadores para la obtención de biodiesel, demostrando buena actividad catalítica y que es amigable con el ambiente [5]. El objetivo de esta investigación es evaluar la cinética de la reacción de transesterificación de aceite de cocina usado. Para ello, se sintetizó y caracterizó un catalizador de nanotubos de titanatos de sodio, posteriormente se llevaron a cabo las reacciones de transesterificación en un reactor batch a diferentes temperaturas (40, 45, 50 y 55 °C). La información generada se utilizó para determinar

el orden de reacción, el factor pre-exponencial y la energía de activación, empleando la ecuación de Arrhenius.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

Junto al desarrollo de los sectores industriales, la sociedad en general enfrenta desafíos formidables como el agotamiento de los combustibles fósiles y la contaminación del aire [6,7]. Hoy en día, más del 90 % del transporte depende del petróleo. Recientemente las estadísticas muestran que los EE. UU. consumen 18.12 millones de barriles de petróleo por día, en el caso de México se consumen 2.19 millones de barriles de petróleo por día [8]. En comparación con los motores de gasolina, los motores de diésel convencional emiten más emisiones, lo que intensifica el efecto invernadero [9]. Por esta razón, cada vez es más importante encontrar fuentes de energía barata, renovable y combustibles alternativos biodegradables y respetuosos con el medio ambiente [10,11].

La *bioenergía* es la energía producida a partir de la conversión de la biomasa de diferentes fuentes. En el caso de los biocombustibles, éstos pueden obtenerse a partir de numerosas materias primas, como aceites vegetales, algas, grasas de animales etc., algunas de las cuales son económicas, además de ser renovables como el caso del aceite de cocina usado. A partir de ellas es posible obtener biodiesel y bioetanol, dos de los biocombustibles líquidos más usados en el mundo. Las investigaciones han mostrado hallazgos importantes en la obtención de estos biocombustibles, y particularmente, con respecto al biodiesel, se pueden encontrar estudios que van desde la utilización de aceites comestibles y no comestibles [12], grasas animales de desecho [13], algas [14], aceite de coco [15], y de pescado entre otros [16] como materia prima para la obtención de biodiesel.

1.1 Biodiesel

El biodiesel es un combustible caracterizado por ser no tóxico y generar menos emisiones en comparación con el diésel obtenido del petróleo. Desde el punto de vista químico se componen de los mono-alquil ésteres de ácidos grasos de cadena larga provenientes de las moléculas de triglicéridos y se obtiene a través de una reacción de transesterificación. Por otro lado, su aspecto físico es el de un líquido cuyo color varía de acuerdo a la materia prima utilizada, pasando de un amarillo pálido hasta tonos más oscuros [4].

En la Tabla 1.1, se presenta una comparación de propiedades fisicoquímicas para diferentes ACUs.

Tabla 1.1. Propiedades del biodiesel y diésel comercial

Fuente		Cafetería Universitaria (Malasia) [17]	(Turquía) [18]	Restaurante (Vietnam) [19]	Mezcla en Planta (Brasil) [20]	(Turquía) [18]	Parque Científico (India) [21]	ASTM D975
Propiedad	Unidad	Aceite usado	Aceite usado	Aceite usado	Aceite usado	Diésel comercial	Diésel	Diesel
Viscosidad cinemática a 40 °C	mm ² /s	4.02	5.30	-	5.76	1.9-4.1	2.60	1.9-4.1
Densidad (15 °C)	g/mL	0.879	0.897	0.880	0.893	0.075-0.840	0.850	0.840
Punto de inflamabilidad	°C	175.00	195.85	120.00	178.00	66.85-84.85	68.00	Min 130
Contenido de humedad	%	0.01	0.04	Trazas	-	0.02-0.05	0.02	-
Índice de acidez	mg KOH/g	0.17	0.10	0.43	0.39	-	-	Máx. 0.8
Contenido de éster metílico	%	98.34	-	-	-	-	-	-
Valor calorífico	MJ/kg	40.11	42.65	-	-	45.62-46.48	42.00	-

Debido a que las características físicas y químicas del biodiesel son similares a las del diésel derivado del petróleo, es posible utilizarlo mezclado con el segundo. Se usan proporciones que van del 5 % al 100 %, en la industrial son conocidos B5 y B100.

La particularidad del biodiesel es producto de la calidad aplicada en los distintos procesos productivos, tanto desde el pretratamiento de las materias primas, durante las reacciones de transesterificación, así como en el postratamiento para incrementar la pureza del biodiesel. Castro y col. [1] señalan como los principales parámetros a considerar: la volatilidad (punto de inflamación, temperatura de destilación y porcentaje recuperado), fluidez (viscosidad cinemática, punto de escurrimiento, punto de niebla, punto de taponamiento de filtros), contaminantes (agua y sedimentos, partículas, azufre), corrosividad y estabilidad (corrosión de la lámina de cobre, estabilidad a la oxidación), composición (número de cetano, cenizas, residuos de carbón, índice de acidez, índice de yodo, glicerina, metanol, contenido de éster, mono-, di- y triglicéridos, contenido de fósforo, metales y aromáticos).

1.1.1 Materias primas para obtención del biodiesel

De acuerdo con Vicente A. [22] entre las principales materias primas que pueden ser utilizadas para la producción de biodiesel se encuentran los aceites vegetales convencionales (canola, girasol, soya, palma, coco, maíz, etc.), aceites vegetales no comestibles (brassica carinata, cynara cardúculus, camelina sahya, crambe abyssinica, jatropha curcas, pogianus y ricino), aceites provenientes de semillas genéticamente modificadas, de grasas animales, de aceites de fritura usados, y más recientemente se han desarrollado proyectos para utilizar microalgas [1][22][23].

Los aceites vírgenes o nuevos, ya sean comestibles o no, poseen la ventaja de tener menor cantidad de ácidos grasos libres y, por tanto, un menor costo para su procesamiento; no obstante, los costos son elevados cuando se emplean como materia prima para la obtención de biodiésel (pudiendo representar un 80 % del costo del biodiesel). Se genera cierta contaminación debido a los fertilizantes utilizados para su cultivo y que, en el caso de los aceites comestibles, se resta al volumen disponible para el mercado. Por su parte, los aceites de cocina usados poseen una mayor cantidad de ácidos grasos libres, incrementando los costos de procesamiento, pero se pueden encontrar a menores precios y ayudan a reducir la contaminación ambiental, ya que se evita la polución de las aguas de ríos, lagos, causando problemas en las redes de saneamiento en las estaciones depuradoras de aguas residuales [24]. Debido a esto y a que en la actualidad todavía es considerado un recurso de desecho en algunos establecimientos, en esta investigación se decidió utilizar aceite de cocina usado como materia prima.

1.2 Aceites vegetales

Los aceites vegetales están constituidos por triglicéridos que se extraen de las plantas. La fuente principal de estos aceites proviene de cultivos oleaginosos, es decir, de vegetales que contienen cantidades considerables de aceites en sus semillas como lo son: la palma aceitera, la soya, la canola, el girasol, el algodón, el coco, entre otras. La obtención de estos aceites pueden realizarse por medios físicos (a través de prensado), por extracción química (con el uso de disolventes) o combinando ambos métodos [25].

Los aceites vegetales se componen de triglicéridos y de ácidos grasos (ácidos carboxílicos – RCOOH – en los que el radical es una cadena de hidrocarburos de 8 a 24 átomos de carbono) [26]. De esta forma los triglicéridos son aquellas moléculas resultantes de la unión de tres ácidos grasos (pudiendo ser de diferente longitud) unidas por un enlace éster a una molécula de glicerol [27].

De acuerdo a lo indicado por Castro y col. [1] las propiedades físicas y químicas de los aceites se relacionan con el número, estructura, saturación y longitud sus cadenas alifáticas. Para conocer la calidad de un determinado aceite, es necesario determinar las principales propiedades del mismo, algunas de las principales son las siguientes:

1.2.1 Viscosidad

Es una medida de la fricción interna entre moléculas, o de la resistencia a fluir de los líquidos. Se ha encontrado que esta propiedad desciende al aumentar el número de insaturaciones presentes y al decrecer el peso molecular de los ácidos grasos.

La viscosidad dinámica es la propiedad de los fluidos que se caracteriza por su resistencia a fluir, debida al rozamiento entre sus moléculas. En el sistema internacional se mide en Pascales segundo, pero la unidad más utilizada es el centipoise (cps), equivalente a 1 mPa s.

En la ecuación (1) la viscosidad cinemática se define como el cociente de la viscosidad dinámica (o viscosidad newtoniana) y la densidad, y frecuentemente se reporta en centistokes [28].

$$\text{viscosidad cinemática } v = \frac{\mu}{\rho} \quad (1)$$

1.2.2 Índice de acidez

Es la cantidad de KOH expresada en mg que se requiere para neutralizar los ácidos grasos libres (AGL) de 1 g de aceite. Si es elevado, indica alta cantidad de AGL, lo que reduce el rendimiento del biodiesel en la reacción de transesterificación (TE) de esteres, ya que se saponifican, consumiendo catalizador y dificultando la purificación. El índice de acidez puede determinarse de acuerdo con la norma NMX-F-101-SCFI-2012.

1.2.3 Índice de saponificación

Éste índice hace referencia al número de miligramos de hidróxido de potasio (KOH) necesarios para saponificar completamente 1.0 g de aceite [1]. El índice de saponificación puede determinarse de acuerdo con la norma NMX-F-174-SCFI-2014.

1.3 Reacción de transesterificación

El biodiesel se obtiene a través de la reacción de transesterificación esquematizada en la figura 1.1. Se trata de un proceso de intercambio del grupo orgánico de un éster con el grupo orgánico de un alcohol (metanol). El glicerol contenido en un triglicérido es reemplazado por alcoholes simples, como el metanol o el etanol, de manera que se obtiene una molécula de glicerol y tres moléculas de metil esteres de cadena larga con formas similares a los hidrocarburos.

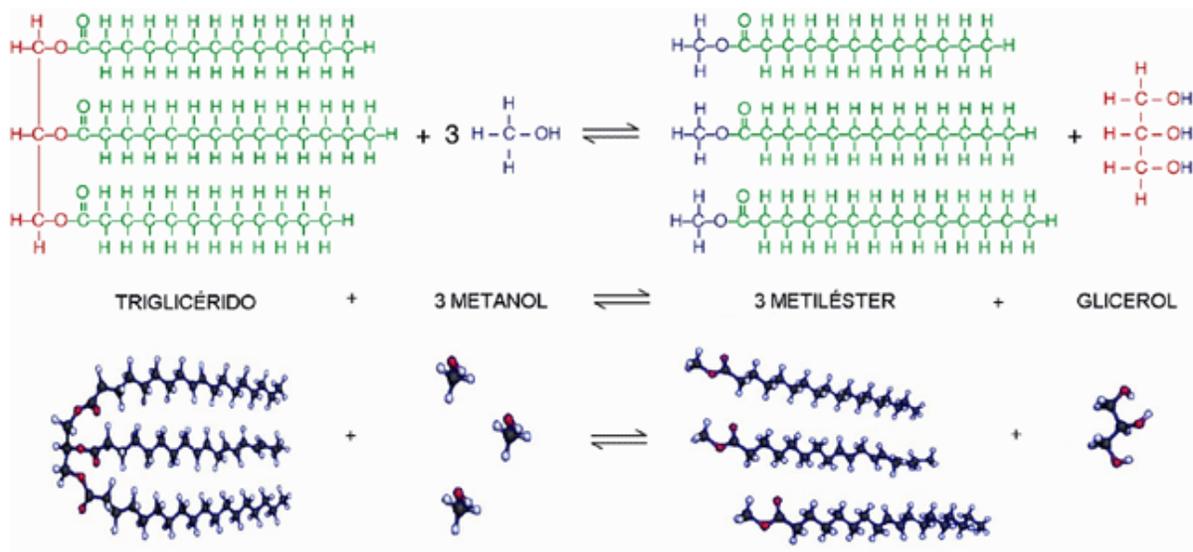


Figura 1.1. Reacción de transesterificación, imagen tomada de [1]

Para que esta reacción tenga un alto rendimiento, es necesario considerar la calidad de las materias primas (las fuentes de los triglicéridos); el tipo, calidad y cantidad de alcohol utilizado; el uso de catalizadores; así como las diversas condiciones físicas como viscosidad, densidad, porcentaje de humedad, índice de saponificación, índice de acidez del aceite, temperatura de reacción y velocidad de agitación (rpm), en las que el proceso toma lugar. De acuerdo con Juárez N. [4] como la transesterificación (TE) se compone de una serie de reacciones reversibles donde cada triglicérido primero se convierte en diglicérido, luego en monoglicérido y por último en glicerol, es preciso que estequiométricamente se cuente con un exceso de alcohol, utilizando generalmente una relación molar 6:1 en lugar de 3:1, que es la relación molar estequiométrica [27][29].

1.4 Catalizadores empleados para la reacción de transesterificación

En cuanto a los tipos de catalizadores, los primeros en utilizarse fueron los homogéneos básicos, para luego utilizarse los ácidos [30], posteriormente se desarrollaron los heterogéneos [31] y más recientemente, se ha intensificado la investigación en el uso de enzimas [32] para llevar a cabo la TE y la obtención del biocombustible.

Los más utilizados con respecto a los homogéneos básicos son el NaOH y KOH. Dentro de los homogéneos ácidos los más comunes son el ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido sulfónico. Los catalizadores ácidos pueden utilizarse tanto en la esterificación de los AGL (cuando el aceite presenta gran cantidad de éstos), como para la TE de los triglicéridos [33].

Con respecto a los catalizadores enzimáticos, en general, se usan las lipasas, de tal manera que el glicerol se remueva fácilmente, puede obtenerse una conversión total de los AGL en ésteres y sin problemas por la presencia del agua. Los tipos de catalizadores que se utilizan son: enzimas extracelulares (que han sido extraídas) y enzimas intracelulares (que aún están dentro de la célula viva) [32].

Los costos actuales de producción de biodiésel aún son bastante altos en comparación con el diésel derivado del petróleo. Esto es principalmente debido al alto costo de procesamiento, que incluye diferentes pasos de separación y purificación, y a la dificultad de remoción del catalizador homogéneo después de la reacción. Este problema se puede resolver reemplazando los catalizadores homogéneos convencionales con heterogéneos altamente activos y respetuosos con el medio ambiente, lo que permitirá la simplificación de los procesos existentes [33]. El método hidrotermal, un método sencillo, económico y amigable con el medio ambiente, ha sido empleado en la síntesis de catalizadores heterogéneos [5].

1.4.1 Catalizadores heterogéneos

Los catalizadores heterogéneos requieren de un material que constituya la base o soporte del mismo. Para ello se han utilizado óxidos metálicos (MgO, CaO), mezclas de óxidos (SiO₂-MgO, Al₂O₃-MgO), zeolitas (K, Cs), y fosfatos (hidroxiapatita), entre otros [31]. La mayoría de estos catalizadores se basan en el uso de álcalis y metales alcalinotérreos u otros compuestos que muestren sitios básicos activos, siendo los metales alcalinos más usados (Li, Na, K, Rb, Cs) y los metales alcalinotérreos (Be, Mg, Ca) [33].

La titania u óxido de titanio (TiO₂), se ha convertido en los últimos años en objeto de investigaciones científicas y tecnológicas, ya que es ampliamente usado como pigmento en la manufactura de pinturas y cosméticos, así como en aplicaciones para la industria cerámica y para soporte de catalizadores [34]. La titania puede encontrarse en tres fases cristalinas: rutilo, anatasa y brookita como se muestra en la figura 1.2.

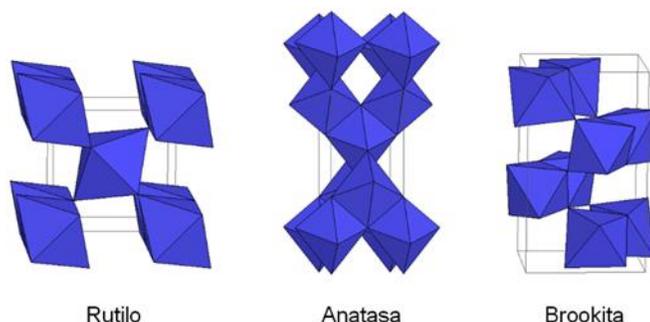


Figura 1.2. Estructuras cristalinas de TiO_2 . [35]

De las 3 fases, la anatasa es la más ampliamente utilizada, posee baja área superficial ($<100 \text{ m}^2/\text{g}$), razón por la cual se desarrollan actualmente diversas investigaciones con la finalidad de incrementar esta área, controlando su tamaño, morfología, fase cristalina, y poder mejorar sus propiedades catalíticas. Por esta razón se realiza el cambio de estructura a nanotubos ya que con esto se tiene la ventaja de aumentar el área superficial [18].

Entre los materiales que se han utilizado como soporte en la síntesis de catalizadores heterogéneos, los materiales nanoestructurados han llamado la atención debido a su morfología y sus características texturales, porque es bien sabido que la actividad catalítica de un catalizador heterogéneo depende en gran medida del soporte utilizado. Catalíticamente, los materiales nanoestructurados presentan una relación superficie/volumen mayor, así como una morfología diferente a nivel nanométrico que los óxidos metálicos. Con el objetivo de aumentar la superficie y la concentración de sitios activos, varios óxidos metálicos (CaO , MgO , Al_2O_3 , óxidos mixtos de La y Mg , etc.) y compuestos (catalizador mesoporoso nanométrico de $KF / CaO-MgO$) han sido transformados en forma de nanocristales y nanotubos. El óxido de titanio presenta buenas propiedades estructurales y fisicoquímicas, pero su área superficial es muy baja, y la cantidad de sitios activos es menor comparada con respecto a otros materiales de soporte antes mencionados, por esta razón se busca obtener un material nanoestructurado con mejores características texturales y una morfología novedosa que mejore los fenómenos de transferencia de masa durante la reacción química.

El catalizador empleado en este trabajo está constituido por titanatos de sodio, este material, nanoestructurado en una dimensión (1D), se puede sintetizar a partir de una variedad de precursores de TiO_2 como Degussa P25, anatasa y rutilo, en una escala relativamente grande con morfología uniforme y alta eficiencia. En esta investigación se utilizó la fase anatasa debido a su estructura cristalina tetragonal, misma que ha sido ampliamente estudiada. En cuanto a la composición química de los nanotubos sintetizados, generalmente se acepta que, como resultado del tratamiento hidrotérmal se tiene un medio alcalino al emplear una disolución acuosa con una

concentración de 10 M de NaOH y KOH, el precursor de titania se transforma en un trititanato de sodio con una fórmula química $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, que forma nanotubos de tipo voluta de paredes múltiples. El sodio juega un papel importante en la formación de la estructura nanotubular, ya que el hidróxido de sodio, se transforma en estructuras bidimensionales en capas. Estos lamelares luego, se enrollaron o envuelven para formar nanotubos de trititanatos [33]. Al implementar el método hidrotermal, conocido como método Kasuga [20], éste se aplica ampliamente a la producción de nanotubos de titanatos, debido a sus muchas ventajas, tales como alta reactividad, bajo requerimiento de energía, configuración relativamente no contaminante y simple control de la disolución acuosa; la técnica logra un alto rendimiento de nanotubos de titanatos a bajo costo y en un tiempo relativamente corto, es la forma más sencilla en condiciones optimizadas [36].

Los estudios demuestran que es posible formar nanotubos con diferentes fases cristalinas a través del recocido, y que la transformación de fase depende de los parámetros utilizados en el procesamiento. En general, los nanotubos tratados a 300 y 400 °C presentan la fase anatasa, las temperaturas superiores a 600 °C conducen a la transformación de anatasa a rutilo y por encima de 680 °C sólo se produce la formación de rutilo [37]. Las diferencias entre estas fases cristalinas se presentan en la Tabla 1.2 [17]. Existen otros tipos de catalizadores heterogéneos para la obtención de biodiesel, los catalizadores ácidos o básicos se mencionan en la Tabla 1.3.

