UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE REUSO CON UN BIOCATALIZADOR: Fe_2O_3/CaO.”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

MONTSERRAT CERÓN FERRUSCA

ASESOR:

DRA. RUBÍ ROMERO ROMERO

ASESOR EXTERNO:

DR. ALEJANDRO REGALADO MÉNDEZ

TOLUCA, MÉXICO 2019

Índice

AGRADECIMIENTOS 2
ABREVIATURAS 7
RESUMEN 8
IMPORTANCIA DEL PROBLEMA 9
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA 10
Hipótesis 10
Pregunta de investigación 10
Objetivos 11
Objetivo General 11
Objetivos Específicos 11
CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO 12
1.1. Problemática Energética. 13
1.2. Biodiesel 15
1.2.1. Vetajas y desventajas del uso del biodiesel 16
1.2.2. Ventajas 16
1.2.3. Desventajas 16
1.3. Métodos de obtención 17
1.3.1. Mezclado (Blending) 18
1.3.2. Pirólisis 18
1.3.3. Microemulsión 19
1.3.4. Transesterificación 19
1.3.5. Esterificación 22
1.4. Materias primas 22
1.5. Variables que afectan a la reacción 23
1.5.1. Tipo de alcohol 23
1.5.2. Relación molar aceite:alcohol 24
1.5.3. Agitación 24
1.5.4. Temperatura, presión y tiempo de reacción 24
1.5.5. Pureza del aceite 25
1.6. Catalizadores 26
1.7. Catálisis en la obtención del biodiesel 27

1.7.1. Catálisis homogénea 27
1.7.1.1. Catálisis homogénea ácida 28
1.7.1.2. Catálisis homogénea básica 29
1.7.2. Catálisis enzimática 29
1.7.3. Catálisis heterogénea 30
1.7.3.1. Catálisis heterogénea ácida 30
1.7.3.2. Catálisis heterogénea básica 31
1.7.3.3. Catalizadores bifuncionales 32
1.8. Mecanismo de acción propuesto para catalizadores bifuncionales 34
1.9. Normatividad 36
CAPÍTULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL 37
2.1. Equipos 38
2.2. Reactivos 40
2.3. Aceite 41
2.4. Alcohol 43
2.5. Catalizador 43
2.6. Preparación del catalizador bifuncional 43
2.6.1. Limpieza de la concha 43
2.6.2. Obtención del CaO e incorporación del óxido de hierro. 44
2.7. Reacción de transesterificación 45
2.7.1. Evaluación catalítica 46
2.7.2. Monitoreo del avance de reacción 47
2.7.3. Limpieza del biodiesel al final de la reacción 48
CAPÍTULO 3: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN 50
3.1. Caracterización del catalizador 51
3.1.1. Análisis termogravimétrico 51
3.1.2. Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) 51
3.1.3. Difracción de rayos X (DRX) 52
3.1.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) 52
3.2. Caracterización del aceite de reuso y del biodiesel 52
3.2.1. Determinación de la viscosidad 52
3.2.2. Determinación del índice de acidez 54

3.2.3. Contenido de ésteres metílicos 55
CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS 56
4.1 Caracterización del aceite de reuso 57
4.1.1. Índice de acidez 57
4.1.2. Viscosidad 57
4.2. Caracterización de la concha de almeja ($CaCO_3$) 58
4.2.1. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido 58
4.2.2. Difracción de rayos X (DRX) 60
4.2.3. Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) 62
4.2.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) 63
4.3. Evaluación catalítica 64
4.3.1. Influencia del tipo de catalizador con aceite de cártamo refinado 64
4.3.2. Influencia del tipo de catalizador con aceite de reuso 66
4.3.3. Influencia de la cantidad de sal en el catalizador bifuncional (Fe_2O_3/CaO) 68
4.4. Caracterización del biodiesel 70
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES 71
CONCLUSIONES 72
REFERENCIAS DE CONSULTA 74
ANEXOS 81
Anexo 1. Normas Españolas usadas para la caracterización del biodiesel. 81
Anexo 2. Normas ASTM usadas para la caracterización del biodiesel. 83
Anexo 3. Condiciones y parámetros de reacción. 84
Anexo 4: Cantidad teórica de hierro impregnado en el biocatalizador. 85

ABREVIATURAS

AENOR = Asociación Española de Normalización y Certificación

ASTM = American Society for Testing and Material Standard

DRX = Difracción de rayos X

DSC = Calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry)

FAME = Ácidos grasos de metil ésteres

ICP-AES = Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado por inducción

NIST = Instituto Nacional de Normas y Tecnología (National Institute of Standards and Technology)

UNE = Normalización Española

OCDE = Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos.

TGA = Análisis termogravimétrico (Thermogravimetric Analysis)

WCO = Aceite de cocina usado (Waste Cooking Oil)

XPS = Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

RESUMEN

El principal objetivo del presente trabajo, consistió en sintetizar, caracterizar y evaluar catalíticamente un biocatalizador Fe_2O_3/CaO; obteniendo el soporte (CaO) a partir de un residuo como lo es la concha de almeja americana. Posteriormente se llevó a cabo la evaluación catalítica del mismo, para la obtención de biodiesel, a partir de la reacción de transesterificación con aceite de reuso.

El catalizador preparado, se caracterizó mediante la técnica analítica de difracción de rayos X (DRX), con este análisis se identificaron las fases cristalinas de carbonato de calcio ($CaCO_3$), óxido de calcio (CaO) y especies de hierro en el catalizador bifuncional. Además, se realizó un análisis de ICP para determinar la cantidad de hierro que se impregnó durante la síntesis del catalizador.

Con el propósito de llevar a cabo la identificación de la de bifuncionalidad en el catalizador sintetizado, se utilizaron como referencia las reacciones con aceite de cocina de reuso y con aceite refinado, utilizando como catalizador únicamente el CaO, sin impregnación de hierro. Además de llevar a cabo la comparación entre dos diferentes cargas de sal precursora al momento de llevar a cabo la síntesis del catalizador, para evaluar el efecto de dicha carga en la reacción de transesterificación.

Los resultados de dichas comparaciones lograron demostrar la bifuncionalidad del catalizador, ya que, a pesar de tener una materia prima con altos contenidos de ácidos grasos libres, se obtuvieron rendimientos cercanos al 100% al impregnar el hierro. Además se demostró la importancia en la cantidad de sal precursora utilizada para realizar la síntesis del catalizador, al variar de un 7% en peso a un 5% en peso, obteniendo con el último, rendimientos muy parecidos a los obtenidos cuando utilizamos el catalizador con CaO sin impregnar.

Adicionalmente, se logró encontrar que, una de las principales ventajas del uso del catalizador bifuncional heterogéneo, es la facilidad con la que se puede llevar a cabo el posterior proceso de recuperación, ya que puede ser recuperado con facilidad con un método de separación mecánico.

IMPORTANCIA DEL PROBLEMA

Actualmente más del 80% de la energía consumida en el mundo, proviene del uso de combustibles fósiles, lo que genera una contaminación anual importante, derivada del proceso de obtención y la quema de los mismos (Farooq et. al., 2013). Lo anterior, ha incrementado de manera alarmante la problemática ambiental actual, razón por la cual han surgido investigaciones que optan por buscar alternativas menos contaminantes (Rabiah et. al., 2014).

Una de las alternativas más viables en la actualidad, es el uso de biocombustibles, como es el caso del biodiesel, debido a que éste no se ve afectado por el aumento del precio de los combustibles fósiles, lo que genera una disminución en los costos (Zinoviev et. al, 2010). Además, se logra la disminución en gastos de mantenimiento de los motores, esto gracias a las propiedades que presenta, por ejemplo, la lubricidad que reduce el desgaste del motor, aumentando así, el tiempo de vida del mismo (Rabiah et. al., 2014).

Una de las principales problemáticas que se presenta en el ámbito de síntesis de biodiesel, proviene del uso de materias primas, ya que hasta el momento, se han realizado un gran número de estudios con aceites vegetales refinados (Chhetri et. al., 2008), lo cual, a la larga, genera un mayor costo de producción, ya que se requiere que el aceite no tenga ácidos grasos libres, ya que esto afecta al rendimiento de las reacciones con la mayoría de los catalizadores.

Debido a las situaciones económica y medioambiental, un reto a afrontar, es la necesidad de utilizar materias primas con un menor valor económico y que provengan de una fuente menos contaminante. Por esta razón, los catalizadores han sido objeto de intenso estudio a lo largo de los últimos años, teniendo como finalidad principal, obtener el máximo beneficio al reducir tiempos y costos de los procesos para la obtención de un mismo producto.

Uno de los catalizadores más usados para la producción de biodiesel es el CaO, debido a su bajo costo, menor toxicidad, así como su gran abundancia, entre otras características (Alonso DM., 2010). Dicho compuesto se encuentra en diversas fuentes, desde la cal viva, hasta en los caparazones de algunos animales, como lo es el caso de moluscos. Esto último ha permitido que los investigadores prueben utilizar residuos de moluscos como fuente de CaO (Ezzah-Mahmudah, 2016).

Además de lo anterior, se han realizado diversas investigaciones para lograr la obtención de catalizadores que se puedan emplear cuando se tiene un aceite de reuso, como materia prima, o bien, con una cantidad de ácidos libres considerablemente mayor a la de un aceite refinado; por ejemplo algunos aceites refinados presentan un índice de acidez de 0.04 mgKOH/g, mientras que el aceite de reuso, presenta valores de 0.05 mgKOH/g. Este tipo de catalizadores es conocido como catalizadores bifuncionales (Reinoso D.M., 2012).

El objetivo principal al usar este tipo de catalizadores es demostrar que pueden llevar a cabo dos reacciones simultáneamente (esterificación y transesterificación), debido a que este tipo de catalizadores poseen sitios ácidos y básicos. Al tener los dos sitios activos, pueden trabajar sin problemas con aceites de reuso, lo cual ha despertado el interés de diversos países, ya que: 1) Disminuye los costos de producción (un 60-70% solo para la materia prima), 2) Involucra a la "química verde", ya que soluciona otra problemática ambiental, como lo es la contaminación al desechar los aceites, y así poder considerarle como una materia prima para la obtención de energía y ya no sólo como un residuo.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Hipótesis

Con la síntesis y caracterización de un biocatalizador de CaO impregnado con Fe_2O_3, se obtendrá la bifuncionalidad del catalizador, el cual será capaz de obtener rendimientos mayores al 90% en la reacción de transesterificación usando aceite de cocina usado como materia prima.

Pregunta de investigación

¿El catalizador bifuncional mejora la reacción de transesterificación utilizando aceite de reuso?

Objetivos

Objetivo General

Preparar, caracterizar y evaluar catalíticamente el biocatalizador Fe_2O_3/CaO en la transesterificación de aceite de reuso.

Objetivos Específicos

- Caracterizar el biocatalizador mediante técnicas analíticas como: ICP y Difracción de Rayos X.
- Determinar el efecto de la acidez del aceite en la reacción de transesterificación.
- Determinar el efecto de la bifuncionalidad del biocatalizador en la reacción de transesterificación con un aceite de reuso.
- Determinar el efecto de la carga de sal precursora en la bifuncionalidad del catalizador.

CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO

1.1. Problemática Energética.

En la actualidad, al menos un 80% de la energía que se consume en el mundo, es producida mediante el uso de combustibles fósiles, lo cual equivale a cuatro quintas partes de la energía total. Este tipo de energías, con el paso del tiempo, se han convertido en una opción cada vez menos viable; esto debido, principalmente, a que se trata de un recurso no renovable, lo que a su vez ha generado el encarecimiento de los combustibles, así como contaminación, resultado de la combustión de los mismos (Farooq et. al., 2013) .

El porcentaje faltante en la producción de energía, corresponde a diversos tipos de energía, como la energía nuclear que aporta un 6% y las energías renovables un 13%. En éstas últimas podemos encontrar diferentes opciones, como la energía geotérmica, la energía solar, la energía eólica, además del uso de la biomasa.

Tabla 1.1 Demanda de energía por fuente de combustible

	Mundo	**Países subdesarrollados**	**Países desarrollados**
Petróleo	33%	38%	26%
Gas natural	21%	23%	20%
Carbón	27%	21%	34%
Nuclear	6%	11%	2%
Renovables	13%	7%	18%
Total	**100%**	**100%**	**100%**
Combustibles Fósiles	81%	82%	80%

Fuente (AIE, 2010)

Actualmente, se llevan a cabo diversos debates, en donde se propone la sustitución del uso de energías dependientes de los combustibles fósiles por fuentes de energía renovables. Existen diversos argumentos con los que se defiende la idea anterior, entre los más importantes, se encuentran los siguientes (Mueanmas et. al., 2019):

- El agotamiento de los recursos fósiles debido a que su velocidad de consumo es mayor a su velocidad de producción.
- Los problemas geo-políticos existentes en las zonas con dichos recursos fósiles.
- La problemática ambiental debido al calentamiento global, producido por los gases emitidos por la obtención y uso de los mismos.
- La gravedad económica y medioambiental de algún accidente derivado en las plataformas petroleras.
- Impacto medioambiental de los vertidos de crudo, producto de errores en la obtención o distribución de este tipo de combustibles.
- Emisión a la atmósfera de distintos contaminantes (CO_2, CO, NOx, hidrocarburos).
- Liberación de gases responsables de la lluvia ácida y enfermedades respiratorias y algunos tipos de cáncer.

Debido a los problemas mencionados anteriormente, se han llevado a cabo un mayor número de investigaciones acerca de fuentes de energía renovables, tales como, la eólica, la biomasa (mediante el uso de biocombustibles), y la solar. Lamentablemente, aún existen muchos impedimentos para potenciar el uso de las energías renovables, esto debido a la falta de estímulos para la investigación, generación y/o estudio (Brito et. al., 2013).

Los biocombustibles se dividen en generaciones, de acuerdo al tipo de materia prima utilizada para su obtención; dicha clasificación se explica a continuación:

- La primera generación es la que utiliza semillas oleaginosas comestibles como materia prima, razón por lo cual, se intenta utilizar lo menos posible. Como ejemplos de las materias primas tenemos a la soja, colza, girasol y palma (Mittelbach y Gangl, 2001). Esto los convierte en una opción poco viable a tiempo futuro, principalmente por el uso limitado de las tierras requeridas para el cultivo de las materias primas y por los efectos medioambientales que esto trae consigo.
- La segunda generación es obtenida a partir de semillas oleaginosas, que no están destinadas a la alimentación, residuos vegetales y aceites o grasas saturadas (procedentes de frituras). El principal problema que representa el uso de las semillas

oleaginosas no comestibles como materia prima, es el elevado costo de las mismas, ya que representa más del 70% (Moser, 2009).

- La tercera generación es obtenida usando micro-algas como materia prima. Estas permiten obtener algo parecido al aceite vegetal, gracias al elevado contenido de lípidos que contienen. Las micro-algas presentan una ventaja fundamental frente a las semillas oleaginosas, y es que las micro-algas son capaces de reproducirse durante todo el año (Brito et. al., 2013).

