



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

***“OBTENCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE
ACEITE DE COCINA DE REÚSO UTILIZANDO
UN CATALIZADOR HETEROGÉNEO
BIFUNCIONAL DE ALÚMINA.”***

T E S I S A

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA: VIRIDIANA ROSAS FIERRO

ASESOR: DRA. RUBI ROMERO ROMERO

CO-ASESOR: DRA. REYNA NATIVIDAD
RANGEL

ASESOR EXTERNO: M. EN C.Q. MONTSERRAT
CERÓN FERRUSCA





CONTENIDO

Resumen.....	5
Introducción.....	6
Hipótesis y objetivos.....	7
1 Generalidades del biodiesel.....	9
1.1 Biocombustibles.....	9
1.2 Biocombustibles en México.....	9
1.3 Biodiesel.....	10
1.3.1 Caracterización del Biodiesel.....	11
1.3.2 Producción de Biodiesel.....	12
1.3.3 Pirólisis.....	13
1.3.4 Microemulsión.....	13
1.3.5 Blending.....	13
1.3.6 Esterificación.....	14
1.3.7 Transesterificación.....	14
1.4 Catalizadores para la obtención de biodiesel.....	16
1.4.1 Catalizadores homogéneos.....	16
1.4.2 Catalizadores heterogéneos.....	17
1.4.3 Catalizadores bifuncionales.....	18
1.5 Métodos de preparación de catalizadores heterogéneos.....	19
1.5.1 Método de precipitación.....	19
1.5.2 Método sol-gel.....	20
1.5.3 Método de impregnación.....	21
2 Alúmina y su uso en catálisis para la producción de biodiesel.....	23
2.1 Alúmina.....	23
2.2 Formas cristalinas de la alúmina.....	24
2.3 La gamma alúmina en catálisis para la producción de biodiesel.....	27
2.3.1 Propiedades estructurales de los catalizadores de gamma alúmina usados para la producción de biodiesel.....	27



2.3.2	Propiedades ácidas/básicas de la gamma alúmina y sitios activos en la producción de biodiesel.....	29
2.3.3	Catalizadores gamma alúmina/hierro/potasio para la producción de biodiesel. 37	
2.4	Caracterización de los catalizadores y de boehmita/alúmina.	39
2.4.1	Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA).	39
2.4.2	Difracción de rayos X (XRD).....	40
2.4.3	Método Hammett.....	41
3	Desarrollo experimental.	43
3.1	Equipos.	43
3.2	Materiales.....	45
3.3	Reactivos.....	45
3.4	Aceite de cocina reusado.	46
3.4.1	Filtración.....	46
3.4.2	Centrifugado.	46
3.4.3	Desgomado.	47
3.4.4	Rotavapor.	47
3.4.5	Acidez y viscosidad del aceite.....	47
3.5	Catalizadores de alúmina.	47
3.5.1	Gamma alúmina.....	47
3.5.2	Impregnación húmeda y filtración.....	48
3.5.3	Activación.....	49
3.6	Caracterización de la alúmina y los catalizadores.	49
3.6.1	Termograma TGA.	49
3.6.2	Difracción de Rayos X.	49
3.6.3	Método Hammett para basicidad.....	49
3.7	Reacción de transesterificación.	50
3.7.1	Temperatura de reacción.	52
3.7.2	Porcentaje de catalizador y porcentaje de metal impregando.....	52
3.7.3	Relación molar metanol: aceite.	52
3.8	Procesamiento del producto de reacción.....	53
3.9	Viscosidad.....	54
4	Resultados.	56



4.1	Caracterización del aceite de reúso.....	56
4.2	Caracterización de catalizador heterogéneo.....	56
4.2.1	Termograma TGA.	56
4.2.2	Difracción de Rayos X (XRD).	57
4.2.3	Método Hammett.....	63
4.3	Reacciones de transesterificación.	67
5	Conclusiones.	73
6	Recomendaciones.....	74
7	Bibliografía.....	77



RESUMEN

En la presente tesina se realizó una investigación documental, esta se centró en el uso de catalizadores heterogéneos de alúmina implementados para la producción de biodiesel, por otro lado, se complementó con algunas pruebas experimentales, en las cuales se sinterizaron catalizadores de alúmina/ potasio, alúmina/ hierro y alúmina/ hierro/ potasio, con 10% en peso de metal impregnado.

El proyecto se desarrolla en cuatro capítulos y conclusiones, en el primer capítulo titulado “Generalidades del Biodiesel”. Se abordan temas referentes a la producción del biodiesel, la importancia de este, el uso de aceite de cocina de reúso y los catalizadores empleados para la reacción de transesterificación.

El segundo capítulo titulado “Alúmina y su uso en catálisis para la producción de biodiesel”, brinda una perspectiva del uso de la alúmina como soporte catalítico, así mismo, hace mención de la importancia de sus características y como ha sido implementado en las reacciones de transesterificación para la producción de biodiesel, muestra un resumen de las aportaciones más interesantes que han realizado con la alúmina y sus condiciones de reacción.

El tercer capítulo se refiere al “Desarrollo experimental”, en el cual es plasmada información referente a las reacciones realizadas, los procedimientos y consideraciones que fueron relevantes en el proyecto.

El cuarto capítulo, muestra los “Resultados” y el análisis de éstos, en primera instancia muestra los resultados de las caracterizaciones realizadas al aceite de cocina de reúso, posteriormente algunas pruebas realizadas a la boehmita y a los catalizadores, finalmente, los resultados obtenidos en las reacciones de transesterificación.

La última sección es “Conclusiones y recomendaciones”, donde se abordan los pensamientos finales y las recomendaciones para futuras investigaciones.



INTRODUCCIÓN

Actualmente, la base de la energía mundial son los combustibles fósiles, lo cual ha producido múltiples problemas ambientales, siendo de los más significativos la producción de dióxido de carbono (CO_2). Los biocombustibles han surgido como una solución a lo antes mencionado, por ello, el biodiesel ha sido de gran relevancia, ya que su producción y uso generan una menor cantidad de contaminantes, lo cual hace de éste una opción amigable con el planeta.

La reacción comúnmente utilizada para la producción de biodiesel es la reacción de transesterificación, en ella, un factor muy importante a tomar en cuenta son los catalizadores, puesto que ayudan a llevar a cabo dicha reacción. Generalmente, han usado catalizadores homogéneos, pero el problema de éstos consiste en la recuperación del catalizador, y la dificultad que presenta para purificar el producto.

Los catalizadores heterogéneos han dado buenos resultados tomando en cuenta las limitantes de los catalizadores homogéneos, ya que, al presentarse en fase sólida, la recuperación y la purificación se vuelven más sencillos de realizar.

Dentro de los catalizadores heterogéneos se encuentran los ácidos, básicos y bifuncionales, siendo estos últimos de gran interés, por el hecho de que cuentan con sitios ácidos y básicos, lo cual brinda la oportunidad de realizar la reacción de transesterificación y esterificación en un mismo paso.

Este proyecto de tesina, busca tener una investigación documental sobre los catalizadores heterogéneos de alúmina, de igual forma, se sintetizará un catalizador bifuncional de potasio/hierro/alúmina, con el fin de producir biodiesel utilizando como materia prima aceite de cocina de reúso.

El aceite de cocina de reúso ha sido propuesto como materia prima para la reacción de transesterificación, ya que puede reducir los costos de producción, además de coadyuvar a una posible solución para el manejo y disposición de este residuo, evitando así la contaminación del agua y el suelo.



HIPÓTESIS

El contenido de ésteres metílicos obtenido será mayor a 90%, a partir de aceite residual utilizando un catalizador heterogéneo bifuncional de alúmina/hierro/potasio.

OBJETIVO GENERAL

Obtener biodiesel a partir de aceite de reúso, utilizando un catalizador heterogéneo bifuncional a base de alúmina.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar un catalizador bifuncional de alúmina/Fe/K mediante impregnación húmeda.
- Evaluar la calidad del biodiesel, mediante las pruebas de índice de acidez y viscosidad.
- Obtener biodiesel con las propiedades (índice de acidez y viscosidad) establecidas en la norma UNE-EN 14214.



CAPÍTULO 1: GENERALIDADES DEL BIODIESEL



1 Generalidades del biodiesel.

1.1 Biocombustibles.

La energía mundial se ha sostenido a base de los combustibles fósiles por mucho tiempo, sin embargo, se ha producido un deterioro ambiental significativo; lo cual ha despertado el interés científico para buscar alternativas de combustibles más amigables con el medio ambiente.

Se ha detectado que, el principal problema va más allá de sustituir el actual patrón energético, soportado en el petróleo, por otro basado en fuentes renovables de energía, ya que no basta con esa sustitución, también se tendría que desarrollar una industria de nuevos materiales no dependientes del petróleo. Es aquí donde entran las energías renovables, actualmente se están buscando nuevas tecnologías que brinden alternativas tanto de producción como de materias primas, que nos permitan tener nuevos combustibles (Díaz Domínguez y Suárez-Hernández, 2011).

El auge que este tipo de energías ha tenido es innegable, tanto en los países desarrollados como en los países en vías de desarrollo, debido a que se busca que las energías limpias minimicen la dependencia actual de los combustibles fósiles, con el fin de disminuir y contrarrestar los efectos del cambio climático, así mismo, permiten que pueda realizarse una transición hacia el uso de energías más sostenibles (Sosa-Rodríguez y Vázquez-Arenas, 2021).

La producción mundial de biocombustibles empieza a aumentar considerablemente, de acuerdo con la World Energy Outlook 2021, entre 2020 y 2030 la demanda aumentará a 1.5 millones de barriles de petróleo equivalente por día (Energy Agency, 2021).

1.2 Biocombustibles en México.

En México, el panorama actual del área de investigación y comercialización enfocada a la producción de biodiesel aún es obstaculizada por políticas gubernamentales. En términos generales, se puede plantear que falta un mayor impulso en cuanto a biocombustibles, esto



se traduce en proponer, hacer y poner en marcha mejoras tecnológicas, en términos de eficiencia, costos y reducción de emisiones. En el caso del biodiesel, esto claramente implica el desarrollo de nuevos catalizadores heterogéneos que se emplean en la reacción de transesterificación, es decir, atender los mayores como: costos, la inactividad después de algunos ciclos, el envenenamiento y la recuperación después de la producción de biodiesel (Sosa-Rodríguez y Vázquez-Arenas, 2021).

Por otro lado, el gobierno de México debe poner mayor hincapié y apoyar el uso de biocombustibles, ya que requiere mayor investigación y desarrollo para lograr mejoras significativas en los procesos de producción y centrarse en el uso de insumos de energía renovable (Paredes-Cervantes *et al.*, 2020).

1.3 Biodiesel.

La ASTM (American Society for Testing y Material Standard), define al biodiesel como una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables como aceites vegetales o grasas animales. Se puede decir que el biodiesel se trata de un combustible obtenido a partir de materias primas renovables, como lo son los aceites vegetales vírgenes, por ejemplo: colza, soya, palma aceitera, girasol, *Ricinus communis*, *Jatropha curcas*, etc., los aceites vegetales usados, las grasas animales (aceite de pescado, sebo vacuno, etc.) y esta materia prima es transformada en ésteres metílicos o etílicos para ser utilizados como combustibles (Piloto-Rodríguez *et al.*, 2021).

Los triglicéridos que se encuentran en los aceites vegetales y en la grasa animal tienen un poder calorífico similar al diesel convencional, pero cuentan con una alta viscosidad y baja volatilidad, lo cual dificulta el uso en motores de combustión. Para reducir dicha viscosidad es necesario realizar algunos cambios químicos, mediante la transesterificación. Esto permite tener un producto parecido al diesel fósil, y disminuir las emisiones de SO_x, monóxido de carbono e hidrocarburos sin combustionar, lo cual representa una gran ventaja (Xie y Li, 2006).



El biodiesel es un biocombustible que desde hace muchos años se ha estudiado, sin embargo, actualmente realizan diversas investigaciones para poder desarrollar nuevas tecnologías que puedan ayudar a hacer rentable este tipo de combustible.

Algunas de las ventajas de usar biodiesel en lugar de diesel fósil son: diferencias mínimas en potencia y en el consumo de los motores, además el motor tipo diesel no requiere ser modificado para el uso de biodiesel, así mismo, el uso de éste no requiere modificaciones en la infraestructura de distribución y venta de combustibles que actualmente está instalada. Finalmente, puede ser fuente de nuevos empleos (Cabrera, 2017).

El biodiesel también cuenta con algunas desventajas, entre ellas se tiene que existen problemas de fluidez a temperaturas menores a 0 °C, incompatible con algunos plásticos, lo cual significa que deben sustituirse algunos objetos del motor como mangueras, juntas, sellos, partes de filtros, esto si se emplea biodiesel al 100%. Además, se genera glicerina como subproducto y la purificación solo es viable al contar con un volumen significativo (Cabrera, 2017).

1.3.1 Caracterización del Biodiesel.

El biodiesel se caracteriza mediante pruebas fisicoquímicas, los resultados de estas deben estar dentro de los intervalos señalados por las normas internacionales, como las normas estadounidenses 14105, la ASTM D6751 y la norma europea EN 14214. Esto con el fin de estandarizar el biodiesel y que pueda sustituirse por el diésel convencional sin ningún problema, ya que, la alta viscosidad puede afectar el bombeo en el sistema de suministro del combustible. Un bajo punto de inflamación evita la ignición de la mezcla aire- combustible en el motor. En la Tabla 1 se muestran algunos parámetros y los métodos de prueba (Manik *et al.*, 2021; Piloto-Rodríguez *et al.*, 2021).



Tabla 1 Requerimientos del biodiesel (Manik et al., 2021; Piloto-Rodríguez et al., 2021; Kondrasheva and Ereemeeva, 2023).

Parámetro	EN 14214	ASTM D6751
Viscosidad @ 40 °C (mm ² /s)	3.5- 5.0	1.9- 6
Densidad @ 15 °C (kg/m ³)	860- 900	
Agua (% vol)	-	0.05 máx.
Punto de inflamación (°C)	120 min.	130 min.
Índice de acidez (mg KOH/g)	0.5 máx.	0.5 máx.
Número de Cetano	51 min.	47 min.
Azufre total (mg/ kg)	10 máx.	15 máx.
Índice de Yodo g I ₂ / 100 g	120 máx.	-

1.3.2 Producción de Biodiesel.

En 1937 se registró la primera patente para producir biodiesel, sin embargo, fue hasta 1970 donde surgió nuevamente el interés en este combustible, usaron aceites vegetales para realizar este proceso. Durante los años noventa este combustible se empezó a comercializar en Estados Unidos y en Europa (Sosa-Rodríguez y Vázquez-Arenas, 2021).

Actualmente, el biodiesel se puede producir mediante varios procesos, los principales son microemulsión, pirolisis, dilución (blending), esterificación y transesterificación; la más empleada es la transesterificación por ser la más económica, además de ofrecer conversiones elevadas (hasta 98%) y tiempos de reacción reducidos, algunos investigadores señalan que el mejor rendimiento se alcanza después de una hora y media (Tejada Tovar *et al.*, 2013).



1.3.3 Pirólisis.

El proceso de pirólisis consiste en degradar térmicamente cualquier material, en cuanto a producción de biodiesel, los triglicéridos son degradados con temperaturas superiores a 450 °C, este proceso debe realizarse en ausencia de aire u oxígeno. Se utiliza como catalizador óxido de silicio o de aluminio para obtener combustibles químicamente similares al diesel (Salinas, 2013).

La pirólisis se puede definir como la desintegración de una molécula grande en moléculas pequeñas. Las desventajas de este método son los subproductos no deseados, los altos costos de producción y la emisión de gases contaminantes (Yaqoob, Rashid y Nadeem, 2019; Cerón-Ferrusca et al., 2021).

1.3.4 Microemulsión.

Por otro lado, en el proceso de microemulsión se forma una mezcla para disminuir la viscosidad del aceite vegetal, posteriormente, produce una combustión incompleta. La microemulsión es una dispersión en equilibrio coloidal del fluido, las dimensiones de estas microestructuras están en el intervalo de 1 a 150 nm. El biodiesel producido presenta bajo valor calórico y pueden formar depósitos de carbono en los motores, estas son las principales desventajas de la microemulsión (Yaqoob, Rashid y Nadeem, 2019; Cerón-Ferrusca et al., 2021).

1.3.5 Blending.

En el proceso de blending se forma una dispersión estable para disminuir la viscosidad, mezclándolo con combustibles fósiles, además favorece la emisión de gases y formación de depósitos de caucho y carbono en los motores (Cerón-Ferrusca *et al.*, 2021).



1.3.6 Esterificación.

En la esterificación se efectúa una reacción entre los ácidos carboxílicos y los alcoholes, se utilizan catalizadores que suelen ser ácidos fuertes. Generalmente, obtienen altos rendimientos en ésteres metílicos, las reacciones son lentas y son realizadas a temperaturas mayores a 100 °C. Al hacer reacción a altas temperaturas y alta concentración de ácido, el aceite puede verse afectado, debido a que bajo estas condiciones puede quemarse, lo cual disminuye el rendimiento de la reacción (Medina Villadiego, 2015; Cabrera, 2017).