Tabla 1.2. Datos de estructura cristalina para TiO_2 [17]

Propiedades	Rutilo	Anatasa	Brookita
<i>Estructura cristalina</i>	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrómbico
<i>Constante de red (Å)</i>	a = 4.5936 c = 2.9587	a = 3.784 c = 9.515	a = 9.184 b = 5.447 c = 5.154
<i>Grupo espacial</i>	P4 ₂ /mnm	I4 ₁ /amd	Pbca
<i>Volumen/molécula (Å³)</i>	31.2160	34.061	32.172
<i>Densidad (g cm⁻³)</i>	4.13	3.79	3.99
<i>Longitud del enlace Ti-O (Å)</i>	1.949 (4) 1.980 (2)	1.937(4) 1.965(2)	1.87–2.04
<i>Ángulo de enlace O-Ti-O</i>	81.2° 90.0°	77.7° 92.6°	77.0°–105°

1.4.2 Ventajas y desventajas de los diferentes tipos de catalizadores para la obtención de biodiesel

Las ventajas y desventajas de los diferentes tipos de catalizadores para la obtención de biodiesel se describen en la tabla 1.3.

Tabla 1.3. Tipos de catalizadores, así como sus ventajas y desventajas [19]

Tipo de catalizador	% Conversión	Materia prima	Ventajas	Desventajas
<i>Álcali homogéneo (NaOH, KOH)</i>	96-98	Preferible para aceites vegetales purificados	<ul style="list-style-type: none"> • Tasa de reacción rápida • Condiciones de reacción suaves • Barato y fácilmente disponible • Producción alta 	<ul style="list-style-type: none"> • Formación de jabón
<i>Álcali heterogéneo (ZnO, CaO)</i>	<90	Aceite vegetal virgen	<ul style="list-style-type: none"> • Tasa de reacción rápida • Condiciones de reacción suaves • Fácil separación de productos 	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere refinado aceite vegetal • Lixiviación del catalizador
<i>Ácido homogéneo (HCl, HNO₃, H₂SO₄)</i>	Hasta 99	Preferible para bajos grados de materia prima	<ul style="list-style-type: none"> • Insensible al contenido de AGL y agua en la materia prima • Sin formación de jabones • Adecuado tanto para la esterificación como para reacción de transesterificación 	<ul style="list-style-type: none"> • La velocidad de reacción es lenta. • Corrosivo • La separación del catalizador es difícil.
<i>Ácidos heterogéneos (compatible con CA - SO₃H SBA-15, HPA, etc.)</i>	<90	Favorable para la materia prima cruda tener un alto contenido de ácidos grasos libres	<ul style="list-style-type: none"> • Insensible al contenido de AGL y agua en la materia prima • Sin formación de jabones • Fácil separación de productos 	<ul style="list-style-type: none"> • Velocidad de reacción muy lenta • Complicado y caro

<i>La enzima (lipasa)</i>	99	Adecuado tanto para refinados como para materia prima de baja calidad	<ul style="list-style-type: none"> • Insensible al contenido de AGL y agua en la materia prima • Paso de purificación simple • Condiciones de reacción suaves 	<ul style="list-style-type: none"> • Velocidad de reacción lenta en comparación con la transesterificación catalizada por ácido
<i>Líquidos iónicos</i>	-	Depende de la naturaleza del líquido iónico utilizado para residuos ácidos y crudos y/o para refinados básicos o aceites pretratados	<ul style="list-style-type: none"> • Puede actuar como disolvente y catalizador. • Fácil separación de productos • Puede actuar tanto como catalizador ácido como básico 	<ul style="list-style-type: none"> • Altamente caro • Velocidad de reacción lenta • Difícil de separar la glicerina
<i>A base de carbón</i>	<90	Depende de la naturaleza de la catalizador para residuos ácidos y crudos y/o para refinados básicos o aceites pretratados	<ul style="list-style-type: none"> • Reusable • Síntesis simple y económica. • Alta estabilidad térmica 	<ul style="list-style-type: none"> • Ritmo lento • Lixiviación • Alta proporción de alcohol a aceite

1.5 Nanotubos de titanatos

La síntesis de nanotubos de titanatos sin la utilización de plantillas fue propuesta por primera vez por T. Kasuga y col. [20], por lo que este tratamiento hidrotérmico es conocido en la comunidad científica como el método Kasuga. Esta técnica consiste en utilizar el tratamiento alcalino al precursor basado en óxido de titanio (TiO_2), generalmente en su fase anatasa, en una disolución de 150 mL de NaOH con concentración 10 M, en un vaso de politetrafluoroetileno o teflón, que se coloca dentro de una autoclave a temperaturas entre 90-170 °C con agitación constante, por tiempos que van desde las 20 a las 72 horas. Después de esto se realiza un lavado con agua desionizada, para posteriormente ser secado a 100 °C con rampa de 1.8 °C/min por 4 horas y de 120 °C con rampa de 1 °C/min por 6 horas. De acuerdo a estas condiciones es posible obtener nanotubos con características morfológicas de diámetro interno de 3-5 nm, diámetro externo de 8-10 nm, longitud de 100 nm, con áreas superficiales alrededor de los 200 m²/g [20].

Se destaca que el mecanismo de formación de los nanotubos aún no es bien conocido, siendo las teorías más aceptadas las de los siguientes grupos de investigación:

Yuan y Su [21] proponen que en la estructura cristalina de TiO_2 (TiO_6 tridimensionalmente), los enlaces Ti-O-Ti se rompen produciendo láminas, que se desprenden en nanohojas, que

posteriormente se enrollan en nanotubos, con los iones de Na^+ intercambiados y eliminados con los lavados ácidos. A continuación, se presenta un esquema de esta teoría en la figura 1.3.

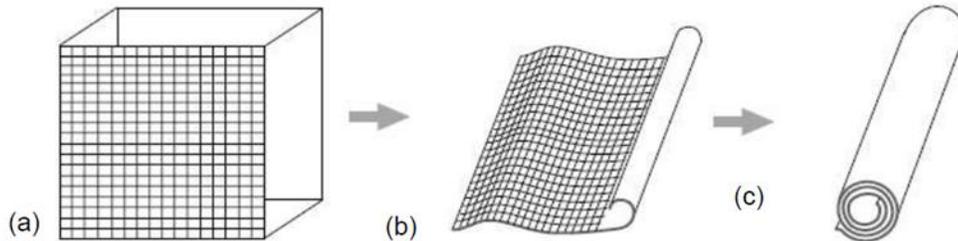


Figura 1.3. Esquema de formación de nanotubos de TiO_2 [18]

Este tipo de materiales nanoestructurados se han empleado en diversas investigaciones utilizando catalizadores heterogéneos. Por ejemplo, investigaciones previas reportan que utilizando un catalizador de potasio soportado en TiO_2 se obtuvo una conversión de 99.51 % en la reacción de TE en un tiempo de 2.5 horas, mostrando que es una alternativa efectiva para la obtención de biodiesel bajo condiciones de agitación de 600 rpm, y una temperatura de reacción de 550 °C [38].

En otro estudio, se reporta que utilizando un catalizador de nanotubos de potasio y sodio con una relación molar de NaOH/KOH 7:3 soportado en TiO_2 , se obtuvo una conversión de 96.2 % en un tiempo de 1 hora, a una temperatura de 80 °C en un reactor tipo batch utilizando aceite de soya [39].

Por otra parte, en la Unidad de Energía Renovable en trabajos realizados previamente por el grupo de trabajo del Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) se evaluó un catalizador basado en nanotubos de titanatos sintetizado a 140 °C, logrando una conversión de 96.2 % en 1 hora utilizando aceite de soya como materia prima. En ese trabajo se realizaron diferentes síntesis y se estudió el efecto de las variables de síntesis, las cuales fueron la temperatura, el porcentaje de Na y/o K sobre la composición de las fases cristalinas de catalizador y su actividad en la reacción de TE. A partir de los resultados obtenidos, se seleccionó el material más activo, cuyo método de síntesis es replicado en el presente trabajo.

De acuerdo con lo anterior, en el presente trabajo se sintetiza un catalizador a base de titanatos de sodio, el cual será evaluado en la reacción de TE con una alimentación de ACU y se determinarán los parámetros cinéticos de la reacción.

HIPÓTESIS

Es posible lograr una alta conversión de aceite de cocina usado en biodiesel a través de la reacción de transesterificación, empleando un catalizador basado en titanatos de sodio dopado con potasio, a temperaturas de reacción moderadas.

OBJETIVOS

Objetivo general

Evaluar la cinética de la reacción de transesterificación de aceite de cocina usado al usar un catalizador de nanotubos de titanatos de sodio.

Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar un catalizador heterogéneo de nanotubos de titanatos de sodio.
- Evaluar la actividad catalítica de los nanotubos sintetizados en la reacción de transesterificación de aceite de cocina usado, en un reactor batch a diferentes temperaturas.
- Analizar el producto obtenido y determinar la conversión de la reacción mediante una curva de calibración previamente elaborada con la técnica FT-IR.
- Proponer un modelo cinético de la reacción y determinar los parámetros de ajuste del mismo, empleando los datos experimentales generados.

CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA

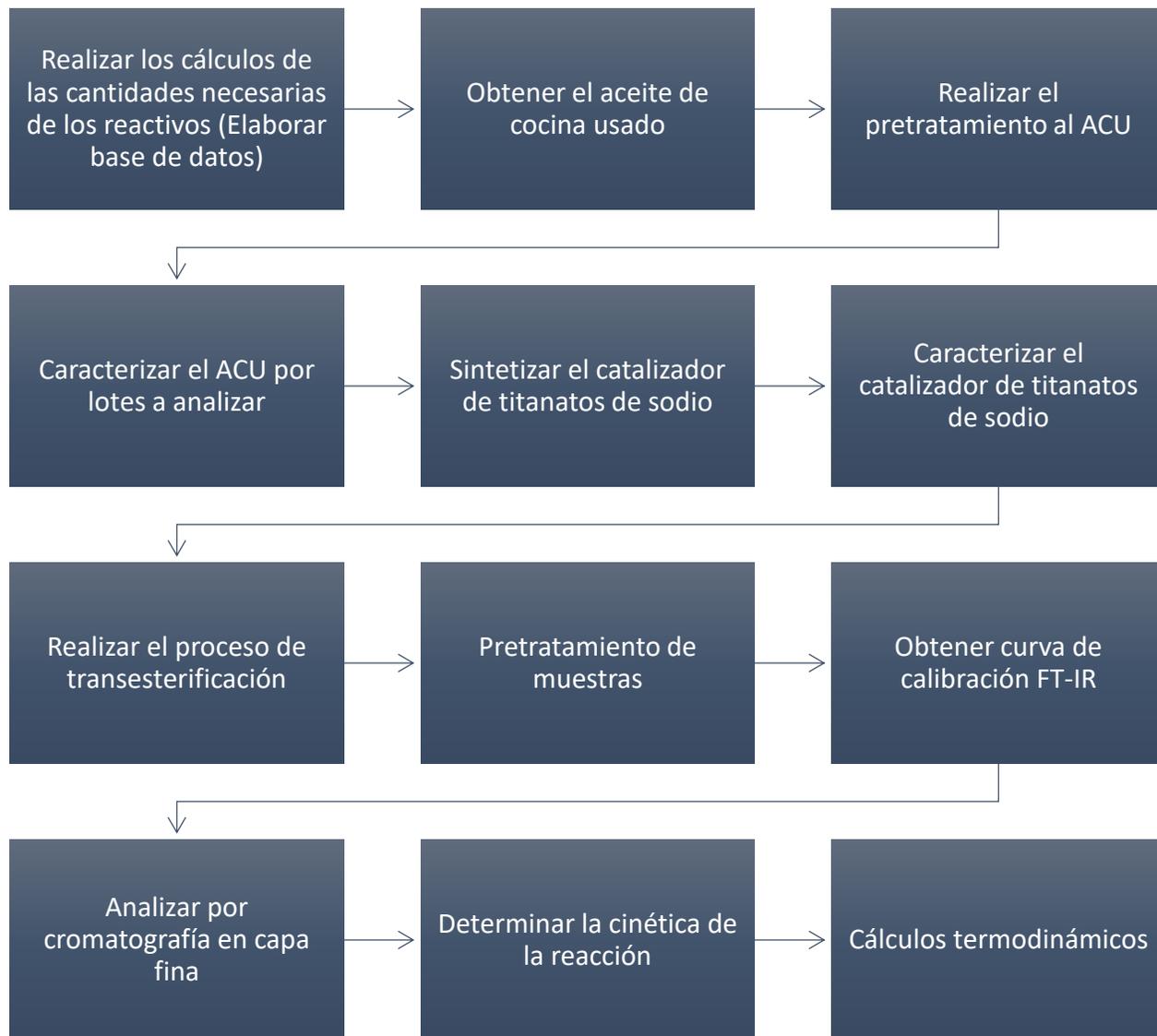


Figura 2.1 . Esquemático de metodología utilizada en el proyecto.

2.1 Obtención del aceite de cocina usado (ACU)

El ACU se recolectó de un restaurante local ubicado en el fraccionamiento Francisco de Montejo en la ciudad de Mérida, Yucatán, México, con nombre A' masita Gorditas; utilizando un lote (4 L) de muestra para generar datos de TE comparables. Asimismo, es importante mencionar que el ACU se recolectó en fechas cercanas a la realización de las reacciones, evitando almacenarlo por un periodo largo de tiempo.

2.2 Pretratamiento del ACU

Se realizó un pretratamiento del ACU, con la finalidad de preparar la muestra para tener mejores rendimientos en el proceso de TE. El pretratamiento al aceite incluyó el filtrado con colador para retirar los residuos grandes de comida, seguido de un filtrado con embudo Büchner, bomba de vacío y papel filtro con poro 16-60 μm . Después se realizó el secado para retirar la mayor cantidad de humedad, para lo cual el aceite se calentó a 110 $^{\circ}\text{C}$ en un vaso de precipitado de 2,000 mL, durante 2 horas. El procedimiento ejecutado se muestra en las figuras 2.2, 2.3 y 2.4.



Figura 2.2 . Filtrado del aceite con bomba de vacío.



Figura 2.3 . Secado de aceite a 110 $^{\circ}\text{C}$ en parrilla StableTemp.



Figura 2.4 . 4 L de aceite pretratado, envasado y etiquetado.

2.3 Caracterización del ACU

Posteriormente al pretratamiento del ACU , se procedió a su caracterización con cuatro técnicas establecidas en las Normas Mexicanas (NMX), siendo estas NMX-F-075-2012, NMX-F-174-SCFI-2014, NMX-F-211-SCFI-2006, NMX-F-101-SCFI-2012 y una técnica ASTM la cual es la ASTM-D445-12, a fin de tener mayor información sobre el tipo de aceite usado como materia prima. La caracterización incluyó la determinación de las siguientes propiedades: viscosidad, índice de acidez, densidad, humedad e índice de saponificación.

2.3.1 Densidad

De acuerdo con la norma NMX-F-075-2012 se realizaron los pasos descritos en la misma para calcular la densidad del aceite a utilizar. Para ello se realizó el armado del equipo el cual incluye la parrilla Stable Temp, matraz aforado de 25 mL, vaso de precipitado de 50 mL, termómetro, pinzas de tres puntas y un recipiente de aluminio, mismos que se colocaron en baño maría con una temperatura controlada de 20 °C con una agitación de 350 rpm, como se muestran en las figuras 2.5 y 2.6.



Figura 2.5 . Matraz aforado con muestra en balanza analítica.



Figura 2.6 . Matraz aforado con muestra en baño maría.

La densidad relativa se calcula con las ecuaciones (2) a (4):

$$G1 = M1 - M \quad (2)$$

$$G2 = M2 - M \quad (3)$$

$$\rho = \frac{G1}{G2} \quad (4)$$

En donde,

$M1$ = Masa del matraz aforado con muestra, en g.

$M2$ = Masa del matraz aforado con agua, en g.

M = Masa del matraz aforado vacío, en g.

$G1$ = Masa neta del aceite, en g.

$G2$ = Masa neta del agua, en g.

ρ = Densidad relativa del aceite a temperatura T ($^{\circ}\text{C}$) con respecto al agua de la misma temperatura, en g/mL.

2.3.2 Viscosidad

Para el cálculo de viscosidad de acuerdo con la norma ASTM-D445-12, se utilizó el viscosímetro de Ostwald en baño maría a una temperatura de 40°C en una parrilla eléctrica. Al llegar a la temperatura deseada, en la primera parte de la medición se procedió a llenar el viscosímetro con agua destilada, se llevó hasta la marca y se midió el tiempo necesario en el que el líquido pasó entre los dos puntos marcados en el viscosímetro. El caudal del viscosímetro de Ostwald se utilizó para calcular la viscosidad del fluido utilizando la ecuación de Poiseuille. A continuación, se procedió a realizar el mismo procedimiento con el ACU, para éste, se utilizó la bomba de vacío para llevar el aceite a la marca deseada para posteriormente cronometrar el tiempo en que el aceite pasó entre los dos puntos del viscosímetro. Al tener los tiempos para cada muestra por duplicado se utilizó la siguiente ecuación (5) para realizar el cálculo:

$$\eta = \eta_{H_2O} \frac{\rho t}{\rho_{H_2O} t} \quad (5)$$

En donde,

η = Viscosidad a 40 °C, en cp.

ρ = Densidad del aceite a 40 °C, en g/mL.

ρ_{H_2O} = Densidad del agua a 40 °C, en g/mL.

t = Tiempo en que el fluido recorrió el capilar, en min.

η_{H_2O} = Viscosidad del agua, en cp.

Este procedimiento se muestra en las figuras 2.7 y 2.8; éste se realizó por duplicado.



Figura 2.7 . Viscosímetro con agua destilada.



Figura 2.8 . Viscosímetro con ACU en baño maría.

2.3.3 Índice de saponificación

El índice de saponificación se determinó de acuerdo con la norma NMX-F-174-SCFI-2014. Para efectuar el método se ejecutó el armado del sistema que incluyó la parrilla eléctrica Stable Temp con el soporte universal, las pinzas que sostuvieron al destilador junto con el termómetro y el matraz de bola con la muestra a analizar. El sistema armado se muestra en la figura 2.9.

Se preparó una solución con 4 g de KOH en 100 mL de alcohol etílico al 99 %.

En el matraz de bola se pesaron 5 g de aceite de cocina usado previamente tratado (muestra), y en el matraz Erlenmeyer se pesaron 5 g de aceite de cocina usado (blanco).

Para realizar la prueba de saponificación se preparó en el sistema una recirculación de agua elaborada con mangueras conectadas al destilador. La temperatura de ebullición para la muestra fluctuó entre 75 y 84 °C, para llegar a esta temperatura, la parrilla eléctrica se controló de 200 a 300 °C. Alcanzó la estabilización a una temperatura de 230 °C. Este procedimiento se muestra en las figuras 2.9, 2.10 y 2.11.



Figura 2.9 . Matraz de bola con blanco.



Figura 2.10 . Matraz de bola con muestra.



Figura 2.11 . Titulación matraz de bola con muestra.

La fórmula empleada para el cálculo (6) de acuerdo con la norma antes mencionada es:

$$\text{Índice de Saponificación (I.S)} = \frac{(B-M)(N)}{P} * 56.1 \quad (6)$$

Donde,

B = Volumen, mL 0.5 N HCl requeridos para titular el blanco

M = Volumen, mL 0.5 N HCl requeridos para titular la muestra

N = Normalidad de la solución de HCl

p = Peso de la muestra, en g

56.1 es el equivalente del hidróxido de potasio

2.3.4 Humedad

Para la humedad se utilizó como referencia la norma NMX-F-211-SCFI-2006. Para esta norma se ocuparon dos vasos de precipitado de 100 mL, se pesaron respectivamente sin muestra, para posteriormente tararlo y pesar 5 g de ACU.

Se colocaron ambos vasos con muestra en la parrilla eléctrica a 35 °C como lo indica la norma y se calentaron con agitación, se esperó a que el aceite se secase a esa misma temperatura, esto se sabe debido al cese de las burbujas y la ausencia de espuma.

Se dejó enfriar la muestra a temperatura ambiente en un desecador y se pesó nuevamente. El proceso se realizó por duplicado.

2.3.5 Índice de acidez

Para el índice de acidez se implementó un baño maría a 40 °C, de acuerdo con la norma NMX-F-101-SCFI-2012 [40], se preparó una disolución 1 N de NaOH, se realizó el proceso de preparación de titulación. Se colocaron en el matraz Erlenmeyer 3.525 g de muestra y se añadieron 100 mL de alcohol etílico.