1.2. Biodiesel

La definición de biodiesel, aceptada por la American Society for Testing and Material Standard (ASTM), lo describe como una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos (FAMEs) de cadena larga, los cuales pueden ser derivados de lípidos provenientes aceites vegetales o grasas de animales.

El biodiesel presenta propiedades similares al diesel del petróleo, pero una de sus principales ventajas, respecto a los derivados de combustibles fósiles, es que el biodiesel produce una completa combustión, y no requiere ningún tipo de modificación a los motores que trabajen con diesel de petróleo.

La Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR) ha creado diversos documentos, conocidos como Normatividad Española (UNE), donde se han especificado distintas pruebas que se deben realizar a los combustibles para asegurar su correcto funcionamiento. En los anexos 1 y 2, se muestran las especificaciones establecidas para el biodiesel y los métodos de ensayo correspondiente.

Una de las principales razones por las que no se ha extendido la comercialización del biodiesel en la actualidad, es el alto costo de la producción del mismo; del cuál aproximadamente un 70-95% se deriva del costo de las materias primas (Zhang et. al., 2003). Derivado de la misma problemática, se ha llegado a usar como materia prima lipídica, el aceite de cocina usado (WCO), considerado como una materia prima con un alto potencial para la producción del biodiesel, por lo que el precio de producción podría reducirse en un 60-70%, solamente por el costo de la materia prima (Yoosuk et. al., 2010).

Esto, además de reducir el uso de los recursos de petróleo, ayudaría a resolver los problemas asociados con la eliminación del WCO.

1.2.1. Vetajas y desventajas del uso del biodiesel

A continuación, se mencionan algunas ventajas y desventajas del biodiesel:

1.2.2. Ventajas

- Al tener mejor lubricidad, actúa como un lubricante dentro de los motores, reduciendo el desgaste y aumentando el tiempo de vida de los mismos.
- Es insoluble en agua.
- En caso de ser la materia prima utilizada, se puede disminuir la fuente de contaminación medioambiental que representa el aceite de reuso.
- No emite compuestos de azufre evitamos la lluvia ácida.
- Toxicidad menor al no tener productos aromáticos.
- Presenta una combustión completa, al contener un mayor porcentaje oxígeno dentro de su composición.
- Dependiendo del tipo de cultivo necesario para la producción de la materia prima, permite la conservación de las tierras de cultivo, al llevar a cabo las rotaciones de cultivo.
- Al tener un mayor punto de inflamación, reduce riesgos de incendio durante el almacenamiento, traslado y manejo.
- Disminuye notablemente las emisiónes de partículas en motores diesel.
- Es una alternativa a la desertificación de tierras agrícolas, abandonadas por los agricultores por razones de mercado.

1.2.3. Desventajas

- En climas fríos requiere cuidados especiales, ya que puede llegar a cristalizar.

- Para obtener la misma producción de energía calorífica, se requiere una mayor cantidad de combustible. Esto debido a la mayor presencia de oxígeno en la molécula.
- Dependiendo del tipo de cultivo necesario para la producción de la materia prima, puede generar la erosión de las tierras de cultivo, debido al monocultivo.
- Si no se lleva a cabo un proceso adecuado de limpieza del biodiesel, se generan cebos que pueden dañar el motor.
- Presenta mayor viscosidad.
- El costo de las materias primas representa más del 70% del costo de producción.
- No existen incentivos suficientes para impulsar su producción y uso.

1.3. Métodos de obtención

Como ya se mencionó previamente, se han llevado a cabo múltiples investigaciones, desde que se descubrió la posibilidad de utilizar aceites vegetales como materia prima para la producción de biodiesel. Gracias a lo cual, se han desarrollado diversos procesos a partir de los cuales es posible sintetizar dicho biocombustible, entre los que se encuentran los siguientes (Figura 1.1):

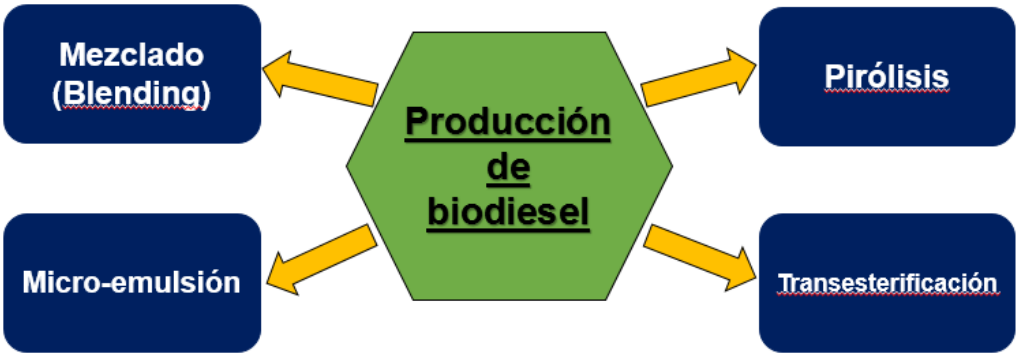


Fig. 1.1: Métodos de producción de biodiesel

1.3.1. Mezclado (Blending)

En este método, generalmente se mezcla grasa animal, aceite vegetal (que se pueden usar como combustible en motores de inyección directa) o cualquier otro aditivo, como por ejemplo, el bioetanol con los combustibles fósiles convencionales (Gandure et. al., 2013).

Este método se realiza con la intención de mejorar la calidad del combustible, principalmente disminuyendo la viscosidad de la mezcla, así como de reducir el consumo de combustibles fósiles. Una de las principales mezclas realizadas es la de aceite con diesel fósil.

El método anteriormente mencionado, presenta inconvenientes, tales como:

- Posibilidad de una formación de doble capa, si no se lleva a cabo un proceso de homogeneización.
- Formación de gomas al mezclarse con aceites ácidos.
- Formación de depósitos de carbono al fondo de los tanques y en motores.
- Aumentan las emisiones de humo CO.
- La mezcla puede ser capaz de pegarse a las piezas en el motor.

1.3.2. Pirólisis

La pirólisis se define como la descomposición química de materia orgánica por medio del calentamiento a altas temperaturas en una atmósfera carente de oxígeno. De éste proceso se obtienen gases, combustibles, aceites y residuos. Este método se utiliza cuando hay que descomponer moléculas grandes y para transformarlas en moléculas más pequeñas (Sarin, 2012 y Cynar, 2006).

Principalmente existe la pirólisis lenta (o carbonización) y la pirolisis rápida:

La primera requiere exposición a temperaturas de 300-1200 °C por tiempo prolongado que puede llegar a ser más de una semana. El producto tiene aspecto de carbón vegetal, pero presenta propiedades idénticas a las de un diesel de petróleo.

La segunda por su parte requiere de una exposición con un tiempo corto de apenas unos segundos, pero requiere temperaturas entre los 500-800 °C. Éste tipo de pirólisis, se utiliza principalmente para fabricar biodiesel (Sarin, 2012 y Cynar, 2006).

El método anteriormente mencionado, presenta inconvenientes, tales como:

- Posible formación de productos secundarios indeseables como el glicerol y/o cebos.
- Falta de un catalizador efectivo.
- Método costoso.
- Elimina los beneficios ambientales al liberar gases.

1.3.3. Microemulsión

La formación de micro-emulsiones, permite disminuir la viscosidad de los aceites vegetales que se usen como materias primas en la producción de un biocombustible. Esto con la finalidad de mejorar la combustión y disminuir la formación de gomas o cebos que pueden afectar a los motores (Sarin, 2012).

Una micro-emulsión es una dispersión coloidal formada por dos líquidos (generalmente inmiscibles entre sí); dicha emulsión debe ser estable.

En el caso de biodiesel, hablamos de una suspensión constituida por un aceite vegetal en otro líquido como el alcohol.

El método anteriormente mencionado, presenta inconvenientes, tales como:

- El biodisel obtenido posee un bajo poder calorífico.
- Combustión incompleta.
- Depósitos de carbono.

1.3.4. Transesterificación

Uno de los procesos más usados para la obtención del biodiesel, es por medio de la reacción de transesterificación, también conocida como alcoholisis.

Esta reacción requiere como materia prima una molécula de triglicérido (ya sea proveniente de un aceite refinado o de uno de reuso), y tres de un alcohol de baja masa molecular (de cadena corta). Ésta reacción es generalmente lenta, por lo que requiere un catalizador adecuado para que aumente la velocidad de reacción (Figura 1.2).

Fig. 1.2: Reacción general de alcoholisis (Mueanmas et. al., 2019).

La reacción anterior, es un proceso reversible, por lo que para desplazar el equilibrio hacia la formación de los productos, es necesario añadir un exceso de alcohol (generalmente metanol), esto nos permite conseguir rendimientos elevados.

La reacción de transesterificación de aceites (triglicéridos) consta de tres reacciones consecutivas reversibles. En la primera de ellas los triglicéridos son convertidos, en diglicéridos y un éster metílico. La segunda transforma los diglicéridos en monoglicéridos y un éster metílico. Y finalmente en la tercera se convierte los monoglicéridos en ésteres metílicos y en glicerol (Figuras 1.3, 1.4 y 1.5) (Kee et. al., 2010).

Fig. 1.3: Primer paso de la reacción de alcoholisis (Mueanmas et. al., 2019).

Fig. 1.4: Segundo paso de la reacción de (Mueanmas et. al., 2019).

Fig. 1.5: Tercer paso de la reacción de (Mueanmas et. al., 2019).

Las principales ventajas del método anteriormente mencionado son:

- Es un método rentable y da altos rendimientos de reacción.
- Mejorar las características del combustible.
- El glicerol producido como subproducto se puede utilizar para llevar a cabo otros procesos, tras un proceso de purificación.

- El biodiesel producido por este método es miscible en cualquier proporción con el diésel mineral.
- Puede ser empleado para una variedad de materias primas.

Para poder llevar a cabo una transesterificación a partir de un aceite de cocina de reuso, se requiere realizar una reacción previa, la cual es la esterificación, con el fin de disminuir la cantidad de ácidos grasos libres y formar ésteres que reaccionarán, posteriormente, y producir ésteres metílicos.

1.3.5. Esterificación

Ésta reacción permite la formación de ésteres a partir de un ácido graso y un alcohol. En ésta reacción un ácido graso, el cual contiene un ácido carboxílico, se une a un alcohol mediante un enlace covalente, formando un éster y liberándose una molécula de agua (Figura 1.6).

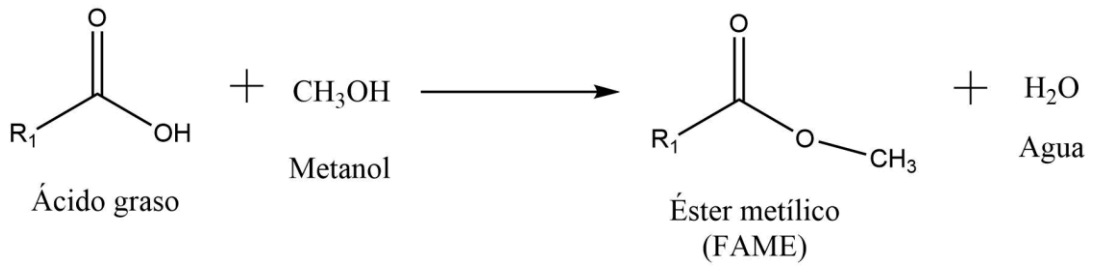


Fig. 1.6: Reacción general de esterificación (Meher et. al., 2006).

1.4. Materias primas

- Aceite: Éste será la principal fuente de ácidos grasos y/o triglicéridos, para llevar a cabo las reacciones de esterificación y transesterificación. Las características del aceite, dependerán de la longitud de la cadena, ya que esto se relaciona con el

número de carbonos presentes en la molécula, así como de la saturación presente en la molécula.

Algunos de los aceites más comúnmente utilizados en la producción de biodiesel son: colza, girasol, soya y jatropha curcas.

- Alcohol: En la mayoría de las reacciones de transesterificación, observaremos que los alcoholes más usados son el metanol y el etanol, esto debido a que sus características físicas y químicas. Sin embargo, el más comúnmente utilizado es el metanol, debido a que presenta un menor impedimento estérico para atacar a los grupos carbonilos presentes en la molécula de los triglicéridos, a su bajo costo, y al hecho de que puede reaccionar a bajas temperaturas, lo que también beneficia a la reducción de costos totales en el proceso (Sarin et. al., 2012).

1.5. Variables que afectan a la reacción

1.5.1. Tipo de alcohol

Como se mencionó anteriormente los alcoholes más utilizados para la reacción de transesterificación son el alcohol metílico, etílico e isopropanol.

En la práctica, muchas veces se prefiere utilizar el metanol, debido a que la polaridad del anión metóxido es mayor que la de los aniones obtenidos con los otros alcoholes; dicha estabilidad favorece a que se lleve a cabo la reacción.

Al utilizar metanol es necesario aplicar una agitación vigorosa al sistema de reacción, debido a que éstos no son miscibles con los triglicéridos a temperatura ambiente. Sin embargo, al calentarlos y agitarlos vigorosamente, se transforman en una masa homogénea en la que se forman los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMEs, por sus siglas en inglés) y las emulsiones ahí formadas son separables fácilmente tras la formación de la glicerina. El etanol, por su parte, complica el proceso de separación y purificación de los FAMEs (Meher et. al., 2006).

1.5.2. Relación molar aceite:alcohol

Una de las variables que tiene un mayor impacto en el rendimiento de una reacción de transesterificación, radica en la relación molar entre el alcohol y los triglicéridos. Esto se puede observar claramente en la estequiometría de reacción, lo cual nos indica que mientras mayor sea el número de moles de alcohol añadidos al sistema de reacción, se tendrá mayores conversiones en un menor tiempo, debido al desequilibrio estequiométrico que favorece a la generación de FAMEs.

Por lo anteriormente descrito, en este trabajo, se empleó en exceso el metanol, añadiéndolo al sistema de reacción en una relación de 1:12.

1.5.3. Agitación

Anteriormente, se mencionó la inmiscibilidad que existe en la mezcla de alcohol-aceite, lo que nos indica que no existe una correcta transferencia de masa, lo cual puede alargar los tiempos de reacción, o bien, puede afectar a la reacción, produciéndose rendimientos de reacción realmente bajos. Para evitar que eso ocurra, es necesario emplear agitación lo suficientemente fuerte como para que permita la homogeneización del sistema, facilitando el mezclado de las dos fases (Likozar, 2014).

1.5.4. Temperatura, presión y tiempo de reacción

Dependiendo del aceite que se utilice como materia prima para la reacción de transesterificación, ésta puede llevarse a cabo con rendimientos óptimos a presión atmosférica y a una gama de diferentes temperaturas.

Tal y como nos expresa la ecuación de Arrhenius, que es la ecuación matemática que nos permite comprobar la dependencia de la constante de velocidad de una reacción química respecto a la temperatura de reacción (Laidler y Keith, 1996), a medida que aumenta la temperatura, también lo hace el rendimiento de la reacción.