1.3.7 Transesterificación.

La transesterificación es una reacción empleada frecuentemente para la producción comercial de biodiesel, en dicha reacción, el alcohol y el aceite son mezclados con el catalizador, y producen ésteres alquílicos y glicerina como subproducto, como muestra la Figura 1, es una reacción que consta de tres pasos, primero se convierte el triglicérido en diglicérido, posteriormente, el diglicérido en monoglicérido, para finalmente el monoglicérido en glicerol. La reacción genera tres moléculas de éster por cada molécula de glicérido que resulta de cada paso (Piloto-Rodríguez *et al.*, 2021; Suzihaque *et al.*, 2022).

En esta reacción son de gran importancia los catalizadores, ya que ayudan a que la reacción se lleve a cabo a una velocidad relativamente buena, dichos catalizadores pueden ser homogéneos (ácidos o básicos) o heterogéneos (ácidos, básicos o enzimas) (Medina Villadiego, 2015).



Figura 1 Reacción de transesterificación (Suzihaque et al., 2022).

La reacción de transesterificación se ve afectada por la relación metanol:aceite, el tipo de catalizador, la cantidad de ácidos grasos libres en el aceite, la temperatura de reacción, el tiempo y la velocidad de agitación.

La relación estequiométrica metanol:aceite es de 3:1, sin embargo, para asegurar el equilibrio de la reacción hacia el producto deseado, se necesita una relación molar más alta, normalmente, una relación de 6:1. Por otro lado, a bajas temperaturas de reacción, el rendimiento es bajo, sin embargo, a medida que la temperatura del aceite es cercana al punto de ebullición del alcohol utilizado, el rendimiento mejora. A temperaturas por arriba del punto de ebullición, ocurre la formación de burbujas, lo cual afecta a la reacción haciendo que requiera de un tiempo mayor. Finalmente, la velocidad de agitación es de suma importancia en la reacción, ya que una mayor velocidad de agitación favorece la formación de jabón, lo cual resulta contraproducente (Okechukwu *et al.*, 2022).

Una de las materias primas para la producción de biodiesel es el aceite vegetal, sin embargo, han surgido controversias sobre el uso de aceite vegetal comestible, ha sido criticado el uso de una fuente alimenticia, siendo que hay millones de personas en hambruna, teniendo en cuenta lo anterior, han implementado la incorporación del aceite de cocina reusado, es decir, aquel sometido a procesos de preparación de alimentos, el cual ha sido fuente de investigación, por ser una opción factible (Yaakob *et al.*, 2013).

El aceite de cocina de reúso, WCO por las siglas en inglés de Waste Cooking Oil, es un éster de glicerol compuesto de diferentes ácidos grasos, este aceite puede ser nocivo para el



consumo humano, y también para el medio ambiente, si se desecha de manera incorrecta. Usar este tipo de aceite como materia prima para la producción de biodiesel sería una solución, de esta manera podrían resolverse ambos problemas, además de que resulta más económico y amigable con el medio ambiente. El WCO y el aceite vegetal refinado, tienen propiedades muy similares, en cuanto a densidad, viscosidad cinemática, valores de índice de acidez e índice de yodo, por otro lado, el WCO contiene una mayor concentración de ácidos grasos libres, FFA por las siglas de Free Fatty Acids, estas propiedades influyen en la calidad y el rendimiento en el biodiesel. Mientras que, teniendo en cuenta los costos de este proceso, el WCO tiene un precio de 2 a 3 veces más barato que el aceite vegetal, lo cual es una ventaja (Suzihaque *et al.*, 2022).

En un estudio realizado por Tacias Pascacio, Rosales Quintero y Torrestiana Sánchez, 2016, caracterizaron aceites de cocina de reúso para la producción de biodiesel, en dicho estudio apreciamos que, las propiedades de los aceites difieren, esto dependiendo de los procesos de cocción a los que son sometidos y del tipo de alimento, también mencionan que el índice de acidez y el contenido de ácidos grasos libres influyen mucho en la producción de biodiesel, por ejemplo, en una transesterificación alcalina el índice de acidez debe ser inferior a 2 mg de KOH/g ($FFA \cong 1\%$). En el estudio concluyeron, que los únicos que no cumplían con estos requisitos eran los restaurantes de comida rápida. Sus resultados también indicaron que el uso de los aceites de cocina usados puede incrementar la producción de biodiesel en México y reducir las emisiones de dióxido de carbono, lo cual resulta interesante y da una visión de éxito en el futuro del uso de este tipo de aceites.

1.4 Catalizadores para la obtención de biodiesel.

1.4.1 Catalizadores homogéneos.

Los catalizadores homogéneos básicos son los más utilizados, especialmente el hidróxido de sodio y el hidróxido de potasio, debido a que proporcionan mejores rendimientos y la calidad del biodiesel es mejor, sin embargo, una desventaja notable es que son más difíciles de recuperar, lo que impide la reusabilidad de éste, y también pueden provocar una reacción de



saponificación con presencia de agua en la mezcla de la reacción (Medina Villadiego, 2015; Enguilo, 2016).

En la catálisis homogénea ácida para producir biodiesel a nivel industrial, se utiliza el ácido sulfúrico, empleando 1 mol%, alcanzan conversiones de hasta 99%, esto en 50 horas. Sin embargo, este tipo de catálisis no ha sido ampliamente desarrollada, debido a que el tiempo de reacción es significativamente mayor comparado con la catálisis homogénea básica. Cabe mencionar que, la catálisis homogénea ácida toma importancia cuando el aceite presenta un alto contenido de ácidos grasos libres, entonces se convierte en una buena opción como pretratamiento antes de la transesterificación (Medina Ramírez, Chávez Vela and Jáuregui Rincón, 2012; Vázquez, 2020).

En general, se puede decir que los catalizadores homogéneos tienen varias desventajas, por un lado, en los catalizadores básicos es la recuperación y reusabilidad, por el otro lado, en la ácida el tiempo de reacción puede considerarse elevado, además de la corrosión ocasionada en los equipos; ambas causas repercuten en la rentabilidad del uso de estos catalizadores.

1.4.2 Catalizadores heterogéneos.

Los catalizadores heterogéneos se han presentado como una solución a las desventajas mencionadas de los homogéneos, las principales ventajas son la simplificación del proceso de purificación del biodiesel y la reutilización del catalizador (Ernestina Medina Ramírez et al., 2012).

Los catalizadores heterogéneos son sólidos, debido a que no son parte de la misma fase que los reactivos. Los factores importantes sobre la actividad catalítica de este tipo de catalizadores son: el área de superficial, el tamaño del poro, el volumen del poro y la concentración del sitio activo en la superficie del catalizador (Asri *et al.*, 2018).

Varios materiales y compuestos se han empleado como catalizadores heterogéneos para la transesterificación de aceites, sin embargo, son necesarias **altas temperaturas y presiones** para alcanzar un mayor rendimiento, esto depende del tipo de catalizador y del método de preparación empleado. En la última década, gran parte de los investigadores han optado por



utilizar óxidos metálicos, nitratos y bicarbonato producidos comercialmente como catalizadores para la producción de biodiesel (Yusuff y Owolabi, 2019).

Los catalizadores heterogéneos básicos generalmente son óxidos metálicos alcalinos, por ejemplo: el óxido de calcio, considerado un excelente catalizador y uno de los más utilizados. Por otro lado, los catalizadores ácidos heterogéneos más utilizados son las zeolitas y los óxidos metálicos (Okechukwu *et al.*, 2022).

Una alternativa para catalizadores heterogéneos son los catalizadores ácidos de Lewis, que combinan actividad en la transesterificación y la esterificación. Los metales de transición son usados como ácidos de Lewis, pero muchos de ellos suelen ser tóxicos, muy caros y no abundantes. Teniendo en cuenta lo anterior, hay algunos metales de bajo costo, con mucha disponibilidad y perfil eco-toxicológico aceptable, entre ellos se encuentran el hierro (Melchiorre *et al.*, 2022).

Los óxidos metálicos del grupo de los metales de transición, como algunos del grupo de los metales térreos, se pueden utilizar exitosamente como un catalizador ácido para la síntesis de biodiesel (Asri *et al.*, 2018).

Los métodos que se suelen usar en la preparación de este tipo de catalizadores son precipitación, método sol-gel e impregnación, cada uno con sus propios beneficios, pero también algunas limitaciones (Yaqoob, Rashid y Nadeem, 2019).

1.4.3 Catalizadores bifuncionales.

Los catalizadores bifuncionales, son aquellos que cuentan con sitios activos básicos y ácidos, por ello al utilizarlos se pueden llevar a cabo las reacciones de transesterificación y esterificación de manera simultánea, además, han mostrado ser capaces de obtener altas conversiones y selectividad. Este tipo de catalizadores se ha empleado al usar materia prima lipídica de bajo costo, como el aceite de cocina de reuso, ya que cuenta con un alto contenido de ácidos grasos libres. Los catalizadores bifuncionales a base de mezclas de óxidos metálicos han mostrado ser una buena opción, ya que la estructura química de los óxidos metálicos combinados da como resultado diferentes especies de oxígeno en la superficie, lo



cual ayuda al catalizador a ser altamente efectivo (Zhang *et al.*, 2019; Al-Saadi, Mathan and He, 2020; Cerón-Ferrusca *et al.*, 2021).

Los soportes utilizados son de gran importancia, ya que brindan sitios básicos o ácidos, también influyen en las características finales del catalizador, como el tamaño de poro y el área superficial, que finalmente afectan el porcentaje de ésteres metílicos obtenidos en la reacción. Algunos de los soportes utilizados son el carbonato de litio, tetrahidróxido de circonio, estructuras metal-orgánicas, zeolitas, carbón, grafeno, óxido de calcio y óxido de aluminio, entre otros (Orege *et al.*, 2022; Cerón Ferrusca *et al.*, 2023).

Actualmente, los catalizadores heterogéneos de óxidos metálicos mixtos requieren una experimentación más amplia y rigurosa para poder desarrollar mejores catalizadores, que brinden un mayor rendimiento en la producción de biodiesel (Nayab *et al.*, 2022).

1.5 Métodos de preparación de catalizadores heterogéneos.

1.5.1 Método de precipitación.

Este método consiste en añadir un agente precipitante a una disolución que contenga al soporte en suspensión, una ventaja de este método es que el componente activo queda sobre la superficie, como consecuencia se tiene una distribución homogénea (Enguilo, 2016).

Dicho método se lleva a cabo mediante tres etapas: (Coria Aguilar, 2013)

1. Se realiza una sobresaturación de la solución que contiene el precursor, se logra mediante la evaporación del disolvente.
2. La nucleación es espontánea, iniciada por adición de materiales.
3. Se realiza el crecimiento, es decir, los cristales del precursor se precipitan en la superficie.



1.5.2 Método sol-gel.

Este método ha sido muy utilizado en la preparación de cerámicos, vidrios y catalizadores compuestos. La velocidad de condensación e hidrólisis, la forma producida de las partículas de polímero y la forma de agregación son afectadas de forma directa por la composición de la solución de alcóxido, el tipo de catalizador, el contenido de agua, los aditivos y las condiciones de reacción (Yaqoob, Rashid y Nadeem, 2019).

Son muchas las variables que se deben tomar en cuenta a la hora de utilizar este método, ya que todas estas afectan al resultado final, es decir, el catalizador, esto podría decirse que es una desventaja del método sol- gel.

Al cambiar varias condiciones de reacción se pueden alterar fácilmente las propiedades de los soles y los geles producidos. Por otro lado, este método ha mostrado buenos resultados debido a sus precios bajos, el control de las condiciones de operación y la formación de un recubrimiento uniforme (Yaqoob, Rashid y Nadeem, 2019).

Describiendo de manera general, el método Sol- Gel consta de 4 etapas: (Solis, 2011)

1. Se desarrolla una suspensión de partículas, generalmente se busca que sea estable y con partículas de tamaño menor a 1 mm., esto se conoce como disolución coloidal de los precursores.
2. Se realiza una gelificación coloidal, esto se realiza utilizando técnicas de coagulación-floculación. En este proceso se lleva a cabo el envejecimiento, el cual se lleva a cabo con ayuda de un electrolito desestabilizante, este ayuda a realizar los cambios de concentración en el coloide.
3. Se seca el producto, que se encuentra en forma de gel, de esta forma obtener lo que se denomina como xerogel.
4. Se calcina dicho xerogel para obtener el material.



1.5.3 Método de impregnación.

Este método se puede ver como un intercambio de iones o un proceso de adsorción. Muchos investigadores han utilizado este método para sintetizar catalizadores heterogéneos soportados para producir biodiesel. La impregnación permite una alta carga de metal que se logra mediante una deposición rápida, una limitación que tiene usar este método es que dicha deposición no es uniforme, provocando que la fase activa del catalizador no sea distribuida debidamente en el soporte (Yaqoob, Rashid y Nadeem, 2019).

El método de impregnación consta de tres etapas: (Solis, 2011)

1. Se impregna el soporte con el sitio activo, para ello pueden utilizarse dos tipos de impregnación; el método de impregnación seca se lleva a cabo por efecto de la acción capilar, en la cual la solución es absorbida dentro de los poros del soporte. Por otro lado, en la impregnación húmeda, el volumen de poro es saturado con solvente, antes de la impregnación y el soluto transfiere hacia el interior de los poros mediante difusión.
2. Se realiza el secado de los catalizadores a temperaturas entre 50 y 200 °C, de esta manera el solvente se evapora y el soluto precipita.
3. Se calcina a temperaturas superiores a los 200 °C para lograr activar el precursor catalítico.



CAPÍTULO 2: ALÚMINA Y SU USO EN CATÁLISIS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL.



2 Alúmina y su uso en catálisis para la producción de biodiesel.

2.1 Alúmina.

El aluminio representa el 8% del peso de la corteza terrestre, lo cual lo posiciona como el metal más abundante, por otra parte, uno de los compuestos con aluminio más importantes, es el óxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3), es un polvo blanco que químicamente está formado por dos átomos de aluminio y tres de oxígeno, este compuesto es un material cerámico muy abundante y de gran interés debido a sus propiedades (Li, Jensen and Bjerrum, 2009).

La alúmina de manera natural se obtiene como corindón o alfa alúmina, mediante tratamientos térmicos usando oxígeno o calentando hidróxido, nitrato o sulfato de aluminio. Por otro lado, industrialmente se obtiene mediante el proceso descrito por Bayer en 1887, el cual consiste en separar la alúmina de la bauxita, que es un mineral conformado por un 30-54% de alúmina, además de óxido de hierro (III) (Fe_2O_3) y sílice (SiO_2) (Li, Jensen and Bjerrum, 2009).

El óxido de aluminio es uno de los más importantes e interesantes, ya que tiene muchas variantes y aplicaciones, dependiendo de la estructura y fases cristalinas. La alúmina en el campo de la catálisis es usada como soporte, este puede definirse como un compuesto generalmente poroso, en el cual es depositada la parte activa del catalizador y ayuda a que tenga mayor interacción con las fases, suele tener un área superficial alta, generalmente con valor arriba de los $200 \text{ m}^2/\text{g}$. La alúmina tiene diversas estructuras metaestables, esto se debe a que tiene diversas formas polimorfas y también diversas especies hidratadas, esto derivado del pretratamiento que se le dé, cabe mencionar que existen estructuras cristalinas como amorfas (Enguilo, 2016; Morales, 2016).

Las estructuras metaestables de la alúmina se pueden dividir en dos, en una estructura cúbica centrada en caras (fcc “face-centered cubic”) o en la hexagonal compacta (hcp “hexagonal close-packed”), la distribución de los cationes de cada subgrupo es lo que da como resultado los diferentes polimorfos (Levin y Brandon, 1998).

2.2 Formas cristalinas de la alúmina.

La estructura cristalina es descrita como una estructura hexagonal compacta de iones de O^{-2} con Al^{3+} , puede visualizarse como capas de iones, también con capas interlaminares entre el aluminio y el oxígeno (Gutiérrez y Vázquez, 2017).

La alúmina tiene formas cristalinas diferentes y cada una tiene una fórmula química distinta, que indica el nivel de hidratación, por ejemplo; en el caso del tri-hidróxido de aluminio, que tiene fórmula química $Al(OH)_3$, cuenta con tres formas cristalinas, las cuales se obtienen por síntesis de hidróxidos amorfos, la gibbsita, bayerita y nodstrandita. En los oxi-hidróxidos de aluminio, que tienen fórmula química $AlO(OH)$, se pueden identificar dos estructuras, la boehmita y la diáspora (Morales, 2016).

Uno de los principales precursores de las alúminas es la boehmita, la cual tiene una estructura ordenada con subredes de cationes y aniones, también cuenta con átomos de hidrógeno que se encuentran entre las redes. La boehmita, sometida a un proceso térmico pierde algunos átomos de hidrógeno, estos son convertidos en agua, de esta manera ocurre la deshidratación y por ende, da lugar a una nueva estructura correspondiente a la alúmina (Stuart y Sohlberg, 2021).

En la Figura 2 se muestra la estructura de la boehmita, donde las esferas grises representan los átomos de aluminio, las negras oxígeno y las blancas los hidrógenos. De esta manera se representa el arreglo que tiene la boehmita.