Se colocaron al matraz en baño maría 2 mL de fenolftaleína, y se procedió con la titulación con NaOH 1 N previamente preparada, como se muestra en las figuras 2.12 y 2.13.



Figura 2.12 . Matraz aforado con muestra en baño maría.



Figura 2.13 . Vire de muestra.

De acuerdo con la norma referida [40], las fórmulas empleadas para determinar el índice de acidez (7)(8)(9) son las siguientes:

$$\text{Ácidos grasos libres como oleico, en \%} = \frac{(V)(N)(28.2)}{pm} \quad (7)$$

$$\text{Ácidos grasos libres como láurico, en \%} = \frac{(V)(N)(20.0)}{pm} \quad (8)$$

$$\text{Ácidos grasos libres como palmítico, en \%} = \frac{(V)(N)(25.6)}{pm} \quad (9)$$

Donde,

Meq = Miliequivalente químico del ácido graso de referencia (oleico 0.282, láurico 0.200 y palmítico 0.256).

N = Normalidad de la disolución de hidróxido de sodio.

v = Volumen (mL) de disolución valorada de hidróxido de sodio gastados en la titulación de la muestra.

pm = Masa de la muestra, en g.

2.4 Síntesis del catalizador

Los nanotubos de titanatos de sodio se sintetizaron a partir del método Kasuga [16]. Se utilizó óxido de titanio (IV) (TiO_2) comercial (Sigma-Aldrich) nanopolvo de TiO_2 anatasa, tamaño de partícula <25 nm, al 99.7 % como precursor. Para la síntesis de los nanotubos, se utilizaron 3.34 g de TiO_2 que se mezclaron con 50 mL de una disolución alcalina 10 M, cuya composición a utilizar fue de 8 M NaOH:2 M KOH (utilizando NaOH 97 % lentejas y KOH 90 % hojuelas, ambos de Sigma-Aldrich) por un periodo de 2 horas a 300 rpm, seguido de un tratamiento hidrotérmico en una autoclave de acero inoxidable con un volumen de 50 mL, en un vaso de teflón (tetrafluoroetileno) por un tiempo de 20 horas, a 140 °C con agitación magnética constante a 600 rpm, en un baño maría de glicerina y/o en su caso parafina. Después de la reacción alcalina, se procedió a lavar los nanotubos de titanatos de sodio con 700 mL de agua desionizada en tres ocasiones para eliminar el exceso de solución alcalina sin reaccionar. Se filtró al vacío, se dejó secando a temperatura ambiente por 24 horas en una capsula de porcelana, posteriormente se secó usando una mufla a 100 °C con una rampa de 1.8 °C/min por 4 horas y posteriormente a 120 °C con una rampa de 1 °C/min por 6 horas.

Este procedimiento se llevó a cabo por triplicado, por lo que se obtuvieron 3 lotes de catalizador. En los cuales se utilizó una autoclave con capacidad de 100 mL. Para la preparación, se utilizaron 6.68 g de TiO_2 que se mezclaron con 100 mL de una solución alcalina 10 M. Cabe mencionar que se utilizó un baño maría de parafina debido a que permite calentar a altas temperaturas sin ebulir; cumpliendo así la misma función. Aunque tiene el inconveniente de mayor dificultad en el retiro y en el lavado de los materiales empleados una vez que la parafina ha solidificado.

En la figura 2.14 se muestra la autoclave de acero inoxidable de 100 mL, en la figura 2.15 se presenta el lavado y filtrado con bomba de vacío y se visualiza el catalizador nanoestructurado de titanatos después de retirarlo de las 6 horas en la mufla.



Figura 2.14 . Autoclave de acero inoxidable con capacidad de 100 mL.



Figura 2.15 . Lavado y filtrado con bomba de vacío.

En total se obtuvieron 24.27 g de catalizador para las reacciones. Los rendimientos de catalizador por lote fueron los siguientes: para el primer lote se obtuvieron 3.85 g, para el segundo y tercero 10.21 g.

2.5 Caracterización del catalizador

La caracterización de los nanotubos de titanatos se llevó a cabo a través de las siguientes técnicas: difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM) y fisisorción de nitrógeno (BET).

2.5.1 Difracción de rayos X de polvos

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica que se utiliza para analizar la estructura cristalina de los materiales. Su utilización se basa en que cuando un haz de rayos X posee una sola longitud de onda del mismo orden de magnitud que la distancia entre planos de los átomos del material e incidir en este, entonces se dispersará en todas direcciones. Como la radiación es dispersa, en general se cancela por la radiación de otros átomos, pero en algunos ángulos específicos correspondientes a planos cristalográficos en vez de cancelarse se refuerzan [41]. Estas interacciones pueden observarse en la figura 2.16.

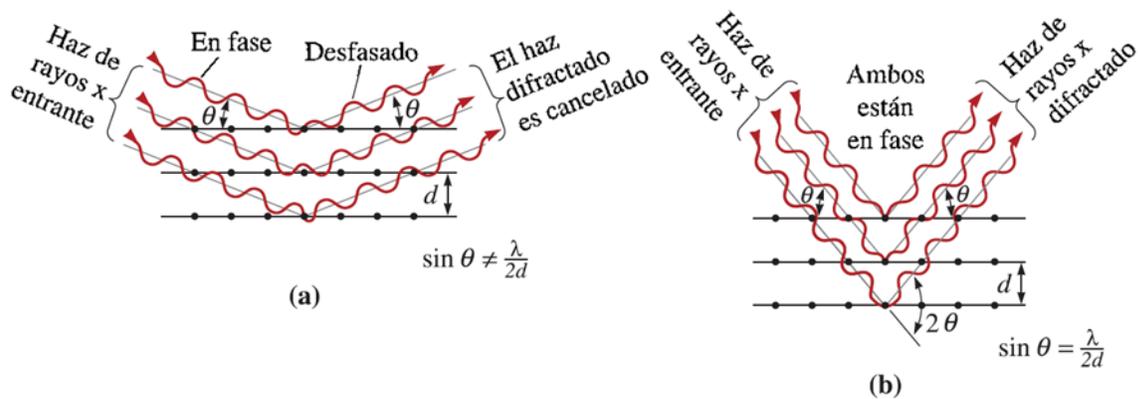


Figura 2.16 . Interacciones a) destructiva y b) de refuerzo

Como se observa, en la figura 2.16 al no cumplirse que el seno del ángulo sea igual a la longitud de onda de los rayos X, dividida entre dos veces el espacio interplanar (conocida como la Ley de Bragg) se obtiene una interacción destructiva. Por otro lado, cuando la ley se cumple se obtiene una interacción reforzada.

Como resultado de esta técnica se obtienen líneas de difracción que junto con las intensidades para cada ángulo son registrados para la obtención de un patrón particular del material. A continuación, en la figura 2.17, se presenta un ejemplo de este patrón:

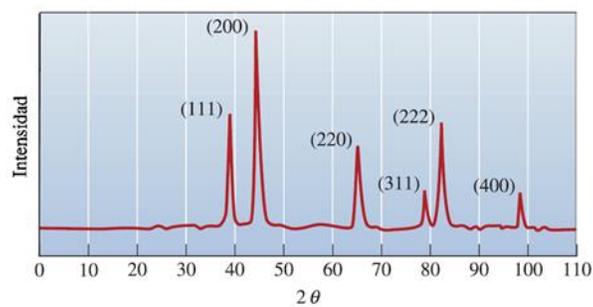


Figura 2.17 . Patrón de difracción de una muestra de oro.

Para el caso de esta metodología, los patrones de difracción de polvos de rayos X se obtuvieron con un difractómetro marca Diffrac.Eva D2 Phaser Bruker, a temperatura ambiente con fuente de radiación CuK α , $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, tensión en el generador de 30 kV, corriente de 10 mA y se midió la intensidad de difracción en la escala 2θ para un rango desde 5° a 80° ya que se requiere una

difracción a ángulo alto para detectar todas las señales correspondientes a la fase cristalina presentes en el material, debido a que como se menciona en la tarjeta de los titanatos ésta reporta la escala 2θ , con pasos de 0.01° para 1 segundo por punto.

2.5.2 Fisisorción de nitrógeno

La fisisorción se refiere al fenómeno ocurrido cuando las moléculas de un gas se adhieren a una superficie en presiones menores que la presión de vapor. Estas atracciones entre las moléculas que son adsorbidas y la superficie son relativamente menores. El principio de medición se basa en determinar la isoterma de adsorción, es decir la medida de la cantidad adsorbida frente a la presión de adsorción a temperatura constante. La cantidad de gas adsorbido frente a la presión de gas que queda en equilibrio tomados a una misma temperatura constituyen la isoterma de adsorción. La isoterma de Langmuir, corresponde a una adsorción en monocapa. La cantidad adsorbida aumenta con la presión hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Es la isoterma característica de un proceso únicamente de fisisorción [42].

El método BET es un modelo, desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller en la década de 1940, sigue siendo la herramienta más utilizada para determinar el volumen monocapa (V_m) del adsorbato, y el área superficial (A_s) de los sólidos por la ecuación (10). El método B.E.T., determina la superficie de un sólido basándose en la adsorción de un gas inerte, generalmente N_2 , a baja temperatura, de acuerdo a G. Leofanti y col. [43] la elección correcta depende del tipo de material y del uso que se les den a dichos datos, en este caso el material es mesoporoso, por lo que puede ser evaluado mediante esta técnica, al igual que brinda la información del área superficial, volumen y tamaño de poro.

La forma lineal de la ecuación B.E.T. [43] (10):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \left(\frac{1}{V_m C} \right) + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (10)$$

La forma de la isoterma depende de la textura porosa sólida. De acuerdo con la clasificación IUPAC, se pueden clasificar seis tipos. Solo cuatro de ellos se clasifican para la caracterización del catalizador [43], mismos que se muestran en la figura 2.18.

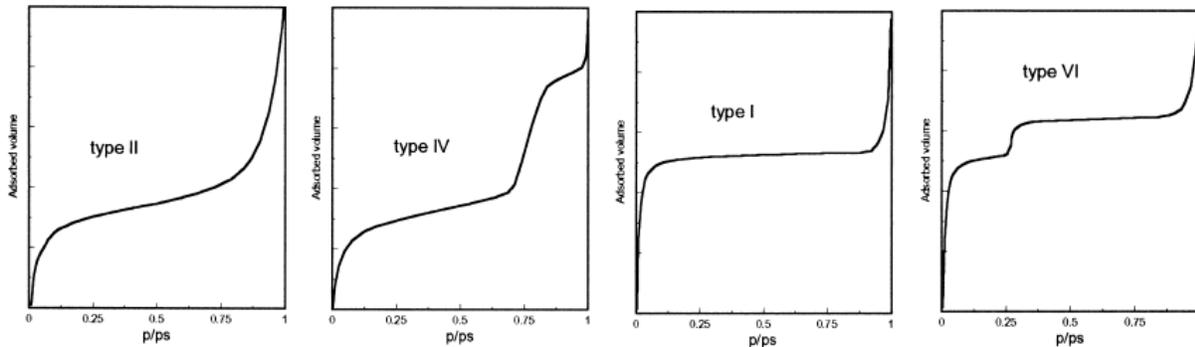


Figura 2.18 . Tipos de isothermas de adsorción.

Sólidos macroporosos (tipo II). Es el proceso que prevalece bajo la formación a presión de una monocapa de moléculas adsorbidas, mientras que a niveles relativamente altos de presión tiene lugar una adsorción multicapa, el espesor del adsorbato aumenta progresivamente hasta que la condensación ha alcanzado la presión. La presión de la formación de la primera monocapa es menor si la interacción entre adsorbato y adsorbente es más fuerte, pero los procesos de formación de monocapas y multicapas son siempre sobrepuestas [43].

Sólidos mesoporosos (tipo IV). A bajas presiones el proceso no difiere de lo que sucede en sólidos macroporosos. A altas presiones relativas la adsorción en los mesoporos conduce a la formación de múltiples capas hasta que, a una presión dependiente del tipo Kelvin, tiene lugar la condensación, dando un aumento de volumen de adsorción [43].

Sólidos microporosos (tipo I). La adsorción tiene lugar también a presiones relativas muy bajas debido a la fuerte interacción entre las paredes de los poros y el adsorbato. El término del llenado requiere a menudo un poco mayor de presión favorecida por la interacción entre moléculas adsorbidas. En este caso, el relleno de poros se realiza sin condensación capilar en la baja región de presión (<0.3). De esta manera el proceso es indistinguible del proceso de formación de la monocapa. Una vez que se llenan los microporos, la adsorción continúa en la superficie externa, siguiendo el comportamiento descrito para sólidos macro o mesoporosos. Típico ejemplo de sólidos microporosos son los carbones activados, zeolitas y sólidos cristalinos similares a zeolitas [43].

Sólidos ultramicroporosos uniformes (tipo VI). La presión a la que tiene lugar la adsorción depende de la interacción superficie-adsorbato, por lo que, si el sólido es energéticamente uniforme, todo el proceso ocurre en una presión bien definida. Si la superficie contiene pocos grupos de sitios energéticamente uniformes, una isoterma escalonada debe esperarse, cada paso correspondiente a la adsorción en un grupo de sitios. Dado que todas las superficies del catalizador son muy heterogéneas este comportamiento nunca se ha observado [43].

Los tipos de histéresis se clasifican según la IUPAC como:

Tipos de histéresis H1 y H2. Estos tipos son característica de los sólidos que consisten en partículas cruzadas por canales casi cilíndricos o formados por agregados (consolidados) o aglomerados (no consolidados) de partículas esferoidales. En ambos casos los poros pueden tener tamaño y forma uniforme (tipo H1) o tamaño no uniforme o forma (tipo H2). La histéresis generalmente se atribuye a diferente tamaño de boca de poro y cuerpo de poro (este es el caso de poros en forma de botella de tinta) o a un diferente comportamiento en adsorción y desorción. Los catalizadores mesoporosos más comunes pertenecen a esta clase [43].

Tipos de histéresis H3 y H4. Estas histéresis generalmente se encuentran en sólidos que consisten en agregados o aglomerados de partículas que forman poros en forma de hendidura (placas o partículas con bordes como cubos), con uniforme (tipo H4) o no uniforme (tipo H3) tamaño y/o forma. La histéresis generalmente se debe a un comportamiento diferente en adsorción y desorción [43], los tipos de histéresis antes mencionados se muestran en la figura 2.19.

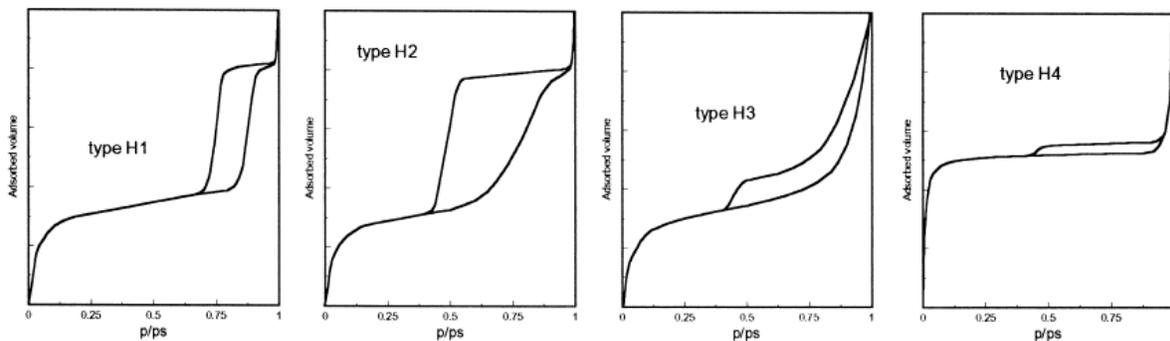


Figura 2.19 . Tipos de histéresis de adsorción.

Gracias al uso de esta técnica es posible la determinación de ciertas propiedades texturales de las muestras, como lo son el área superficial específica, el tamaño de poro, el volumen total de poro y la distribución de los volúmenes de poro de acuerdo a su tamaño [33][43][44].

En esta metodología, las muestras se midieron en un equipo analizador automático NOVAtouch LX2 a temperatura de N₂ líquido (77.35 K) y de esta caracterización se obtuvo información de las isothermas de adsorción desorción. Previo a las mediciones, se realizó la desgasificación de las muestras a vacío durante 4 horas a una temperatura de 250°C con la finalidad de asegurar que las muestras estén libres de contaminantes como agua y aceite. Las áreas de superficie específicas (SBET) se calcularon mediante el método BET (Brunauer-Emmett-Teller). El volumen total de poros (V_p) se determinó a través de adsorción de nitrógeno con una presión relativa cercana a la unidad ($\sim P/P_0=1$). Los diámetros de poro (D_p) y las distribuciones de tamaño de poro se obtuvieron de las isothermas de adsorción mediante el método BJH (Barret-Joyner-Halenda).

Se pesaron 120 mg de muestra de titanatos y se colocaron en 2 celdas con el fin de realizar la prueba por duplicado.

Se pesaron nuevamente las celdas con muestras después de la desgasificación, se realizó la resta del peso vacío de la celda y el peso de la celda con muestra después de la desgasificación.

2.5.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica utilizada para determinar información sobre la estructura de los materiales mediante la identificación de los modos vibratorios de los enlaces que componen las moléculas del material, siendo muy sensible a la geometría y al ambiente químico de las especies analizadas [45].

Se basa en la acción de incidir sobre una muestra un haz de radiación monocromática con la finalidad de producir un esparcimiento elástico e inelástico de la luz provocado por la muestra [46]. De esta forma es posible obtener la información química y estructura del material sin la alteración en su superficie, de manera que se le considera una técnica no destructiva [4]. Lo que se estudia es la luz dispersada en lugar de la absorbida o emitida. De acuerdo con Jiménez, Escobar y Camacho [47], debido a que los fotones incidentes pueden ganar o perder energía al ser dispersados inelásticamente al crear o destruir fonones en el material, entonces la energía de

los fotones incidentes no será igual a la de los fonones creados, de tal manera que la energía restante corresponda a otro fotón de energía y dirección de propagación distinta al incidente.

Como la radiación incidente interactúa con el material y modifica la energía de los orbitales de los átomos, generando un estado inestable, entonces se emite un fotón con dos tipos de dispersión: uno elástico conocido como dispersión de Rayleigh y otro inelástico conocido dispersión Raman, siendo el primero el de mayor probabilidad y que no cambia la longitud de onda de la radiación reemitida, mientras que la dispersión Raman sí lo hace al inducir el movimiento molecular [46].

Durante esta técnica, los espectros Raman se obtuvieron mediante un microscopio Raman marca Thermo Scientific, con un rayo láser de longitud de onda de 633 nm, enfocado a un objetivo por un microscopio a 50x por medio de una abertura de 50 μm a una superficie de muestra de 0.8 μm . El análisis de resultados se llevó a cabo utilizando Excel y OriginLab.

2.5.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) brinda la posibilidad de observar muestras íntegras y en sus tres dimensiones mediante la microscopía electrónica [48].

El fundamento del MEB radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de 10^{-7} Torr. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas desde unos 25.000-50.000 nm hasta unos 10 nm; es decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual. Al mismo tiempo, la intensidad de corriente se disminuye desde unos 10^{-14} A hasta unos 10^{-10} - 10^{-12} A. Esta disminución en la intensidad implica una menor cantidad de electrones primarios ya que la intensidad inicial de 10^{-14} A supone una emisión de 1015 e-/seg, mientras que, en la definitiva, de 10^{-12} A, es de 6.106 e-/seg [48]. El equipo utilizado fue el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), con espectrómetro de rayos X característicos (EDS), JEOL (modelo JSM-7601F).

La microscopía de barrido tiene en la actualidad otras aplicaciones que resultan de gran interés tanto en el campo biológico como en el de materiales. La primera aplicación en importancia consiste en la posibilidad de hacer análisis cuantitativos de los componentes de la muestra, lo que se realiza mediante el análisis de los rayos X emitidos por la muestra tras su irradiación con el haz electrónico [48].