Por lo general, una de las condiciones óptimas para llevar a cabo la transesterificación, ésta se debe realizar a temperaturas cercanas a la correspondiente a la ebullición del metanol (Fukuda et. al, 2001). Sin embargo, mientras más temperatura y/o presión sea requerida en un sistema de reacción, más inviable es para llevar a cabo el escalamiento a niveles industriales, tanto por los costos que tendría el llegar y mantener dichas condiciones, como por cuestiones de seguridad.

Respecto al tiempo de reacción, obtenemos que la curva correspondiente a conversión vs tiempo de reacción, presenta un comportamiento asintótico, mientras más se acerca a un cierto porcentaje. Lo que significa que el diferencial de la conversión, respecto al tiempo, es cada vez menor, por lo que llegará un punto en el que rendimiento, que ya no pueda seguir aumentando, sin importar el tiempo que pase en el sistema de reacción. Sin embargo, podemos decir, que el uso de catalizadores permitirá acelerar el proceso para alcanzar la máxima conversión posible.

El tiempo de reacción dependerá principalmente de:

- Tipo de aceite utilizado como materia prima.
- Uso de catalizador en el sistema de reacción.
- Adecuada agitación.
- Condiciones de presión y temperatura.

1.5.5. Pureza del aceite

Para que la reacción de trasesterificación se pueda llevar a cabo con altos rendimientos, y que produzca biodiesel con la calidad indicada en las distintas normatividades, se requiere que el aceite empleado se encuentre lo más limpio posible (evitando sólidos suspendidos, gomas, etc.).

Si se utiliza un catalizador heterogéneo básico, se requiere que el aceite sea lo más refinado posible, o bien, lo más libre de ácidos grasos libres que sea posible, ya que de lo contrario la reacción que se verá favorecida será la reacción de saponificación. Esto se reflejaría en una drástica disminución en el rendimiento de la reacción, y en la generación de cebos.

A pesar de que el empleo de aceites de reuso como materia prima, es una opción muy atractiva para reducir costos y solucionar problemas medioambientales, debe tomarse en cuenta que es probable que éste tenga altos contenidos de ácidos grasos libres, por lo que éste debe de pasar por un proceso completo de purificación que incluirá:

- Flitración: Éste proceso se debe llevar a cabo para evitar la contaminación de la materia prima por residuos sólidos.
- Desgomado: Éste procedimiento se realiza con la finalidad de separar los contaminantes sólidos como los fosfolípidos y gomas; así como disminuir la susceptibilidad a la oxidación y a la formación de espumas durante el calentamiento (Marabert y Laval, 2010). Consiste en calentar el aceite y añadir un pequeño volumen de agua, a aproximadamente 80°C. Ya que las impurezas, anteriormente mencionadas son insolubles en el agua, este proceso facilita la posterior separación.
- Secado: Éste último es igualmente importante, ya que, de no retirar el agua utilizada para el desgomado, al momento de llevar a cabo la reacción de transesterificación con un catalizador heterogéneo básico y la presencia de agua, ocasionará que se lleve a cabo una saponificación (Canakci et. al., 2009).

1.6. Catalizadores

Para que se lleve a cabo una reacción, se requiere que las moléculas colisionen unas contra otras, de forma que sea posible producir la energía necesaria para romper los enlaces existentes y generar los nuevos compuestos (Trautz, 1916). Esto, por supuesto requiere de cierto tiempo para llevarse a cabo, y éste a su vez, puede ser mayor o menor, dependiendo de cada reacción.

Para modificar la velocidad de una reacción, existen sustancias químicas, conocidas como catalizadores los cuales pueden acelerarla, o retrasarla (catalizadores negativos), lo que se traduciría en el hecho de que se modifica la cantidad energía necesaria para romper los enlaces, así como la duración del proceso (IUPAC, 2014).

1.7. Catálisis en la obtención del biodiesel

La reacción de transesterificación requiere la presencia de un catalizador adecuado para que pueda transcurrir a una velocidad aceptable. La catálisis en las reacciones de transesterificación de aceites para la obtención de biodiesel, puede proceder de la siguiente manera (Figura 1.7):

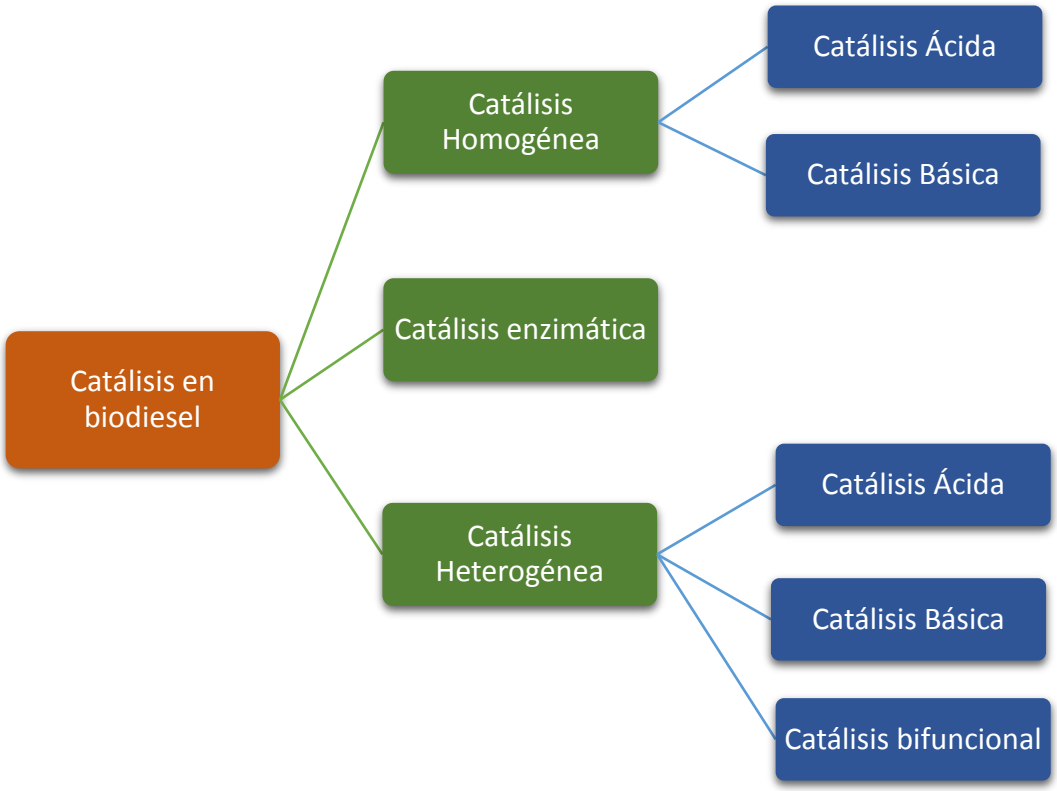


Fig. 1.7: Catálisis para la obtención de biodiesel

1.7.1. Catálisis homogénea

Dentro de la química, se considera como catálisis homogénea, a aquella en la que tanto el catalizador, como los reactivos, se encuentran en la misma fase. Lo anterior permite que tanto el catalizador, como los reactivos se combinen, de forma que se pueda producir intermediarios inestables, los cuales se combinan con más reactivo para producir los productos, al mismo tiempo que se regeneran (Elschenbroich, 2006).

Existen algunas ventajas y desventajas en el uso de catalizadores homogéneos, entre las que se encuentran:

Ventajas:

- Alta disponibilidad de los productos (precios bajos, y facilidad de obtención).
- Facilidad de uso o manejo, debido a que se las sustancias se encuentran en la misma fase.
- Tiempos de reacción cortos.
- Rendimientos altos (con aceites refinados).

Desventajas:

- Pérdida del catalizador, ya que no es posible recuperarlo.
- La presencia de agua en la reacción, puede favorecer la reacción de saponificación (catálisis básica) o aumentar el costo en la purificación (ácida).
- Naturaleza corrosiva de los catalizadores.
- Requiere de múltiples etapas (con aceites con altos contenidos de FFA).
- Se requiere grandes cantidades de agua para realizar los lavados.

1.7.1.1. Catálisis homogénea ácida

Los catalizadores más comúnmente utilizados son el ácido clorhídrico (HCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido fosfórico (H_3PO_4) (Atadashi et. al., 2013).

Con éste tipo de catalizadores, el rendimiento de reacción, no se ve afectado por la presencia de ácidos grasos libres además, ya que pueden realizar simultáneamente la reacción de esterificación y transesterificación. Sin embargo, la principal desventaja es que el tiempo de reacción es mayor, por lo que la relación molar aceite:alcohol es el factor más influyente (Helwani et. al., 2009).

1.7.1.2. Catálisis homogénea básica

Los catalizadores más comúnmente utilizados son el hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de sodio (NaOH), metóxido de potasio ($KOCH_3$), el metóxido de sodio ($NaOCH_3$) y el etóxido de sodio ($NaOCH_2CH_3$), aunque existen otras bases que también son adecuadas para llevar a cabo la reacción de transesterificación (Mosali y Bobbili, 2011),(Talha y Sulaiman, 2016). Estos catalizadores se usan comúnmente a nivel industrial, debido principalmente, a su facilidad de obtención y a su capacidad de reaccionar a bajas temperaturas y presión atmosférica; además de su bajo costo y obtener buenos rendimientos en cortos tiempos de reacción (Kee et. al., 2010).

Sin embargo, éste tipo de catalizadores requiere el uso de aceites con bajos contenidos de FFA como materia prima, ya que de lo contrario, se obtendrían bajos rendimientos de reacción, debido a que los catalizadores básicos neutralizan los ácidos grasos, promoviendo la reacción de saponificación. (Alenezi et. al., 2013).

1.7.2. Catálisis enzimática

Una de las principales características de la catálisis enzimática es que los productos obtenidos son más puros, es decir, no se forman jabones, además permite que la recuperación del catalizador más fácil.

En la catálisis enzimática, las lipasas suelen ser las más utilizadas como catalizadores debido a que el alto contenido de FFA en la materia prima, no afecta a la reacción, e incluso se obtienen rendimientos cercanos al 100%. Las lipasas más comúnmente utilizadas, son: Rhizomucor miehei, Pseudomonas cepacia, Rhizopus orizae, Candida antárctica, Staphylococcus xylosus y Candida rugosa, entre otras (Guncheva y Zhiryakova, 2011).

El uso de las lipasas, se debe principalmente a su alta selectividad, lo que permite evitar las reacciones secundarias dentro del proceso. Sus mayores inconvenientes son es el costo de enzimas, además de que su actividad catalítica se ve afectada, dependiendo del alcohol con el que tenga contacto en la reacción (Brito et. al., 2013).

1.7.3. Catálisis heterogénea

En química, la catálisis heterogénea, se presenta cuando el catalizador y los reactivos se encuentran en diferentes fases, siendo más comúnmente usar el catalizador en estado sólido y los reactivos en estado líquido o gaseoso (Aguilar y Salmones, 2003). Los catalizadores heterogéneos proporcionan una superficie en donde tendrá lugar la reacción.

Existen algunas ventajas y desventajas en el uso de catalizadores heterogéneos, entre las que se encuentran:

Ventajas:

- Facilidad de separación.
- Es posible reutilizar éste tipo de catalizadores.
- Benignos para el ambiente.
- No son corrosivos.
- Pueden ser diseñados para mayores selectividades.

Desventajas:

- Pérdida de la actividad catalítica (desactivación del catalizador).
- Requieren de la agitación correcta para llevar a cabo el contacto entre las especies de reacción.
- Puede tener procesos complicados para la síntesis de los mismos
- Requiere de tiempos de reacción más largos.

1.7.3.1. Catálisis heterogénea ácida

En comparación con los catalizadores básicos heterogéneos, no se cuenta con mucha información sobre catalizadores ácidos. Dentro de la catálisis ácida heterogénea, los catalizadores más comúnmente utilizados son zeolitas, resinas sulfónicas, SO_4/ZrO_2, TiO_2 y catalizadores a base de carbono. (Cabello, et. al., 2016).

En la catálisis ácida heterogénea, se requieren condiciones de reacción específicas que variarán según las materias primas y el catalizador; algunos ejemplos son: temperatura de reacción, tiempo de reacción, carga inicial del catalizador, agitación y relación molar aceite-alcohol. Además de requerir una superficie donde se lleve a cabo la reacción, con una alta concentración de sitios activos (Cabello, et. al., 2016).

Éste tipo de catalizadores presenta algunas ventajas, como poder realizar las reacciones de esterificación y transesterificación simultáneamente con rendimientos de reacción altos, así como la eliminación de la etapa de lavado del biodiesel, ya que la separación de los mismos, se puede llevar a cabo con mayor facilidad. (Suppes et. al., 2004 y Di Serio et. al., 2007).

1.7.3.2. Catálisis heterogénea básica

Dentro de los catalizadores heterogéneos básicos más comúnmente utilizados se encuentran las zeolitas y óxidos de metales alcalinotérreos (Helwani, 2009). Entre los catalizadores que más han llamado la atención debido a su reactividad, se encuentra el CaO, debido principalmente, a su facilidad de obtención, su alta basicidad, su baja solubilidad en metanol y a su bajo costo y obtener buenos rendimientos en cortos tiempos de reacción (Talha y Sulaiman, 2016).

Sin embargo, al igual que con los catalizadores homogéneos básicos, éste tipo de catalizadores requiere el uso de aceites con bajos contenidos de FFA como materia prima, debido a que los catalizadores promueven la reacción de saponificación (Alenezi et. al., 2013).

Estos catalizadores presentan gran actividad catalítica, en comparación con los catalizadores heterogéneos ácidos, además de proporcionar una larga vida útil del catalizador. Por su parte las condiciones de reacción no necesitan ser tan controladas para obtener un buen rendimiento de reacción (Arzamendi et. al., 2007)(Kouzu et. al., 2008).

1.7.3.3. Catalizadores bifuncionales

Hoy en día, los estudios respecto a catálisis heterogénea se han centrado en la búsqueda de catalizadores bifuncionales, los cuales, al contar con un sitio de reacción básico y uno ácido, pueden llevar a cabo simultáneamente la reacción de esterificación de los FFA y transesterificación de los triglicéridos en una misma etapa (Földvári, 2011).

Éste tipo de catalizadores heterogéneos pueden ser catalizadores con alto potencial para superar tanto los problemas relacionados a otros tipos de catalizadores, así como los relacionados con las materias primas. Otra de las cualidades más destacables de éste tipo de catalizadores es el hecho de que pueden sintetizarse de acuerdo al requerimiento de propiedades fisicoquímicas deseadas (Endalew et. al., 2011).

En los últimos años, se han realizado múltiples experimentos para evaluar la actividad catalítica de diversos catalizadores bifuncionales en la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel. En las tablas 1.2 y 1.3 se presenta un resumen de algunos de los catalizadores bifuncionales utilizados, sus condiciones de reacción y sus rendimientos.

Tabla 1.2. Catalizadores bifuncionales usados en la reacción de transesterificación.