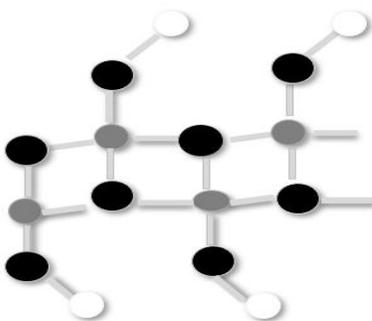


Figura 2 Estructura de la Bohemita (Stuart y Sohlberg, 2021).

El proceso de deshidratación de los hidróxidos genera distintas transiciones, nombrados alfa, chi, eta, delta, kappa, theta y gamma. Este tratamiento, realizado con ayuda de energía en forma de calor, busca la condensación de grupos hidroxilo, es decir, la desorción física del agua, el resultado deseado es que el ion Al^{3+} quede expuesto y actúe como un sitio ácido, siguiendo la definición de Lewis. Por otro lado, se tienen también sitios ácidos Brönsted, debido a que los grupos hidroxilos que no se condensaron actúan como donadores de protones. Las alúminas en general presentan una acidez débil, la cual puede ser mejorada por cloruros, óxidos de hierro o sulfatos (Morales, 2016; Vázquez, 2020).

Las rutas de procesamiento que se muestran en la Figura 3 nos dan una idea del proceso térmico a realizar dependiendo de la alúmina que se desee obtener, ya que en realidad esta secuencia es una idealización porque factores como las condiciones de calcinación, las propiedades y morfología del material de partida, afectan directamente las características finales de la alúmina (Stuart y Sohlberg, 2021).

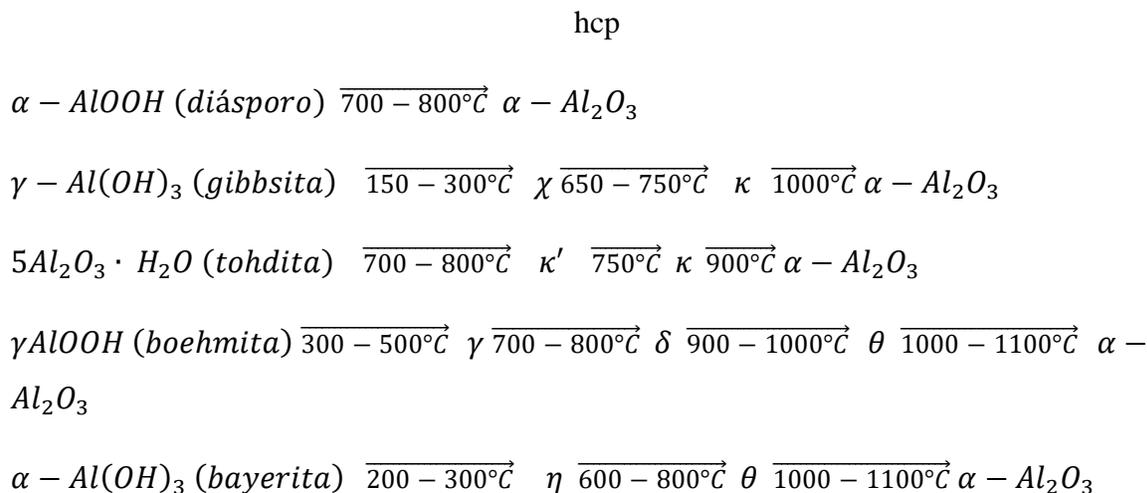


Figura 3 Rutas de procesamiento térmico para obtener las diferentes estructuras de la alúmina (Levin y Brandon, 1998).



Las propiedades de las alúminas dependen de su estructura cristalina, por otro lado, se deben tomar en cuenta los diferentes métodos y condiciones de preparación, ya que estos brindan diferentes grados de hidratación dependiendo de la temperatura de calcinación a la que se le someta (Gutiérrez y Vázquez, 2017).

Tal como lo mencionan los autores, la temperatura de calcinación es muy importante, en un estudio realizado por Sun *et al.*, 2008 sintetizaron alúmina mesoporosa, mediante el método sol-gel usando una solución de $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y una solución de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, añadieron también una solución de PEG (polietilenglicol) que actuó como especie que dirige la estructura y como dispersante, después del proceso obtuvieron un polvo de hidróxido de aluminio, que posteriormente calcinaron a 550, 800, 1100 y 1300 °C. Al calcinar la muestra a 550 °C el área superficial aumentó de 216.7 m²/g a 337.3 m²/g y el tamaño de poro incrementó de 10.26 nm a 13.77 nm, esto se debe a que, al hacer la síntesis, el producto final absorbe PEG y agua, entonces, al incrementar la temperatura estos son removidos y por ello, da lugar al incremento de las propiedades mencionadas. Al aumentar la temperatura a 800, 1100 y 1300 °C, el tamaño de poro aumenta, pero el volumen de poro y el área superficial disminuyen, lo cual atribuyen al cambio de fase cristalina en la alúmina, posteriormente confirmaron lo anterior, al realizar pruebas de XRD. Derivado de los difractogramas, concluyeron que, a 550°C obtuvieron alúmina mesoporosa amorfa, a los 800 °C identificaron la fase cristalina de la gamma alúmina, a los 1100°C una mezcla de alfa y theta. Por otro lado, al calcinar por arriba de los 1100 °C, el área superficial BET disminuye de forma drástica, lo cual indica que ha cambiado de fase a alfa alúmina.

Entonces, puede apreciarse que, en el estudio anterior, obtuvieron gamma alúmina a los 800°C y no en el rango de 300 – 500 °C, como en las rutas de procesamiento de la Figura 3, esto debido a que en el estudio realizaron la síntesis de hidróxido de aluminio y la Figura 3 parte de boehmita, una forma mineral del oxihidróxido de aluminio. Tras este contraste, podemos apreciar la importancia de la síntesis del precursor para obtener las fases cristalinas de la alúmina.



2.3 La gamma alúmina en catálisis para la producción de biodiesel.

La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (gamma alúmina) ha sido muy usada en catálisis debido a su fácil accesibilidad, sus propiedades estructurales, su gran área superficial y debido a que es un material poroso, específicamente en producción de biodiesel ha sido utilizado como soporte. Los soportes incrementan el área superficial efectiva en el catalizador, además de ayudar a reducir los problemas de transferencia de masa (Asri *et al.*, 2018).

De todas las alúminas de transición, la gamma alúmina es quizá una de las más importantes en el área de catálisis, ya que se suele utilizar como soporte y como catalizador. Esta alúmina es favorable para estas aplicaciones debido a la combinación de propiedades estructurales que posee, como el área superficial, el volumen de poro, la distribución y sus características ácido/base, todas estas propiedades se asocian a su composición química superficial, su microestructura y las fases (Trueba y Trasatti, 2005).

Para obtener la gamma alúmina se debe calcinar a temperaturas de 350 a 1000 °C, se puede obtener de precursores, tanto amorfos como cristalinos, la estructura de la gamma alúmina se considera como cúbica de tipo espinela.

La estructura de la superficie de esta alúmina es muy importante para sus aplicaciones, especialmente en la catálisis heterogénea. Entonces podemos decir que, las propiedades catalíticas se ven en gran parte afectadas por el arreglo atómico de la superficie, que está condicionada por el arreglo que da celda unitaria (Stuart y Sohlberg, 2021).

2.3.1 Propiedades estructurales de los catalizadores de gamma alúmina usados para la producción de biodiesel.

Un estudio realizado con residuos de coco soportados en alúmina utilizados para reacción de transesterificación encontró que los sitios activos de la superficie del catalizador aumentaron al añadir alúmina. También incrementaron el volumen de poro, lo que ayudó a eliminar la limitación de transferencia de masa por difusión, es decir, se logró una fuerte interacción



entre el catalizador y los reactantes, lo cual resulta en una reacción rápida, de 2.5 horas (Yusuff y Owolabi, 2019).

Entonces se puede decir que la alúmina ayuda a mejorar las características del catalizador, como el área superficial y el volumen de poro, por consecuencia mejora la actividad catalítica, dando mejores rendimientos en menor tiempo de reacción.

En otro estudio realizado por (Asri N. et al. 2018), se llevó a cabo una reacción de transesterificación para obtener biodiesel, utilizando un catalizador de óxido de zinc soportado en gamma alúmina (AZO, por las iniciales en inglés), con un 4 % en peso de catalizador, aceite de Kesambi, una relación molar aceite metanol de 1:12, con una temperatura de reacción de 65 °C y tiempo de 6 horas, obtuvieron un rendimiento de 92.29%. Midieron el área superficial BET del catalizador y dio como resultado 71.561 m²/g, que es menor al área superficial de la gamma alúmina, dada por el fabricante (Merk), que fue de 120 – 198 m²/g, es decir que el área total del catalizador es menor que la de la gamma alúmina. De este estudio se puede deducir que evidentemente el área superficial se reduce, debido a que el óxido se encuentra presente en los poros, como bien mencionan los autores, más adelante se comprueba usando difracción de Rayos X, de ahí se encuentra que, algunas partículas del óxido de zinc estaban dispersas en los poros de la alúmina y parte de ellas permanecieron en la superficie como sitios activos (Asri *et al.*, 2018).

Por otro lado, en un estudio donde se produjo biodiesel a partir de aceite de cocina reusado con un catalizador de potasio soportado en gamma alúmina K/ γ -Al₂O₃, obtuvieron resultados muy interesantes, ya que dentro de sus objetivos, uno fue ver cómo influyen las condiciones de reacción en la preparación de gamma alúmina a utilizar, puesto que esto se ve relacionado con el área superficial BET, se hicieron dos experimentos usando las mismas condiciones de reacción, las cuales fueron, 6 horas de reacción, 6 % en peso de catalizador, relación molar metanol aceite de 8:1 y 60 °C de temperatura de reacción, en el primer experimento donde ellos mismos sintetizaron la alúmina mediante un método de secado por pulverización (spray-drying method), obtuvieron un área BET de 214.81 m²/g, y el rendimiento obtenido fue de 99%; en el segundo experimento utilizaron la alúmina proporcionada por el fabricante Merk, el área BET fue de 190 m²/g, obteniendo un rendimiento de 92.31 % (Khanbolouk *et al.*, 2017).



En un estudio realizado por Marinković *et al.*, 2022 se sintetizó gamma alúmina mediante tres métodos, sol-gel, reflux e hidrotermal, usando isopropóxido de aluminio como precursor, para posteriormente sintetizar el catalizador mediante impregnación húmeda e incorporar 35% en peso de KI a la gamma alúmina. Se midió el área superficial BET, la que mostró el área mayor fue la alúmina sintetizada mediante sol-gel, con un valor de 315.18 m²/g, seguida de la sintetizada por reflux de 297.96 m²/g, finalmente la sintetizada por el método hidrotermal, con un valor de 273.32 m²/g. Al realizar las reacciones de transesterificación de aceite de girasol, las condiciones fueron: relación metanol: aceite de 15:1, 2.5 % en peso de catalizador, 600 rpm, 4 horas de reacción y 50 °C; el catalizador de KI/ sol-gel γ -Al₂O₃ logró una conversión de 99.99%, mientras que el catalizador de KI/ reflux γ -Al₂O₃ logró una conversión de 85.24%, finalmente, el catalizador de KI/ hidrotermal γ -Al₂O₃ logró una conversión de 69.14%. Dejando notar como al tener una mayor área superficial, el sitio activo puede impregnarse de mejor manera y así lograr una mayor conversión. Ellos concluyen que la γ -Al₂O₃ sintetizada por el método sol-gel, cuenta con mayor área superficial, mayor diámetro mesoporoso y mejor estructura cristalina.

De lo anterior podemos decir que, es importante el método, las condiciones y parámetros para sintetizar alúmina, ya que estas variables afectan a las propiedades estructurales de la alúmina y, por ende, al rendimiento de biodiesel.

2.3.2 Propiedades ácidas/básicas de la gamma alúmina y sitios activos en la producción de biodiesel.

Los cationes, es decir, los átomos del aluminio y los aniones de óxido que se encuentran en la superficie de γ -Al₂O₃, pueden actuar como ácidos y bases respectivamente, por la definición de Lewis. En esta teoría ácido-base se describe a un ácido como una especie que es capaz de aceptar un par de electrones, entonces, por consiguiente, la base es aquella especie capaz de recibir un par de electrones (Trueba y Trasatti, 2005).

Las alúminas que se activan mediante tratamiento térmico tienen ambos sitios, tanto básicos como ácidos, algunos investigadores han resaltado estas propiedades, ya que ha sido de gran

interés, la presencia de estos sitios se ha demostrado mediante adsorción de moléculas ácidas y básicas o mediante el efecto de envenenamiento en algunas reacciones.

Por otro lado, las alúminas tienen sitios ácidos tipo Brönsted, puesto que cuentan con átomos de hidrógeno, que no perdieron durante el tratamiento térmico, una vez disueltos en agua, son donantes de protones, la Figura 4 muestran los sitios ácidos de Lewis y de Brönsted. (Gutiérrez y Vázquez, 2017).

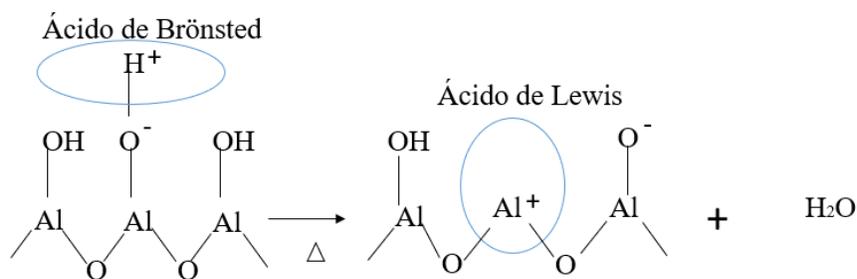


Figura 4 Sitios ácidos en la alúmina (Gutiérrez y Vázquez, 2017).

En el caso de la absorción de p-nitroanilina (PNA), al realizar un análisis mediante UV, la banda que hace referencia a las especies protonadas, que normalmente estaría a 245 nm, es indetectable, pero una banda a 450 nm identificada como PNA, es absorbida en los sitios ácidos de Lewis. Por otro lado, en la absorción de piridina, cuando se realiza el análisis IR no se detecta la piridina protonada, pero sí la piridina coordinada al sitio ácido, y la piridina débilmente unida al hidrógeno (Tanabe *et al.*, 1989).

En otro estudio, efectuaron reacciones para poder conocer las propiedades ácido-base de algunas alúminas, de forma general, realizaron la conversión de acetilacetona a 250 y 350 °C, llevaron a cabo dicho proceso sobre varias alúminas, con la finalidad de estimar las propiedades ácido-base. Por un lado, la formación de 2,5-dimetilfurano (DMF) asociado a la presencia de sitios ácidos y la formación de 2- metil-3-ciclopenten-1-ona (MCP) correspondiente a los sitios básicos. De esto concluyeron que, las alúminas tienen una baja cantidad de sitios ácidos fuertes de Brönsted, pero la cantidad de sitios ácidos débiles de Brönsted fueron suficientes para realizar la deshidratación del alcohol. También, los sitios



básicos que contiene fueron capaces de ciclar la acetilacetona. Los datos de estos sitios básicos y ácidos fueron los mostrados en la Tabla 2 (Carre *et al.*, 2010).

Tabla 2 Sitios ácidos y básicos de la alúmina (Carre *et al.*, 2010).

Alúmina	Sitios básicos	Sitios ácidos tipo	Sitios ácidos tipo
	($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Brönsted ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Lewis ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.37	0.12	0.13
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.45	0.12	0.16
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.45	0.14	0.06
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.36	0.11	0.02

En un estudio realizado por (Xin *et al.*, 2020), se sintetizaron catalizadores de alúmina con níquel y hierro, se midieron los centros ácidos y su fuerza mediante desorción a temperatura programada NH_3 , por otro lado, la basicidad fue medida mediante desorción a temperatura programada CO_2 , los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3 Sitios ácidos y básicos de catalizadores Ni, Fe, Al_2O_3 (Xin *et al.*, 2020).

Catalizador	Contenido de níquel (%)	Contenido de Hierro (%)	Sitios ácidos débiles	Sitios ácidos medios	Sitios básicos débiles	Sitios básicos medios
			(mmol/g)	(mmol/g)	(mmol/g)	(mmol/g)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0	0	0.25	0.32	0.21	0.16
10%Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	8.5 ± 0.5	0	0.24	0.23	0.19	0.12
10%Ni-5% Fe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	7.8 ± 0.2	4.2 ± 0.2	0.26	0.23	0.22	0.09
10%Ni-10% Fe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	6.3 ± 0.4	9.2 ± 0.2	0.28	0.26	0.23	0.08



Catalizador	Contenido de níquel (%)	Contenido de Hierro (%)	Sitios ácidos débiles (mmol/g)	Sitios ácidos medios (mmol/g)	Sitios básicos débiles (mmol/g)	Sitios básicos medios (mmol/g)
5%Ni-10% Fe/ γ - Al ₂ O ₃	2.6 ±0.4	8.5±0.2	0.24	0.21	0.23	0.08
10% Fe/ γ - Al ₂ O ₃	0	8.6±0.1	0.27	0.24	0.22	0.1

En la Tabla 3, se puede apreciar como la alúmina interactúa con otros metales y como se modifica la acidez y basicidad de los catalizadores, al aumentar o disminuir el porcentaje del metal.