2.6 Reacciones de transesterificación

Las reacciones de TE se llevaron a cabo en un reactor batch de vidrio con tres bocas con capacidad de 100 mL con agitación constante (1200 rpm), a cuatro temperaturas (40, 45, 50 y 55 °C) con 3 horas de tiempo de reacción, las muestras se tomaron cada 30 min. Se colocó en baño maría a temperatura controlada dentro del reactor y en el baño. En la boca media del reactor se situó el termómetro que indicó la temperatura interna del mismo y las otras dos bocas fueron selladas con tapones esmerilados. El reactor se situó en baño maría con una parrilla eléctrica StableTemp. Para la toma de cada muestra, el reactor fue diseñado para colocar una septa y con una jeringa tomar la cantidad de muestra deseada. Se evaluó el desempeño del catalizador con una mezcla de aceite de cocina usado (43.15 mL) y metanol (36.3 mL), relación molar 20:1, usando 1.5964 g de catalizador (2 % en peso de la mezcla), siendo la primera reacción a 40 °C cuando la mezcla de reacción alcanzó la temperatura de 40 °C, se comenzaron a contar las 3 horas de la reacción. Se tomaron muestras cada 30 min empleando una jeringa estéril. Concluido el tiempo de reacción, se procedió a enfriar los productos para frenar la reacción correspondiente. Posteriormente, las muestras se rotularon, se sellaron con parafilm y se llevaron a refrigeración. Seguido a eso, las muestras se filtraron para separar el catalizador de la fase líquida de productos, que luego se calentaron controladamente a una temperatura de 120 °C para retirar el exceso de metanol no reaccionante. Por último, se separó el biodiesel de la fase de glicerina resultante.

El procedimiento para realizar las demás reacciones fue similar, salvo la temperatura de la reacción, cuyos valores fueron 40, 45, 50 y 55 °C. Se muestra el procedimiento en las figuras 2.20 y 2.21.



Figura 2.20 . Reactor de vidrio de bola de tres bocas al inicio de una reacción.



Figura 2.21 . Reactor de vidrio de bola de tres bocas al final de una reacción.

2.7 Pretratamiento de muestras

Antes de realizar los análisis a las muestras obtenidas de cada reacción, éstas se colocaron en la parrilla eléctrica con un forro de aluminio y se llevaron a una temperatura de 120 °C. Para controlar la temperatura interna de la muestra, se utilizó el equipo Fluke y como herramienta adicional del equipo, su termopar. Aproximadamente cada muestra estuvo durante 20 min en la parrilla para alcanzar la temperatura deseada y así asegurar la eliminación del metanol. Una vez alcanzada la temperatura de 120 °C en las muestras, éstas se retiraron de la parrilla, se enfriaron a temperatura ambiente, se sellaron nuevamente y se llevaron a refrigeración como se muestra en la figura 2.22.



Figura 2.22 . Muestras recabadas y pretratadas.

2.8 Análisis de las muestras mediante FTIR

En esta etapa, se realizó la síntesis de biodiesel a conversión completa del aceite de soya, empleando NaOH como catalizador homogéneo y usando un reactor batch marca Parr. Para ello se agregó metanol a la síntesis, en una relación 20:1, para obtener alta conversión de biodiesel. A partir del biodiesel de alta pureza obtenido y del aceite puro se prepararon mezclas biodiesel/aceite. En total se prepararon 11 muestras en las que los extremos de composición fueron aceite y biodiesel puros respectivamente. Las 9 muestras restantes fueron mezclas biodiesel/aceite con diferentes concentraciones %V /V (15, 20, 30, 40, 45, 50, 60, 75 y 80 % de biodiesel/aceite). Las muestras se analizaron mediante FTIR para obtener datos necesarios y generar una curva de calibración. Para ello se procedió a analizar los resultados de la prueba FTIR en el programa OriginLab. Se presentan los espectros infrarrojos obtenidos de las mezclas realizadas a distintas concentraciones de biodiesel y aceite, así como el rango seleccionado para el análisis e implementación de regresión lineal para la elaboración de la curva de calibración.

Para la determinación de la concentración de los Esteres Metílicos de Ácidos Grasos (FAMES) presentes en las muestras de reacción, y a partir de esa información determinar la conversión de cada muestra, se procedió a realizar una curva de calibración, con la finalidad de obtener los espectros de acuerdo con la Espectroscopía de Transmisión de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) que describieran los grupos funcionales de los componentes de las muestras. Posteriormente se analizó la información con el software Excel y OriginLab, y se aplicó una regresión lineal para determinar una fórmula para calcular de los ésteres metílicos presentes en cada muestra basándose en la altura del área de pico 1436 cm^{-1} a evaluar, este pico corresponde a la concentración de metil ésteres. Previamente, las muestras se calentaron por 30 min en un baño maría a una temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se analizaron en un espectrómetro FTIR Tensor II, marca Bruker, equipado con un accesorio ATR de diamante de reflexión única (Rango espectral: $8,000\text{ cm}^{-1} - 350\text{ cm}^{-1}$).

Después de obtener la ecuación lineal de la concentración de metil ésteres (producto), se tomaron los datos de pendiente y la ordenada al origen, con ellos se calculó la concentración de aceite (reactivo) para cada área de pico registrada en cada reacción a las diferentes temperaturas evaluadas ($40, 45, 50$ y $55\text{ }^{\circ}\text{C}$) correspondiente a la longitud de onda utilizada (señal 1436 cm^{-1}); para cada muestra se utilizó la misma señal y con la curva de calibración de metil ésteres se obtuvo la concentración del aceite, todo esto con la finalidad de conocer la conversión de las muestras obtenidas.

En el caso de la caracterización para la identificación del porcentaje de conversión de los triglicéridos a ésteres metílicos, se utilizó el mismo método que para la elaboración de la curva de calibración (espectrómetro FTIR Tensor II, marca Bruker, equipado con un accesorio ATR de diamante de reflexión única, rango espectral: $8,000 - 350\text{ cm}^{-1}$, análisis del espectro con el software Excel y OriginLab).

2.9 Cromatografía de capa fina

La finalidad de esta técnica es la caracterización preliminar del producto formado, ya que la cromatografía de capa fina es una técnica cualitativa y tiene como objetivo el análisis de una mezcla de componentes. Para evaluar la existencia cualitativa de metil ésteres, aceite y otros compuestos se realizó esta prueba, la cual consiste en el fenómeno de adsorción, en donde el producto se coloca en la placa mediante capilares que depositan el producto de interés, de

manera que el eluyente pasa por la misma y arrastra el producto, en el cual se revela la apariencia mostrando la traza de los productos de interés en la placa en forma de manchas azules, se sabe que hubo formación de biodiesel al comparar las diferentes manchas azules obtenidas en la placa analizada.

Para este análisis se colocaron en la placa dos productos, el primero fue aceite sin reacción y el segundo fue biodiesel.

Para la realización de este análisis se preparó una solución de acarreo consistente en n-hexano, acetato de etilo y ácido acético en una relación volumétrica de 9:1:0.1 (v/v). Como solución de revelado se utilizó una solución con 500 mL de H₂SO₄ al 5 %, 20 g de ácido fosfomolibdico, y 2.5 g de sulfato cérico (IV) hidratado al 99 %. Posteriormente se colocaron muestras del aceite de referencia, biodiesel de referencia y aceite transesterificado, a 1 cm de la parte inferior de las placas de sílica gel (MERK®) de 4.5 x 6 cm, siendo sumergidas hasta 0.5 cm de la parte inferior de la solución de acarreo, por aproximadamente 5 minutos, para ser secadas en una parrilla eléctrica a una temperatura de 70 °C. Enseguida las placas fueron sumergidas en la solución reveladora y puestas a secar en la parrilla a 110 °C.

2.10 Determinación de la cinética de la reacción

Se utilizaron los datos de conversión de aceite y tiempo de reacción obtenidos a diferentes temperaturas para determinar los parámetros cinéticos de la reacción con el catalizador estudiado, utilizando el método diferencial, con modelo pseudo homogéneo.

Se obtuvo como primer paso el orden de la reacción, para ello se llevó a cabo el método diferencial, descrito en la siguiente ecuación (11):

$$\ln \left[-\frac{dC_A}{dt} \right] = \ln k + \alpha \ln C_A \quad (11)$$

En donde,

$\ln \left[-\frac{dC_A}{dt} \right]$ = Logaritmo natural de la derivada de la concentración del aceite con respecto a la derivada del tiempo

$\ln k$ = Logaritmo natural del coeficiente cinético de la reacción de TE

$\ln C_A$ = Logaritmo natural de la concentración de aceite

α = Orden de reacción

Se tiene que la ecuación 11 corresponde a una línea recta.

A continuación, se utilizó la curva de calibración para determinar la concentración de Esteres Metílicos de Ácidos Grasos (FAMES) en las muestras de reacción.

Posteriormente, se calculó la concentración de aceite (CA) de cada muestra de reacción a partir de la concentración de FAMES a través de la ecuación (12).

$$CA = \frac{\left(\rho_A \cdot \frac{VA}{VM}\right)}{PM} * 1000 \quad (12)$$

En donde,

CA = Concentración de aceite, mol/L.

ρ_A = Densidad del aceite, en g/mL.

VA = Volumen del aceite, en mL.

VM = Volumen de la mezcla, en mL.

PM = Peso molecular del aceite, en g/mol.

Para determinar la rapidez de reacción, se procedió a elaborar una gráfica de CA contra tiempo de reacción (t) para cada temperatura.

En las gráficas CA vs t, la pendiente en cada punto corresponde a la velocidad de reacción, para poder determinar estos valores de pendiente de manera sencilla se ajustó un modelo matemático a los datos experimentales de CA vs t, para cada temperatura.

La ecuación que resulte del ajuste se derivará con respecto al tiempo para determinar la rapidez de reacción correspondiente a cada punto.

Con los valores de rapidez de reacción y las concentraciones se determina el coeficiente cinético para cada temperatura a partir de la ecuación (11), como se muestra en la figura 2.23.

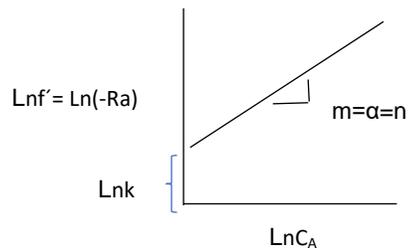


Figura 2.23 . Logaritmo natural de la rapidez de reacción vs Ln CA.

En donde,

$\ln k$ = Logaritmo natural del coeficiente cinético de la reacción de TE

m = Alfa (α)= (pendiente)

$\ln C_A$ = Logaritmo natural de la concentración de aceite

$\ln f'$ = Logaritmo natural de la derivada de la función.

Para obtener el valor de k , se calculó la exponencial del $\ln(k)$ para cada temperatura.

Para encontrar la energía de activación para la reacción de TE con el catalizador y las condiciones de reacción empleadas, se utilizó la ecuación de Arrhenius (13) en base a los datos obtenidos de k en las diferentes temperaturas.

$$k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (13)$$

En donde,

k = Coeficiente cinético de la reacción de TE, en 1/s

A = Constante de Arrhenius (frecuencia de colisiones), en 1/s

Ea = Energía de activación, en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

R = Constante de los gases ideales, en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

T = Temperatura, en K.

Misma que puede ser escrita como la ecuación de una línea recta aplicando logaritmos, como se muestra en la ecuación (14) y en la figura 2.24.

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{R} * 1/T \quad (14)$$

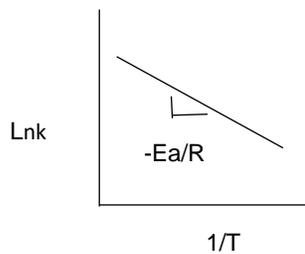


Figura 2.24 . Ln del coeficiente cinético de la reacción de TE vs 1/temperatura.

En la ecuación (14) E_a es la energía de activación y k_0 es el factor pre-exponencial, por lo que, con este procedimiento, se obtiene el valor de estos parámetros para la reacción de TE empleando el catalizador sintetizado. Cabe mencionar que los valores de temperatura se convirtieron de Celsius a Kelvin.

2.11 Cálculos termodinámicos

El análisis termodinámico se llevó a cabo para evaluar los valores de ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger y el cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG^\ddagger), ya que son parámetros importantes para interpretar el comportamiento de las reacciones de TE.

Para el cálculo de los parámetros termodinámicos, se utilizó la ecuación de Eyring-Polanyi (15), misma que es análoga de la ecuación de Arrhenius (13) antes mencionada.

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (15)$$

En donde,

k = Coeficiente cinético de la reacción de TE

k_B = Constante de Boltzmann, $1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

h = Constante de Planck, $6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$

T = Temperatura de reacción, en K

ΔG = Energía libre de Gibbs, en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

R = Constante de gases, $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{Kmol}^{-1}$.

Tomando el logaritmo natural de la ecuación (15) y sustituyendo los valores con la ecuación (16), la cual define la energía libre de Gibbs en función de la entropía y la entalpía, se obtiene la ecuación (17).

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (16)$$

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + \left[\ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right] \quad (17)$$

La ecuación (17) describe la relación matemática entre entalpía y entropía de activación con la constante de velocidad de reacción. La pendiente y la intersección de la gráfica $1/T$ vs $\ln(k/T)$ es igual a $-\Delta H^\ddagger/R$ y $\ln(k_B/h) + \Delta S^\ddagger/R$ respectivamente, como se muestra en la figura 2.25.

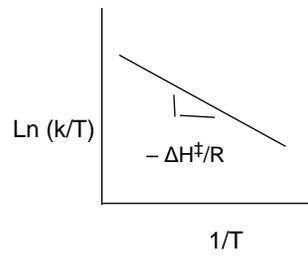


Figura 2.25 . Ln de coeficiente cinético de la reacción de TE/T vs $1/T$.

Finalmente, para obtener los valores de ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger , se realizó un despeje de estas variables tanto para la pendiente como para la ordenada al origen.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Pretratamiento del aceite

Después del pretratamiento (sección 2.2), el aceite presentó buen aspecto visual, debido a que estaba previamente filtrado por el restaurante, por lo que no presentaba con muchos residuos y su pretratamiento resultó más efectivo, ya que se eliminaron todas las partículas sólidas, se observa el resultado del pretratamiento en la figura 3.1.



Figura 3.1 . 4 L de aceite pretratado, envasado y etiquetado.

3.2 Caracterización del aceite

3.2.1 Densidad

De acuerdo con la norma NMX-F-075-2012 se realizaron los pasos descritos en el punto 2.3.1.

Los resultados del pesaje del matraz aforado a diferentes temperaturas se muestran en la Tabla 3.1:

Tabla 3.1. Resultados de pesaje del matraz aforado a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Muestra	Peso de matraz (g)	Peso con muestra (g)	Peso de la muestra (g)
20	ACU	21.8279	45.1623	23.3344
40	ACU	21.8279	44.8676	23.0397
60	ACU	21.8279	44.5490	22.7211

Se realizaron los cálculos de densidad de acuerdo con la ecuación (4) descrita en la norma.

En la Tabla 3.2 se visualizan los resultados de densidad para cada temperatura.

Tabla 3.2. Resultados de densidad a diferentes temperaturas

<i>Nomenclatura</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Densidad (g/cm³)</i>
<i>Temperatura 1</i>	20	0.933
<i>Temperatura 2</i>	40	0.922
<i>Temperatura 3</i>	60	0.908

La densidad del ACU en las reacciones varía entre 0.908 g/cm³ y 0.933 g/cm³, cabe mencionar que se reportan densidades calculadas a 40 °C. La densidad, así como los otros parámetros dentro del apartado de caracterización del aceite ayudan a conocer la calidad del ACU que se transesterificó.

B. Murcia y col. [49] reportan que la densidad para el ACU que ellos recolectaron es de 0.959 g/cm³ a 40 °C. Por otra parte, se reporta una densidad del ACU de 0.925 g/cm³ con una temperatura de 40 °C [50]. En otro estudio C.C. Enweremadu y col. [27] indican una densidad 0.933 g/cm³ para la caracterización del ACU a 20 °C. Los datos se muestran en la Tabla 3.3, mismos que presentan cercanía en relación con la de este estudio. La densidad esperada para ésta investigación varía entre 0.840 y 0.960 g/cm³ siendo estos valores comparables con las densidades del aceite de canola, girasol y oliva sin usar.

Tabla 3.3 Densidad

<i>Densidad (g/cm³)</i>	<i>Referencia</i>
0.922	Este estudio
0.959	[49]
0.925	[50]
0.933	[27]

3.2.2 Viscosidad

Para el cálculo de viscosidad de acuerdo con lo descrito en la sección 2.3.2, se presentan los tiempos obtenidos en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Tiempos de agua destilada y ACU

Muestra	Tiempo
Agua destilada	1 min, 43 s, 09 milésimas
ACU	3 horas, 31 min, 37 s, 89 milésimas

Por lo tanto, la viscosidad del ACU es de 15.974 cp a 40 °C. Al obtener los tiempos para cada muestra se pudo calcular de acuerdo con la ecuación (5). En comparación con un aceite no usado de canola, éste tiene una viscosidad de 73.20 cp, mismo que cambia debido a que la viscosidad no fue calculada a la misma temperatura, al igual que al ser nuevo, es un aceite que no ha sido calentado por varias ocasiones por lo que su propiedad de viscosidad no se ha perdido.

V. Tacias y col. [51] reportaron una viscosidad para el ACU estudiado de 31.76 cp; por lo que en comparación con la que se obtuvo en este estudio se puede deducir que es el doble; esto puede ser debido al tipo de ACU estudiado, ya que el ACU que se reporta en esta investigación se obtuvo de un restaurante de gorditas, en cambio el V. Tacias y col. fue de taquerías; al igual que se desconoce si se usó la misma marca y tipo de aceite. Por otra parte, C. Li y col. [50] reportan para el ACU una viscosidad de 13.5 cp, por lo que en este estudio la viscosidad se asemeja a la que se obtuvo en esta investigación. Al igual que reportan una viscosidad para el ACU de 64.1 cp [27], por lo que su valor es el más alto en comparación con V.Tacias y col., los resultados de caracterización de viscosidad reportados en estos documentos fueron realizados a 40 °C al igual que la presente investigación, siguiendo la metodología descrita en la norma antes mencionada. Los datos se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Viscosidad

Viscosidad (cp)	Referencia
15.97	Este estudio
31.76	[51]
13.50	[50]
64.10	[27]

3.2.3 Índice de saponificación

De acuerdo con la norma NMX-F-174-SCFI-2014, los resultados para el índice de saponificación fueron los siguientes:

El gasto de HCl fue de 21.2 mL para la muestra.

El gasto de HCl fue de 56 mL para el blanco.

Por lo que, al realizar el cálculo empleando la ecuación (6) especificado en la norma antes mencionada, el índice de saponificación para el aceite de cocina usado a emplear en las reacciones fue de 195.228 (mg KOH/g).

Siendo el índice de saponificación el número de miligramos de hidróxido de potasio (KOH) requeridos para saponificar los ácidos grasos libres y combinados, es necesario el conocer este parámetro, el cual indica que las grasas que contienen ácidos grasos de cadena corta consumen más KOH en su saponificación mostrando índice de saponificación más grandes y las que poseen ácidos grasos de cadena larga consumen menos álcali exhibiendo valores pequeños de índice de saponificación, demostrando así que estamos frente a un ácido graso de cadena corta y su alta pureza.

B. Murcia y col. [49] reportan en su estudio un índice de saponificación para ACU de 185.6 mg KOH/g, en comparación con lo que se obtuvo en esta investigación es muy similar, solo hay una diferencia de 9.63 mg KOH/g. Por otra parte B. Xiang Peng y col. [52] reportan en su investigación un índice de saponificación para ACU de soya de 199 mg KOH/g, siendo más alto de lo obtenido en este estudio. En otro estudio se reporta un índice de saponificación de 185 mg KOH/g para ACU [53]. Los datos se muestran en la tabla 3.6.

Tabla 3.6. Índice de saponificación

Índice de saponificación (mg KOH/g)	Referencia
190.8	Aceite de canola sin usar
195.2	Este estudio
185.6	[49]
199.0	[52]
185.0	[53]

3.2.4 Humedad

Para la humedad se utilizó la norma NMX-F-211-SCFI-2006 realizando los pasos descritos en el punto 2.3.4. El proceso se realizó por duplicado y los resultados se muestran en la tabla 3.7.