Catalizador	**Aceites o grasas.**	**Condiciones de Reacción**				**Ésteres metílicos (%)**	**Referencias**
		T [°C]	Relación molar de CH_3OH:aceite	Carga % en peso del catalizador	Tiempo de reacción [h]		
K-Pumice	Girasol	55	18:1	20	2	95.6	(Borges et. al., 2011)
MgO/TiO	Girasol WCO	70	36:1	6	5	96.6	(Wen et. al., 2010)
K/TiO	Canola	70	12:1	10	4	100	(Salinas et. al., 2016)
Sr/ZnO_2	Palma (WCO)	115.5	29:1	2.7	1.5	79.7	(Omar y Amin, 2011)

$MnCeO_x$	Girasol	140	12:1	1	5	Aprox. 86	(Canilla et. al., 2010)
K-Pumice	Girasol (WCO)	60	21:1	20	4	90.9	(Borges et. al., 2011)
Quintinite-3T	Canola	75	12:1	10	2	97.28	(Kodamudi et. al., 2011)
	De semillas de café	75	12:1	10	4	96.6	(Kodamudi et. al., 2011)

Fuente: (Borges, 2012).

Tabla 1.3. Catalizadores de CaO bifuncionales usados en la reacción de transesterificación.

Catalizador	**Aceites o grasas.**	**Condiciones de Reacción**				**Ésteres metílicos (%)**	**Referencias**
		T [°C]	Relación molar de CH_3OH:aceite	Carga % en peso del catalizador	Tiempo de reacción [h]		
CaO	Girasol	60 [N_2]	13:1	1	1.5	>90	(Granados et. al., 2007)
CaO	Girasol	60	6:1	1	2	=98	(Velijković et. al, 2009)
Li/CaO	Colza semi-refinado	65	12:1	5	4	=93	(Puna et. al., 2014)
CaO/Al_2O_3	Palma	65	12:1	3.5	5	=95	(Zabeti et. al., 2009)

CaO/Al_2O_3	Soya	150	9:1	3	6	=90	(Pasupulety et. al., 2013)
CaO/La_2O_3	Soya crudo grado alimenticio Palma WCO	58	20:1	5	1	(grado alimenticio) =94.3 Otros =96 (después de 3h)	(Yan et. al., 2009)
CaO/La_2O_3	Jatropha	160	25:1	3	3	=98.76	(Lee et. al. 2015)
CaO/ZnO	Girasol	60	12:1	6	3	>90	(Kesić et. al, 2012)

Fuente (Kesic, 2016).

La selección del catalizador debe realizarse en base a los costos de producción, así como del equipo en el que realizará. Además deberán evaluarse la selectividad, la compatibilidad con el resto de los reactivos, tiempos de reacción, facilidad de recuperación y/o reutilización, entre otros.

1.8. Mecanismo de acción propuesto para catalizadores bifuncionales

En la reacción de transesterificación se utilizan los catalizadores para mejorar la selectividad de la reacción, para disminuir tiempos de reacción, así como para mejorar el rendimiento final al favorecer la de reacción y el rendimiento final.

En la Figura 1.8, se muestra el mecanismo propuesto, para la reacción simultánea de esterificación y transesterificación en los sitios activos del catalizador bifuncional.

Fig. 1.8: Mecanismo de reacción simultánea para la esterificación y transesterificación en un catalizador bifuncional heterogéneo adaptado con el permiso de (Wan y Amin 2011).

1.9. Normatividad

En la actualidad, México no cuenta con un marco legal que le permita regular las propiedades del biodiesel como combustible, permitiendo así normar su calidad para su posterior comercialización.

Sin embargo, tanto la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM) y el Comité Europeo de Normalización (CEN), cuentan con normatividades para regular la calidad del biodiesel. Algunas de las principales propiedades que se indican en estas especificaciones son: densidad, viscosidad, contenido de FAME, número de cetano, contenido de glicerina, contenido de agua, entre otras.

En los anexos 1 y 2, se muestran las tablas de las propiedades evaluadas, así como la norma que la regula, tanto para ASTM, como para UNE.

CAPÍTULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL

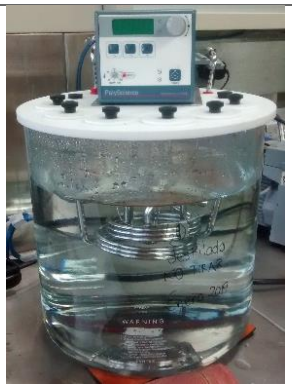
2.1. Equipos

Los equipos utilizados en esta parte experimental se encuentran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Equipos utilizados durante la experimentación.

Equipo	
Balanza Boeco BBI-31	
Horno tubular Thermolyne F79330-33-70	
Parrilla con agitación magnética Thermolyne	

Centrífuga U-320 Boeco Germany	
Reactor de cristal tipo batch	
Sistema de recirculación con controlador digital de temperatura MT-516Ri	
Cromatógrafo de gases Scion 456-GC	

Rotavapor Marca Buchi, Modelo R215	
Tritador 877 Titrino plus Metrohm	
Control digital Polyscience para baño térmico con Pyrex	

2.2. Reactivos

A continuación en la Tabla 2.2, se enlistan los reactivos empleados para la obtención de biodiesel.

Tabla 2.2. Reactivos utilizados.

Reactivos			
Nombre	Proveedor	Fórmula	CAS
Agua desionizada	Hight Purity	H_2O	7732-18-5
Metanol ACS	Fermont	CH_3OH	67-56-1
Heptano HPLC	Fermont	C_2H_5OH	142-82-5
Heptadecanoato de metilo	Sigma-Aldrich	$C_{18}H_{36}O_2$	1731-92-6
Etanol ACS	Fermont	C_2H_5OH	64-17-5
Biftalato de potasio	Merk	$HOCOC_6H_4COOK$	877-24-7
Dietil éter	Fermont	$(C_2H_5)_2O$	CAS 60-29-7
Hidróxido de potasio	Fermont	KOH	1310-58-3
Nitrato de hierro nonahidratado	Fermont	$Fe(NO_3)_{3*}9H_2O$	7782-61-8

2.3. Aceite

Se utilizó como materia prima aceite de cocina usado, éste se adquirió de diversas empresas de frituras de la zona industrial Toluca-Lerma. Al tratarse de un aceite de reuso es necesario llevar a cabo un pretratamiento, con el fin de eliminar sólidos y gomas presentes en él. A continuación, se describe la metodología utilizada:

i. Filtrar el aceite con ayuda de tela tipo manta, para separar los contaminantes sólidos de mayor tamaño. Repetir la operación un mínimo de tres veces (Figura 2.1).
ii. Si aún existen contaminantes sólidos que la tela no detenga, centrifugar a 5000rpm por 15 minutos (Figura 2.2).
iii. Calentar el aceite a 80°C y mezclarlo en un embudo de separación con un 10% v/v de agua a 80°C (Figura 2.3).
iv. Separar las fases y los contaminantes arrastrados por el agua.
v. Centrifugar el aceite a 6000 rpm por 10 minutos.
vi. Colocar la fase orgánica en el rotavapor, con un baño de agua a 60°C y vacío por 25 minutos, o en su defecto hasta evaporar el contenido de agua en el aceite (Figura 2.4).
vii. Reservar en un recipiente hermético.

Fig. 2.1: Filtrado del aceite

Fig. 2.2: Contaminantes sólidos del aceite

Fig. 2.3: Desgomado del aceite

Fig. 2.4: Aceite después de rotavapor

La viscosidad e índice de acidez del aceite de reuso se determinaron de acuerdo a la Norma europea EN-14214 (Tabla 2.3).

Tabla 2.3. Propiedades del aceite de reuso

Propiedad	Valor
Viscosidad a 40°C (cSt)	41.28
Acidez (mg KOH/g)	0.0521

2.4. Alcohol

El alcohol que se utilizó para llevar a cabo la obtención de biodiesel fue metanol.

2.5. Catalizador

En el presente trabajo se empleó un biocatalizador proveniente de conchas de almeja americana como fuente de calcio. Para la preparación del catalizador bifuncional se empleó este óxido de calcio y nitrato de hierro.

2.6. Preparación del catalizador bifuncional

2.6.1. Limpieza de la concha

i. Romper la concha de almeja americana (mercenaria mercenaria) en trozos para un posterior lavado donde se retirarán las sales marinas impregnadas (Figura 2.5).
ii. Colocar los trozos de almeja en un vaso de precipitado y añadir agua.
iii. Sonicar la mezcla por aproximadamente 5 minutos o, en su defecto, hasta que el agua se torne blanca.
iv. Retirar el agua para un posterior enjuague.
v. Repetir los pasos anteriores hasta que el agua sea transparente.
vi. Moler con ayuda del mortero y tamizar el resultado con un tamiz de tamaño de malla de 40mm para homogeneizar el tamaño de reacción (Figura 2.6).

Fig. 2.5: Concha antes de limpieza

Fig. 2.6: Concha limpia de 40mm

2.6.2. Obtención del CaO e incorporación del óxido de hierro.

Para llevar a cabo esta etapa, se requirió investigar la temperatura de calcinación para obtener CaO a partir de la concha de almeja americana ($CaCO_3$) por medio de un análisis TGA. De los resultados de este análisis se determinó que la temperatura óptima de calcinación del $CaCO_3$ para obtener CaO fue 900°C. Una vez que se obtuvo el óxido de calcio se llevó a cabo la incorporación del hierro en el soporte, eligiendo como sal precursora al $Fe(NO_3)_3{*}9H_2O$ debido a que diversos catalizadores preparados con el mismo, han demostrado presentar actividad catalítica en reacciones de transesterificación (Hampton et. al., 1973).

En esta fase se probó con dos diferentes porcentajes en peso de la sal precursora, para comprobar el efecto que dicha carga tendría en la evaluación catalítica en la reacción de transesterificación.

i. Agitar vigorosamente CaO en 80 ml de agua desionizada.
ii. Disolver en 20 ml de agua desionizada, la cantidad de $Fe(NO_3)_3{*}9H_2O$ a evaluar (7% o 5% en peso). El porcentaje en peso de nitrato a dependerá del peso del CaO disuelto en el paso anterior.
iii. Añadir gota a gota a la solución de sal precursora a la de CaO.
iv. Agitar vigorosamente la mezcla por cuatro horas.
v. Filtrar el precipitado en un embudo de filtración Büchner con disco poroso, a condiciones de vacío (Figura 2.7).

vi. Calcinar a 600°C con una rampa de calentamiento de 2°C/min por 6h para activar el catalizador.

vii. Moler con ayuda del mortero y tamizar el resultado con un tamiz de tamaño de malla de 40mm para homogeneizar el tamaño de partícula.

Fig. 2.7: Biocatalizador antes y después de la activación.

En el anexo 4 se describen los cálculos realizados para obtener el porcentaje teórico de hierro impregnado en el biocatalizador.

2.7. Reacción de transesterificación

La actividad catalítica de los catalizadores bifuncionales en la transesterificación de aceite de reuso con metanol. A continuación, se describe el sistema de reacción y las condiciones a las que se llevaron a cabo las reacciones.

2.7.1. Evaluación catalítica

La actividad catalítica del biocatalizador de Fe_2O_3/CaO se evaluó mediante la reacción de transesterificación de aceite de cocina usado, empleando un reactor tipo batch de 250 mL de capacidad. El diagrama del sistema de reacción se muestra en la Figura 2.8.

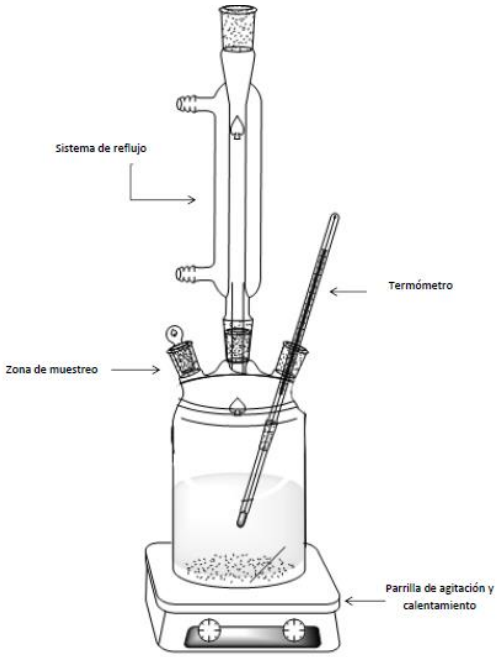


Fig. 2.8. Sistema de reacción para la transesterificación de aceites usados

En todas las reacciones se mantuvieron las siguientes condiciones de reacción:

a) Temperatura de reacción: 55°C
b) Relación molar metanol:aceite: 12:1
c) Se utiliza un 6% en peso de catalizador
d) Tiempo de reacción: 5 horas.
e) Velocidad de agitación: 1000 rpm.

A continuación se describe el procedimiento utilizado para llevar a cabo las reacciones de transesterificación.

i. Se enciende el sistema de recirculación, para que el refrigerante se enfríe y para que en el momento de adición, el metanol no se evapore.
ii. En el reactor tipo batch se coloca 80 g de aceite de reuso limpio, se enciende la agitación y se calienta hasta alcanzar los 55ºC.
iii. En un vaso de precipitado aparte, se pesan 35.8 g de metanol.
iv. Se agregan 4.8 g de catalizador tamizado y agitar vigorosamente por 15 minutos.
v. Se añade lentamente al sistema de reacción la mezcla de metanol-catalizador (es importante considerar que el aceite se debe encontrar a 55°C al momento de ser adicionado). En el anexo 3 se muestra las cantidades usadas en cada reacción.
vi. Una vez mezclados los tres elementos dentro del sistema de reacción, se comienza a contar el tiempo de reacción. Además de aumentar la velocidad a 1000rpm para mantener una buena agitación.

2.7.2. Monitoreo del avance de reacción

Para llevar un correcto control de la reacción en la evaluación catalítica de nuestro biocatalizador bifuncional, se requiere tomar una muestra de 1 ml cada hora; al cuál posteriormente, se le tendrá que analizar el contenido de FAMEs por medio de cromatografía de gases. Para lo cual es necesario la correcta limpieza de las muestras, ya que es parte fundamental del análisis, esto evita contaminantes que pueden resultar en señales erróneas al momento de llevar a cabo la interpretación del mismo, así como evitar posibles daños al equipo. Para la limpieza de las muestras se requiere realizar el siguiente procedimiento:

i. Centrifugar el contenido del tubo Eppendorf a 5000rpm por 5 minutos para poder separar las fases como se muestra en la Figura 2.9.

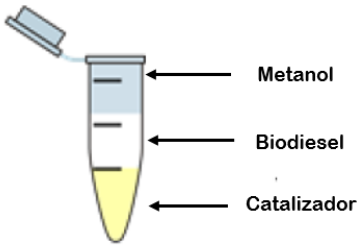


Fig. 2.9: Separación de las fases en la muestra de reacción.

ii. Con ayuda de una micropipeta, extraer la mayor cantidad posible de biodiesel, tratando de evitar tomar metanol, colocándolo en otro tubo Eppendorf.
iii. Regresar al sistema de reacción el catalizador restante.
iv. Colocar la muestra destapada dentro de le estufa a 90°C por 1h, con ayuda de un vaso de precipitado pequeño, para evitar que derrame su contenido.
v. Tapar la muestra y agitar, para posteriormente liberar la presión.
vi. Repetir el paso anterior hasta que dejen de salir burbujas, atribuibles a la evaporación del metanol.
vii. Dejar enfriar la muestra y reservar para un posterior análisis del contenido de FAMEs.