Si se analiza el comportamiento de los sitios ácidos, se puede deducir que, la gamma alumina por sí sola cuenta con sitios ácidos débiles y medios, por otro lado, al añadir hierro los sitios ácidos débiles incrementan y los sitios ácidos medios disminuyen.

En los casos donde el porcentaje de níquel es igual o mayor que el porcentaje de hierro, el patrón observado es, que los sitios ácidos débiles aumentan y los medios disminuyen y al mantener un porcentaje mayor de hierro que de níquel ambos sitios disminuyen.

Cuando se añade un porcentaje mayor de níquel que de hierro se observa que los valores en los sitios básicos son muy parecidos a cuando se añade sólo hierro al 10%. Entonces, en el caso de la basicidad, el hierro es el que de manera significativa aumenta y disminuye estos sitios, debido a la fuerza de su acidez.

Este análisis es relevante, debido a que se deduce que el porcentaje de metal es muy importante cuando se usa la alúmina como soporte.

Cuando se utiliza un catalizador con gamma alúmina y algún metal alcalino, la superficie está formada por grupo activos de Al-O-Metal, la finalidad de estos es extraer protones del metanol y formar iones metóxidos los cuales se encargan de realizar la reacción de transesterificación de aceites vegetales. Teniendo esto en cuenta se puede asumir que, entre mayor sea la cantidad de metal alcalino, tendrá más sitios activos, ya que cuenta con más

grupos Al-O-Metal en la superficie, a su vez pueden formar más iones metóxidos y se tiene mayor basicidad. Lo anterior se ve reflejado en un estudio, en el cual se realizaron reacciones de transesterificación utilizando potasio, sodio, litio, calcio y bario, con 5% y 10% de contenido de metal, dichas reacciones se llevaron a cabo con las siguientes condiciones, 60 °C, 6 horas de reacción, 5% en peso del catalizador y una relación metanol: aceite de 6:1. Los resultados arrojaron la siguiente relación según la actividad de los catalizadores, $K > Na > Li > Ca > Ba$, los mejores rendimientos se vieron en los catalizadores de potasio y sodio con 10% de metal, los cuales fueron mayores al 90% (Sánchez *et al.*, 2014).

En la Figura 5. se muestra el mecanismo de reacción y se puede apreciar cómo se forma el ion metóxido con ayuda del catalizador, para de esta forma iniciar la reacción de transesterificación.

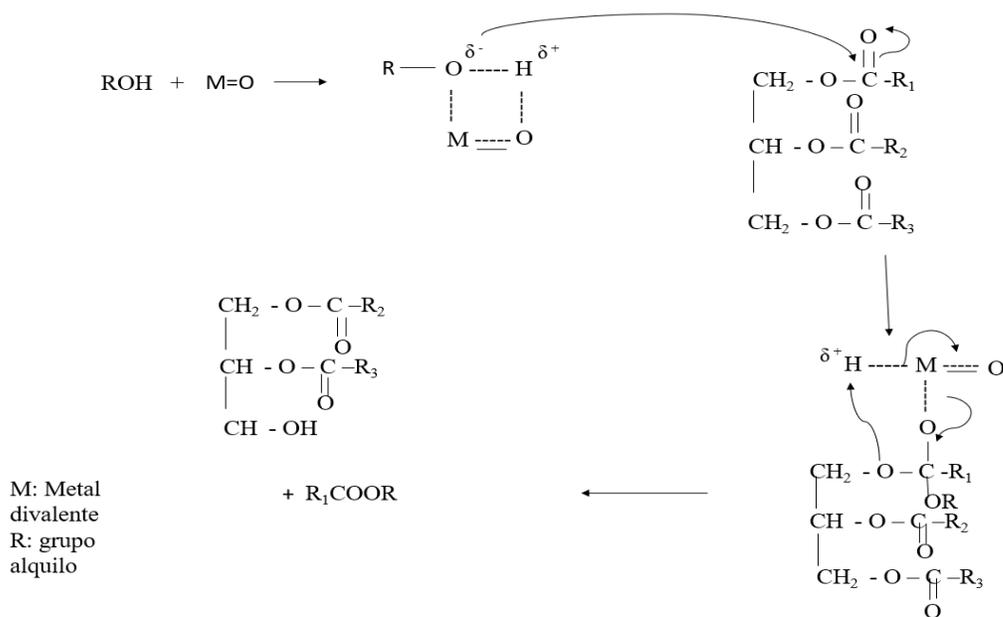


Figura 5 Mecanismo de la reacción de transesterificación en presencia de un catalizador heterogéneo básico (Chouhan y Sarma, 2011).

En otro estudio, se sintetizaron algunos catalizadores de metales alcalinos con gamma alúmina, las reacciones se realizaron con aceite de canola, a 333 K (59.85 °C), relación



metanol: aceite de 6:1, 3%w de catalizador y 9 horas de reacción. En una primera reacción de gamma alúmina como catalizador se obtuvo un rendimiento FAME de 0.7 %, lo cual nos indica que la alúmina por sí sola no es un catalizador adecuado para esta reacción. Posteriormente, se realizaron otras reacciones adicionando metales alcalinos, al usar NaOH/ γ -Al₂O₃, el rendimiento fue de 73.44%, con LiOH/ γ -Al₂O₃ de 8.99%, con Na₂CO₃/ γ -Al₂O₃ de 74.57%, con K₂CO₃/ γ -Al₂O₃ de 76.56% y con KOH/ γ -Al₂O₃ de 82.29%, estos resultados coinciden con la relación descrita anteriormente, ya que el catalizador con litio tiene el menor rendimiento y los dos de potasio tienen los mejores rendimientos. Finalmente, la conclusión a la que llegan los autores, después de varias reacciones, las cuales ayudan a encontrar las mejores condiciones para la reacción de transesterificación, utilizando el catalizador de KOH/ γ -Al₂O₃, es que la reacción se debe llevar a cabo a 60 °C, con 10%w de KOH, 3% de catalizador, con una relación molar metanol: canola de 12:1 y 9 horas de reacción, se obtuvo un rendimiento de 89.40% (Ilgen y Akin, 2009).

El tipo de soporte que se ocupa para la reacción de transesterificación es muy importante, en un estudio, se realizaron reacciones de transesterificación usando aceite de colza, a 64.5 °C, por 6 horas, 2% en peso de catalizador y una relación molar metanol: aceite de 18:1, usaron CaO soportado en diferentes óxidos, en los resultados que obtuvieron, la actividad catalítica incrementa o disminuye según la naturaleza de este. El óxido básico fue el MgO, en el cual el rendimiento fue de 92%, el óxido neutro fue SiO₂ y el rendimiento fue de 60% y los óxidos ácidos fueron Al₂O₃, en el cual el rendimiento fue de 36% y finalmente, una zeolita y el rendimiento fue de 23%. Tal como se puede observar, los soportes ácidos obtuvieron los rendimientos más bajos (Yan, Lu y Liang, 2008).

El añadir un metal al catalizador, puede resultar beneficioso, pues se añaden también más sitios activos, tal como se demostró en un estudio, en el cual se probó primero un catalizador de zinc con gamma alúmina, y posteriormente se le añadió cobre, con el fin de incrementar la producción de biodiesel, con el primer catalizador el mayor rendimiento reportado fue de 78.23% y con el segundo, teniendo las mismas condiciones de reacción que el primero, fue de 88.82%, por lo tanto, si se logró mejorar el rendimiento al añadir cobre (Sulaiman *et al.*, 2019).

A continuación, en la Tabla 4 se resume la información respecto a los catalizadores y las condiciones de reacción.

Tabla 4 Condiciones de reacción para los catalizadores de alúmina.

Catalizador	% en peso de catalizador	Tipo de Aceite	Relación molar Aceite: metanol	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (horas)	FAME %	Referencia
ZnO/ γ -Al ₂ O ₃	4	Aceite de Kesambi	1: 12	65	6	92.29	(Asri <i>et al.</i> , 2018)
Zn/ γ -Al ₂ O ₃	10	Aceite de cocina	1:20	65	2	78.23	(Sulaiman <i>et al.</i> , 2019)
Cu/Zn/ γ -Al ₂ O ₃	10	Aceite de cocina	1:20	65	2	88.82	(Sulaiman <i>et al.</i> , 2019)
Desperdicio de coco/ γ -Al ₂ O ₃	1.5	Aceite de cocina reusado	1:12	65	2.5	91.05	(Yusuff y Owolabi, 2019)
α -Fe ₂ O ₃ / AlOOH (γ -Al ₂ O ₃)	3	Aceite de algodón	1:6	60	3	100	(Mohamed <i>et al.</i> , 2020)
α -Fe ₂ O ₃ / AlOOH (γ -Al ₂ O ₃)	3	Aceite de algodón usado	1:6	60	3	94.3	(Mohamed <i>et al.</i> , 2020)
K/Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	4.6	Aceite de cocina reusado	1: 9.73	60	7.84	99	(Yazdani <i>et al.</i> , 2021)
K/ γ -Al ₂ O ₃	4.6	Aceite de cocina reusado WCO	1: 9.73	60	7.84	82	(Yazdani <i>et al.</i> , 2021)
K/ γ -Al ₂ O ₃	6	Aceite de cocina reusado WCO	1:8	60	6	99	(Khanbolouk <i>et al.</i> , 2017)
K/ γ -Al ₂ O ₃	6	Aceite de cocina reusado	1:8	60	6	92.31	(Khanbolouk <i>et al.</i> , 2017)
KOH/ γ -Al ₂ O ₃	3	Aceite de canola	1:12	59.85	9	89.40	(Ilgen y Akin, 2009)
γ -Al ₂ O ₃	3	Aceite de canola	1:6	59.85	9	0.7	(Ilgen y Akin, 2009)

Catalizador	% en peso de catalizador	Tipo de Aceite	Relación molar Aceite: metanol	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (horas)	FAME %	Referencia
NaOH/ γ - Al_2O_3	3	Aceite de canola	1:6	59.85	9	73.44	(Ilgen y Akin, 2009;
LiOH/ γ - Al_2O_3	3	Aceite de canola	1:6	59.85	9	8.99%	(Ilgen y Akin, 2009;
Na_2CO_3 / γ - Al_2O_3	3	Aceite de canola	1:6	59.85	9	74.57 %	(Ilgen y Akin, 2009;
K_2CO_3 / γ - Al_2O_3	3	Aceite de canola	1:6	59.85	9	76.56 %	(Ilgen y Akin, 2009;
KOH/ γ - Al_2O_3	3	Aceite de canola	1:6	59.85	9	82.29 %	(Ilgen y Akin, 2009;
CaO/ Al_2O_3	2	Rapessed oil Aceite de Colza	1:18	64.5	6	36%	(Yan, Lu y Liang, 2008)

De acuerdo con la Tabla 4, el porcentaje de catalizador utilizado en la reacción es variado, el menor siendo de 2.5% y el mayor de 10%, aunque la mayoría trabajaron con un valor de 3%.

La relación metanol: aceite se utiliza en exceso, siendo la más recurrente de 1:6, aunque no necesariamente la que mejores resultados presenta, puesto que los experimentos realizados por (Yazdani *et al.*, 2021) y (Khanbolouk *et al.*, 2017) presentan rendimientos por arriba de 95% y reportan una relación de 1:9.73 y 1:8 respectivamente. Cabe resaltar que, (Mohamed *et al.*, 2020) obtiene un rendimiento de 100% utilizando una relación metanol: aceite de 1:6, lo cual resulta interesante, ya que la relación metanol: aceite es parecida a otros estudios, pero los rendimientos son menores en éstos, lo cual puede indicar que la relación metanol: aceite no es tan significativa cuando se utilizan este tipo de catalizadores, tomando en cuenta que cada reacción tiene características propias que la benefician a tener mejores rendimientos, siendo así, este planteamiento puede ser correcto, salvo algunas excepciones.

En cuanto a la temperatura, los estudios reportan esta variable dentro del rango de 59.85- 65 °C, es decir, no existe una variación significativa.

El tiempo de reacción, puede considerarse variado, ya que hay reacciones de 2 h. y otras hasta de 9 h. Tomando los mejores rendimientos, obtenidos por (Yazdani *et al.*, 2021),



(Khanbolouk *et al.*, 2017) y (Mohamed *et al.*, 2020), vemos que los tiempos de reacción se pueden considerar variados, lo cual indica que esta variable es particular dependiendo del caso, los tiempos de reacción reportados son de 7.84, 6 y 3 h respectivamente.

Los catalizadores destacados en esta recopilación son aquellos donde se utiliza Fe_2O_3 y K, siendo el potasio aquel que brinda sitios básicos al catalizador y el óxido férrico sitios ácidos. Por otro lado, Cuando se utiliza únicamente alúmina como catalizador, se obtienen rendimientos cercanos a cero, tal como lo reporta (Ilgen y Akin, 2009), lo cual concuerda con lo descrito respecto a la fuerza de los sitios ácidos y básicos de la alúmina.

2.3.3 Catalizadores gamma alúmina/hierro/potasio para la producción de biodiesel.

El hierro y la alúmina son opciones accesibles y con disponibilidad para hacer catalizadores, por ese motivo en la transesterificación para la obtención de biodiesel se han empezado a explorar, en un estudio se sintetizó un catalizador de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{AlOOH}$ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) con una técnica que los investigadores denominan “deposición hidrotermal”, en el cual la alúmina finge como soporte y las partículas de Fe como sitios ácidos. Las condiciones de reacción óptimas para este catalizador fueron: 12 % en peso de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, temperatura de reacción de 60 °C, relación metanol: aceite de 6:1, 3% en peso de catalizador y 3 horas de reacción. El rendimiento reportado para la reacción con aceite de algodón virgen fue de 100% y de 94.3% para el aceite de algodón de cocina reusado (Mohamed *et al.*, 2020).

El óxido de hierro juega un papel importante si se usa con alúmina, ya que en un estudio se sintetizó un catalizador de $\text{K}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, y otro sin el óxido de hierro $\text{K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, tras realizar la reacción de transesterificación, los resultados mostraron que el catalizador que contiene partículas de óxido de hierro magnético mejora la eficiencia de la conversión. Por un lado, en la primera ejecución de la reacción el que contenía el óxido de hierro dio una conversión de 99%, mientras que el otro de 82%, por el otro lado, en la segunda reacción el catalizador con óxido dio una conversión de 77% y el otro de 0% (Yazdani *et al.*, 2021).

En la Tabla 5. Se muestra una comparación entre ambos estudios realizados.

Tabla 5 Comparación entre catalizadores.

	(Mohamed <i>et al.</i> , 2020)	(Yazdani <i>et al.</i> , 2021)
Catalizador	α -Fe ₂ O ₃ /AlOOH(γ -Al ₂ O ₃)	K/Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃
%w de metal/ óxido	12% α -Fe ₂ O ₃	10% K, 10% Fe ₂ O ₃
Método de síntesis	Deposición hidrotermal	Impregnación Húmeda
Secado (°C, h)	60°C por 12 horas	125°C por 4 horas
Activación/ calcinado (°C/h)	400°C por 3 horas	400°C por 4 horas
Tipo de aceite	Aceite de algodón	WCO no especifica que tipo
%w de catalizador	3	4.6
Tiempo de reacción (h)	3	7.84
Temperatura (°C)	60	60
Relación metanol: aceite	6:1	9.73:1
Rendimiento (% FAMES)	100% aceite virgen	99%
Acidez del aceite (mg KOH/g)	0.6*	0.53

*Dato no proporcionado por el artículo, dato aproximado. (ONU, 1999)

En cuanto a los catalizadores, los porcentajes en peso de los metales u óxidos no son muy variados, si tomamos en cuenta el óxido férrico, en el primer artículo es de 12% y en el segundo de 10%, por otro lado, los métodos de síntesis son diferentes, lo cual puede representar una variable a considerar. El proceso de activación se realiza a la misma temperatura, es decir 400 °C.

Las principales diferencias en estos estudios son el tiempo de reacción que en el primero es de 3 horas y en el segundo de 7.84 horas, la relación metanol: aceite también es diferente mientras que en el primero se usa 6:1, en el segundo se usa 9.73:1.



Tal como puede apreciarse, las condiciones varían significativamente en algunos parámetros, pero el rendimiento es mejor cuando se añade hierro y potasio, en lugar de solo hierro, si se comparan las reacciones con aceites de cocina reusados.

2.4 Caracterización de los catalizadores y de boehmita/alúmina.

Los métodos de caracterización nos ayudan a obtener y conocer información sobre los materiales, gracias a estos podemos conocer características como su composición, estructura, morfología, entre otras, finalmente estas técnicas ayudarán a entender el comportamiento del material.

2.4.1 Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA).