Tabla 3.7. Resultados de peso con muestra y sin humedad

Peso vaso vacío (g)	Peso vaso con muestra (g)	Peso vaso sin humedad (g)
51.89	56.90	56.90
49.29	54.34	54.34

Por lo tanto, el porcentaje de humedad para el vaso 1 fue de: porcentaje de humedad= 0 y para el vaso 2 fue de: porcentaje de humedad= 0.028. Por lo que se concluye que el aceite se pretrató correctamente y está libre de agua para comenzar a utilizarlo.

En el caso del porcentaje de humedad se tiene reportado según B. Murcía y col. [49] que para el ACU estudiado se obtuvo un porcentaje de humedad= 0.0899 por lo que se puede deducir que nuestro pretratamiento fue más efectivo ya que eliminamos mayor cantidad de agua. Los datos se muestran en la tabla 3.8.

Tabla 3.8. Humedad

Humedad (%)	Referencia
0.050	Aceite de canola sin usar
0.028	Este estudio
0.089	[49]

3.2.5 Índice de acidez

Para el índice de acidez se utilizó la norma NMX-F-101-SCFI-2012, realizando los pasos descritos en el punto 2.3.5.

El gasto de NaOH fue de 0.2 mL, de acuerdo con los cálculos pertinentes para el índice de acidez se obtuvo un promedio de 1.39 %. Un resultado alto en esta propiedad indica la presencia de una cantidad elevada de ácidos libres, demostrando que el ACU estudiado presenta un índice de acidez bajo por lo que hubo menor gasto de NaOH para neutralizar los ácidos grasos libres.

De acuerdo con B. Murcía y col. [49] mencionan que el índice de acidez que obtuvieron fue de 1.87 %, por lo que los resultados son similares. B. Xiang Peng y col. [52] en su investigación reportan un índice de acidez de 1.12 %. Por otra parte, se reporta una acidez de 0.14 % [53] siendo el resultado más lejano de los estudios antes mencionados. Los datos se muestran en la tabla 3.9.

Tabla 3.9. Índice de acidez

Índice de acidez (%)	Referencia
1.39	Este estudio
1.87	[49]
1.12	[52]
0.14	[53]

Los resultados generales de la caracterización del aceite se muestran en la tabla 3.10.

Tabla 3.10. Resultados caracterización ACU

Parámetro	Resultado
Densidad a 40 °C (g/cm ³)	0.922
Viscosidad a 40 °C (cp)	15.974
Índice de saponificación (mgKOH/g)	195.228
Humedad (%)	0.028
Índice de acidez (%)	1.390

3.3 Síntesis de catalizador nanoestructurado de titanatos

Se obtuvo un polvo blanco, el catalizador de manera visual se notó con buen rendimiento, color y textura esperada de acuerdo con investigaciones previas y trabajos realizados por el grupo de trabajo del CICY, como se muestra en la figura 3.2. Se obtuvieron 3 lotes, los rendimientos se indican en la Tabla 3.11.



Figura 3.2 . Catalizador nanoestructurado de titanatos de sodio.

Tabla 3.11. Rendimiento de catalizador por lote

Lote de catalizador- Nomenclatura	Rendimiento (g)
Lote 1- Ltaut50mL01	3.85
Lote 2- Ltaut100mL01	10.21
Lote 2- Ltaut100mL02	10.21

Existe variación entre los rendimientos del lote 1 en comparación con el 2 y el 3, debido a que el equipo autoclave utilizado varió al doble, utilizando en primera estancia uno de 50 mL y en las últimas dos síntesis uno de 100 mL, el rendimiento total del catalizador fue de 24.27 g.

3.4 Caracterización del catalizador

3.4.1 Fisisorción de nitrógeno

El resultado de área superficial fue de 187.7 m²/g, en la tabla 3.12 se presentan las características texturales obtenidas por la técnica de fisisorción de nitrógeno. Hernández y col. [44] reportan que el área superficial caracterizando titanatos de sodio dopados en potasio fue de 213 m²/g, cabe mencionar que se utilizó esa misma metodología para sintetizar el material utilizado en esta

investigación. Los nanotubos de titanato de sodio sintetizados por método hidrotérmico alcalino reportado por Kasuga [20] presentan variaciones ya que son muy sensibles a cambios de sus propiedades durante la síntesis. Este método ayudó a la preparación de los nanotubos debido al tratamiento hidrotérmico aumentando su basicidad utilizando sodio y potasio, incrementando el área superficial de la fase cristalina, como se sabe, la anatasa presenta baja área superficial (<100 m²/g); por lo que este tratamiento hidrotérmico ayuda a aumentar su área superficial, controlando su tamaño, morfología y fase cristalina, y mejorar sus propiedades catalíticas.

Tabla 3.12. Características texturales del material

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	V _P (cc/g)	D _{ads} (nm)	D _{des} (nm)
Titanatosm2	187.71	0.205	4.7- 10.74	3.725- 16.75
TiO ₂ precursor	144.24	0.308	6.65-119.30	8.23-30.77

* S_{BET}= Área superficial, V_P= Volumen de poro, D_{ads}= Diámetro de poro de adsorción, D_{des}= Diámetro de poro de desorción.

En la figura 3.3 se presentan las isotermas de adsorción-desorción del material sintetizado, así como del precursor utilizado TiO₂ en partículas de nanopolvo con una dimensión <25 nm, se aprecia que la isoterma es de tipo IV ya que son materiales mesoporosos de acuerdo con la clasificación de la IUPAC. Con una histéresis combinada tipo H1 y H3; H1 debido a que estos tipos son característicos de los sólidos que consisten en partículas cruzadas por canales casi cilíndricos o formados por aglomerados (no consolidados) de partículas esferoidales; los poros pueden tener tamaño y forma uniforme; H3 debido a que este tipo tiene la característica de ser sólidos que consisten en partículas cruzadas por poros en forma de rendija [43].

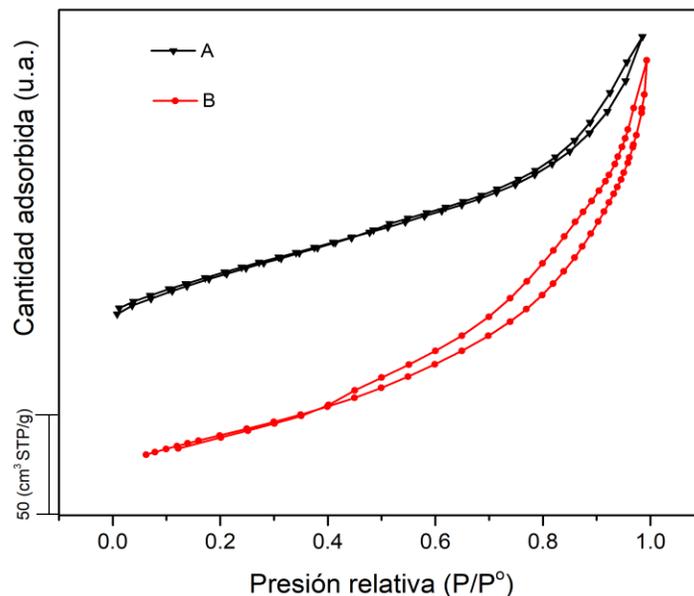


Figura 3.3. Isoterma de adsorción-desorción del material sintetizado (A) y precursor TiO₂ (B).

En la figura 3.4 se presenta la distribución de diámetro de poro para la muestra de titanatos y TiO_2 en partículas de nanopolvo, la cual es bimodal, observándose principalmente dos tamaños de poro. La distribución de tamaño de poro se obtuvo mediante la metodología BJH ya que esta metodología se ajusta bien para materiales mesoporosos. El tamaño de poro se encuentra dentro de los denominados mesoporos ($>2 \text{ nm}$ a $<50 \text{ nm}$). Los dos tamaños principales de poro fueron de 4.7 nm y 10.74 nm (tabla 3.8); el primer diámetro de poro corresponde al diámetro interno de los nanotubos y el segundo es el espacio que hay entre los nanotubos (aglomeración entre ellos).

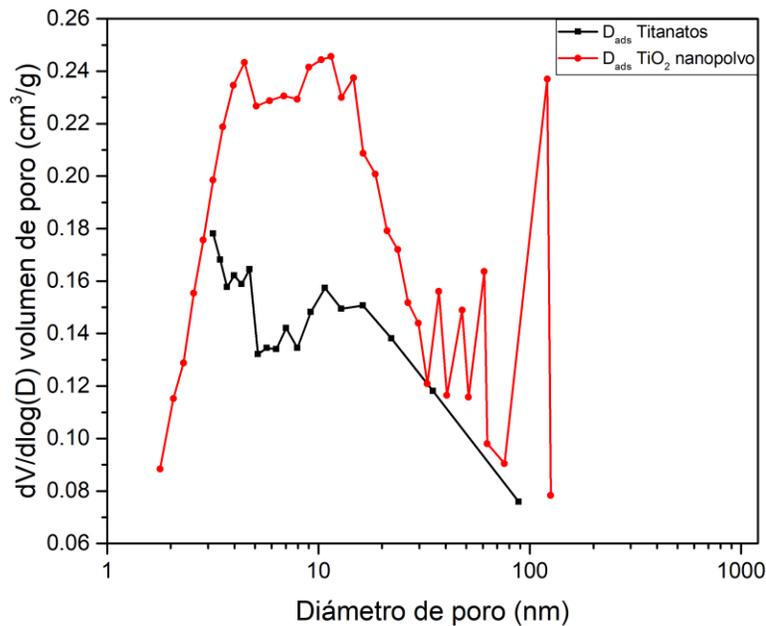


Figura 3.4. Distribución de tamaño de poro (adsorción) obtenidas por metodología BJH.

Adicionalmente, en la figura 3.4 se observa la distribución de diámetro de poro de adsorción del precursor TiO_2 en partículas de nanopolvo mostrando una distribución con diferentes tamaños de poro, esto debido a que existe una aglomeración de partículas de nanopolvo de anatasa, esta aglomeración se debe al material sintetizado.

3.4.2 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

En la figura 3.5 se presentan los difractogramas del material sintetizado y del precursor anatasa (tarjeta 21-1272) (Ver anexo 1). Se observan las fases cristalinas presentes, las cuales corresponden a la fase cristalina de trititanato de sodio en la tarjeta ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, tarjeta JCPDS-ICDD 31-1329). El difractograma correspondiente al material sintetizado, presentan señales en $\sim 10^\circ$, $\sim 24^\circ$, $\sim 28^\circ$, $\sim 49.4^\circ$ en la escala 2θ , que corresponden a los planos cristalográficos de (100), (102), (111), (020), respectivamente, de los titanatos de sodio en capas monoclinicas, en la gráfica también se muestra el difractograma del precursor del material sintetizado, que es anatasa, al compararlos se aprecia que no existe ninguna señal de TiO_2 (anatasa) en el material sintetizado debido a que hubo una conversión completa, en la que el precursor en su totalidad fue convertido a titanatos de sodio (catalizador). La señal en 10° está muy vinculado con la cantidad de sodio presente en la muestra asociada con el espacio entre las capas que conforman las paredes de los nanotubos [33][44]. Su intensidad se atribuye a la distancia entre capas del trititanato de sodio. Este pico y su posición confirman la presencia de sodio y potasio en los espacios interlaminares de la estructura del titanato. De acuerdo con R. Ortega y col. en un estudio realizado a un catalizador básico reportan que la señal en 10° va disminuyendo cada que realizan lavados del catalizador con HCl o agua desionizada. Esto confirma que la señal está vinculada con la cantidad de sodio en el catalizador [54].

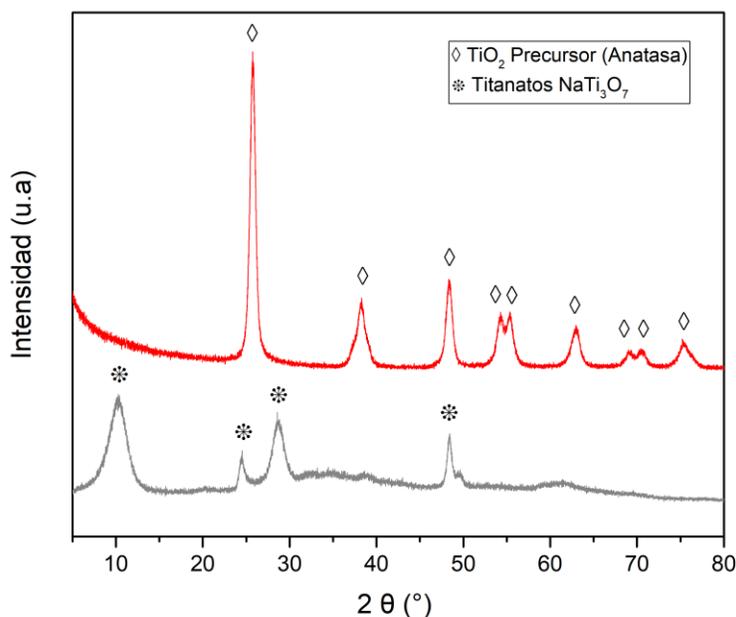


Figura 3.5. Difractograma correspondiente al material sintetizado.

Las señales correspondientes a la fase cristalina observadas en la muestra son generalmente asociadas a titanatos de sodio, en específico a $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Se obtuvo el resultado del tamaño de cristal, para el catalizador en los planos cristalográficos de (100), (102), (111), (020), respectivamente, de los titanatos de sodio en capas monoclinicas en escala 2θ , así como el del precursor anatasa analizado de acuerdo con la ecuación de Scherrer, se muestran en la Tabla 3.13.

Tabla 3.13. Tamaño de cristal

<i>Material</i>	<i>Tamaño de cristal (Å)</i>
<i>TiO₂ Precursor Anatasa</i>	125.3
<i>Titanatos NaTi₃O₇</i>	39.0

3.4.3 Espectroscopía Raman

Los resultados del Raman se presentan en la figura 3.6, se observan las señales 275, 445, 659 y 909 se presentan entre 4 y 5 señales nuevas que corresponden a las señales características de los nanotubos de titanatos de sodio [44], en comparación con fase anatasa, señaladas en la primera posición de la figura 3.6.

En primera instancia el precursor TiO_2 fase anatasa (obtenido de [55]), se observan las bandas en 141.5, 390.6, 510.8 y 633.3, que corresponden a los estiramientos de los enlaces Ti-O y T-O-Ti y son característicos de la titania anatasa [4][44][45][46].

Por lo que en comparación con el precursor, en el catalizador no se detectaron modos de vibración de titania anatasa. Solo se observaron picos Raman de intensidad ancha y media a baja a 275, 445, 659 y 909 cm^{-1} , que son característicos de los nanotubos de titanatos de sodio [44].

Las bandas en 275, 445 y 659 cm^{-1} se asignan al estiramiento de Ti–O–Ti en TiO_6 de borde compartido y la banda de aproximadamente 909 cm^{-1} se asigna a los modos de estiramiento simétrico de Ti–O–Na con una distancia de Ti–O muy corta en unidades de TiO_6 distorsionadas [44].

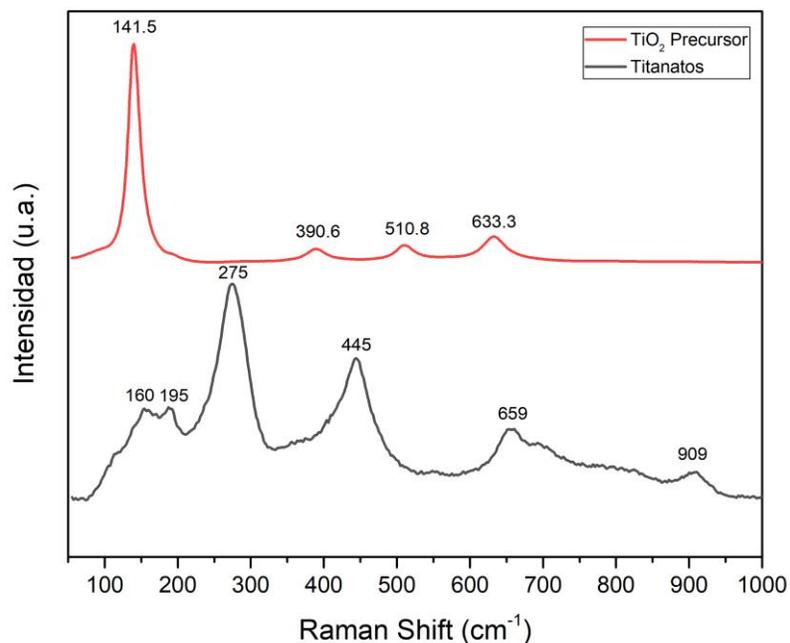


Figura 3.6. Resultados Espectroscopía Raman.

Las dos señales con mayor intensidad corresponden a las bandas 275 y 445 cm^{-1} , las cuales se interpretan como el estiramiento en el borde de los enlaces Ti-O-Ti en el TiO_6 , siendo la primera banda relacionada con el contenido de Na^+ al demostrar corrimiento y menos intensidad al reducirse estos iones [44]. La siguiente banda se encuentra en 659 cm^{-1} que indica el estiramiento del enlace Ti-O-Ti, aunque Gajovic y col [56], le atribuyen la vibración de Ti-O-Na, al desaparecer cuando los iones Na^+ son sustituidos con H^+ . Por último, la señal de la banda de 909 cm^{-1} corresponde al estiramiento de los oxígenos no enlazados coordinados con iones de sodio Ti-O- Na^+ , interpretado como resultante del espacio interlaminar.

Se observaron picos en las señales de intensidad ancha y media a baja a 160, 195, 275, 445, 659, 909 cm^{-1} , estas señales son similares a lo reportado por Hernández y col. [44]. Los espectros del catalizador de nanotubos de trititanatos de sodio dopados en potasio a 140 °C, las señales fueron [44] 160, 195, 279, 449, 657 y 910 cm^{-1} no se detectaron modos de vibración de titania anatasa. Solo se observaron picos Raman de intensidad ancha y media a baja a, que son característicos de los trititanatos de sodio.

3.4.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS)

En la figura 3.7 se presenta la micrografía correspondiente al material sintetizado. Como se muestra, los nanotubos se pueden visualizar que fueron formados y se encuentran aglomerados, se observa cómo se transformaron completamente en un material fibroso con forma nanotubular en la micrografía y esto concuerda con lo reportado en la literatura por Hernández y col. [33].

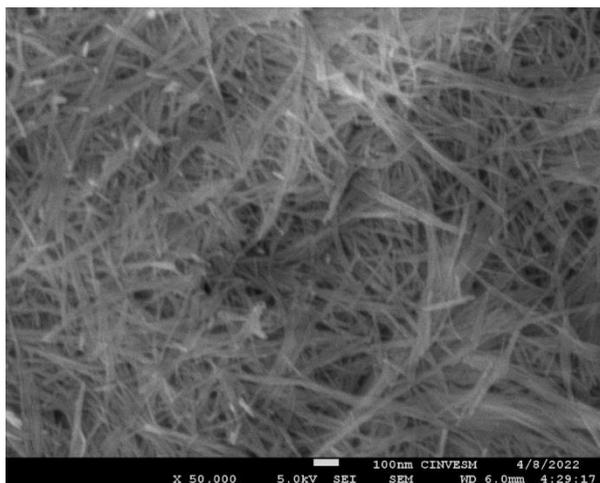


Figura 3.7. Micrografía correspondiente a los nanotubos de titanatos.

Otros autores [44] reportaron la observación de estructuras nanotubulares, ya sea como grupos aleatorios o racimos alineados, en las muestras sintetizadas a 120-140 °C.

Se observaron tubos abiertos con paredes, no siempre simétricos, con diferentes longitudes. Se encontró que los diámetros externos de los tubos eran alrededor de 7-8 nm, el diámetro interno de alrededor de 3-4 nm y las longitudes de los tubos oscilaron entre 50 y 100 nm.