2.7.3. Limpieza del biodiesel al final de la reacción

i. Tal y como se mencionó en el punto anterior, el siguiente proceso de limpieza se debe realizar a los producto de reacción, al final de la misma, para posteriormente, caracterizar el biodiesel.
ii. Centrifugar el contenido del reactor a 5000rpm por 5 minutos para precipitar el catalizador.
iii. Verter la fase orgánica en un matraz de bola y evaporar el metanol con ayuda del rotavapor (baño de agua a 60°C).
iv. Verter el contenido del matraz de bola en un embudo de separación.
v. Esperar una noche a que se separen las fases de biodiesel-glicerol.
vi. Recuperar la fase correspondiente al biodiesel y almacenar (Figura 2.10).

El biodiesel se caracterizará por técnicas de índice de acidez, viscosidad con un viscosímetro capilar Cannon-Fenske No. 75 y determinación de contenido de FAMEs con un cromatógrafo de gases Scion 456-GC equipado con un detector de ionización de llama.

Fig. 2.10: Muestras de biodiesel obtenido.

CAPÍTULO 3: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1. Caracterización del catalizador

Las técnicas utilizadas para la caracterización del material preparado, se citan a continuación:

3.1.1. Análisis termogravimétrico

Con el fin de establecer la temperatura de calcinación adecuada para el biocatalizador se empleó un equipo SDT Q600 simultáneo TGA/DSC (Análisis Termogravimétrico/Calorimetría diferencial de barrido), utilizando un equipo TA Instruments bajo un flujo de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Mediante esta técnica se establecen los cambios de peso en la muestra por efecto de la temperatura en una atmósfera controlada.

3.1.2. Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES)

Para determinar el porcentaje de Fe presente en el catalizador, se realizó un análisis ICP en un equipo Varian Liberty RL sequential ICP-AES de análisis multielemental.

Para realizar el análisis fue necesario obtener una disolución de metales, para lo cual fue necesario realizar un tratamiento de digestión ácida del catalizador, utilizando ácido nítrico concentrado y ácido clorhídrico concentrado.

Posteriormente se requiere obtener la curva de calibración. Se utilizaron cinco puntos para realizar dicha curva de calibración; las disoluciones se prepararon a partir de disoluciones patrón certificadas para el análisis de 1000mg/l en ácido nítrico.

3.1.3. Difracción de rayos X (DRX)

Se utilizó la técnica de análisis de DRX para identificar las especies cristalinas presentes en el catalizador de óxido de hierro soportado en óxido de calcio, así como para determinar la estructura cristalina del óxido de calcio. Estas pruebas se llevaron a cabo en un difractómetro de rayos X marca Bruker modelo Advanced 8 con radiación Cu Kα de 30 kV y 35 mA. Los parámetros seleccionados para efectuar el análisis fueron los siguientes:

Tamaño de paso:	0.029°
Tiempo de paso:	56.7 s
Intervalo de barrido (2θ):	5°- 80°

3.1.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica para determinar la composición química elemental. Con esta técnica se determinó el estado de oxidación de los elementos constituyente de los catalizadores. El análisis fue llevado a cabo en un equipo JEOL JPS-9200.

3.2. Caracterización del aceite de reuso y del biodiesel

3.2.1. Determinación de la viscosidad

La determinación de la viscosidad del biodiesel y aceite se lleva a cabo en un viscosímetro Canon-Fenske (Figura 3.1) del No. 75 y 150, respectivamente, el cual corresponde a un intervalo de las viscosidades que puede manejar. En este dispositivo se determina la viscosidad cinemática del biodiesel midiendo el tiempo que tarda en pasar un volumen fijo del combustible a través de un capilar. Esta prueba se realiza de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 3104.

Es necesario tomar en cuenta la viscosidad del biodiesel, ya que en las máquinas de diesel el combustible es atomizado en pequeñas gotas dentro del aire comprimido (Alptekin y Canakci, 2008).

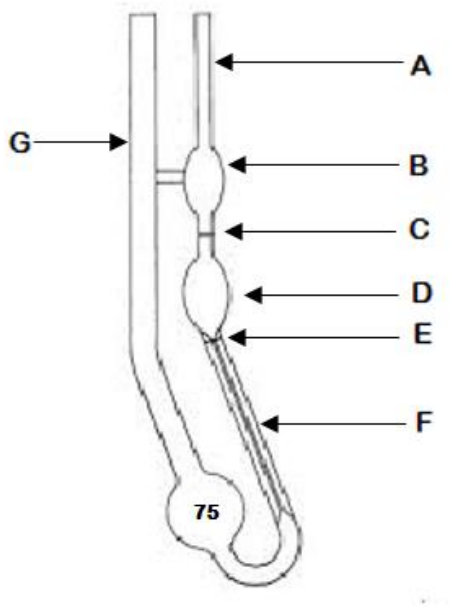


Fig. 3.1. Viscosímetro Cannon-Fenske

Para realizar la prueba se debe llevar a cabo el siguiente procedimiento.

i. Centrifugar la muestra para evitar partículas que puedan obstruir el capilar.
ii. Invertir el viscosímetro y sumergir el tubo A del mismo (Figura 3.1).
iii. Aplicar succión por el tubo G del viscosímetro (Figura 3.1) hasta llenar con muestra hasta la marca E.
iv. Regresar el viscosímetro a la posición vertical y limpiar el tubo A.
v. Sumergir el viscosímetro en un baño con control de temperatura a 40°C, de tal forma que la parte que contenga la muestra se acondicione a la temperatura de trabajo, por aproximadamente 10 min.
vi. Aplicar presión en el tubo A, hasta que la muestra llegue ligeramente por encima de la línea C (Figura 3.1).
vii. Cronometrar el tiempo que tarde en bajar la muestra de la marca E (Figura 3.1).

viii. Transformar el tiempo a segundos y multiplicar por la constante del viscosímetro, para obtener así la viscosidad cinemática (cSt).

3.2.2. Determinación del índice de acidez

La determinación del índice de acidez del aceite y del biodiesel se lleva a cabo en un tritador 877 Titrino plus Metrohm (Figura 3.2). Esta prueba se realiza de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 14104.

En el caso del aceite, este análisis cobra una gran importancia, ya que debemos tener un aceite ácido (con altos contenidos de ácidos grasos libres) para poder demostrar la bifuncionalidad del biocatalizador. Y en el caso biodiesel, por tener un límite definido en de la normatividad europea, considerándose una característica para poder decir que se obtuvo el biocombustible como producto de la reacción de transesterificación.

En este dispositivo se determina el índice de acidez por medio de una titulación; midiendo así los miligramos de hidróxido de potasio que son necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres presentes en un gramo de muestra. Al tener un solvotrodo, nos permite realizar mediciones de pH con gran exactitud, y al contar con un dosificador electrónico, podemos seguir correctamente la valoración hasta encontrar el punto de equivalencia correspondiente.

Un valor alto en el índice de acidez del biodiesel está relacionado con corrosión y formación de depósitos en el motor, debido a que este parámetro está relacionado con el grado de descomposición del combustible durante su almacenamiento, y va aumentando gradualmente como consecuencia de la ruptura hidrolítica de los ésteres.

Fig. 3.2: Tritador 877 Titrino plus Metrohm

3.2.3. Contenido de ésteres metílicos

El contenido de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) o biodiesel es la propiedad más importante y se basa en la Norma Europea EN 14103:2003, destinados al uso como biocombustible puro o como un componente de mezclas destinadas a la calefacción o a combustibles diesel. Para determinar el contenido de biodiesel se utilizó un cromatógrafo de gases Scion 456-GC. Se empleó una columna capilar recubierta de una fase estacionaria de polietilenglicol de 30 m de longitud, diámetro de 0.32 mm y espesor de recubrimiento de 0.25 µm a las siguientes condiciones de trabajo:

Temperatura de la columna: 210°C

Temperatura del inyector: 250°C

Temperatura del detector: 250°C

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Caracterización del aceite de reuso

4.1.1. Índice de acidez

Se llevó a cabo una comparación entre el índice de acidez de un aceite refinado de cártamo y el aceite de reuso que se utilizó como materia prima para la reacción de transesterificación. Esta prueba se realizó con la finalidad de demostrar que el aceite de reuso tiene más ácidos grasos libres (mayor acidez) que el aceite refinado, lo que confirmaría el comportamiento bifuncional por parte del biocatalizador. En la Tabla 4.1 se muestran los resultados de acidez.

Tabla 4.1: Resultados de la prueba de índice de acidez para un aceite refinado y de reuso.

Tipo de aceite	Índice de acidez (mgKOH/g)
Refinado	0.0412
Reuso	0.0521

4.1.2. Viscosidad

Se midió la viscosidad del aceite refinado y del aceite de reuso, con la finalidad de hacer un comparativo del antes y el después de la reacción de transesterificación. Éste parámetro es importante debido a que existe una disminución en la viscosidad una vez que se ha llevado a cabo la reacción. Los resultados se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2: Resultados de la prueba de viscosidad para un aceite refinado y de reuso.

Tipo de aceite	Viscosidad (cSt)
Refinado	39.2
Reuso	41.33

4.2. Caracterización de la concha de almeja ($CaCO_3$)

4.2.1. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido

Para la obtención del catalizador es necesario transformar el $CaCO_3$ presente en la concha, en CaO; tomando en cuenta las variables que pueden afectar directamente a dicha transformación, como lo son:

- Temperatura de calcinación.
- Tiempo de calcinación.
- Rampa de calentamiento.

Lo que a su vez puede disminuir significativamente la actividad del catalizador, ya que pueden suceder principalmente dos cosas:

- Producción insuficiente de CaO, al no alcanzar la temperatura necesaria para la conversión del $CaCO_3$.
- Absorción de humedad o CO_2 presentes en el ambiente, generando especies menos reactivas como lo son el $Ca(OH)_2$ y $CaCO_3$.

Con el objetivo de conocer y establecer una temperatura de calcinación adecuada, se analizó la concha de almeja americana, mediante la técnica de TGA y DSC. En ésta técnica se miden los cambios de peso en la muestra por el efecto de la temperatura dentro de una atmósfera de gas inerte. Los resultados obtenidos por ambos métodos, al analizar concha de almeja, se muestran en la Figura 4.1.

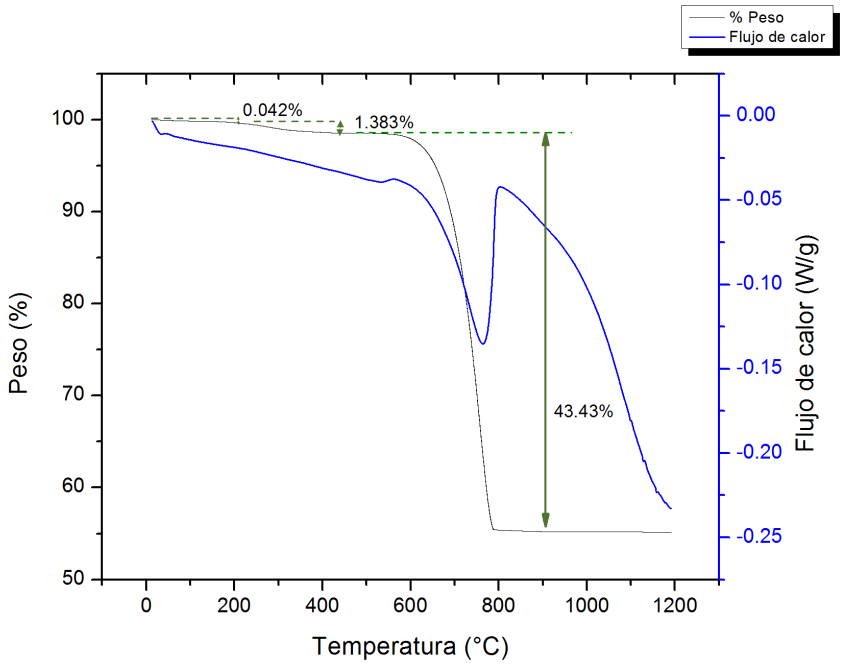


Fig. 4.1: Resultados del TGA-DSC realizado a la concha de almeja.

Dentro de la curva, correspondiente al análisis TGA-DSC, se pueden distinguir con claridad, tres etapas características (Figura 4.1). La primera de ellas, alrededor de 100-180°C, la cual corresponde a la pérdida de agua que se encuentra fisisorbida sobre la superficie de la muestra.

La segunda etapa de 250-550°C, corresponde a la pérdida de peso atribuida a la transformación química de la aragonita a calcita. Este resultado concuerda con lo informado en el cambio de estos polimorfos a temperaturas entre 380°C y 470°C (Yoshioka y Kitano, 1985).

Y por último, en la tercera etapa a partir de 550 °C a 850 °C, se observa la pérdida de peso más grande, la cual está asociada con la descomposición del $CaCO_3$ restante, por medio de la desorción de CO_2 de acuerdo a la siguiente reacción (Földvári, 2011). En la curva DSC se puede observar este resultado en la descomposición endotérmica del carbonato de calcio observada a 750°C.

$$CaCO_{3\,(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2\,(g)} \uparrow \qquad (1)$$

El resultado anterior nos dice que la temperatura óptima para convertir el $CaCO_3$ presente en concha de almeja es superior a 700°C, lo cual es consistente con el reportado en la bibliografía (Boey et. al., 2009) (Nakatani et.al., 2009).

4.2.2. Difracción de rayos X (DRX)

La concha de la almeja americana está constituida en su gran medida por $CaCO_3$, lo que convierte a los residuos de las mismas (conchas vacías), en una materia prima ideal para la obtención del CaO. Para corroborar la presencia del $CaCO_3$, se realizó un análisis por Difracción de Rayos X, a las muestras siguientes:

- Concha sin calcinar
- Concha calcinada a 900°C por 6 h

Los difractogramas se muestran a continuación en la Figuras 4.2 y 4.3, respectivamente.

Como se puede observar en la Figura 4.2, se identificó que el principal componente de la concha de almeja americana es el $CaCO_3$, el cual se encuentra presente en las fases cristalinas: aragonita la cual se identificó con la tarjeta JCPDS #760606 y calcita con la tarjeta JCPDS #240027. A continuación se observan las señales características a las especies anteriormente mencionadas.