El TGA es un análisis realizado para conocer el comportamiento de una muestra al ser sometida a cierto rango de temperatura, determina la composición y también la estabilidad térmica, esto respecto a la variación de masa de la muestra, los resultados son analizados con ayuda de una curva, en la cual se grafica la pérdida de masa en función de la temperatura o tiempo (Silva y Medina, 2022).

Un análisis de este tipo se realiza en crisoles, los cuales son depositados dentro del equipo en una termobalanza, generalmente bajo una atmósfera controlada, puede someterse a una rampa térmica o a un análisis isotérmico, en el cual mantiene estable la temperatura por cierto tiempo. Las pérdidas de masa son causa de la evaporación del agua, o de algún disolvente, pirólisis o descarboxilación. Cabe mencionar que, si el análisis se realiza bajo una atmósfera oxidante, el fenómeno que presenta es la oxidación del material (Barroso, 2020).

Por otro lado, en un análisis DTA la muestra es sometida a incremento de temperatura, esta es comparada con una temperatura de referencia y reconoce un diferencial de temperatura, en el caso de la alúmina se puede apreciar picos endotérmicos que hacen referencia a la pérdida de aguas de hidratación (Harvey, 2022).



Cuando se analiza un termograma TGA/DTA de la boehmita puede verse la pérdida de peso, el primer pico endotérmico ocurre a los 355 °C aproximadamente, y puede atribuirse al agua que se encuentra en la boehmita, posteriormente, el pico que se encuentra a 475 °C hace referencia a la transformación de boehmita a gamma alúmina, el total de pérdida de peso que reportan los autores es de 11.27%. Finalmente, a los 950 °C ocurre el cambio a alpha alúmina (Zanganeh *et al.*, 2010).

En otra investigación, en la cual se sintetizó un nanocatalizador con boehmita, caracterizaron la boehmita, mediante un análisis TGA, en un rango de 30- 300 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, ésta muestra una pérdida de peso de 6 % de los 25 °C a los 250 °C, en la que presenta la desorción de agua y de los grupos hidroxilo. Posteriormente, también sufre una pérdida de peso a los 450°C aproximadamente, debido a la transición a gamma alúmina (Tahmasbi y Ghorbani-Choghamarani, 2017).

2.4.2 Difracción de rayos X (XRD).

En la técnica de difracción de rayos X de polvos puede identificarse si la muestra es cristalina, las fases y el grado de pureza. El funcionamiento de esta técnica está basado en un rayo que incide en una muestra, de esta manera, los átomos forman planos mientras la muestra de polvo gira y el rayo es difractado en distintos ángulos específicos de cada estructura cristalina. El detector percibe estos rayos difractados y se busca un patrón, que se conoce como difractograma donde puede apreciarse la intensidad respecto al ángulo de difracción (Silva y Medina, 2022).

En un XRD de boehmita, se caracterizó en valores de 2θ de 14.40, 28.41, 38.55, 46.45, 49.55, 51.94, 56.02, 59.35, 65.04, 65.56, 68.09 y 72.38 de los patrones XRD cada pico relacionado con (0 2 0), (1 2 0), (0 3 1), (1 3 1), (0 5 1), (2 0 0), (1 5 1), (0 8 0), (2 3 1), (0 0 2), (1 7 1) y (2 5 1), y concluyeron que estaban acorde al espectro estándar de la boehmita (Tahmasbi y Ghorbani-Choghamarani, 2017).



2.4.3 Método Hammett.

Un método utilizado para conocer los sitios básicos de manera cualitativa y cuantitativamente es el Método Hammett. La fuerza básica y basicidad de un sólido puede definirse como la habilidad que tiene la superficie de dicho sólido para transformar un ácido neutro absorbido en su base conjugada. Este método utiliza ciertos indicadores, algunos de ellos descritos en la Tabla 6, de esta manera, cuando se quiere medir la fuerza básica, únicamente es una prueba cualitativa donde se observa el cambio de color según el indicador. Por otro lado, la prueba de basicidad, mide el número de sitios básicos en (mmol/g) y se realiza de manera cuantitativa, por medio de una titulación con ácido benzoico. (Kozo Tanabe, 1989).

Tabla 6 Indicadores para prueba de basicidad Hammett. (Kozo Tanabe, 1989)

Indicador	Color forma	Color forma	pK _{BH}
	ácida	básica	
Azul de bromotimol	amarillo	azul	6 < H ₊ < 7.6
Fenolftaleína	incoloro	rosa	9.8 < H ₊ < 15
2,4-Dinitroanilina	amarillo	violeta	15 < H ₊ < 18

En un estudio realizado por Becerra, Centeno and Giraldo, 2010 sintetizaron catalizadores de gamma alúmina y 1% de sodio o potasio, reportaron que únicamente se ve cambio de color con azul de bromotimol, para el caso de alúmina/sodio, el valor de basicidad fue de 200 $\mu\text{mol/g}$, mientras que para el de alúmina/potasio fue de 400 $\mu\text{mol/g}$, de esta manera los autores indican que puede deberse al contenido relativamente bajo de los metales sodio y potasio.



CAPÍTULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL

3 Desarrollo experimental.

3.1 Equipos.

La Tabla 7 muestra los equipos utilizados para las reacciones de transesterificación.

Tabla 7 Equipos utilizados.

Equipo	Imagen
Centrífuga	
Baño térmico	
Mufla	
Estufa	

Equipo	Imagen
--------	--------

Sistema de recirculación



Parrilla de calentamiento y agitación



Balanza analítica



Rotavapor





3.2 Materiales.

A continuación, se enlistan los materiales utilizados para las reacciones de transesterificación:

- Vasos de plástico FALCON.
- Termómetro de 250 °C.
- Vasos de precipitado de 100 ml, 250 ml, 1000 ml.
- Probeta de 50 ml.
- Micropipeta.
- Embudo de separación de 1 l.
- Crisol.
- Pinzas para crisol.
- Embudo de separación de 125 ml.
- Matraz de bola.
- Perlas de ebullición.
- Reactor batch de vidrio y deflectores.
- Agitador magnético.
- Espátula.
- Embudo de vidrio.
- Matraz kitasato.
- Embudo de placa porosa.
- Viscosímetro 150.

3.3 Reactivos.

A continuación, se enlistan en la Tabla 8 los reactivos utilizados para las reacciones de transesterificación.

*Tabla 8 Información de reactivos.*

Reactivo	Proveedor
Boehmita DISPAL 18N4-80	SASOL
Nitrato férrico nonahidratado	Fermont
Hidróxido de potasio	Fermont
Metanol	Fermont
Heptano	Fermont

3.4 Aceite de cocina reusado.

El aceite de cocina reusado se obtuvo de una marisquería de San Luis Mextepec, Zinacantepec, Estado de México. Las propiedades del aceite de reuso son diferentes de las propiedades del aceite vegetal fresco, debido a que éste es sometido a reacciones de oxidación e hidrólisis, este tipo de aceite necesita de un pretratamiento para poder usarse en la reacción de transesterificación.

3.4.1 Filtración.

El primer paso fue filtrar el aceite, con ayuda de una manta, en este paso se desea limpiar el aceite de aquellos residuos de mayor tamaño, como restos de comida frita.

3.4.2 Centrifugado.

El aceite fue centrifugado a 5000 rpm durante un periodo de 10 minutos, posteriormente, se apreció que el alimento remanente se depositó en el fondo del tubo, finalmente se recuperó el aceite.



3.4.3 Desgomado.

El desgomado se realizó colocando 1000 ml de aceite y 100 ml de agua en un embudo de separación, ambos líquidos a una temperatura de 80 °C. Una vez en el embudo, se realizaron movimientos laterales rápidos, para poner en contacto al aceite y el agua. Para lograr una mejor separación, se dejó reposar la mezcla durante un día, para que el agua y las gomas puedan separarse del aceite. Finalmente se recuperó el aceite, desechando primero el agua del embudo.

3.4.4 Rotavapor.

Por último, el aceite se colocó en un matraz de bola, para ser tratado en el rotavapor a 60 °C y a 80 rpm, durante 30 minutos, de esta manera se logran quitar los restos de agua.

3.4.5 Acidez y viscosidad del aceite.

La caracterización del aceite de cocina reusado se realizó mediante dos pruebas, la prueba de acidez y la prueba de viscosidad. Esto nos permite conocer las propiedades más importantes del aceite con el que se hará la reacción de transesterificación.

Ambas pruebas se realizan siguiendo los métodos descritos en la norma UNE-EN 14214, en la cual se describe el procedimiento a seguir y las consideraciones a tomar para asegurar un resultado confiable.

3.5 Catalizadores de alúmina.

3.5.1 Gamma alúmina.

La fase de interés es la gamma, para ello, se calcinó la boehmita a 550°C por 3 horas, por indicaciones del proveedor SASOL, en una mufla. A continuación, se presentan las propiedades de la gamma alúmina.



Tabla 9. Propiedades de la alúmina después de la activación a 550°C por 3 horas.(SASOL Chemicals, 2019)

Propiedades	DISPAL 18N4-80
Al ₂ O ₃ (%)	80
Densidad aparente (g/l)	870
Tamaño de partícula d ₅₀ (μm)	50
Área superficial BET (m ² /g)	180
Volumen de poro (ml/g)	0.5

3.5.2 Impregnación húmeda y filtración.

Una vez calcinada la boehmita y obtenida la gamma alúmina, se realizó la impregnación húmeda. Las dispersiones de alúmina y el metal que se desea impregnar (hierro o potasio, 10% en peso) utilizando para ello hidróxido de potasio (KOH) y nitrato férrico nonahidratado (Fe(NO₃)₃· 9 H₂O), se agitaron vigorosamente, posteriormente se añadió la solución del metal a la dispersión de alúmina y se agitaron con ayuda de un agitador triangular durante 4 horas.

Posteriormente, se filtró la dispersión obtenida con ayuda de un embudo de placa porosa a vacío y se recuperó el sólido. Para eliminar completamente el agua, el sólido se secó en una mufla a 75 °C durante 19 horas.



3.5.3 Activación.

De acuerdo con (Mohamed *et al.*, 2020; Yazdani *et al.*, 2021) el sólido se calcinó a 400°C por 3 horas, ya que los autores indican que usaron esas condiciones en la preparación del catalizador.

3.6 Caracterización de la alúmina y los catalizadores.

3.6.1 Termograma TGA.

El análisis de termogravimetría se llevó a cabo en el equipo STA 8000 de PerkinElmer, con un flujo de gas de 20 ml/min, un flujo de calor de 1 mW, en un rango de temperatura de 25–1000 °C.

3.6.2 Difracción de Rayos X.

Dicho análisis se realizó en un Difractómetro de polvos Bruker D8 Advance, las condiciones fueron, ánodo de cobre ($K\alpha = 0.1540 \text{ \AA}$), a 30 kV y 25 mA, en 2θ en un rango de 5° a 80° y 0.3 s/paso. Para el análisis de los elementos y la comparación de tarjetas se usó la base de datos del software EVA.

3.6.3 Método Hammett para basicidad.

Se realizaron pruebas cuantitativas (basicidad) y cualitativas (fuerza básica), utilizando como indicadores, azul de bromotimol y fenolftaleína, la titulación se realizó con una solución de ácido benzoico 0.01 M en benceno, se siguió el método descrito por (Kozo Tanabe, 1989; Ono and Hattori, 2011).



La ecuación utilizada para el cálculo de la basicidad fue:

$$\text{Basicidad } \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) = \frac{\text{Gasto volumétrico (L)} * M \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) * 1000}{\text{Peso de catalizador (g)}}$$

Ecuación 1 Basicidad Hammett.

3.7 Reacción de transesterificación.

La reacción de transesterificación se llevó a cabo en un reactor tipo batch de tres bocas, con deflectores, un termómetro y conectado a un sistema de recirculación. El proceso se muestra en la Figura 6.

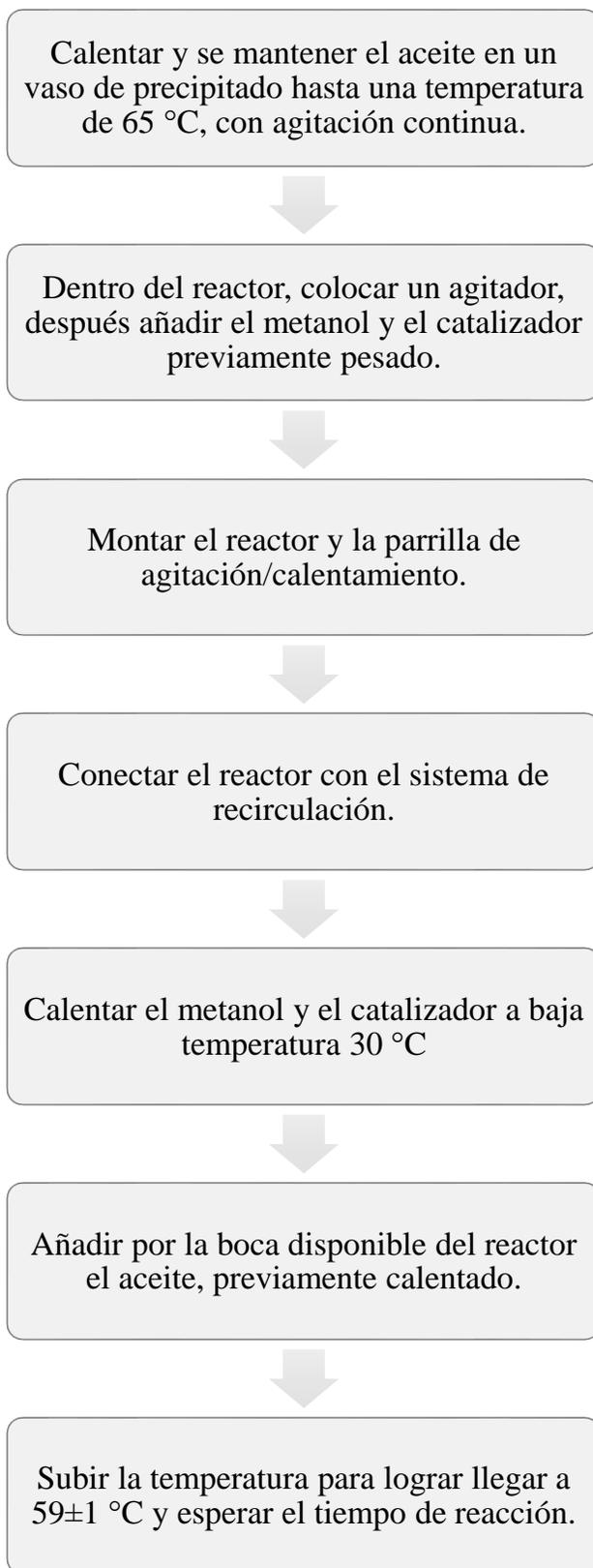


Figura 6 Procedimiento para la reacción de transesterificación. Propia.



3.7.1 Temperatura de reacción.

La temperatura de reacción que se utilizó en los artículos de referencia fue de 60°C idealmente, pero se mantuvo un rango de 58- 60 °C, tal como se ve en la Tabla 4 las temperaturas no varían significativamente. Por tal motivo, las reacciones se realizaron a 60 °C, la temperatura de reacción no será motivo de estudio en este proyecto.

3.7.2 Porcentaje de catalizador y porcentaje de metal impregnando.

El porcentaje en peso de catalizador que se utilizó en la reacción fue de 3% y de 6%, tomando como referencia el masa del aceite a usar en las respectivas reacciones.

Los metales que se incorporaron en el soporte, fueron el potasio y el hierro, de tal forma que se hicieron reacciones con un 10% en peso de potasio, utilizando para ello hidróxido de potasio (KOH) y 10% en peso de hierro, utilizando nitrato férrico nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$), posteriormente se realizó una reacción con 10% en peso de cada uno (hierro y potasio).

3.7.3 Relación molar metanol: aceite.

La relación metanol: aceite que se usó para las reacciones fue de 1:9 y de 1:6, con el propósito de identificar el efecto de esta variable sobre la factibilidad de la transesterificación.

En la Figura 7 se observa el reactor, los deflectores (dentro del reactor), el termómetro y el montaje que se realizó para conectar el reactor a la columna de condensación.