Al igual que se obtuvo la composición química de los materiales sintetizados mediante el análisis MEB-EDS. Los experimentos de MEB-EDS se realizaron en un Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), ésta se realizó por duplicado y se calculó el promedio para conocer en específico la composición química del oxígeno, potasio, titanio y sodio como se muestra en la Tabla 3.14. Comparado con Hernández y col. [44] reportan que para la relación NaOH:KOH 8:2 la composición que obtuvieron en porcentaje en peso fue de 7.6 para Na y 3.2 para K por lo que los resultados obtenidos en esta investigación se confirman con lo reportado [44]. Se observa en la tabla 3.14, que los iones de sodio y potasio se incorporaron en el material.

Tabla 3.14. Composición química del catalizador nanotubos titanatos.

Elemento	%Peso	%Atómico
O	32.35	49.75
Na	7.29	7.36
Ti	51.06	27.29
K	3.90	2.32

3.5 Reacciones de transesterificación (TE)

Se llevaron a cabo las 4 reacciones de TE utilizando un reactor de bola de tres bocas de material de vidrio tipo batch, realizando así la metodología indicada en el punto 2.6.

Durante las 4 reacciones el aspecto visual al momento de iniciar la reacción la mezcla era naranja debido al aceite disuelto con el metanol, se lograba identificar el catalizador, siendo esta una mezcla heterogénea, al final de la reacción la mezcla cambió a un color amarillo claro. El comportamiento de la mezcla fue diferente, a mayor temperatura la mezcla se disolvió más rápido y el color mencionado (al fin de la reacción) dentro de las observaciones del aspecto visual se presentó más rápido en comparación de las reacciones a menor temperatura.

3.6 Pretratamiento de muestras

Para poder realizar el análisis a las muestras obtenidas de cada reacción, se les realizó un pretratamiento, el cual se describe en el desarrollo experimental sección 2.7. Como resultado de este punto, se obtuvieron 28 muestras pretratadas, asegurando la eliminación del metanol, etiquetadas y listas para realizarle el análisis por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier. La diferencia entre las 28 muestras varía entre la temperatura de reacción, así como el tiempo de reacción para su extracción y análisis, éstas se presentan detalladas en la tabla 3.15.

Tabla 3.15. Comparación de las 4 reacciones a diferentes temperaturas y tiempos de toma de muestra.

Reacción	Temperatura (° C)	Tiempo de reacción (h)	Nomenclatura de muestra
Reacción 1	40	0.0	R1M0
		0.5	R1M1
		1.0	R1M2

		1.5	R1M3
		2.0	R1M4
		2.5	R1M5
		3.0	R1M6
		0.0	R2M0
		0.5	R2M1
		1.0	R2M2
<i>Reacción 2</i>	45	1.5	R2M3
		2.0	R2M4
		2.5	R2M5
		3.0	R2M6
		0.0	R3M0
		0.5	R3M1
		1.0	R3M2
<i>Reacción 3</i>	50	1.5	R3M3
		2.0	R3M4
		2.5	R3M5
		3.0	R3M6
		0.0	R4M0
		0.5	R4M1
		1.0	R4M2
<i>Reacción 4</i>	55	1.5	R4M3
		2.0	R4M4
		2.5	R4M5
		3.0	R4M6

3.7 Curva de calibración

En esta etapa experimental se presenta la curva de calibración en la figura 3.8, en la cual se muestran los resultados de los datos obtenidos en las determinaciones de su análisis mediante FTIR. En la tabla 3.16 se visualiza la nomenclatura colocada para cada muestra (2 mL), la cual se implementó de acuerdo con la composición de la mezcla aceite/biodiesel, comenzando por BD0 siendo esta aceite puro al 100 % y terminando con BD100 siendo este 100 % biodiesel.

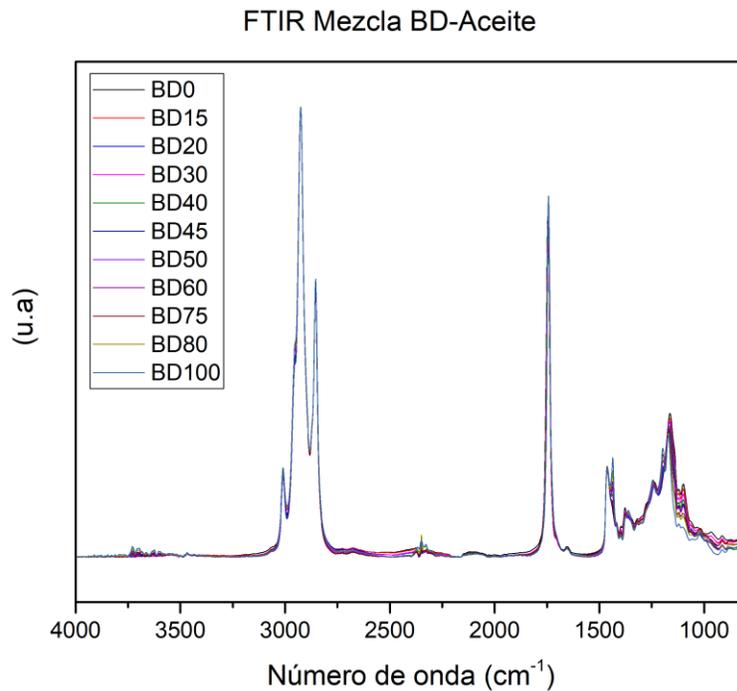


Figura 3.8. Espectro de infrarrojo correspondiente al biodiesel obtenido a diferentes composiciones. Mezclas Biodiesel-Aceite a 25 °C aceite puro.

Tabla 3.16. Porcentaje de mezclas biodiesel-aceite.

Porcentaje (%)	Biodiesel (mL)	Aceite (mL)
0	0.0	2.0
15	0.3	1.7
20	0.4	1.6
30	0.6	1.4
40	0.8	1.2
45	0.9	1.1
50	1.0	1.0
60	1.2	0.8
75	1.5	0.5
80	1.6	0.4
100	2.0	0.0

Se decidió ocupar la señal 1436 cm^{-1} ya que corresponde a los ésteres metílicos [55][57], estos muestran una clara diferenciación entre las muestras analizadas con una tendencia creciente, conforme se incrementa la presencia de ésteres metílicos y disminuye la de triglicéridos. Teniendo como grupo funcional y modo de vibración a las flexiones asimétricas en el plano CH_2 y CH_3 . Estas variaciones entre las diferentes muestras se muestran en la figura 3.9, la cual es un acercamiento de la figura 3.8 de la señal 1400 a 1500 cm^{-1} .

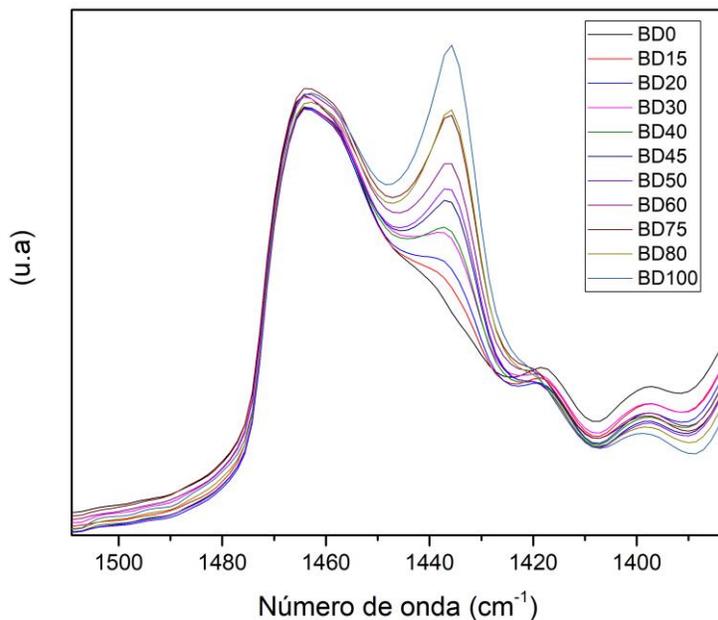


Figura 3.9. Espectro de infrarrojo correspondiente al biodiesel obtenido a diferentes composiciones. Señal 1400 a 1500 , $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Se realizó la curva de calibración para las 11 muestras con la señal 1436 cm^{-1} . Los resultados obtenidos en el análisis FTIR, se presentan en la tabla 3.17. Se presenta la relación b/m la cual es el cociente entre la intensidad de la señal del biodiesel puro entre la señal de la muestra correspondiente.

Tabla 3.17. Resultados longitud de onda 1436 cm⁻¹.

Longitud de onda (cm ⁻¹)	% Metil Ésteres	Concentración aceite	Altura de la señal	Relación de b/m	Área de pico 1436 cm ⁻¹ (u.a)
1436	100	0	0.2187	1	0.11934
1436	80	0.65	0.1910	0.8732	0.09116
1436	75	0.82	0.1886	0.8622	0.08791
1436	60	1.30	0.1681	0.7683	0.06624
1436	50	1.63	0.1564	0.7151	0.06084
1436	45	1.79	0.1508	0.6893	0.05531
1436	40	1.96	0.1376	0.6291	0.04291
1436	30	2.28	0.1350	0.6169	0.03347
1436	20	2.61	0.1221	0.5583	0.02791
1436	15	2.77	0.1147	0.5242	0.01825
1436	0	3.26	0.1022	0.4671	0.00647

A continuación, se muestran las curvas de calibración obtenidas con la señal 1436 cm⁻¹ en las figuras 3.10, 3.11 y 3.12. En las cuales se comparó la altura de la señal del pico 1436 cm⁻¹ con la concentración de metil ésteres, la relación b/m mencionada en la tabla anterior y el área de pico 1436 cm⁻¹ con la concentración de metil ésteres, respectivamente.

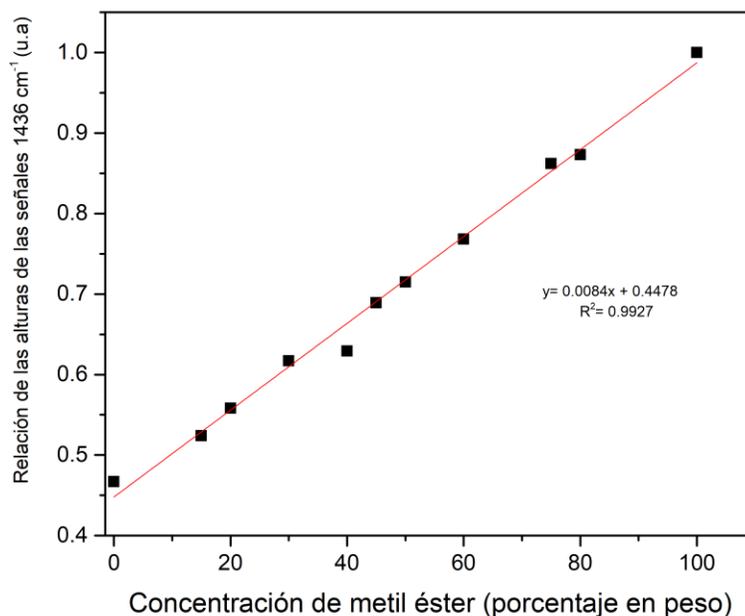


Figura 3.10. Curva de calibración altura de la señal 1436 vs concentración de ME.

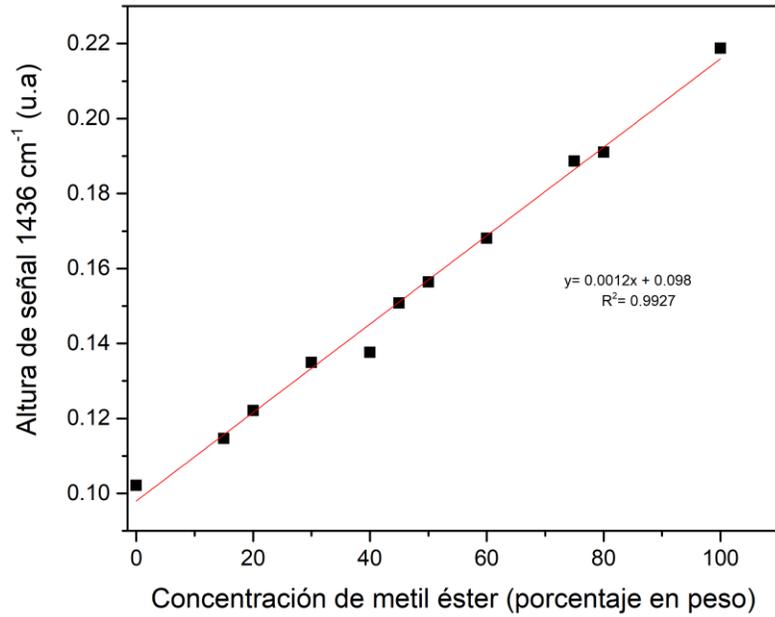


Figura 3.11. Curva de calibración relación de las alturas de las señales vs concentración de ME.

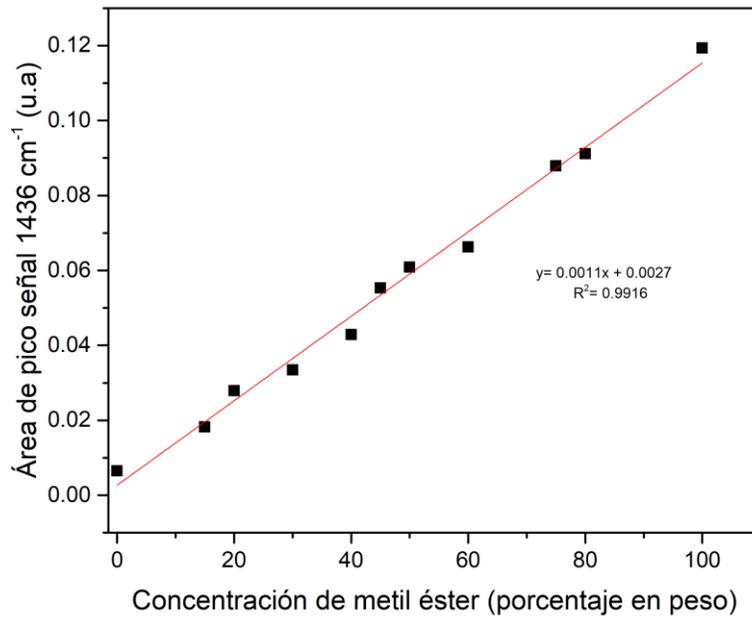


Figura 3.12. Curva de calibración área de pico vs concentración de ME.

Al realizar las curvas con los datos de las muestras se observó una tendencia más acorde con lo esperado (mayor conversión a mayor tiempo de reacción TE y a mayor temperatura) con los datos de área del pico de la señal 1436 cm^{-1} . Se seleccionó la curva de calibración correspondiente a dicha área, ya que ésta es una variable que parte de cero a diferencia de las otras dos curvas, teniendo así un valor de concentración de cero de FAMES, es decir, se trata de una variable que es directamente proporcional y que parte del origen.

Se realizó el cálculo de la concentración de aceite a partir de la concentración de FAMES. La concentración de aceite se requirió para los cálculos de la cinética de la reacción.

En la figura 3.13 se muestra la curva de calibración con estos mismos datos en donde se calculó la concentración de aceite a partir de la concentración de FAMES de acuerdo con la ecuación (12) de la sección 2.10 de la metodología.

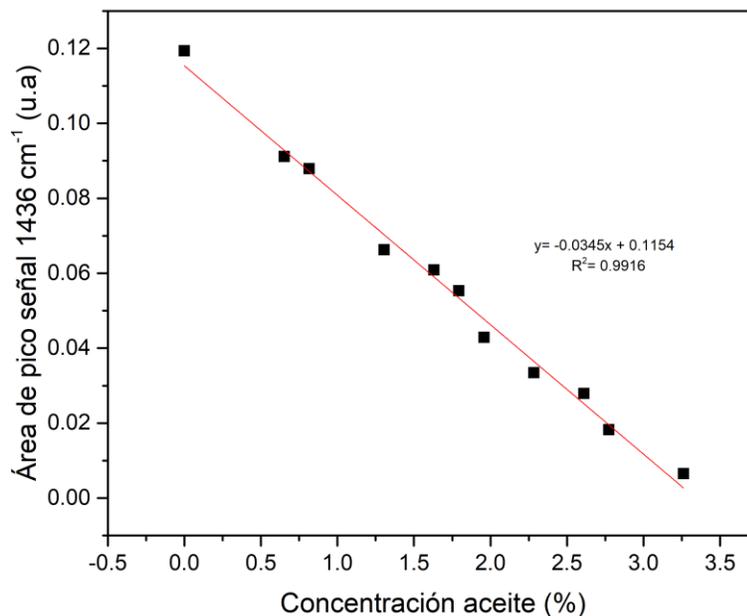


Figura 3.13. Curva de calibración área de pico vs concentración de aceite.

Se obtuvo una R^2 de 0.99 para las regresiones mostradas en las figuras 3.10, 3.11 y 3.12, lo que indica que la curva de calibración de la altura de la señal del pico, así como la curva de la relación de las alturas de las señales y la curva de la relación área de pico con la concentración aceite los

valores obtenidos se ajustan a una ecuación lineal, ya que la R^2 indica que los datos se encuentran muy cerca de la línea de regresión ajustada, por lo que el modelo se ajusta a los datos obtenidos.

La ecuación (18) que se utilizó para determinar la concentración de ésteres en las muestras de reacción será la siguiente:

$$y = -0.0345x + 0.1154 \quad (18)$$
$$m = -0.0345 \quad b = 0.1154$$

Donde x es la concentración de aceite de la muestra y y es el área de la señal 1436 cm^{-1} .

3.8 Análisis de los productos de reacción por espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier.

Para esta prueba, las 28 muestras previamente tratadas, se llevaron a un baño maría a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ junto con las 11 muestras que se ocuparon para realizar la curva de calibración durante toda la experimentación.

Se procedió a realizarle a estas muestras la prueba FTIR, así como realizar la curva de calibración mencionada en el punto 3.2, empleando la señal 1436 cm^{-1} , ya que en la prueba FTIR realizada, la R^2 con respecto al área de los picos, fue de 0.9916, esta se muestra en la figura 3.12.

A continuación, se describen los resultados obtenidos al procesar los datos en OriginLab correspondientes a las 11 muestras que se prepararon para realizar la curva de calibración, así como las 28 muestras obtenidas en las cuatro reacciones de TE.

Con la ecuación de la recta (18), se obtuvo la pendiente y con ello se realizaron los cálculos para obtener la concentración de aceite (19) de cada muestra en las diferentes reacciones.

$$CA = \left(\frac{\text{Área de pico} - b}{m} \right) \quad (19)$$

Los resultados de concentración de metil ésteres para cada reacción se muestran en la tabla 3.18 y figura 3.14.

Tabla 3.18. Resultados concentración de ME (%) con respecto a tiempo y temperaturas

TIEMPO (h)	TEMPERATURA (° C)			
	40	45	50	55
0.0	2.9	2.0	2.2	1.7
0.5	3.1	7.5	19.2	82.4
1.0	8.3	17.7	36.9	85.2
1.5	15.4	24.5	52.6	95.5
2.0	15.6	39.6	70.7	101.3
2.5	30.7	61.6	82.1	102.9
3.0	38.4	65.9	92.4	98.1

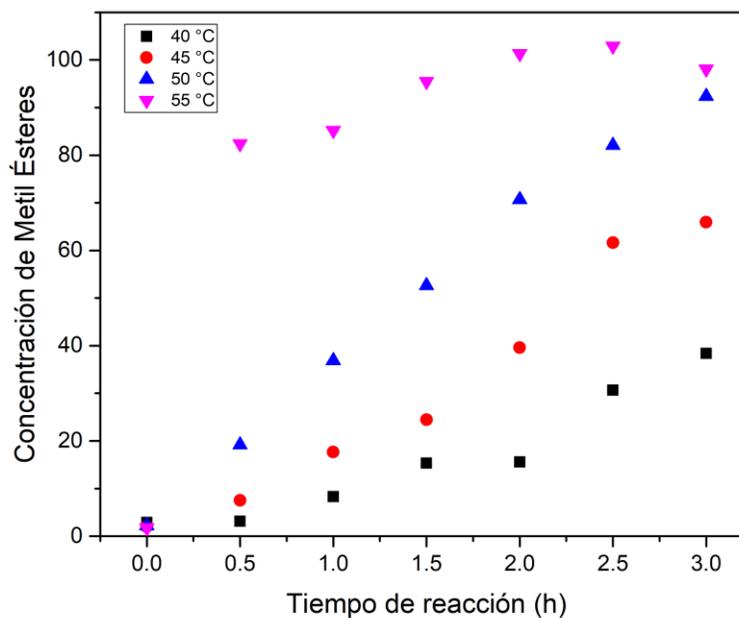


Figura 3.14. Concentración de ME (%) -tiempo y T.