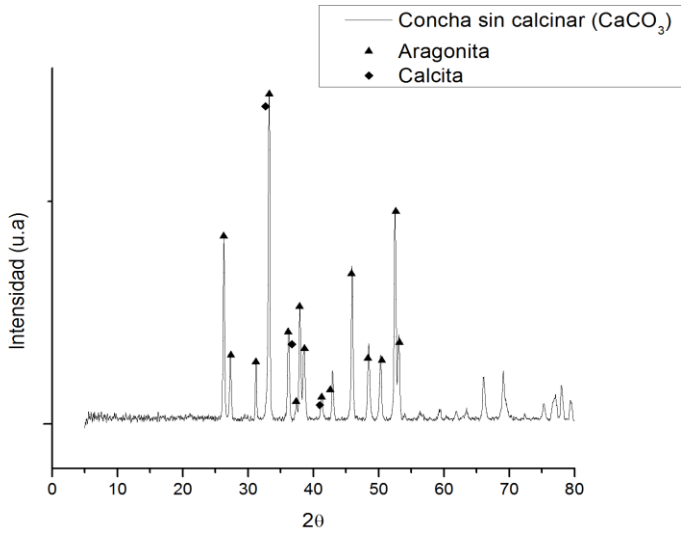


Fig. 4.2: DRX de concha sin calcinar

Después de la calcinación de la concha de almeja a 900 °C por 6 h (Figura 4.3) se identificó que el $CaCO_3$ presente, se transformó completamente en CaO, obteniendo picos característicos a ángulos 2θ: 32.2°, 37.5°, 53.8° 64.1°, 67.3° y 79.6° correspondientes a la tarjeta JCPDS #371497; resultados similares se observaron en catalizadores de óxido de calcio a partir de materiales naturales como cascarón de huevo (Arabhosseini y Faridi, 2018) y fragmentos de coral (Rúbia Risso et. al., 2018).

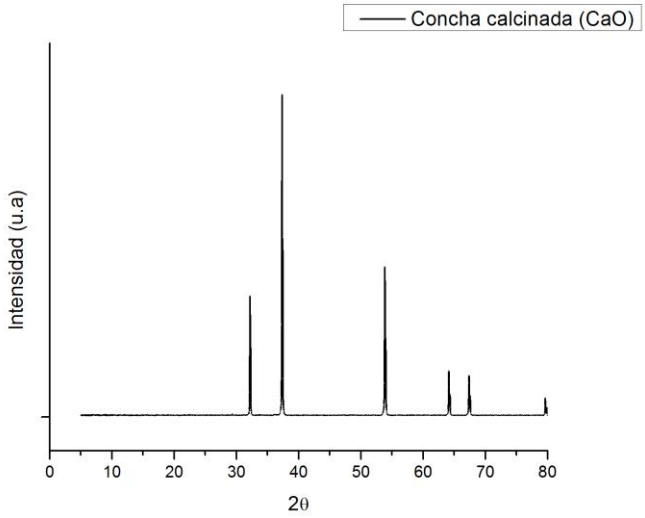


Fig. 4.3: DRX de concha calcinada

Los resultados anteriores indican que efectivamente, a una temperatura de calcinación de 900°C todo el $CaCO_3$ se ha convertido en CaO y esto coincide con los resultados del análisis TGA.

Asimismo, se realizó el análisis por difracción de rayos X para el catalizador de Fe_2O_3/CaO (calcinado a 600°C por 6h), para identificar las fases cristalinas de hierro. En el difractograma (Figura 4.4) se identifican los picos característicos de las diferentes fases de hierro a un ángulo 2θ. En primer lugar, las señales de Fe_2O_3 (óxido férrico) se observan en 24.2°, 33.5°, 53.5°, 62.5° y 64.3° (tarjeta JCPDS #330664); las señales de Fe_3O_4 (magnetita) en 18.2°, 36.5° y 47° (tarjeta JCPDS #890688); la fase $Ca_2Fe_2O_5$ (brownmillerita) se encuentra presente en 24.2°, 32°, 33.5°, 34.5°, 35.2°, 47° y 59° (tarjeta JCPDS #712264); la fase $Ca_2Fe_{15.57}O_{25.56}$ se encuentra presente en 18.2°, 28.5°, 34.5°,

52.9°, 59° y 64.3° (tarjeta JCPDS #72-2346); la fase CaO en 32.5°, 37.5°, 53.5°, 64.3° y 67.5°(tarjeta JCPDS #371497).

Por lo anterior, se asume la presencia de las fases óxido férrico (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), brownmillerita ($Ca_2Fe_2O_5$) y $Ca_2Fe_{15.57}O_{25.56}$. Las señales de las especies anteriormente mencionadas, se presentan traslapadas en múltiples ocasiones dentro del difractograma, razón por la cual, los picos se presentan más anchos.

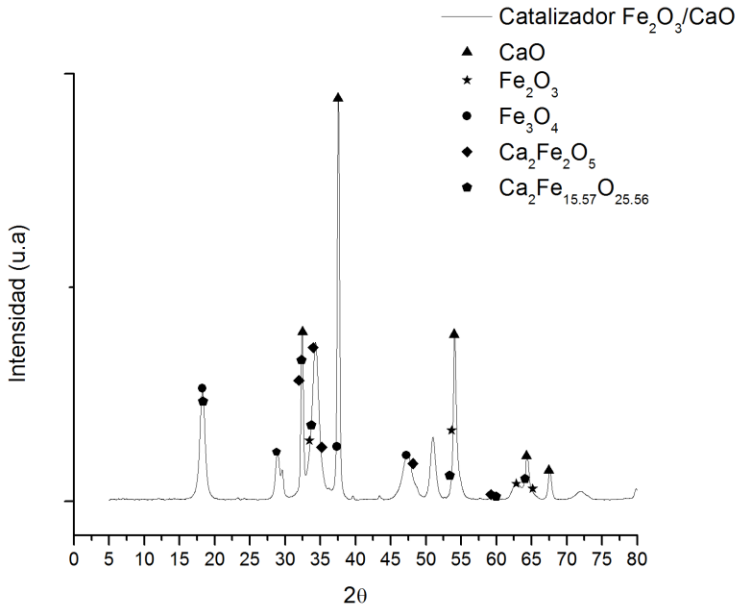


Fig. 4.4: DRX catalizador Fe_2O_3/CaO

4.2.3. Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES)

Esta técnica se utilizó para determinar el porcentaje de hierro y de calcio dentro del catalizador de Fe_2O_3/CaO. Se busca conocer el porcentaje de hierro impregnado en el catalizador al haber utilizado un 7% en peso de la sal precursora en la síntesis del mismo.

Tabla 4.3: Composición química del catalizador bifuncional

Catalizador	Calcio (% en peso)	Hierro (% en peso)
Fe_2O_3/CaO	57.30	1.0%

Por medio de ICP, se determinó la cantidad de hierro depositado en el soporte de CaO que fue de 1.0 % en peso.

4.2.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se determinaron los estados de oxidación de los metales en los catalizadores empleados en la presente investigación, los espectros generados se presentan en la Figura 4.5. Como se puede observar en el espectro Ca 2p3/2 y después de la deconvolución, se determinó la presencia de carbonato de calcio (347.0 eV) y óxido de calcio (346.1eV), conforme a los datos proporcionados por el Instituto Nacional de Normas y Tecnología (NIST). La presencia de $CaCO_3$ en la muestra, puede atribuirse a que es muy sensible a adsorber CO_2 del ambiente (Huang et. al., 2013).

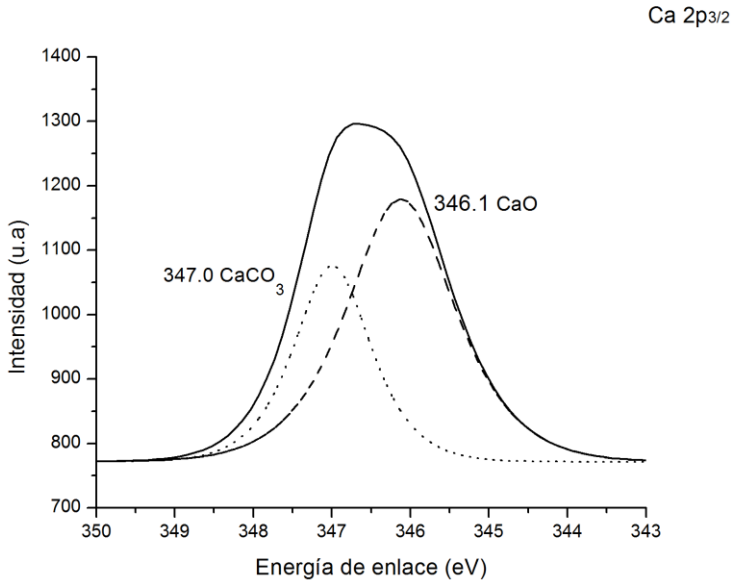


Fig. 4.5: Espectro obtenido por XPS para el Ca 2p3/2 para la concha de almeja calcinada.

Asimismo, se realizó el análisis por XPS para el catalizador de Fe_2O_3/CaO (calcinado a 600°C por 6h), para cuantificar el hierro impregnado en el soporte de CaO. Lamentablemente, al encontrarse en una proporción menor a los límites de detección del equipo, no fue posible cuantificarlo.

Lo anterior además es atribuible a que el soporte de CaO es un material mesoporoso, lo cual permitiría que el hierro se impregnara dentro de los poros, haciendo que éste no pudiera ser detectado por esta técnica de caracterización.

4.3. Evaluación catalítica

En esta sección se muestran los resultados de las diversas reacciones para la obtención de biodiesel.

4.3.1. Influencia del tipo de catalizador con aceite de cártamo refinado

El óxido de calcio por si solo ha demostrado ser un catalizador heterogéneo muy eficiente para la reacción de transesterificación, tal como se puede observar en la Tabla 4.4, con la reacción 1. Cuando se emplean aceites refinados se alcanza porcentajes de ésteres metílicos altos, esto se debe a que no presentan, prácticamente, ácidos grasos libres que pueden ocasionar la formación de jabones o bien la desactivación del catalizador. Además, estos aceites son menos viscosos que el aceite de reuso y un decremento en la viscosidad facilita la mezcla de los reactivos y el catalizador durante la transesterificación mejorando el rendimiento de la reacción.

Cuando se emplea el catalizador bifuncional y aceite refinado es posible alcanzar el 100% de ésteres metílicos en menos tiempo (3 h). A pesar de ello, podríamos prescindir de insertar el Fe en el CaO para casos como éste, principalmente para disminuir los costos de materias primas.

Los resultados anteriores concuerdan con lo observado en otras investigaciones (Ruiz-Méndez et. al, 2008), ya que los aceites refinados contienen más del 95% de triglicéridos, lo que les permite tener altos rendimientos en reacciones de transestrificación.

Tabla 4.4: Transesterificación con aceite de cártamo refinado empleando CaO y Fe_2O_3/CaO

Rxn	Catalizador	Relación molar	Tipo de aceite	%en peso catalizador	Temp. (°C)	Tiempo de rxn [h]	% Ésteres metílicos
1	CaO	1:12	Cártamo refinado	6%	55	1	24.88
						2	50.31
						3	84.51
						4	99.00
						5	100.00
2	Fe_2O_3/CaO	1:12	Cártamo refinado	6%	55	1	45.46
						2	85.87
						3	100.00
						4	100.00
						5	100.00

En la Figura 4.6 podemos observar que tanto la reacción catalizada con CaO como en la catalizada con Fe_2O_3/CaO se obtienen porcentajes de ésteres metílicos altos (superiores al 95%), con aceite de cocina refinado. La principal diferencia es la rapidez de reacción, siendo mayor en la reacción catalizada con Fe_2O_3/CaO con un 100% de ésteres metílicos en la hora 3, mientras que, catalizada con CaO, a la misma hora, tiene un 84.51% de ésteres metílicos.

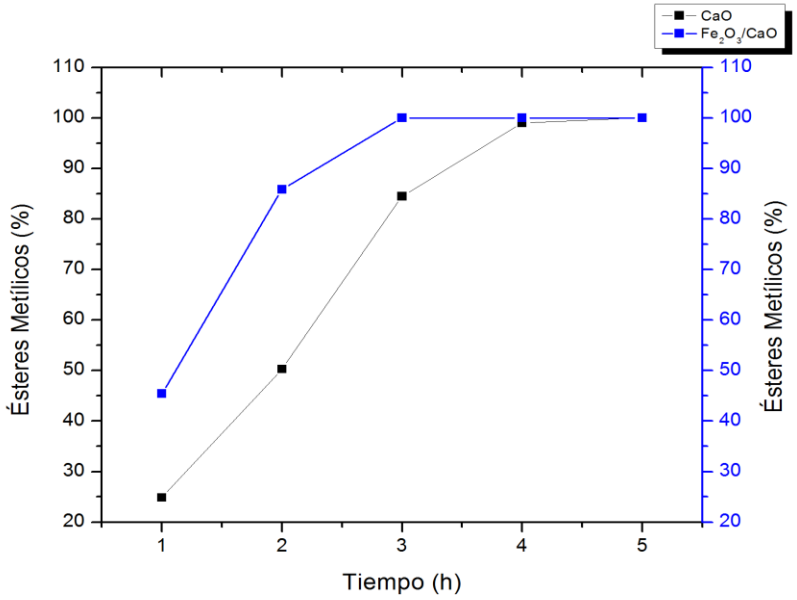


Fig. 4.6: Reacción de transesterificación con aceite refinado y diferente catalizador

A pesar de lo anterior dicho, al usar un aceite de cocina refinado y el catalizador bifuncional, no se aprecia con claridad una ventaja significativa frente a la reacción catalizada únicamente por CaO, ya que ambos alcanzan rendimientos del 100% al finalizar el proceso.

Para poder llevar a cabo una comparación en donde exista una diferencia significativa, además de probar la bifuncionalidad del catalizador Fe_2O_3/CaO, fue necesario utilizarlo con un aceite con presencia de ácidos grasos libres. De ésta forma, lograremos comprobar si existe la bifuncionalidad dentro del catalizador de Fe_2O_3/CaO.

4.3.2. Influencia del tipo de catalizador con aceite de reuso

Cuando se emplea un aceite de reuso, el óxido de calcio no es un buen catalizador para la reacción de transesterificación, requiriendo aproximadamente 5 horas de reacción para alcanzar un 67% de ésteres metílicos (Figura 4.7), mientras que el biocatalizador bifuncional puede alcanzar el 100% en el mismo tiempo (Figura 4.8).

Esto se atribuye al hecho de que el aceite de reuso, presenta una alta cantidad de ácidos grasos libres, esto le confiere un carácter ácido, por lo que sería necesario realizar una

esterificación previa a la transesterificación para convertir los ácidos grasos libres en ésteres metílicos. Sin embargo, esta etapa previa, se evita cuando se emplea el catalizador de Fe_2O_3/CaO, ya que posee sitios ácidos (Fe_2O_3) y sitios básicos (CaO) llevando a cabo la reacción en una misma etapa.