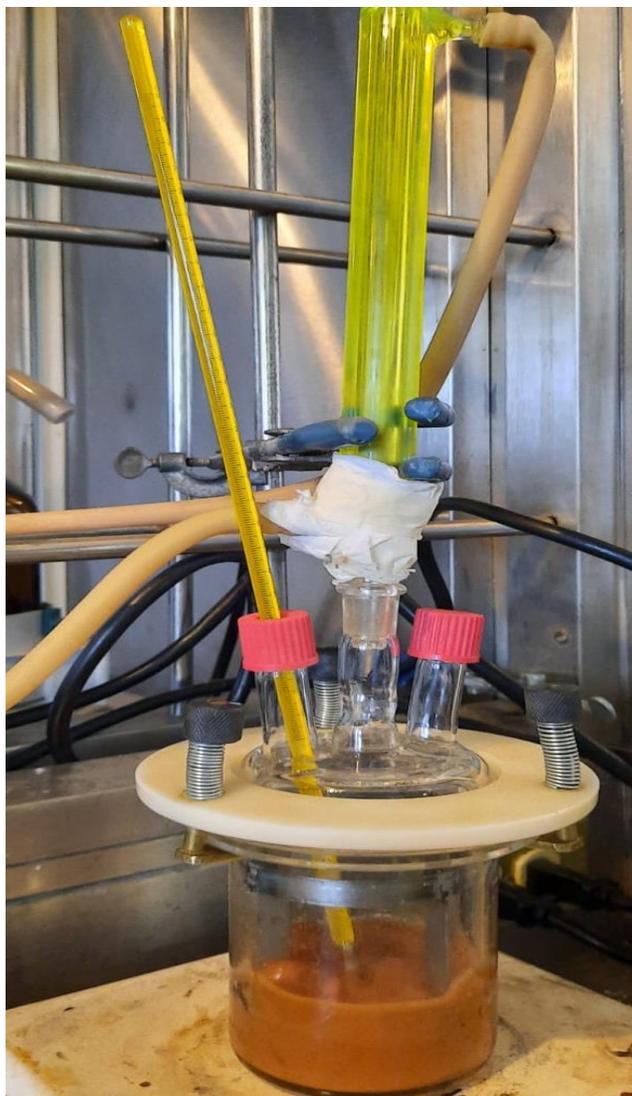


Figura 7 Montaje del reactor. Propia.

3.8 Procesamiento del producto de reacción.

Una vez concluido el tiempo de reacción, se esperó aproximadamente 10 minutos para enfriarse la mezcla de reacción, posteriormente se centrifugó por 15 minutos para poder separar el catalizador del producto.

Al separar el catalizador, la muestra se pasó por rotavapor para quitar los restos de metanol que pudieran seguir en el producto. Al terminar este proceso, se colocó el producto en un embudo de separación y se dejó toda la noche. Al día siguiente se separó el biodiesel de la glicerina.



3.9 Viscosidad.

La prueba de viscosidad se realizó utilizando un viscosímetro de Ostwald. La prueba de viscosidad es fundamental en este estudio, ya que se usará como base para la cuantificación del porcentaje de ésteres metílicos obtenidos, por medio de una fórmula empírica. Dicha prueba se realiza por duplicado, el valor reportado es el promedio de éstas.



CAPÍTULO 4:
RESULTADOS.



4 Resultados.

4.1 Caracterización del aceite de reuso.

Las pruebas realizadas al aceite de cocina reusado fueron acidez y viscosidad. Los resultados se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10 Propiedades del aceite de cocina reusado.

Prueba	Aceite de cocina reusado	Biodiesel Norma UNE 14412
Acidez (mg KOH/g)	1.18	0.5 máx.
Viscosidad (cSt)	43.438	3.5- 5.0

Como se observa, las propiedades del aceite de cocina reusado y del biodiesel son muy diferentes, los datos obtenidos del aceite sirvieron para comparar los resultados obtenidos en función de la viscosidad.

4.2 Caracterización de catalizador heterogéneo.

4.2.1 Termograma TGA.

En la Figura 8 se muestra un termograma de la boehmita, con la finalidad de conocer la temperatura óptima de calcinación de la alúmina, además de poder apreciar la pérdida de peso, lo cual indicaría el cambio de fase a gamma alúmina, tal como se describió en el capítulo dos. Como puede observarse en la Figura 8 ocurre una pérdida de peso del 3.3 % lo cual se puede atribuir a la desorción del agua, por otro lado, de los 200 °C a los 450 °C se puede apreciar el cambio de fase a gamma alúmina, ya que pierde el 15.61 %, finalmente la pérdida de 4.53% a los 1000 °C puede atribuirse al cambio de fase correspondiente a α -alúmina.

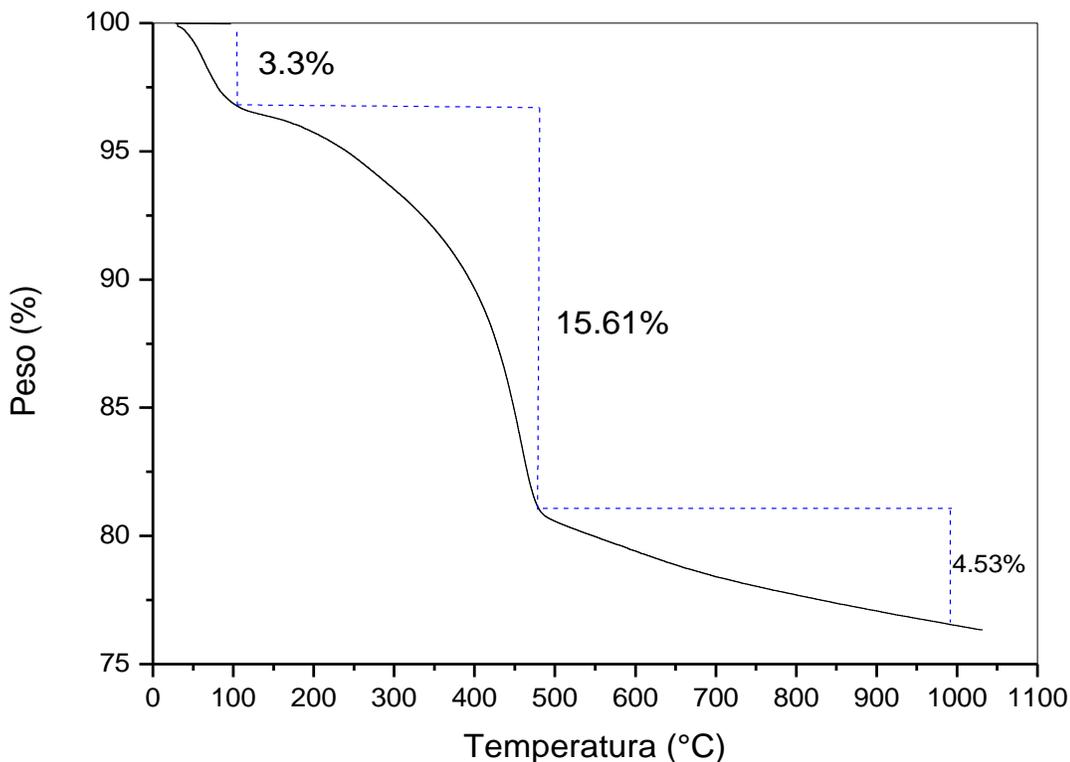


Figura 8 Termograma de la boehmita. Propio.

4.2.2 Difracción de Rayos X (XRD).

4.2.2.1 Boehmita.

Para determinar las fases cristalinas en la boehmita se empleó difracción de rayos X. En la Figura 9 se muestra el difractograma de esta alúmina. De acuerdo con la tarjeta JCPDS # 01-083-1505, los picos observados sí corresponden a boehmita γ en ángulos 2θ : 14.39, 28.07, 31.29, 38.36, 48.97, 51.56, 55.25, 60.56, 64.10, 67.80, 71.99°.

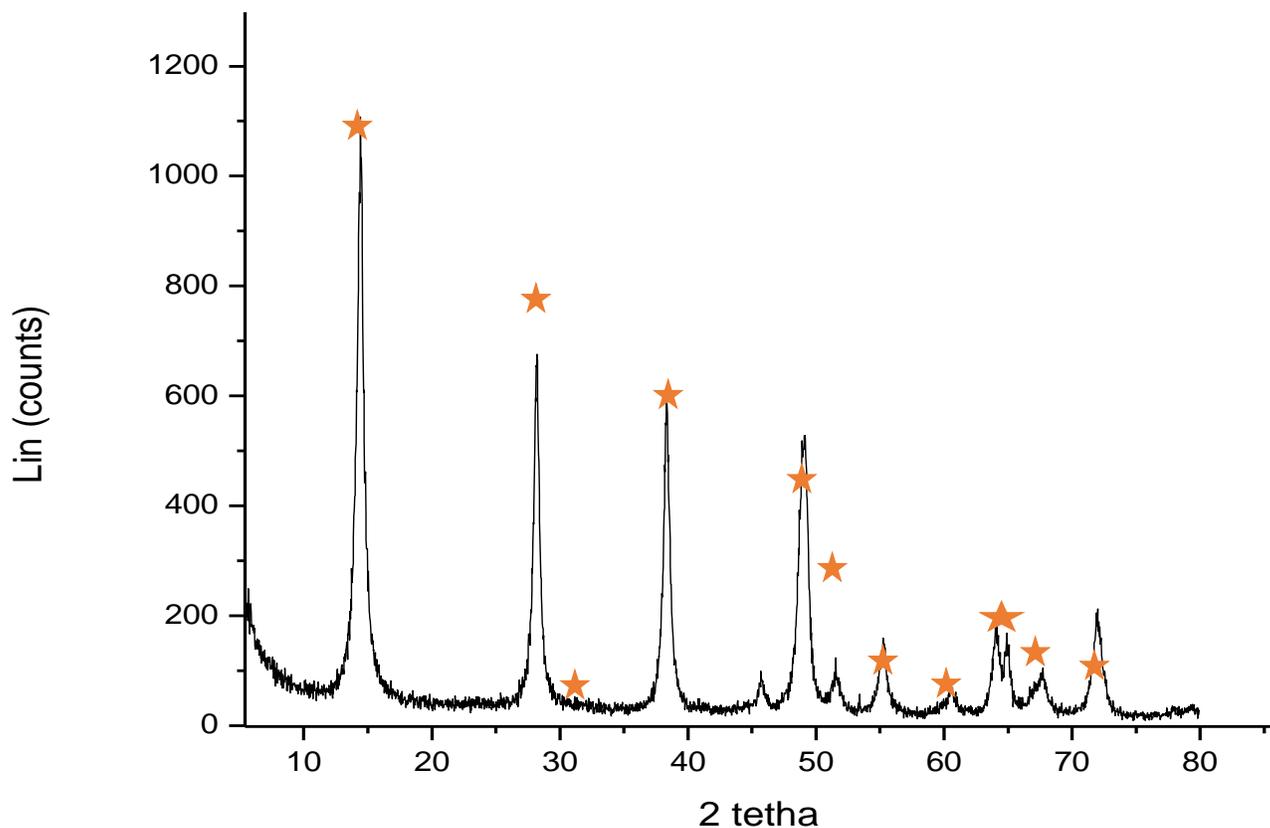


Figura 9 Patrón XRD de la boehmita (JCPDS # 01-083-1505).

4.2.2.2 Alúmina calcinada a 500°C.

La Figura 10 presenta el difractograma que se obtiene al calcinar la alúmina (Boehmita) a 500°C por tres horas, los principales componentes de la alúmina calcinada fueron Al_2O_3 y $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los picos característicos del óxido de aluminio a un ángulo 2θ : 19.44, 30.11, 37.38, 39.34, 45.81, 50.18, 60.68, 66.83° (JCPDS # 01-074-2206). Los picos del óxido de aluminio eta a 2θ : 19.44, 30.11, 37.38, 39.34, 45.81, 50.18, 60.68, 66.83, 70.26° (JCPDS # 01-079-1557).

Lo anterior indica, que las condiciones a las que fue calcinada la Boehmita (de acuerdo con el proveedor) no fueron las apropiadas para asegurar el cambio de fase a gamma alúmina.

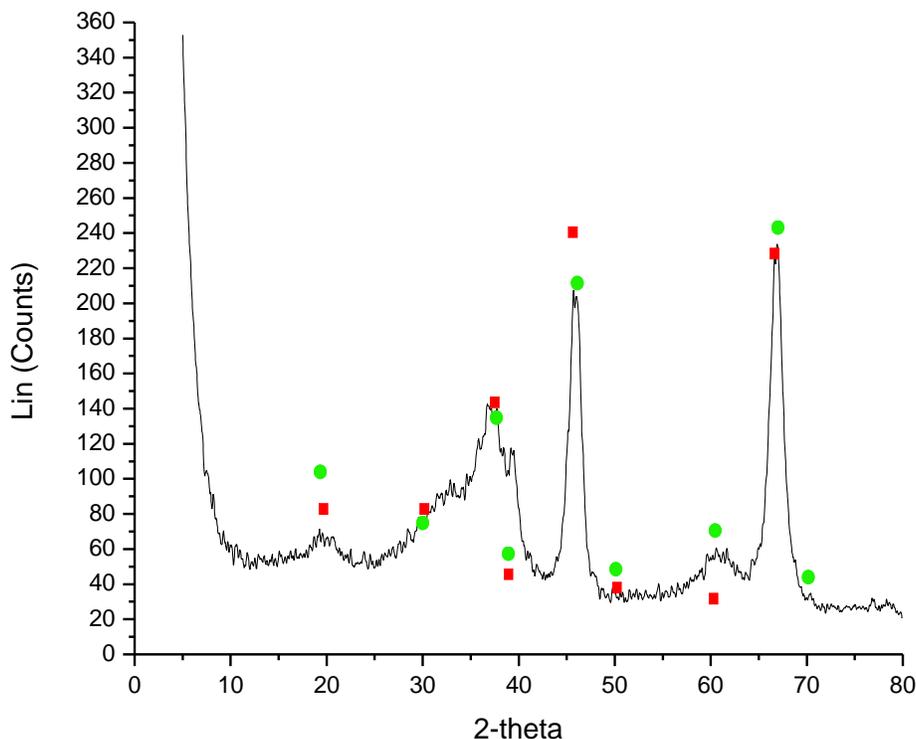


Figura 10 Patrón XRD de la alúmina calcinada a 500°C por 3 horas [■ Al₂O₃ (JCPDS # 01-074-2206), ● η-Al₂O₃ (JCPDS # 01-079-1557)]

4.2.2.3 Alúmina con pretratamiento y calcinada a 500°C.

Para lograr obtener gamma alúmina se llevó a cabo un pretratamiento recomendado por el proveedor SASOL, se adicionó agua desionizada a la bohemita y se agitó constantemente por 30 minutos. Como puede observarse en la Figura 11, los picos del difractograma corresponden a δ-Al₂O₃, η-Al₂O₃ y γ-Al₂O₃. Los picos de la gamma alúmina se obtuvieron a un ángulo 2θ: 19.55, 32.32, 37.18, 39.45, 46.07, 50.12, 57.56, 61.13, 67.11, 80.06°.

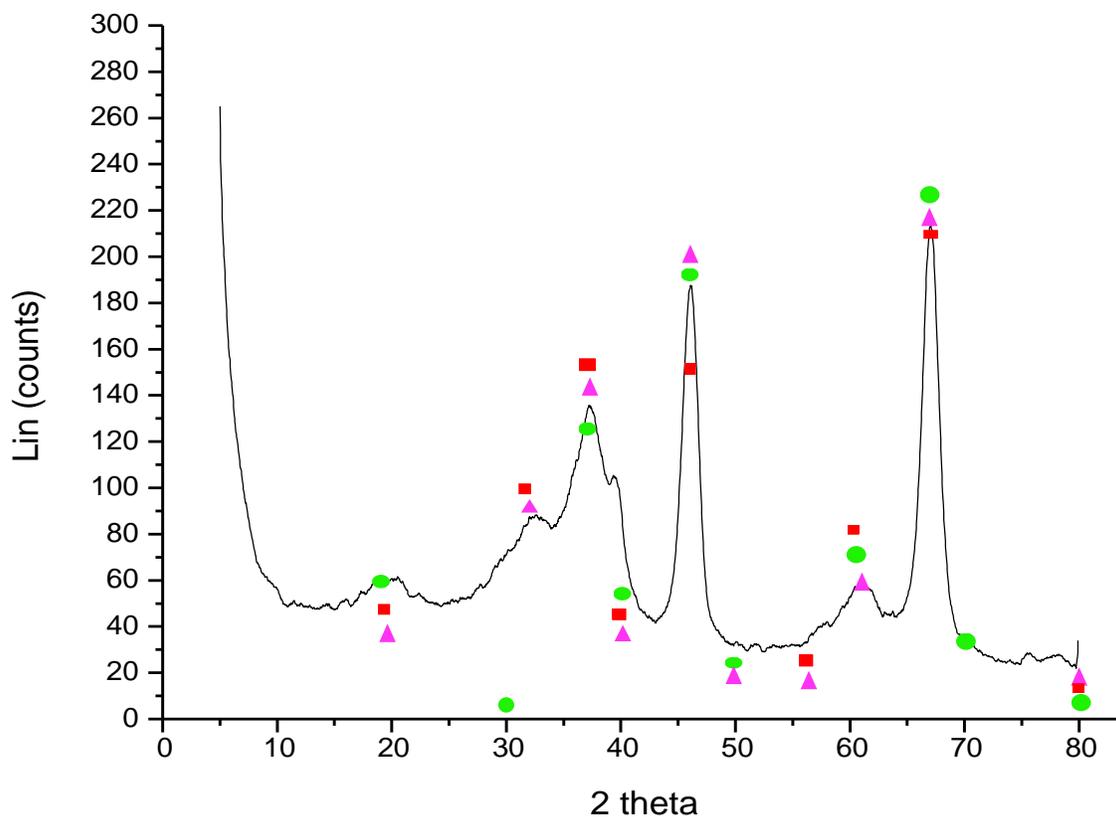


Figura 11 Patrón XRD de la alúmina pretratada y calcinada a 500°C por 3 horas [\blacksquare δ - Al_2O_3 (JCPDS # 01-088-1609), \bullet η - Al_2O_3 (JCPDS # 01-079-1557) \blacktriangle γ - Al_2O_3 (01-079-1558)]

4.2.2.4 Catalizador alúmina/potasio.

El difractograma de rayos X del catalizador de potasio y alúmina como soporte se muestra en la Figura 12. Puede observarse la presencia de $\text{K}_2\text{Al}_{10.67}\text{O}_{17}$ a 2θ : 17.05, 19.28, 22.35, 26.28, 28.50, 30.75, 33.35, 35.13, 36.90, 39.50, 43.05, 45.97, 48.22, 50.34, 54.69, 58.26, 60.52, 66.83, 71.04° (JCPDS # 01-077-2314). Lo anterior garantiza la presencia de óxido de potasio en el catalizador.