Como se puede apreciar tanto en la tabla 3.18, como en la figura 3.14, hubo un incremento de la concentración de biodiesel con respecto al tiempo de reacción y al aumentar la temperatura de la reacción, como se esperaba. Además, puede notarse que se alcanzó el 100 % de conversión a 55 °C a las 2 horas de reacción empleando un catalizador sintetizado a 2 % en peso con relación al peso de la mezcla, indicando una buena actividad con estas condiciones de reacción en comparación con otros estudios referenciados en la tabla 3.21 en donde se puede visualizar que el % de catalizador utilizado en este estudio es el menor.

3.9 Cinética de la reacción

Usando la ecuación (12) que se encuentra en el punto 2.10 de la metodología se calculó la concentración de aceite a partir de la concentración de FAMES para cada muestra de reacción obtenida, los valores obtenidos se muestran en la tabla 3.19 y la figura 3.15.

Tabla 3.19. Resultados concentración de CA con respecto a tiempo y temperaturas

TIEMPO (h)	TEMPERATURA (° C)			
	40	45	50	55
0.0	3.17	3.20	3.19	3.21
0.5	3.16	3.02	2.64	0.57
1.0	2.99	2.69	2.06	0.48
1.5	2.76	2.46	1.55	0.15
2.0	2.75	1.97	0.96	0.001
2.5	2.26	1.25	0.58	0.001
3.0	2.01	1.11	0.25	0.001

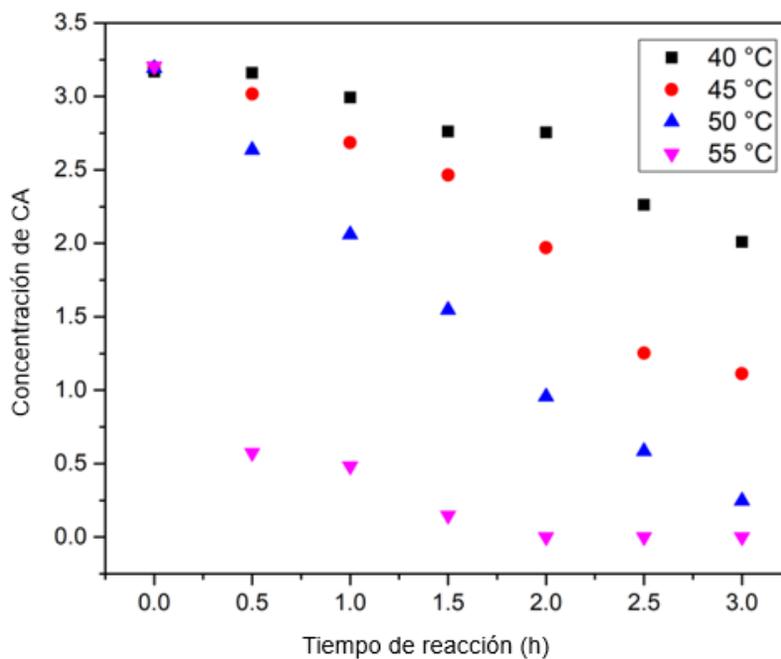


Figura 3.15. Concentración de aceite -tiempo y T.

Es importante notar que para los datos experimentales con conversiones iguales o "superiores" al 100 % se aproximaron a 99.9 %, con lo cual se obtuvieron valores de CA positivos muy cercanos a cero. Esto se hizo para poder realizar adecuadamente los cálculos posteriores en los cuales se usaron los valores de CA.

Se realizó un ajuste de los datos de concentración de aceite (CA) contra tiempo en el programa MatLab y se encontró que el mejor modelo que ajustaba los datos fue un modelo exponencial. Con el modelo obtenido se calculó la rapidez de reacción para cada punto que corresponde a la derivada de la ecuación obtenida. En la figura 3.16 se muestra el ejemplo de este procedimiento para los datos obtenidos a 55 °C.

Se obtuvo una R^2 cercana a 1.

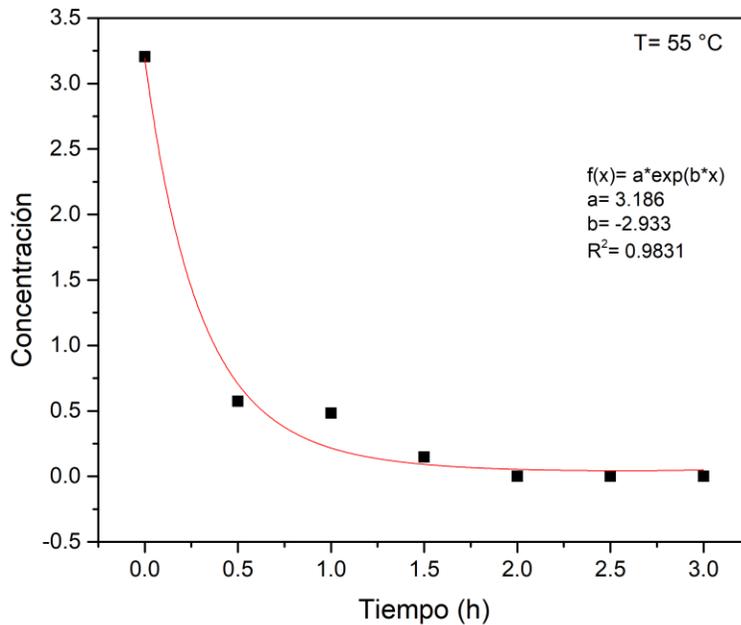


Figura 3.16. Función exponencial programa MatLab muestra a 55 °C.

Para esta temperatura la derivada de la función se presenta en la ecuación (20). Con esta ecuación se calcula la rapidez de reacción para los datos a 55 °C.

$$f' = ab \exp(bx) \quad (20)$$

Los datos para las otras temperaturas (40, 50 y 55 °C) fueron procesados de la misma manera y se muestran en la figura 3.17 incisos a, b y c respectivamente.

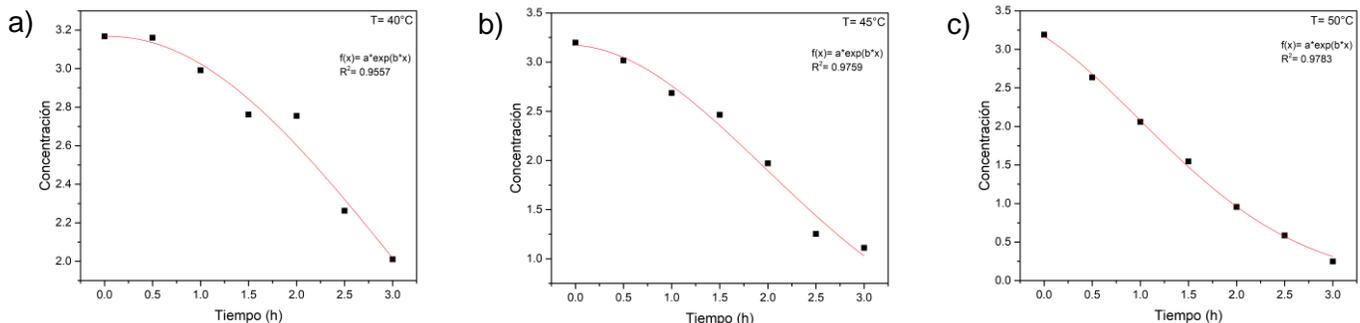


Figura 3.17. Función exponencial programa MatLab muestra a 40, 50 y 55 °C.

A partir de los datos de rapidez de reacción y concentración, para cada temperatura se evaluó el valor del orden de reacción (α) a partir de la ecuación (11).

Considerando un modelo pseudo homogéneo se determinó el orden de reacción con la ecuación (11) del punto 2.10 de la metodología, el resultado se muestra en la figura 3.18, en donde se puede observar que el orden de la reacción (α) es cercano a 1. De esta manera se confirma que se trata de una reacción de pseudo primer orden.

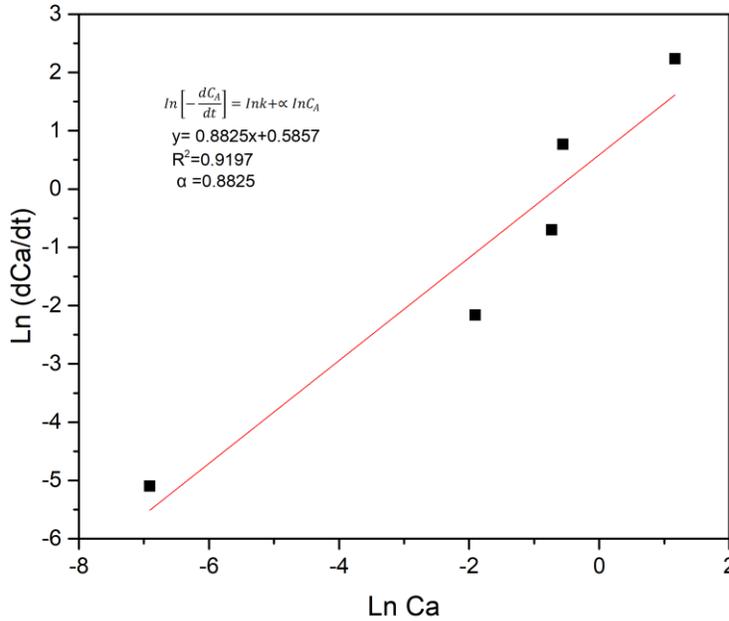


Figura 3.18. Reacción de pseudo primer orden.

En la tabla 3.20 se reportan los valores obtenidos de la R^2 y el orden de reacción (alfa) para las 4 T evaluadas. Estos valores confirman que la suposición de pseudo primer orden es válida.

Tabla 3.20. Parámetros del modelo linealizado de ley de potencia para cada temperatura

Temperatura (°C)	R^2	Orden (α)	$\ln k$	k	Referencia
55	0.9829	-	-4.8283	0.008	[61]
40	0.8879	0.8179	-1.7883	0.1672	Este estudio
45	0.9157	0.7726	-0.9611	0.3824	Este estudio
50	0.9382	0.692	-0.3229	0.7240	Este estudio
55	0.9197	0.8825	0.5729	1.7734	Este estudio

Como siguiente paso se determinó el valor del coeficiente de rapidez de reacción (k) para cada temperatura. Los valores del Ln del coeficiente cinético (Lnk) corresponden a la ordenada al origen de la ecuación (11) que relaciona la rapidez de reacción y la concentración. En la tabla 3.20 se reportan Ln k y de k obtenidos para cada T.

A partir de los valores de k para cada temperatura se calcularon la energía de activación y el factor pre-exponencial, de acuerdo con la ecuación (13) de la sección 2.10, obteniéndose la gráfica mostrada en la figura 3.19. Los valores obtenidos para estos parámetros fueron energía de activación de 131.89 kJ/mol y factor pre-exponencial $1.66 \times 10^{21} \text{ h}^{-1}$.

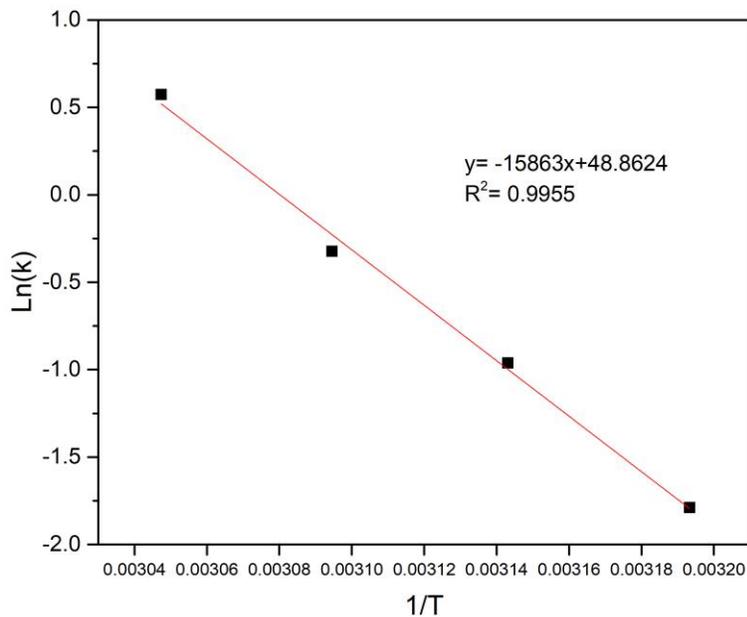


Figura 3.19. Gráfica para la obtención de la constante E_a .

En la tabla 3.21 se muestran energías de activación y parámetros de desempeño de otros catalizadores heterogéneos reportados en la literatura. Como se observa la E_a de esta investigación es mayor que la reportada por otros autores que han trabajado con catalizadores heterogéneos. Sin embargo, [58], [59] y [60] requirieron tiempos de reacción del doble o más que el empleado en este estudio para lograr una conversión completa (7, 4 y 3.26 h respectivamente). Por otra parte, en estos reportes se emplearon temperaturas superiores a las del presente trabajo (75, 65 y 65 °C). Adicionalmente en dos de estos trabajos [58] y [60] emplearon más del doble del % peso de este catalizador que en este trabajo.

Por lo que respecta a las referencias [61] y [62] indicadas en la tabla 3.20 en donde también se reportó la energía de activación, si bien en estos trabajos se emplearon tiempos de reacción menores (1.5 y 1.4 comparado con las 2 h de este trabajo) y se lograron conversiones cercanas al 100 %, emplearon temperaturas mayores y % peso de catalizador también mayores. Esto indica que si bien la E_a que se determinó para el presente trabajo es mayor, el desempeño del catalizador sintetizado es superior a la mayoría de los catalizadores reportados en los trabajos referidos en la tabla 3.21.

Adicionalmente, debe considerarse que un valor elevado de energía de activación indica que se trata de una reacción muy sensible a la temperatura, lo cual permite el aumento de la rapidez de reacción a partir de incrementos moderados en la temperatura de reacción.

Finalmente, como puede observarse en la tabla 3.21, el resto de los trabajos comparados para los cuales no se reportó su E_a , se realizaron a tiempos de reacción, temperaturas y % peso de catalizador mayores que los empleados en este trabajo.

Tabla 3.21. Comparación de desempeño de catalizadores heterogéneos para producción de biodiesel

Tiempo conversión	Energía de activación (kJ/mol)	Temperatura (°C)	Materia prima	Catalizador	Catalizador/Aceite	Referencia
2.0 h/ 100 %	131.8	55	ACU	Nanotubos de Titanatos (TiO ₂)	2 % en peso de la mezcla	Este estudio
1.5 h/ 94.27 %	29.6	65	ACU	Catalizador heterogéneo de carbono derivado de residuos de biomasa y modificados por diferentes óxidos de metales alcalinotérreos.	4 % en peso de la mezcla	[61]
7.0 h/ 18.1 %	48.17	75	ACU	2Sr:Zr-650	5 % en peso de la mezcla	[58]
3.26 h/ 9.65 %	122.7	65	Aceite de canola	KOH/ZSM-5-Fe ₃ O ₄	9.03 % en peso de la mezcla	[60]
1.4 h/ 99.4 %	63.1	60	Pequi (Caryocar brasiliensis Camb.)	Catalizador ácido heterogéneo preparado con la fruta Pequi	2.5 % en peso de la mezcla	[62]
4.0 h	53.2	65	Aceite de palma	Metóxido de Calcio	% p/p de catalizador (0.3-0.7)	[59]
6.0 h/ 92.3 %	-	160	ACU	MgO -TiO ₂	10 % en peso de la mezcla	[63]
1.0 h/ 92.5 %	-	110	ACU	SO ₄ ²⁻ /TiO ₂ /La ³⁺	5 % en peso de la mezcla	[64]
2.0 h/ 84.7 %	-	80	ACU	Resina de intercambio catiónico D002	5 % en peso de la mezcla	[65]
3.0 h/ 96 %	-	220	ACU	ZnO-La ₂ O ₃	1 % en peso de la mezcla	[66]
5.0 h/ 95 %	-	65	ACU	CaAl ₂ -LDH	5 % en peso de la mezcla	[67]

Los resultados finales de la cinética de la reacción de este estudio es para un orden de reacción de pseudo primer orden, ya que de acuerdo al modelo de pseudo homogéneo, se obtuvieron constantes de velocidad de reacción para cada temperatura desde 0.16 hasta 1.77 y una E_a de 131.893 kJ/mol. Se muestra en la figura 3.19, la gráfica para la obtención de la E_a para el sistema de reacción estudiado.

3.10 Cálculos termodinámicos

Respecto a los cálculos termodinámicos, en la figura 3.20 puede observarse la gráfica correspondiente a la gráfica de Eyring de la transesterificación, mencionada en el punto 2.11 de la metodología.

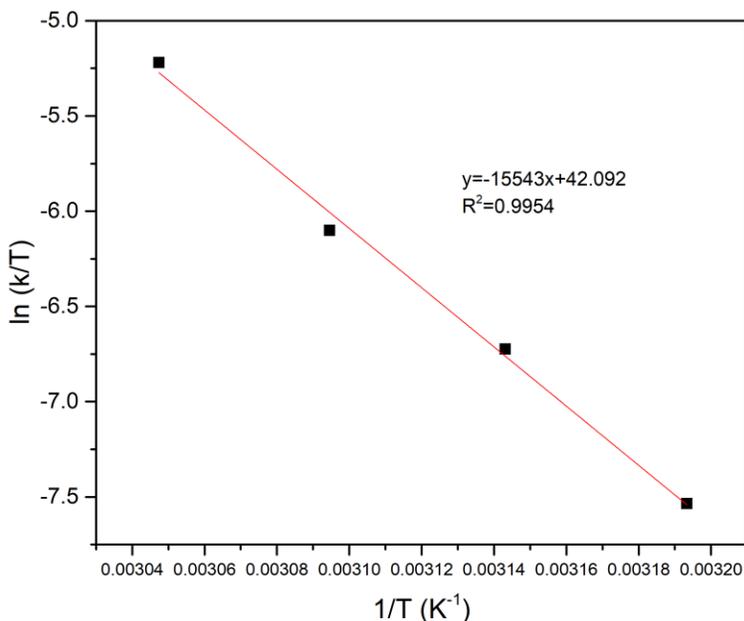


Figura 3.20. Gráfica para la obtención de cálculos termodinámicos.

Siguiendo las ecuaciones (16) y (17) de la metodología, el valor obtenido para ΔH^\ddagger fue de 129.22 kJ/mol indicando que se requiere una entrada de energía (calor) de una fuente externa para elevar el nivel de energía y transformar los reactivos a su estado de transición. El valor obtenido para ΔS^\ddagger fue de 0.1524 kJ/mol K este valor cercano a cero sugiere un mecanismo asociativo en el que las especies de reactivos se han unido para formar un estado de transición más ordenado. Finalmente, se encontró que el valor de ΔG^\ddagger fue de 79.21 kJ/mol lo que indica que es una reacción de naturaleza no espontánea y que tiene mayor nivel de energía el estado de transición que las especies reactivas.

CONCLUSIONES

Se alcanzó una conversión del 100 % a las 2 horas de reacción con una temperatura de 55 °C, empleando el catalizador sintetizado en 2 % en peso con relación al peso de la mezcla, lo cual indica que el catalizador posee buena actividad, sobre todo considerando que la materia prima es aceite de cocina usado.

Este trabajo es el primer reporte sobre la cinética de la reacción de TE usando ACU empleando un catalizador basado en nanotubos de titanatos de sodio y potasio, de acuerdo con una revisión de literatura especializada.

Se aprovecharon las propiedades del óxido de titanio el cual cuenta con un área superficial específica, sin embargo, al realizar el procedimiento de síntesis mencionada, se obtuvo un incremento de área, es decir, una mayor cantidad de sitios activos en el catalizador.