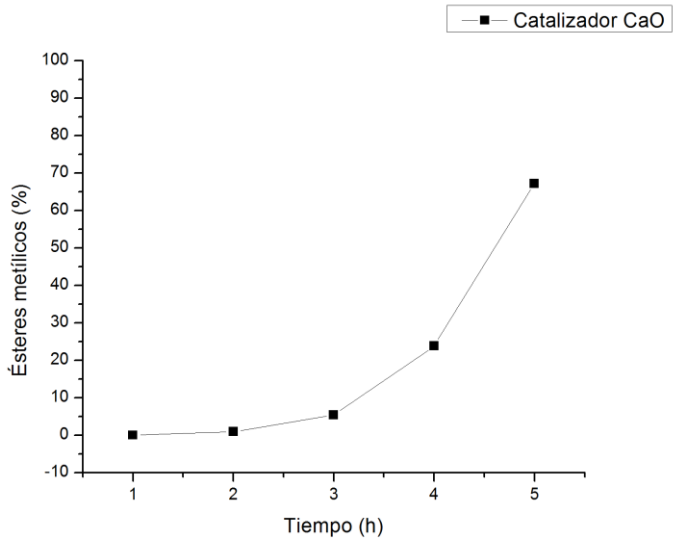


Fig. 4.7: Reacción con aceite de reuso y catalizador CaO.

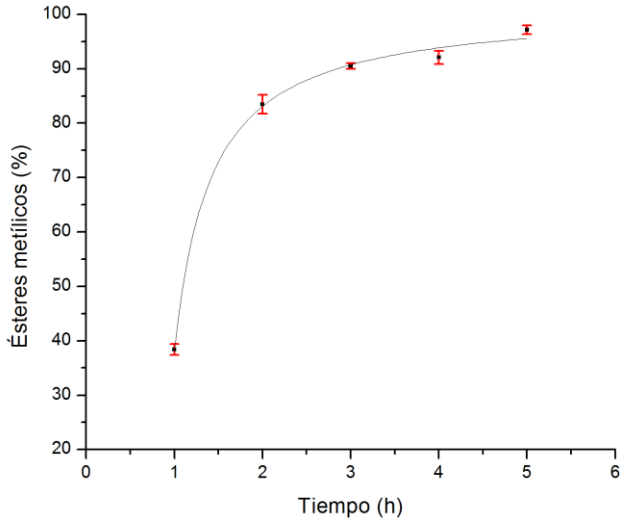


Fig. 4.8: Reacción con aceite de reuso y catalizador Fe_2O_3/CaO.

En la Figura 4.7 se puede observar que cuando se emplea aceite de reuso y con solo CaO como catalizador, se tiene una velocidad de reacción menor a la reacción de transesterificación con un catalizador bifuncional, por lo que se alcanza un máximo de 68% de ésteres metílicos a un tiempo de reacción de 5 h.

De la misma manera, en la Figura 4.8 se puede observar que con el catalizador bifuncional (Fe_2O_3) se tiene una velocidad de reacción mayor a la presente en una reacción con catalizador de CaO, ya que a partir de la tercera hora ya se cuenta con porcentajes de ésteres metílicos de 85-95%. Lo anterior, se atribuye principalmente, a la presencia de sitios activos ácidos que llevan a cabo la reacción de esterificación, al introducir hierro en la síntesis del catalizador.

Esto concuerda con lo reportado en la literatura (Berrios, et. al.,2010), donde se informa que aceites de reuso presentan un contenido de 23-27% de compuestos polares, formados por procesos de degradación atribuibles a la descomposición térmica de los triglicéridos en ácidos grasos libres; lo cual reduce el porcentaje de ésteres metílicos, al momento de realizar una transesterificación.

4.3.3. Influencia de la cantidad de sal en el catalizador bifuncional (Fe_2O_3/CaO)

Con el fin de conocer el efecto que tiene la carga de sal de hierro en el catalizador bifuncional para la obtención de biodiesel a partir de aceites de reuso, se llevó a cabo reacciones con dos diferentes cantidades de $Fe(NO_3)_{3*}9H_2O$: 7 y 5 % en peso. Estos resultados se muestran en las Figuras 4.9 y 4.10.

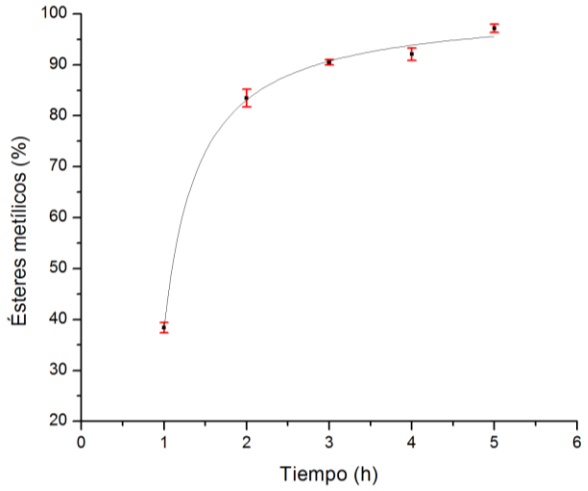


Fig. 4.9: Reacción con catalizador $Fe(NO_3)_3$ (7% en peso) soportado en CaO

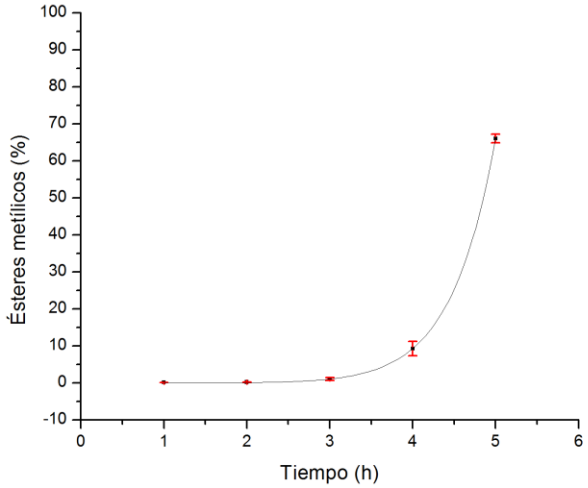


Fig. 4.10: Reacción con catalizador $Fe(NO_3)_3$ (5% en peso) soportado en CaO

Lo anterior comprobó que la carga de $Fe(NO_3)_3{*}9H_2O$ óptima es un 7%, ya que alcanza un 98.75% de ésteres metílicos, lo cual puede ser fácilmente atribuido al hecho de que al impregnar un mayor porcentaje de hierro en la síntesis del catalizador, existen un mayor número de sitios ácidos para llevar a cabo la esterificación, lo cual a su vez hace que exista un mayor cantidad de ésteres que se puedan convertir en biodiesel por medio de una reacción de transesterificación.

Por otra parte, la reacción catalizada con un catalizador sintetizado con un 5% en peso de sal precursora de hierro, presenta porcentajes de ésteres metílicos y una velocidad de reacción muy parecida a la que se obtiene al utilizar únicamente CaO como catalizador, por lo que podemos concluir que la impregnación de hierro es muy pobre, y en consecuencia, no existirán sitios ácidos suficientes para llevar a cabo la reacción de esterificación.

4.4. Caracterización del biodiesel

Las muestras de los productos de las reacciones anteriores fueron obtenidas y analizadas de acuerdo a los métodos estándar para determinar el contenido de FAME (UNE-EN 14103), viscosidad (ISO 3104) y valor ácido (UNE-EN 14104). Los resultados de esos análisis se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Caracterización del biodiesel obtenido con el catalizador bifuncional Fe_2O_3/CaO

Materias primas	Contenido de ésteres metílicos (%)	Viscosidad (mm^2/s)	Valor ácido (mg KOH/g)
Aceite de cártamo refinado	100	4.8	0.050
Aceite de reuso	98.75	4.6	0.052
EN 14214	96.5	3.5 – 5.0	Máx. 0.50

Cuando se utilizó el aceite refinado y el catalizador bifuncional Fe_2O_3/CaO se obtuvo un alto contenido de ésteres metílicos (100 %) como puede esperarse de aceites refinados. Estos aceites son menos viscosos (39.25 cSt) que el aceite de reuso (41.33 cSt) y un decremento en la viscosidad facilita la mezcla de los reactivos y el catalizador durante la transesterificación mejorando el rendimiento de la reacción.

Es muy importante observar la efectividad del catalizador bifuncional cuando se emplean aceite de reuso, ya que se alcanza un elevado contenido de ésteres metílicos (98.75 %). Este catalizador esterifica, en primer lugar, los ácidos grasos libres y transesterifica los ésteres y los triglicéridos presentes en el aceite de reuso, en una misma etapa de reacción lo cual es beneficioso ya que reduce los costos de producción.

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- Una vez calcinada la concha de almeja a 900°C por 6h el $CaCO_3$ (principal componente) fue transformado en CaO. Este óxido es una fuente de sitios básicos fuertes. Los sitios ácidos del catalizador bifuncional se obtuvieron con la impregnación de $Fe(NO_3)_3$ nonahidratdo. Las especies cristalinas de hierro y calcio se identificaron por DRX y el contenido de Fe (1.0 % en peso) por ICP.
- Se obtuvo biodiesel con aceite de reuso con una elevada cantidad de ácidos grasos libres (índice de acidez = 0.0521mg KOH/ g) y un catalizador bifuncional de Fe_2O_3/CaO, lo que permitió la esterificación y transesterificación en una misma etapa. En donde los sitios ácidos (Fe_2O_3) esterificaron los ácidos grasos libres y los sitios básicos (CaO) transesterificaron los ésteres y los triglicéridos.
- Un contenido de $Fe(NO_3)_3{*}9H_2O$ de 7% en peso fue suficiente para obtener un adecuado comportamiento del catalizador bifuncional para la obtención de biodiesel.
- El empleo de una cantidad de catalizador de 6% en peso, tiempo de reacción de 5h, un contenido de Fe de 1% en peso, una relación molar metanol: aceite de 12:1, fueron las mejores condiciones para obtener un contenido de esteres metílicos de 98.75%.

REFERENCIAS

REFERENCIAS DE CONSULTA

AIE – Agencia Internacional de la Energía (2010a): World Energy Outlook 2010, OCDE/IEA, París.

Aguilar R., G. y Salmones B. J. “Fundamentos de Catálisis”. Alfaomega. IPN, México D.F. (2003).

Alenezi R, Santos RCD, Raymahasay S, Leeke G a. “Improved biodiesel manufacture at low temperature and short reaction time”. Renew Energy;53, pp.242-248. (2013).

Alptekin, E.; Canakci, M. “Determination of the density and the viscosities of biodiesel–diesel fuel blends”, Renewable Energy, 33(12), 2623– 2630. (2008).

Alonso D.M, Vila F., Mariscal R., Ojeda M., Granados M.L., Santamaría-Gonzalez J. “Relevance of the physicochemical properties of CaO catalysts for the methanolysis of triglycerides to obtain biodiesel”. Catal Today (2010).

Arabhosseini A., Faridi H. “Application of eggshell wastes as valuable and utilizable products: A review”. Res. Agr. Eng., 64: 104–114. (2018).

Arzamendi G., Campoa I., Arguinarena E., Sanchez M., Montes M., y Gandia L. M., “Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: comparison with homogeneous NaOH,” Chem. Eng. J., vol. 134, pp. 123-130, (2007).

Atadashi I. M., Aroua M. K., Abdul Aziz A. R., y Sulaiman N. M. N., “The effects of catalysts in biodiesel production: A review,” J. Ind. Eng. Chem., vol. 19, no. 1, pp. 14-26. (2013).

Berrios M, Martín MA, Chica AF, Martín A. “Study of esterification and transesterification in biodiesel production from used frying oils in a closed system”. Chem Eng J 2010;160:473–9. (2010).

Borges ME, Díaz L, Alvarez-Galván MC, Brito A. “High performance heterogeneous catalyst for biodiesel production from vegetal and waste oil at low temperatura”. Applied Catalysis B: Environmental 2011;102:310–5. (2011).

Boey P-L, Maniam GP, Hamid SA. “Biodiesel production via transesterification of palm olein using waste mud crab (Scylla serrata) shell as a heterogeneous catalyst”. Bioresour Technol 2009;100:6362–8. (2009).

Borges, M. E. y Díaz, L., “Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review”, Renewable and Sustainable Energy Reviews. Elsevier Ltd, 16(5), pp. 2839–2849. (2012).

Brito A., Alayón M.T., García R. F., Jiménez M., D. y Molina M.C., “Estudio de la composición y estabilidad de biodiesel obtenido a partir de aceites vegetales limpios y procedentes de aceites de fritura”. (2013).

Cabello, C., Rincón, S. y Zepeda, A., “Catalizadores heterogéneos utilizados para la obtención de biodiesel”, Afinidad, 74, pp. 51–59. (2016).

Canakci, M.; Ozsezen, A.N.; Turkcan, A. “Combustion analysis of preheated crude sunflower oil in an IDI diesel”. Biomass and Bioenergy, 760-767. (2009).

Cannilla C, Bonura G, Rombi E, Arena F, Frusteri F. “Highly effective MnCeOx catalysts for biodiesel production by transesterification of vegetable oils with metanol”. Applied Catalysis A: General 2010;382:158–66. (2010).

Chhetri A, Tango M, Budge S, Watts K, Islam M. “Non-edible plant oils as new sources for biodiesel production”. Int J Mol Sci; 169-80. (2008).

Cynar plc “Convirtiendo residuos plásticos en combustible diésel”. (2006).

Di Serio, M.; Tesser, R.; Pengmei, L.; Santacesaria, E. “Heterogeneous catalysts for biodiesel production”. Energ. Fuel. 22, 207-217. (2007).

Elschenbroich, C. “Organometallics” Wiley-VCH: Weinheim. ISBN 978-3-527-293902. (2006).

Endalew, A.K., Kiros, Y., Zanzi, R., “Heterogeneous catalysis for biodiesel production from Jatropha curcas oil (JCO)”. Energy 36, 2693-2700. (2011).

Ezzah-Mahmudah, S. et al. “Synthesis and characterization of Fe2O3/CaO derived from Anadara Granosa for methyl ester production”, Energy Conversion and Management, 126, pp. 124–131. (2016).

Farooq M., Ramli A., Subbarao D. “Biodiesel production from waste cooking oil using bifunctional heterogeneous solid catalysts” en Journal of Cleaner Production 59(2013),131-140. (2013).

Fazal M, Haseeb A, Masjuki H. Investigation of friction and wear characteristics of palm biodiesel. Energy Convers Manage (2013).

Földvári M. “Handbook of thermogravimetric system of minerals and it’s use in geological practice”. Copyright Geological Institute of Hungary, Budapest, ISBN 978-963-671-288-4 (2011).

Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H. “Biodiesel fuel production by transesterification of oils”. Journal of Bioscience and Bioengineering”, 92 (5), 405-416. (2001).

Gandure J., Ketlogetswe C., Temu A., ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, VOL. 8, NO. 11, (2013).

Granados M.L., Zafra Poves M.D., Alonso D.M., Mariscal R., Galisteo F.C., Moreno-Tost R., Santamaría J., Fierro J.L.G., Appl. Catal., B 73, 327–336. (2007).

Guncheva, M.; Zhiryakova, D. “Catalytic properties and potential applications of Bacillus lipases”. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 68 (1), 1-21. (2011).

Hampton, K. G. Harris, T. M.; Hauser, C. R. "2,4-Nonandione". Org. Synth.; Coll. Vol. 5: 848. As of 2007, 22 other entries describe similar preparations in Organic Syntheses (1973).