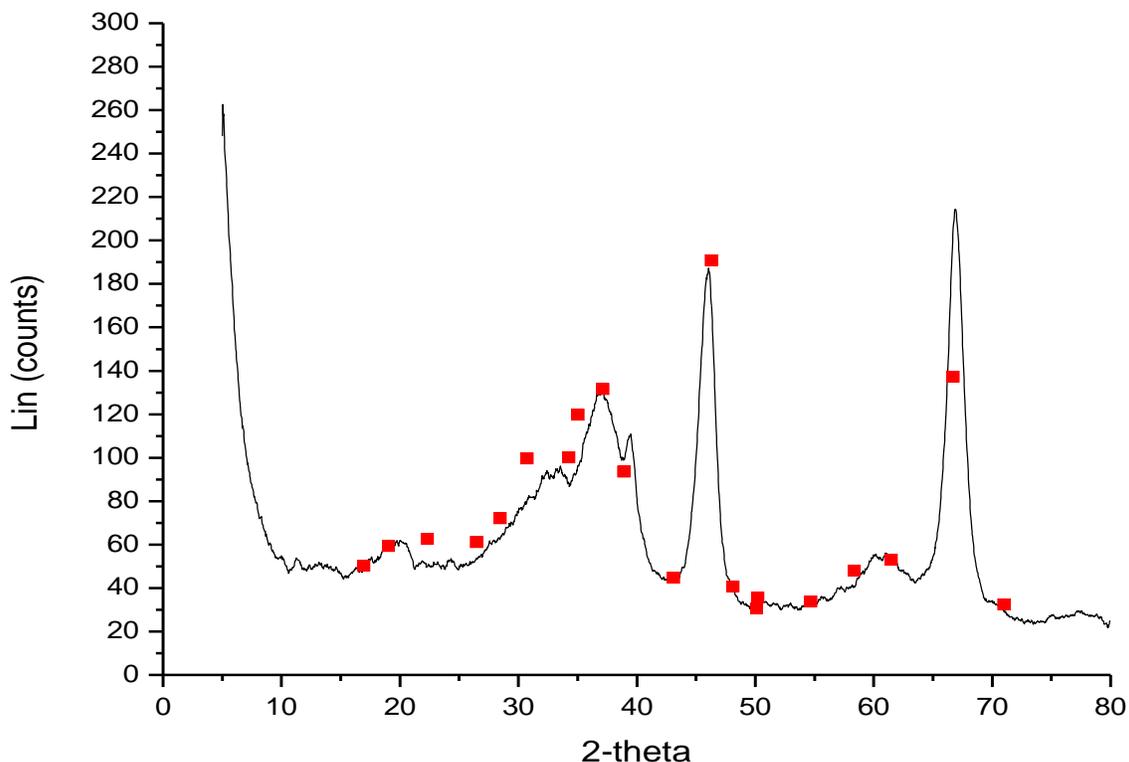


Figura 12 Patrón XRD del catalizador alúmina/ potasio $K_2Al_{10.67}O_{17}$ (JCPDS # 01-077-2314).

4.2.2.5 Catalizador alúmina/ hierro.

Para el caso del catalizador de hierro empleando como soporte alúmina, en la Figura 13 se observan las fases cristalinas de δ - Al_2O_3 con ángulos de 2θ : 15.14, 19.14, 30.86, 37.11, 39.36, 45.80, 45.97, 55.60, 60.34, 66.86, 78.07° (JCPDS # 01-088-1609) y η - Al_2O_3 con ángulos de 2θ : 19.14, 37.11, 39.36, 45.80, 49.59, 60.34, 66.86, 69.83° (JCPDS # 01-079-1557), por otro lado, también se identificó el β - Fe_2O_3 óxido de hierro beta con ángulos de 2θ : 16.14, 19.14, 24.37, 28.13, 33.87, 35.87, 38.36, 40.12, 43.36, 48.86, 51.84, 57.58, 78.31° (JCPDS # 01-076-1821).

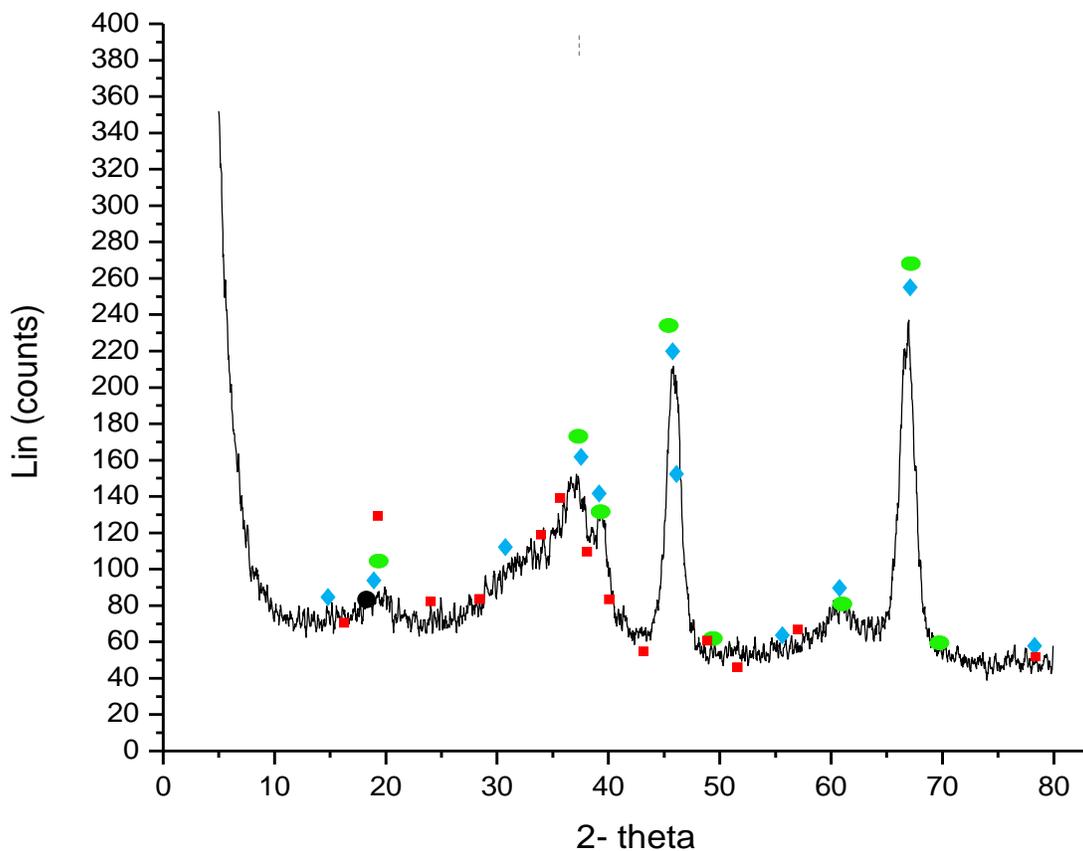


Figura 13 Patrón XRD del catalizador alúmina/hierro [■ β - Fe_2O_3 (JCPDS # 01-076-1821), ● η - Al_2O_3 (JCPDS # 01-079-1557) y ◆ δ - Al_2O_3 (01-088-1609)].

4.2.2.6 Catalizador alúmina/potasio/hierro.

En el difractograma que mostrado en la Figura 16 del catalizador de alúmina/potasio/hierro, se observa coincidencias en los patrones referentes al $\text{K}_2\text{Al}_{10.67}\text{O}_{17}$ a 2θ : 15.88, 19.10, 22.35, 33.35, 35.13, 36.90, 37.45, 37.97, 39.50, 45.97, 66.82, 67.38, 71.04, 77.58° (JCPDS # 01-077-2314 y al óxido de aluminio y hierro o hercinita FeAl_2O_4 a 2θ : 29.80, 34.58, 43.25, 54.12, 59.22, 64.61° (JCPDS # 01-082-0588), algunos picos coinciden claramente, entonces, podríamos decir que se logró impregnar el potasio y el hierro en la alúmina.

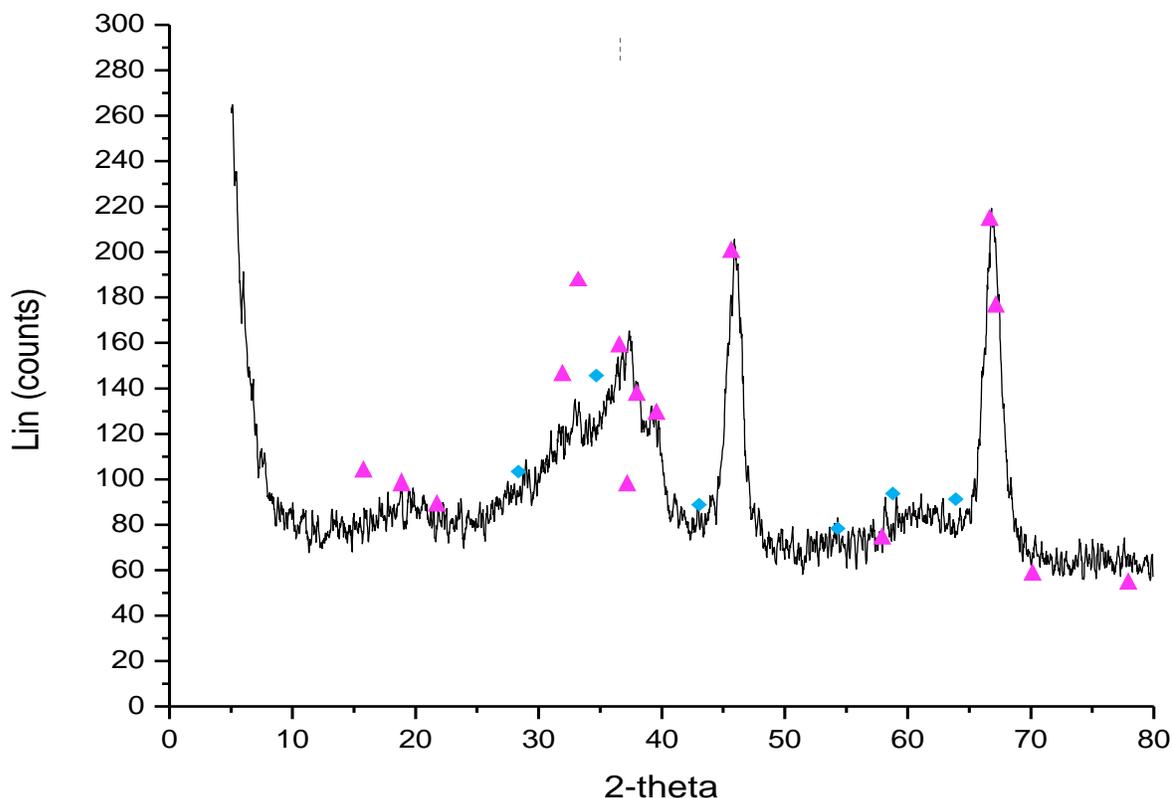


Figura 14 Patrón XRD del catalizador alúmina/ potasio/ hierro [▲ $K_2Al_{10.67}O_{17}$ (JCPDS # 01-077-2314) y ◆ $FeAl_2O_4$ (JCPDS # 01-082-0588)]

4.2.3 Método Hammett.

Para determinar la basicidad de los catalizadores se empleó el método Hammett, el cual es una prueba cualitativa. La fuerza básica fue realizada mediante la observación del cambio de color en los indicadores utilizados. El azul de bromotimol es amarillo en medio ácido, azul en medio básico y verde en su forma neutra. Por otro lado, la fenolftaleína es incolora en medio ácido y rosa en medio básico.

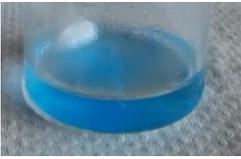
En la Tabla 11 se observa el cambio de color que presentó con los indicadores mencionados anteriormente. En el caso de la gamma alúmina con el azul de bromotimol cambio a color azul verdoso, lo cual indica que está entre su estado neutro y el básico. Por tal motivo, la fuerza básica podría encontrarse en un rango de $6 < H_- < 7.6$. Por otra parte, cuando se añade fenolftaleína también muestra un ligero cambio de color a rosa claro, entonces podemos decir

que la fuerza básica está en un rango de $9.8 < H_+ < 15$, teniendo en cuenta que, el rosa no es intenso, probablemente el valor exacto podría encontrarse cercano al extremo izquierdo.

Para el caso del catalizador de gamma alúmina/ potasio, se nota el cambio radical en los colores, ya que fueron más intensos, tanto la prueba realizada con azul de bromotimol y la de fenolftaleína. En este caso el color rosa es más significativo, pues indica que el catalizador puede presentar buenas propiedades básicas y por ello, la fuerza básica se encuentra entre los valores $9.8 < H_+ < 15$.

Los catalizadores impregnados con hierro fueron complicados de caracterizar con esta prueba, ya que el color inicial de estos es rojizo, entonces los cambios de color no fueron iguales a los mencionados anteriormente. Aun así, puede notarse un cambio de color, el catalizador de alúmina/potasio/hierro, cambio a color café con ambos indicadores, si los comparamos con los realizados con el catalizador de alúmina/ hierro podemos observar que se notan colores más claros, eso podría deberse a que el catalizador de alúmina/ potasio/ hierro es más básico que el catalizador de alúmina/ hierro, puesto que, el segundo solo cuenta con los sitios básicos de la alúmina. Para una mejor apreciación se muestran las Figuras 15 y 16, en las cuales se puede hacer una comparación de color entre los tres catalizadores.

Tabla 11 Método Hammett para fuerza básica.

Catalizador	Azul de Bromotimol $6 < H_+ < 7.6$	Fenolftaleína $9.8 < H_+ < 15$
$\gamma - Al_2O_3$		
$\gamma - Al_2O_3/K$		

$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}/\text{Fe}$



$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$



Figura 15 Catalizadores con indicador de fenolftaleína.



Figura 16 Catalizadores con indicador de azul de bromotimol.

La prueba de basicidad se realizó mediante una titulación, la Tabla 12 muestran los resultados, tomando en cuenta la ecuación descrita en la parte experimental, que involucra el volumen gastado y la cantidad de catalizador, se calculó la basicidad de los catalizadores.

La basicidad del catalizador de alúmina con potasio es la que tiene el valor de basicidad mayor, con un valor de 0.1940 mmol/g, seguido de la alúmina con 0.1712 mmol/g, posteriormente se sitúa el catalizador de alúmina/hierro/potasio con 0.0182 mmol/g, finalmente alúmina/hierro con un valor de 0.0030 mmol/g.

El comportamiento observado en los catalizadores es interesante, ya que el potasio aumenta los sitios básicos, al ser impregnado en la alúmina. Por otro lado, cuando se impregna junto con el hierro, los sitios básicos disminuyen significativamente, entonces probablemente sea un catalizador ácido mayormente. Lo mismo se ve plasmado en el valor de alúmina/hierro, ya que como puede apreciarse la alúmina es la que da los sitios básicos, drásticamente inferiores a los sitios básicos contabilizados en alúmina sin impregnar.

También es interesante como, en los catalizadores impregnados con potasio, los valores de basicidad sean tan diferentes, siendo que la carga en ambos es del 10% de K, entonces el hierro juega un papel importante, pues la interacción entre alúmina/hierro/potasio está favoreciendo a que los sitios ácidos sean mayores, recordando que estos son aportados por el hierro y la alúmina, al ser anfótera.



Tabla 12 Basicidad de los catalizadores.

Catalizador	V gastado (L)	Cantidad de catalizador (g)	Basicidad (mmol/g)
$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	0.017	0.993	0.1712
$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}$	0.0194	1.000	0.1940
$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}/\text{Fe}$	0.0018	0.990	0.0182
$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$	0.0003	1.000	0.0030

4.3 Reacciones de transesterificación.

Para comprobar la efectividad de la alúmina como un catalizador heterogéneo para la obtención de biodiesel a partir de aceite de cocina usada se obtuvieron los siguientes resultados.

Las reacciones mostradas en la Tabla 13 se realizaron con 10% en peso de catalizador según sea el caso, hierro o potasio, a una temperatura de reacción de 58 ± 2 °C. Cabe mencionar que las reacciones fueron realizadas por duplicado.



Tabla 13 Reacciones.