El valor de la E_a determinado en este trabajo es mayor que otros valores reportados previamente para este y otro tipo de catalizadores heterogéneos estudiados para la obtención de biodiesel. Sin embargo, al comparar el tiempo de reacción, la temperatura y el % en peso del catalizador empleados para lograr conversiones cercanas al 100 % en este y en otros trabajos previos, se encontró que el desempeño del catalizador sintetizado es superior al de la mayoría de los trabajos con los cuales se comparó debido a que fue menor el % utilizado.

Se obtuvieron de acuerdo al modelo cinético pseudo homogéneo, una ΔS^\ddagger fue de 0.1524 kJ/mol K, una ΔH^\ddagger fue de 129.22 kJ/mol y la ΔG^\ddagger de 79.21 kJ/mol, debido a que ΔS^\ddagger es muy cercana a cero, esto indica que es una reacción de naturaleza no espontánea y que tiene mayor nivel de energía el estado de transición que las especies reactivas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. Castro, J. Coello y L. Castillo. (2007). Opciones para la producción y uso del biodiésel en el Perú, Lima: Soluciones Prácticas-ITDG. (Primera edición), 3-6.
- [2] F. Fangfang, A. Alagumalai, O. Mahian. (2021). Sustainable biodiesel production from waste cooking oil: ANN modeling and environmental factor assessment. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 46 (2021), 1-11.
- [3] SECTEI. (2020-30-07). En marcha la planta de biodiésel de la central de abasto. SECTEI. <https://sectei.cdmx.gob.mx/comunicacion/nota/en-marcha-la-planta-de-biodiesel-de-la-central-de-abasto>.
- [4] N. Juárez. (2013). Síntesis, caracterización y evaluación de titanatos metálicos nanoestructurados en la producción de biodiesel. [Tesis para obtención de grado maestría, UNAM].
- [5] A. Timothy, I. John, A. Adeleke (2021). “One-dimensional titanate nanotube materials: heterogeneous solid catalysts for sustainable synthesis of biofuel precursors/value-added chemicals—a review”. *Journal of Materials Science*, 56 (33), 1-4.
- [6] S. Asongu, M. Agboola, A. Alola, F. Bekun. (2020). The criticality of growth, urbanization, electricity and fossil fuel consumption to environment sustainability in Africa. *Sci Total Environ. The science of the total environment*, 712, 1-3.
- [7] O. Samuel, T. Boye, C. Enweremadu. (2021). Financial and parametric study of biodiesel production from hemp and tobacco seed oils in modified fruit blender and prediction models of their fuel properties with diesel fuel. Elsevier Ltd, 12 v, 2-6.
- [8] U.S.E.I.A. (EIA). (2021). How much oil is consumed in the United States 2021. Energy Information Administration. <https://www.eia.gov/tools/faqs/faq.php?id=33&t=6>.
- [9] I. Atadashi, M. Aroua, A. Aziz. (2010). High quality biodiesel and its diesel engine application: a review. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 14 (7) 1999–2008,3-8.
- [10] A. Demirbas. (2007). Progress and recent trends in biofuels. *Progress in energy and combustion science*, 33, 1–18.

- [11] T. Singh, U. Rajak, O. Samuel, P. Chaurasiya, K. Natarajan , T. Verma. (2021). Optimization of performance and emission parameters of direct injection diesel engine fuelled with microalgae *Spirulina* (L.) – response surface methodology and full factorial method approach. *Fuel*, 285, 1-12.
- [12] P.R. Shah, A. Ganesh. (2016). A comparative study on influence of fuel additives with edible and non-edible vegetable oil based on fuel characterization and engine characteristics of diesel engine. *Applied Thermal Engineering*, 102, 800-812.
- [13] I. Banković-Ilić, I. Stojković, O. Stamenković, V. Veljkovic, Y. Hung. (2014). Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 238-254.
- [14] S. Teo, A. Islam, Y. Taufiq-Yap. (2016). Algae derived biodiesel using nanocatalytic transesterification process. *Chemical Engineering Research and Design*, 111, 362-370.
- [15] J. Jiang, C. Tan. (2012). Biodiesel production from coconut oil in supercritical methanol in the presence of cosolvent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(1), 102-107.
- [16] P. García-Moreno, M. Khanum, A. Guadix, E. Guadix. (2014). Optimization of biodiesel production from waste fish oil. *Renewable Energy*, 68, 618-624.
- [17] S. Gupta, M. Tripathi. (2011). A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, 56: 1639–1657.
- [18] P. Hernández. (2015). Desarrollo de nuevos catalizadores nanoestructurados para la producción de biodiesel. [Tesis para obtención de grado doctorado, UNAM].
- [19] S. Nomanbhay, M. Yin Ong. (2017). A Review of Microwave-Assisted Reactions for Biodiesel Production. *Bioengineering*, 1-4.
- [20] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. (1998). Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir*, vol. 14 (12), 3160-3163.
- [21] Z.-Y. Yuan, B.-L. Su. (2004). Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.*, 241, 173-183.
- [22] A. Vicente. (2012). Obtención de biodiesel por transesterificación de aceites vegetales: nuevos métodos de síntesis. [Tesis para obtención de grado doctorado, UNEX].

- [23] L. Laurens, M. Chen, J. McMillan. (2017). A perspective on renewable bioenergy from photosynthetic algae as feedstock for biofuels and bioproducts. *Algal Research*, 24, 261-264.
- [24] V. Gude, G. Grant. (2013). Biodiesel from waste cooking oils via direct sonication. *Applied Energy*, vol. 109, 135-144.
- [25] M. Juárez, N. Samman. (2007). El deterioro de los aceites durante la fritura. *Revista Española de Nutrición Comunitaria*, vol. 13, nº 2, 82-94.
- [26] T. L. Brown, H. E. LeMay, C. J. Murphy, B. E. Bursten, P. M. Woodward. (2014). *Química la Ciencia Central*, 12a. ed., México: Pearson.
- [27] C. Enweremadu, M. Mbarawa. (2009). Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, 2205–2224.
- [28] J. Cimbala, A. Yanus. (2012). *Mecánica de fluidos fundamentos y aplicación*, 2a. ed., McGraw Hill.
- [29] N. Yahida, N. Ngadi, S. Wong, O Hassan. (2018). Transesterification of used cooking oil (UCO) catalyzed by mesoporous calcium titanate: Kinetic and thermodynamic studies. *Energy Conversion and Management*, 164, 210-218.
- [30] J. Dias, M. Alvim-Ferraz, M. Almeida. (2008). Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. *Fuel*, 87(17–18), 3572-3578.
- [31] A. Lee, J. Bennett, J. Manayil, K. Wilson. (2014). Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. *Chemical Society Reviews*, 43(22), 7887-7916.
- [32] R. Nasaruddin, M. Alam, M. Jami. (2014). Evaluation of solvent system for the enzymatic synthesis of ethanol-based biodiesel from sludge palm oil (SPO). *Bioresour Technol*, 154, 155-161.
- [33] P. Hernández, M. García, E. Martínez, N. Juárez, A. Gómez, T. Klimova. (2014). Biodiesel production with nanotubular sodium titanate as a catalyst. *Catalysis Today*, vol. 220-222, 4-11.

- [34] A. Chemseddine, T. Moritz. (1999). Nanostructuring Titania: Control over Nanocrystal Structure, Size, Shape, and Organization. *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2, 235-245.
- [35] J. Smyth. (2015). Mineral Structure and Property Data of TiO₂ group. University of Colorado. <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>.
- [36] L. Wong, Y. Nian, A. Rahman. (2011). A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment. *Environmental Management*, 92, 1669-1680.
- [37] M. Ferreira Dias, K. Cowden, L. Sopchenski, S. Campos, S. Elifio, K. Popat, P. Soares. (2019). Effect of crystalline phases of titania nanotube arrays on adipose derived stem cell adhesion and proliferation. *Materials Science & Engineering C*, 103, 1-7.
- [38] R. Ríos. (2016). Evaluación de un catalizador heterogéneo basado en dióxido de titanio y potasio para la producción de biodiesel de palma. [Tesis para obtención de grado maestría, Universidad Libre de Colombia].
- [39] E. Martínez, P. Hernández, T. Klimova. (2016). Biodiesel Production with Nanotubular Sodium Titanate Doped with Potassium as a Catalyst. *MRS Advances*, 1, 415–420.
- [40] Secretaría de Economía. (2012). Norma Mexicana NMX-F-101-SCFI-2012, Alimentos – aceites y grasas vegetales o animales – determinación de ácidos grasos libres - método de prueba (cancela a la NMX-F-101-SCFI-2006). Diario Oficial de la Federación. https://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5268346&fecha=17/09/2012#gsc.tab=0.
- [41] D. Askeland, P. Fulay, W. Wright. (2012). *Ciencia e ingeniería de materiales*, 6a. ed., Cengage Learning.
- [42] J. Condon. (2006). *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption. Measurements and Theory*, 1a. ed., Oxford: Elsevier.
- [43] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41, 207-219.
- [44] P. Hernández, N. Juárez, E. Martínez, A. Gómez, X. Bokhmic, L. Escobar, T. Klimova. (2015). Novel heterogeneous basic catalysts for biodiesel production: Sodiumtitanate nanotubes doped with potassium. *Catalysis Today*, vol. 0920-5861, 1-9.

- [45] J. Treviño. (2018). Síntesis, caracterización y uso en catálisis heterogénea de nanotubos de titanatos. [Tesis para obtención de grado maestría, UANL].
- [46] H. Ojeda. (2017). Síntesis de nanotubos de titanatos de sodio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), modificaciones y el estudio de sus propiedades a alta presión. [Tesis para obtención de grado doctorado, UASLP].
- [47] S. Jiménez, L. Escobar y M. Camacho. (2011). Aplicaciones de la Espectroscopía Raman en la Caracterización de Materiales. Primera edición, Naucalpan, Estado de México: Innovación Editorial Lagares de México.
- [48] M. Ipohorski, P. Bozzano. (2013). Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales. *Ciencia e investigación*, 63 n° 3, 1-9.
- [49] B. Murcia, L. Chaves, W. Rodríguez, M. Andredy, E. Alvarado. (2013). Caracterización de biodiesel obtenido de aceite residual de cocina. *Revista Colombiana de Biotecnología*, vol. XV, núm. 1, 61-70.
- [50] L. Chenxuan, X. Han, J. Gong, W. Su, Z. Xi, J. Zhang, Q. Wang, H. Xie. (2020). Impact of waste cooking oil on the viscosity, microstructure and mechanical performance of warm-mix epoxy asphalt binder. *Construction and Building Materials*, 251, 1-9.
- [51] V. Tacias, A. Rosales, B. Torrestiana. (2016). Evaluación y caracterización de grasas y aceites residuales de cocina para la producción de biodiésel: un caso de estudio. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 32 (3), 303-313.
- [52] B. Xiang, Q. Shu, J. Wang, G. Wang, D. Wang, M. Han. (2008). Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid acid catalysis. *Process Safety and Environment Protection*, 86, 441-447.
- [53] G. Pragas, N. Hingryawati, I. Nurfitri, M. Yusoff. (2013). Decanter cake as a feedstock for biodiesel production: A first report. *Energy Conversion and Management*, 76, 527-532.
- [54] R. Ortega, J. Mendoza, P. Hernández, F. Garrido, J. Escobar, S. Barri, D. Chadwick, T. Klimova. (2015). Influence of Na content on behavior of NiMo catalysts supported on titania nanotubes in hydrodesulfurization. *Journal of catalysis*, 329, 1-4.
- [55] B. Muik, B. Lendl, A. Molina, M. Valcarcel, M. Ayora. (2007). Two-dimensional correlation spectroscopy and multivariate curve resolution for the study of lipid oxidation in edible oils monitored by FTIR and FT-Raman spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, vol. 593, 54-67.

- [56] A. Gajovic, I. Frišćic, M. Plodinec, D. Ivekovic. (2009). High temperature Raman spectroscopy of titanate nanotubes. *Journal of Molecular Structure*, vol. 924–926, 183-191.
- [57] A. Dean, D. Sigee, B. Estrada, J. Pittman. (2010). Using FTIR spectroscopy for rapid determination of lipid accumulation in response to nitrogen limitation in freshwater microalgae. *Bioresource Technology*, vol. 101, 4499-4507.
- [58] N. Kaur, A. Ali. (2014). One-pot transesterification and esterification of waste cooking oil via ethanolysis using Sr:Zr mixed oxide as solid catalyst, *Royal Society of Chemistry*, 4, 1-4.
- [59] J. C. Cardozo, R. Barrera, S. A. Giraldo. (2014). Cinética de la Transesterificación del Aceite de Palma con Metóxido de Calcio. *Revista Ciencia en Desarrollo*, Vol. 5 No. 1, 1-7.
- [60] A. Rezayan, M. Taghizadeh. (2018). Synthesis of magnetic mesoporous nanocrystalline KOH/ZSM-5-Fe₃O₄ for biodiesel production: Process optimization and kinetics study. *Process safety and environmental protection*, 117, 711-721.
- [61] F. Jamil, P. Murphin, L. Al-Haj, M. Tay. (2022). Heterogeneous carbon-based catalyst modified by alkaline earth metal oxides for biodiesel production: Parametric and kinetic study. *Energy Conversion and Management*: X, 31, 1-8.
- [62] C. Marques, D. Gualberto, G. Gama. (2019). Transesterification of Pequi (*Caryocar brasiliensis* Camb.) bio-oil via heterogeneous acid catalysis: Catalyst preparation, process optimization and kinetics. *Industrial Crops & Products*, 139, 1-6.
- [63] C. Carlucci, L. Degennaro, R. Luisi. (2019). Titanium Dioxide as a Catalyst in Biodiesel Production. *Catalysts*, 9 (1), 1-18.
- [64] K. Wang, J. Jiang, Z. Si, X. Liang. (2013). Biodiesel production from waste cooking oil catalyzed by solid acid SO₄²⁻/TiO₂/La³⁺. *Renewable and sustainable energy*, 5, 1-6.
- [65] L. Yun, W. Ling. (2009). Bio-diesel preparation from waste oil using cation exchange resin as heterogeneous catalyst. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 45, 417-424.
- [66] S. Yan, S. Salley, K. Simon. (2009). Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 353, 203-212.
- [67] S. Sankaranarayanan, C. A. Antonyraj, S. Kannan. (2012). Transesterification of edible, non-edible and used cooking oils for biodiesel production using calcined layered double hydroxides as reusable base catalysts. *Bioresource Technology*, 109, 57-62.

ANEXOS

Anexo 1

21-1272

d	3.52	1.89	2.38	3.52	TiO ₂												
I/I ₁	100	35	20	100	Titanium Oxide (Anatase)												
Rad. CuK α , λ 1.54056 Filter Mono. Dia. Cut off 1/1 ₁ Diffractometer Ref. National Bureau of Standards, Mono. 25, Sec. 7 (1969)																	
S.G. I4 ₁ /amd (141)																	
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 25%;">a₀ 3.7852</td> <td style="width: 25%;">b₀</td> <td style="width: 25%;">c₀ 9.5139</td> <td style="width: 25%;">A</td> <td style="width: 25%;">C</td> <td style="width: 25%;">Dx 3.893</td> </tr> <tr> <td>a</td> <td>β</td> <td>y</td> <td>Z 4</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>						a ₀ 3.7852	b ₀	c ₀ 9.5139	A	C	Dx 3.893	a	β	y	Z 4		
a ₀ 3.7852	b ₀	c ₀ 9.5139	A	C	Dx 3.893												
a	β	y	Z 4														
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 25%;">2V</td> <td style="width: 25%;">D</td> <td style="width: 25%;">mp</td> <td style="width: 25%;">Color</td> <td style="width: 25%;">Colorless</td> <td style="width: 25%;">Sign</td> </tr> </table>						2V	D	mp	Color	Colorless	Sign						
2V	D	mp	Color	Colorless	Sign												
Pattern at 25°C																	
	d A	I/I ₁	hkl	d A	I/I ₁	hkl											
	3.52	100	101	1.0436	4	321											
	2.431	10	103	1.0182	2	109											
	2.378	20	004	1.0070	2	208											
	2.332	10	112	0.9967	2	323											
	1.892	35	200	.9555	4	316											
	1.6999	20	105	.9464	4	400											
	1.6665	20	211	.9246	<2	307											
	1.4930	4	213	.9192	2	375											
	1.4808	14	204	.9138	2	411											
	1.3641	6	116	.8966	4	219, 1110											
	1.3378	6	220	.8890	2	228											
	1.2795	<2	107	.8819	<2	413											
	1.2649	10	215	.8793	2	404											
	1.2509	4	301	.8464	2	420											
	1.1894	<2	008	.8308	<2	327											
	1.1725	2	303	.8268	4	415											
	1.1664	6	224	.8102	2	309											
	1.1608	4	312	.7974	4	424											
	1.0600	2	217	.7928	2	0012											
	1.0517	4	305														

FORM T-3

		d Å	Int.	h k l
Na Ti O 2 3 7				
Sodium Titanium Oxide				
Rad: CuKα	Lambda: 1.54056	Filter: Mono.	d-sp:	
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor:		
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, (1979)				
Sys: Monoclinic S.G.: P21/m (11)				
a: 9.1279	b: 3.8032	c: 8.5621	A: 2.4001	C: 2.2513
A:	B: 101.60	C:	Z: 2	mp:
Ref: Ibid.				
Dx: 3.441	Dm:	SS/POM: P30-95(.009,36)		
ωB:	ωB:	ωY:	Sign:	ZV:
Ref:				
Color: Colorless				
Patterns at 25 C. The sample was prepared by dry heating Na2CO3 + TiO2 (anatase) at 1250 C. Since Na evaporated, NaOH plus moisture was added to make a paste. The sample was then heated for 45 minutes at 1000 C and then reheated for 17 hours at 950 C after correcting with TiO2. W used as internal standard. PSC: mP24. To replace 14-85. Plus 2 reflections to 1.3347. Wwt: 301.68. Volume[CD]: 291.16.				
		8.95	7	1 0 0
		8.40	100	0 0 1
		6.84	4	0 0 1
		5.59	30	0 0 0
		4.47	7	0 0 0
		4.189	2	0 0 2
		4.130		
		3.652		
		3.535		
		3.464	35	0 1 1
		3.422	5	0 0 2
		3.142	18	1 1 1
		3.005		
		2.982	20	1 0 0
		2.897	6	1 0 0
		2.856	7	2 1 1
		2.817		
		2.799	12	1 1 1
		2.791	7	0 0 2
		2.699	5	0 0 2
		2.645	8	1 0 1
		2.635		
		2.618	16	2 0 1
		2.588	7	1 0 0
		2.543	4	2 1 1

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
2.527	6	1 0 3	1.815	10	-2 1 4	1.5024	2	-6 0 2
2.358	3	-3 1 1	1.811	7	4 1 1	1.4934	2	-4 0 2
2.346	4	-1 1 0	1.7998	2	1 2 1	1.4902	2	0 0 0
2.282	2	-1 0 0	1.7670	2	2 0 4	1.4759	4	0 0 0
2.274	<1	-1 1 3	1.7333	1	-4 1 3	1.4720	6	4 1 3
2.251	1	2 1 2	1.7279	<1	-1 2 2	1.4410	6	-6 0 0
2.236	2	4 0 0	1.7120	1	-1 0 0	1.4257	2	-1 0 0
2.172	2	3 1 1	1.6815	1	5 0 0	1.4117	5	-5 1 4
2.158	1	-2 1 3	1.6716	1	-3 1 3	1.3980	14	4 0 0
2.105	3	1 1 3	1.6663	3	-5 0 3	1.3969	14	4 2 1
2.097	4	0 0 4	1.6459	7	-5 1 1	1.3874	1	6 1 0
2.064	35	-2 0 4	1.6112	2	-5 1 2	1.3759	2	0 0 0
2.060	40	4 0 1	1.6071	3	-3 2 1	1.3631	2	0 2 1
1.956	6	-1 1 3	1.6030	2	-1 2 3	1.3507	2	0 2 1
1.927	2	4 1 0	1.5964	2	4 0 1			
1.922	1	3 1 2	1.5797	1	-1 2 2			
1.901	20	0 0 0	1.5612	1	-1 1 1			
1.861	2	3 0 3	1.5413	1	-2 2 1			
1.855	3	0 0 0	1.5378	1	2 2 1			
1.826	2	4 0 2	1.5195	4	2 2 1			