Helwani Z., Othman M.R., Aziz N., Fernando W.J.N., y Kim J., “Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review”, Fuel Process. Technol., vol. 90, no. 12, pp. 1502–1514, (2009).

Huang W, Tang S, Zhao H, Tian S. *“Activation of commercial CaO for biodiesel production from rapeseed oil using a novel deep eutectic solvent”.* Ind Eng Chem Res. 2013;52(34):11943-11947. (2013)

Kee Lam, M.; Lee, K.T.; Mohamed, A.R. “Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review”. Biotechnology Advances, 28 (4), 500-518. (2010).

Kesic, Z. et al. “Calcium oxide based catalysts for biodiesel production: A review”, Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly, 22(4), pp. 391–408. (2016).

Kesić Ž., Lukić I., Brkić D., Rogan J., Zdujić M., Liu H., Skala D., Appl. Catal., A 427-428; 58-65. (2012).

Kondamudi N, Mohapatra SK, Misra M. “Quintinite as a bifunctional het- erogeneous catalyst for biodiesel synthesis”. Applied Catalysis A: General 2011;393:36–43. (2011).

Kouzu M., Kasuno T., Tajika M., Sugimoto Y., Yamanaka S., y Hidaka J., “Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production,” Fuel, vol. 87, no. 12, pp. 2798–2806, (2008).

Laidler, Keith J. “Glossary or terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics”. IUPAC Recommendations, 68 (1): 174. (1996).

Lee H.V., Juan J.C., Taufiq-Yap Y.H., Renew. Energy 74; 124–132. (2015).

Leung, D.Y.C., Wu, X., Leung, M.K.H. “A review on biodiesel production using catalyzed transesterification”. Appl. Energy 87, 1083-1095. (2010).

Likozar, B. & Levec, J. “Effect of process conditions on equilibrium, reaction kinetics and mass transfer for triglyceride transesterification to biodiesel: Experimental and modeling based on fatty acid composition”. Fuel Processing Technology , 122, 30-41. (2014).

Marabert E., Laval A. “Desgomado de aceites crudos”, pp.23. (2010).

Math, M.C., Kumar, S.P., Chetty, S.V., "Technologies for biodiesel production from used cooking oil e a review. Energy Sustain”. Develop, 14, 339-345. (2010).

Meher, L.C.; Dharmagadda, V.S.S.; Naik, S.N. (2006b) “Technical aspects of biodiesel production by transesterification: A review”. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 10 (3), 248-268. (2006).

Mittelbach, M.; Gangl, S. “Long storage stability of biodiesel made from rapeseed and used frying oil”. Journal of the American Oil Chemists’ Society, 78 (6), 573-577. (2001).

Mueanmas, C. et al. “Extraction and esterification of waste coffee grounds oil as non-edible feedstock for biodiesel production”, Renewable Energy. Elsevier Ltd, 133, pp. 1414–1425. (2019) .

Mosali Raj and Bobbili Sharath (2011) Biodiesel Magazine - The Latest News and Data About Biodiesel Production. Disponible en: http://www.biodieselmagazine.com/articles/7793/homogenous-catalyst-and-effects-on-multifeedstock-processing (Consultado: el 9 de mayo de 2019).

Moser, B.R. “Biodiesel production, properties, and feedstocks”. In Vitro Cellular & Developmental Biology-Plant, 45 (3), 229-266. (2009).

Nakatani N, Takamori H, Takeda K, Sakugawa H. “Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst”. Bioresour Technol 2009;100:1510–3. (2009).

Omar WNNW, Amin NASA. “Optimization of heterogeneous biodiesel produc- tion from waste cooking palm oil via response surface methodology”. Biomass and Bioenergy 2011;35:1329–38. (2011).

Pasupulety N., Gunda K., Liu Y., Rempel G.L., Ng F.T.T., Appl. Catal., A 452; 189–202. (2013).

Puna J.F, Gomes J.F., Bordado J.C., Neiva Correia M.J., Soares Dias A.P., Appl. Catal., A 470; 451– 457. (2014).

Rabiah Nizah, M. F. et al. “Production of biodiesel from non-edible Jatropha curcas oil via transesterification using Bi2O3-La2O3 catalyst”, Energy Conversion and Management. Elsevier Ltd, 88, pp. 1257–1262. (2014).

Reinoso D.M, Damiani D.E., Tonetto G.M., “Application of Catalyst”. A 449, 88–95. (2012).

Ruiz-Méndez MV, Marmesat S, Liotta A, Dobarganes MC. “Analysis of used frying fats for the production of biodiesel”. Grasa Aceites 2008;59:45–50. (2008)

Salinas D, Guerrero S, Araya P. “Transesterification of canola oil on potassium-supported TiO2 catalysts”. Catalysis Communications 2010;11: 773–7. (2010).

Sarin A., “Biodiesel: Production and Properties. Amritsar College of Engineering and Tchnology”, India: RSC PUBLISHING, ISBN 978-1-84973-470-7. (2012).

Suppes, G.J.; Dasari, M.; Doscosil, E.J.; Mankidy, P.; Goff M. “Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts”. Appl. Catal. A-Gen. 257, 213-223. (2004).

Talha, N. S. y Sulaiman, S. “Overview of catalysts in biodiesel production”, ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, 11(1), pp. 439–442. (2016).

Trautz M., “Das Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeit und der Gleichgewichte in Gasen. Bestätigung der Additivität von Cv-3/2R. Neue Bestimmung der Integrationskonstanten und der Moleküldurchmesser”, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Volume 96, Issue 1, Pages 1 - 28, (1916).

"UNE-EN ISO 3104_Viscosidad.Pdf" (1999).

"UNE-EN ISO 1403_Contenido Éster.Pdf" (2003).

"UNE-EN ISO 1404_Índice de Acidez.Pdf" (2003).

Unión Internacional de Química Pura y Aplicada. «collision theory». Compendium of Chemical Terminology. Versión en línea (en inglés). (2014).

Veljković V.B, Stamenković O.S., Todorović Z.B., Lazić M.L., Skala D.U, Fuel 88 1554–1562. (2009).

Wan Omar WNN, Amin NAS. "Biodiesel production from waste cooking oil over alkaline modified zirconia catalyst". Fuel Process. Technol. 2011;92(12):2397–2405. (2011).

Wen Z, Yu X, Tu ST, Yan J, Dahlquist E. "Biodiesel production from waste cooking oil catalyzed by TiO2–MgO mixed oxides". Bioresource Technology 2010;101:9570–6. (2010).

Yan S., Kim M., Salley S.O., Ng K.Y.S., Appl. Catal., A 360; 163-170. (2009).

Yoosuk, B., Krasae, P., Puttasawat, B., Udomsap, P., Viriya-empikul, N., Faungnawakij, K.,. "Magnesia modified with strontium as a solid base catalyst for transesterification of palm olein". Chem. Eng. J., 162, 58-66. (2010).

Yoshioka S, Kitano Y. "Transformation of aragonite to calcite through heating". Geochem J 1985;19:245–9. (1985).

Zabeti M., Ashri Wan Daud W.M, Kheireddine Aroua M., Appl. Catal., A 366; 154–159. (2009).

Zhang, Y., Dubé, M.A., McLean, D.D., Kates, M., "Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. Bioresour". Technol. 90, 229-240. (2003).

Zinoviev S., Müller-Langer F., Das P., Bertero N., Fornasiero P., Kaltschmitt M., Centi G., Miertus S., ChemSusChem 3 1106–1133. (2010).

ANEXOS

ANEXOS

Anexo 1. Normas Españolas usadas para la caracterización del biodiesel.

Propiedades	Unidades	Norma	Límites	
			Mínimo	Máximo
Valor de calentamiento	mg/kg	DIN 51900-1	35	
Contenido de ésteres	% (m/m)	EN-1403	96.5	
Cooper strip (3h, 50°C)		EN ISO 2160		1.0
Densidad (15°C)	kg/m^3	EN ISO 2675	860	900
		EN ISO 12185	3.5	5.0
Número de cetano		ISO 3016		51
Viscosidad cinemática (40°C)	mm^2/s	EN ISO 3104	120	
Punto Flash	°C	EN ISO 3679		10
Residuo carbonoso (6% dist. Residual)	% (m/m)	EN ISO 10370		500
Contaminación total	mg/kg	EN 12662		0.5
Contenido de agua	mg/kg	EN ISO 12937	6.0	
Contenido de ácido linoléico	% (m/m)	EN 13103		0.25
Índice de acidez	mgKOH/g	EN14104		0.8
Contenido de monoglicéridos	% (m/m)	EN 14105		0.2
Contenido de diglicéridos	% (m/m)	EN 14105		12
Contenido de triglicéridos	% (m/m)	EN 14105		0.02
Glicerol total	% (m/m)	EN 14105		0.25
Glicerol libre	% (m/m)	EN 14105		0.3
		EN 14106		
Contenido de fósforo	mg/kg	EN 14107		10.0
Metales alcalinos (Na+K)	mg/kg	EN 14108		
		EN 14109		5.0
Contenido de metanol	% (m/m)	EN 14110		0.2

Índice de yodo	gYodo/100g	EN 14111		0.2
Estabilidad oxidativa (110°C)	H	EN 14112		120
Metales alcalinotérreos (Ca+Mg)	mg/kg	pr EN 14538		5.0
Contenido de azufre	mg/kg	EN ISO 20846		0.3
		EN ISO 20884		0.02
Número de cetano		ISO 3016		51
Ceniza sulfatada	% (m/m)	ISO 3987		24

Anexo 2. Normas ASTM usadas para la caracterización del biodiesel.

Propiedad	Norma	Límites	Unidades
Flash point	D93	130 min	°C
Copper strip corrosion	D130	No. 3 máx	
Viscosidad cinemática a 40°C	D445	1.9-6.0	mm^2/s
Número de cetano	D613	47 min	
Índice de acidez	D664		mg KOH/g
Ceniza sulfatada	D874	0.02 máx	% masa
Destilación IBP	D1160		°C
Destilación 5-95% AET	D1160		°C
Punto de enturbiamiento	D2500		°C
Agua y sedimientos	D2709	0.05 máx	% volumen
Residuos carbonoso	D4530	0.05 máx	% masa
Contenido de fósforo	D4951	10 máx	ppm
Contenido de azufre	D5453		ppm
Glicerol libre	D6584	0.02 máx	% masa
Gliceron total	D6584	0.24 máx	% masa
Monoglicéridos	D6584		% masa
Diglicéridos	D6584		% masa
Triglicéridos	D6584		% masa
Ca	D7111	(Ca+Mg) 5 ppm máx	ppm, ppb
Mg	D7111	(Ca+Mg) 5 ppm máx	ppm, ppb
K	D7111	(Na+K) 5 ppm máx	ppm, ppb
Na	D7111	(Na+K) 5 ppm máx	ppm, ppb
Destilación 5-95% AET	D7111		°C
Estabilidad oxidativa	EN14112	3	horas

Anexo 3. Condiciones y parámetros de reacción.

No. Rxn	Catalizador usado	% Sal	Tipo de aceite	% en peso catalizador	Peso catalizador [g]	Peso aceite [g]	Peso metanol [g]	Relación molar aceite:metanol	Agitación [rpm]	Temp. [°C]	Tiempo [h]	Rendimiento [%]
1	CaO/Fe_2O_3	7	Usado	10	4.803	80.402	35.67	1:12	1100	55	5	98.66
2	CaO	0	Usado	10	4.809	80.128	35.41	1:12	1100	55	5	67.20
3	CaO	0	Refinado	10	4.800	80.058	35.64	1:12	1100	55	5	100.00
4	CaO/Fe_2O_3	7	Usado	10	4.803	80.023	35.80	1:12	1100	55	5	98.75
5	CaO/Fe_2O_3	7	Usado	10	4.812	80.020	35.58	1:12	1100	55	5	96.49
6	CaO/Fe_2O_3	7	Usado	10	4.801	80.019	35.72	1:12	1100	55	5	100.00
7	CaO/Fe_2O_3	7	Refinado	10	4.802	80.068	35.65	1:12	1100	55	5	100.00
8	CaO/Fe_2O_3	7	Usado	10	4.802	80.011	35.73	1:12	1100	55	5	91.75
9	CaO/Fe_2O_3	7	Usado	10	4.800	80.015	35.83	1:12	1100	55	5	100.00
10	CaO/Fe_2O_3	5	Usado	10	4.803	80.084	35.52	1:12	1100	55	5	67.65
11	CaO/Fe_2O_3	5	Usado	10	4.802	80.037	35.81	1:12	1100	55	5	63.75
12	CaO/Fe_2O_3	5	Usado	10	4.810	80.050	35.76	1.12	1100	55	5	66.69

Anexo 4: Cantidad teórica de hierro impregnado en el biocatalizador.

Para determinar el porcentaje de Fe que teóricamente se impregnará en el CaO, se utilizó la siguiente forma de cálculo:

Datos:

PM [$Fe(NO_3)_{3*}9H_2O$]= 403.9972 g/mol

$$\%Masa_{Elemento} = \left(\frac{(m.a.) * (No.)}{PM_{Sal\ precursora}}\right) * 100\%$$

Ecuación 1: Cálculo del % en masa de un elemento

Donde:

m. a.= Masa atómica del elemento (g/mol)

No. = Número de átomos presentes en el compuesto

$PM_{Sal\ precursora}$ = Peso molecular del $Fe(NO_3)_{3*}9H_2O$ (g/mol)

Ejemplo:

$$\%Masa_{Fe} = \left(\frac{\left(55.845\frac{\cancel{g}}{\cancel{mol}}\right) * (1)}{403.9972\frac{\cancel{g}}{\cancel{mol}}}\right) * 100\% = 13.8231\%$$

Elemento	Masa atómica (g/mol)	No. de átomos	% Masa (%)
Fe	55.845	1	13.8231
H	1.00794	18	4.4909
O	15.9994	18	71.2849
N	14.0067	3	10.4011

Podemos observar que la sal contiene únicamente un 13.82% de Fe, por lo que ahora podemos calcular la cantidad teórica contenida en nuestro catalizador.

$$\%Fe_{Teórico} = (\%Sal) * \left(\frac{13.8231\%\ Fe}{100\%\ sal}\right)$$

Ecuación 2: Cálculo del %Fe teórico, contenido en el catalizador.

Para el presente trabajo se estudiaron dos cargas iniciales de nitrato de hierro nonahidratado en la síntesis del biocatalizador, las cuáles fueron un 5% en peso y un 7% en peso.

a) Con una proporción de 7% en peso.

$$\%Fe_{Teórico} = (7\ \cancel{\%Sal}) * \left(\frac{13.8231\ \%\ Fe}{100\ \cancel{\%\ sal}}\right) = 0.9676\ \%Fe$$

b) Con una proporción de 5% en peso.

$$\%Fe_{Teórico} = (5\ \cancel{\%Sal}) * \left(\frac{13.8231\ \%\ Fe}{100\ \cancel{\%\ sal}}\right) = 0.6911\ \%Fe$$