No. Reacción	Catalizador	Relación Metanol: Aceite	Porcentaje en peso del catalizador (%)	Tiempo de reacción (h)	Viscosidad @ 40 °C * (cSt)	
R1	γ -Al ₂ O ₃	9:1	6	3	42.172	
R2	γ -Al ₂ O ₃ / Fe	9:1	6	3	42.679	
R3	γ -Al ₂ O ₃ / Fe	9:1	3	3	42.353	
R4	γ -Al ₂ O ₃ /Fe	6:1	3	3	43.165	
R5	γ -Al ₂ O ₃ / K	9:1	3	3	42.225	
R6	γ -Al ₂ O ₃ / Fe/ K	9:1	3	7	42.985	
R7	γ -Al ₂ O ₃ / K	9:1	3	7	43.110	
R8	γ -Al ₂ O ₃ / K	9:1	3	7	43.186	Doble calcinación
R9	γ -Al ₂ O ₃ / K	9:1	3	7	34.880	Aceite refinado
R10	γ -Al ₂ O ₃ / K	9:1	3	7	42.330	Alúmina calcinada @ 800°C
R11	γ -Al ₂ O ₃ / K	9:1	3	7	42.875	Alúmina con pretratamiento
R12	γ -Al ₂ O ₃ / K	9:1	3	7	43.200	Diferente alúmina sin calcinar
R13	γ -Al ₂ O ₃ / K	9:1	3	7	43.200	Diferente alúmina calcinada

*El valor de viscosidad para biodiesel en la norma UNE 14214 es 3.5- 5.0 mm²/s @ 40 °C.

La R1 se realizó únicamente con alúmina como catalizador, una relación metanol: aceite de 9:1, porcentaje de catalizador de 6% y tiempo de reacción de 3 horas. El valor de viscosidad fue de 42.172 cSt, al realizar el cálculo con la ecuación empírica para el porcentaje de ésteres metílicos, el resultado fue un valor negativo, lo cual puede interpretarse como cero % de FAMES. Sin embargo, comparado con el valor de la viscosidad del aceite de cocina de reúso, que fue de 43.43 cSt (43.43 mm²/s) se aprecia que, disminuyó la viscosidad, pero aún no se encuentra en el rango que debe estar para ser considerado biodiesel, el cual es de 3.5- 5.0 mm²/s @ 40 °C según la norma UNE 14214.



Para la R2, el catalizador utilizado fue alúmina/10% hierro, con las mismas condiciones que la reacción R1, para conocer el comportamiento del hierro, el valor de viscosidad fue de 42.679 cSt, si lo comparamos con el valor de la R1, podemos decir que aumento, esto debido a que el catalizador es considerado ácido, lo cual no es favorable, ya que en un estudio realizado por Xie, W. and Li, H, 2006, midieron la fuerza básica mediante el método Hammett, los resultados mostraron que, aquellos con una fuerza menor a 7.2 no reaccionaron, mientras que los situados en $9.3 < H_0 < 15.0$, tuvieron rendimientos bajos, comparados con los catalizadores que tenían una fuerza básica de $15.0 < H_0 < 18.4$, de aquí podemos deducir, que los catalizadores obtenidos en este proyecto no cuentan con la fuerza básica necesaria para poder llevar a cabo una reacción de transesterificación satisfactoria.

Otro punto a tener en cuenta es que, ellos utilizaron aceite de soja, con un valor de acidez menor a 0.1 mg KOH/g, por otro lado, en este proyecto se utilizó aceite de cocina reusado con un valor de acidez de 1.18 mg KOH/g, lo cual afecta a la reacción por la cantidad de ácidos grasos libres.

En la R3 se disminuyó el porcentaje del catalizador, debido a que en la reacción con 6%, la agitación resultaba complicada, además porque Mohamed *et al.*, 2020 reporta que el porcentaje que muestra mejores resultados es de 3%. El valor de viscosidad reportado para esta reacción fue de 42.353 cSt, el cual fue menor al reportado en R2, lo cual indica que al disminuir el porcentaje de catalizador mejoró el resultado, al menos en este caso.

Hasta este punto, se probó cambiar algunas variables para ver como afectaban la viscosidad, es evidente que, ninguna de estas variaciones en las reacciones ayudó a tener un mejor desempeño en la producción de FAMES, basándonos en la viscosidad.

El valor de acidez del aceite de reúso que se utilizó en estas reacciones fue de 1.18 mg KOH/g, y el reportado por Yazdani *et al.*, 2021 fue de 0.53 mg KOH/g, esta diferencia en la acidez del aceite puede afectar el desempeño del catalizador, por ello, se utilizó aceite refinado para hacer la R9, con la intención de saber si el catalizador de alúmina/ potasio no era lo suficientemente básico, se puede decir que mejoro el desempeño, pero sigue estando muy alejado de los valores esperados para ser considerado biodiesel.



En las reacciones R10 y R11, se trató de hacer algún cambio en las propiedades estructurales de la alúmina, por un lado, calcinando a mayor temperatura, paso de calcinarse a 550°C a 800°C, para tratar de mejorar el desempeño del catalizador, por otro lado, se le realizó un pretratamiento recomendado por el distribuidor SASOL, que requería adicionar agua desionizada a la bohemita y agitar constantemente por 30 minutos, ninguna de estas intervenciones sirvió.

Por otra parte, en los difractogramas, no se obtuvo la fase gamma al calcinar a 550 °C la boehmita comercial de SASOL, esto puede deberse a que los rangos de temperatura que asocian el cambio de fase son aproximados, ya que depende del grado de cristalinidad, la presencia de impurezas en los materiales iniciales y de los tratamientos térmicos subsecuentes (Levin y Brandon, 1998).

Teniendo en cuenta que la gamma alúmina es de suma importancia en catálisis debido a sus propiedades estructurales, como la alta área superficial, esto puede afectar al catalizador a la hora impregnar el sitio activo.

Evidentemente, los resultados no fueron los esperados, pues a pesar de los cambios realizados en algunas variables, no se logró una mejora significativa. Por ese motivo, la prueba de acidez no se llevó a cabo, ya que no se obtuvo biodiesel.

En un estudio realizado por Becerra, Centeno y Giraldo, 2010, sintetizaron algunos catalizadores, entre ellos, uno de gamma alúmina/ potasio, el valor de basicidad se realizó con el método Hammett y el resultado fue de 0.4 mmol/ g, también mencionan que para la reacción de transesterificación de triacetina (triglicérido triacetoxipropano), a partir de sitios básicos de fortaleza $9,3 < H_+ < 15,0$ se obtienen altas conversiones, por otro lado, concluyen que, también es afectada no únicamente por la fuerza sino por la cantidad de sitios básicos.

De este modo, vemos que los catalizadores sintetizados en este proyecto no cumplen, ni con la cantidad de sitios básicos, ni con la fortaleza necesaria para llevar a cabo la reacción de transesterificación.

Cabe mencionar que, en los artículos tomados de referencia (Mohamed *et al.*, 2020) y (Yazdani *et al.*, 2021), realizan la síntesis de la gamma alúmina, en contraste con lo realizado en este proyecto, donde únicamente se utilizó boehmita comercial.



En consecuencia, se puede concluir que, al no conseguir la fase gamma de la alúmina, las propiedades no fueron las necesarias para lograr impregnar los sitios activos en los catalizadores de manera satisfactoria.

Aunado a esto, en la prueba de basicidad de Hammett, los catalizadores no cuentan con la fortaleza básica necesaria, y tomando en cuenta a Becerra, Centeno y Giraldo, 2010 tampoco se cuenta con la cantidad necesaria de sitios activos para llevar a cabo la reacción de transesterificación.



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.



5 Conclusiones.

En el presente trabajo, se realizaron pruebas para la obtención de biodiesel a partir de aceite de cocina de reúso, utilizando un catalizador heterogéneo bifuncional de alúmina/ hierro/ potasio, sintetizados mediante impregnación húmeda, sin embargo, no se logró dicha obtención.

Así mismo, la investigación documental se abordó como ejes principales, el biodiesel y sus generalidades, así como, la alúmina y su relevancia como catalizador para la producción de biodiesel. En esta parte, se concluye que el biodiesel tiene mucho potencial, en cuanto a catalizadores heterogéneos, ya que brindan soluciones a problemáticas referentes al uso de los catalizadores homogéneos, principalmente la separación del catalizador de los productos y al reúso.

El uso de la alúmina ha sido importante debido a sus propiedades estructurales. El continuar con esta línea de investigación será relevante debido a que hay más opciones de sitios activos para impregnar en la alúmina, así como métodos de síntesis, tanto de la alúmina como de los catalizadores.

El proceso de síntesis de la alúmina y el tratamiento térmico posterior, son de gran importancia, debido a que las propiedades estructurales como: el área superficial BET, el tamaño de poro y el diámetro de poro dependen de la manera en que se lleven a cabo estos procesos, es así que finalmente, influyen al momento de sintetizar un catalizador con soporte de gamma alúmina.

Los catalizadores sintetizados con boehmita comercial e impregnados con 10 % de K o Fe, no cumplen con la cantidad ni la fortaleza de sitios básicos necesarios para la obtención satisfactoria de biodiesel.

Los catalizadores sintetizados, no lograron obtener el rendimiento deseado, esto bajo las condiciones de reacción, materias primas y procesos descritos en este proyecto. Por lo tanto, se concluye que la hipótesis planteada en este proyecto no se puede validar.



De esta manera, se concluye que, los catalizadores heterogéneos de alúmina, pueden tener buenos resultados para la producción de biodiesel, como se describió en el capítulo dos, pero debe tomarse en cuenta la manera de procesar la alúmina y la cantidad de metal impregnado para poder lograr la fortaleza básica necesaria.

Por último, la temperatura de reacción fue 60 °C, lo cual pudo ser contraproducente, ya que el metanol ebulle a una temperatura de 64.7 °C, sin embargo, al estar en Toluca, la presión es de 558 mmHg y el punto de ebullición del metanol es de 56.97 °C aproximadamente, recordando que, usar temperaturas de reacción por arriba del punto de ebullición, causa formación de burbujas, lo cual afecta a la reacción haciendo que requiera de un tiempo mayor.

6 Recomendaciones.

Para futuros proyectos, se recomienda en primera instancia, utilizar una temperatura inferior a 56.97 °C, por lo mencionado anteriormente.

Por otro lado, debido a que la boehmita comercial empleada y procesada con las indicaciones del proveedor, no aseguran la obtención de la gamma alúmina, se recomienda realizar la síntesis del precursor de gamma alúmina, tal como lo describen Yazdani *et al.*, 2021 y Mohamed *et al.*, 2020.

Si se sintetiza la alúmina o se desea utilizar boehmita comercial, se recomienda hacer un estudio térmico previo, para asegurar el cambio de fase a gamma alúmina.

Aunado a lo anterior, Boumaza *et al.*, 2009 realizó un estudio en el cual encontró que los polvos de boehmita DISPAL 21N4-80, cambiaban a gamma alúmina al calcinar a 873 K (600°C) por 24 horas. El proceso que se llevó a cabo, fue el siguiente:

- Calentar hasta 873 K con una velocidad de calentamiento de 5 K/min.
- Mantener la temperatura por 24 horas.
- Se somete la muestra a un enfriamiento rápido a temperatura ambiente.



Se recomienda probar con distintas opciones de sitios activos para impregnar en la alúmina, así como métodos de síntesis de catalizador.



BIBLIOGRAFÍA.



7 Bibliografía.

1. Al-Saadi, A., Mathan, B. and He, Y. (2020) “Esterification and transesterification over SrO–ZnO/Al₂O₃ as a novel bifunctional catalyst for biodiesel production”, *Renewable Energy*, 158, pp. 388–399. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.05.171>.
2. Asri, N.P. *et al.* (2018) “Alumina supported zinc oxide catalyst for production of biodiesel from kesambi oil and optimization to achieve highest yields of biodiesel”, *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*, 3(1). Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s41207-017-0043-8>.
3. Barroso, I., (2020). Researchgate. [En línea] Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/340621119> Termogravimetría Fundamentos y Aplicaciones. [Último acceso: 21 Marzo 2023].
4. Becerra, M., Centeno, A. and Giraldo, S.A. (2010) “Búsqueda de catalizadores sólidos básicos para la producción de biodiesel”, *Información Tecnológica*, 21(4), pp. 57–66. Disponible en: <https://doi.org/10.1612/inf.tecnol.4361it.09>.
5. Boumaza, A. *et al.* (2009) “Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study”, *Journal of Solid State Chemistry*, 182(5), pp. 1171–1176. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.02.006>.
6. Cabrera, M.E. (2017) “Obtención de biodiesel a partir de aceite residual comestible utilizando alúmina como catalizador”, *Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann*, Tacna, Perú.
7. Carre, S. *et al.* (2010) “Model reactions as probe of the acid-base properties of aluminas: Nature and strength of active sites. Correlation with physicochemical characterization”, *Applied Catalysis A: General*, 372(1), pp. 26–33. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.10.005>.
8. Cerón Ferrusca, M. *et al.* (2023) “Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: A Perspective on Catalytic Processes”, *Processes*, 11(7), p. 1952. Available at: <https://doi.org/10.3390/pr11071952>.
9. Cerón-Ferrusca, M. *et al.* (2021) “Bifunctional catalysts applied to produce biodiesel from waste cooking oil”, *CIERMMI Women in Science Engineering and Technology*



- TXV. ECORFAN, pp. 20–36. Disponible en: <https://doi.org/10.35429/h.2021.6.20.36>.
10. Chouhan, A.P.S. and Sarma, A.K. (2011) “Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 4378–4399. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.112>.
 11. Coria Aguilar, M.G. (2013) “Preparación de catalizadores de potasio por el método de deposición-precipitación con urea soportados en zeolita faujasita”, *Universidad Autónoma del Estado de México*, Toluca, México.
 12. Díaz Domínguez, Y. and Suárez-Hernández, J. (2011) “Generalidades sobre el Biodiesel”. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/356287264>.
 13. Energy Agency, I. (2021) “World Energy Outlook 2021”. Disponible en: www.iea.org/weo.
 14. Enguilo, V. (2016) “Estudio de actividad catalítica de CaO soportado en Al₂O₃ en la obtención de biodiesel a partir de aceite cártamo”, *Universidad Autónoma del Estado de México*, Toluca, México.
 15. Gutiérrez, L. and Vázquez, G. (2017) “Determinación de las propiedades acidas en materiales de Al₂O₃ y TiO₂ sulfatadas”, *Instituto Politécnico Nacional*, Ciudad de México, México.
 16. Harvey, D. (2022). Libretxts. [En línea] Disponible en: [https://espanol.libretxts.org/Quimica/Qu%C3%ADmica_Anal%C3%ADtica/An%C3%A1lisis_Instrumental_\(LibreTextos\)/31%3A_M%C3%A9todos_t%C3%A9rmicos/31.02%3A_An%C3%A1lisis_T%C3%A9rmico_Diferencial_y_Calorimetr%C3%ADa_Diferencial_de_Barrido](https://espanol.libretxts.org/Quimica/Qu%C3%ADmica_Anal%C3%ADtica/An%C3%A1lisis_Instrumental_(LibreTextos)/31%3A_M%C3%A9todos_t%C3%A9rmicos/31.02%3A_An%C3%A1lisis_T%C3%A9rmico_Diferencial_y_Calorimetr%C3%ADa_Diferencial_de_Barrido) [Último acceso: 21 Marzo 2023].
 17. Ilgen, O. and Akin, A.N. (2009) “Development of alumina supported alkaline catalysts used for biodiesel production”, *Turkish Journal of Chemistry*, 33(2), pp. 281–287. Disponible en: <https://doi.org/10.3906/kim-0809-29>.
 18. Khanbolouk, F. *et al.* (2017) “Utilization of spray-dried nanoporous gamma alumina support in biodiesel production from waste cooking oil”, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 7(2), pp. 191–200. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s40097-017-0214-9>.



19. Kondrasheva, N. and Ereemeeva, A. (2023) “Production of biodiesel fuel from vegetable raw materials”, *Journal of Mining Institute*. Disponible en: <https://doi.org/10.31897/pmi.2022.15>.
20. Kozo Tanabe, M.M.Y.O.H.H. (1989) “Determination of Acidic and Basic Properties on Solid Surfaces”, 51, pp. 5- 25, *Studies in Surface Science and Catalysis*.
21. Levin, I. and Brandon, D. (1998) “Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences”. Israel.
22. Li, Q., Jensen, J. and Bjerrum, N. (2009) “Chemistry, electrochemistry, and electrochemical applications: Aluminum. In Encyclopedia of Electrochemical Power Sources” Vol. Vol 1., pp. 695-708. Elsevier. Lyngby, Dinamarca.
23. Manik, G. *et al.* (2021) *Lecture Notes in Mechanical Engineering*. Disponible en: <http://www.springer.com/series/11693>.
24. Marinković, M. *et al.* (2022) “The effect of process parameters and catalyst support preparation methods on the catalytic efficiency in transesterification of sunflower oil over heterogeneous KI/Al₂O₃-based catalysts for biodiesel production”, *Fuel*, 315. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123246>.
25. Medina Villadiego, M., O.R.Y.& T.B.L. (2015) “Esterificación y transesterificación de aceites residuales para obtener biodiesel”, *Revista Luna Azul*, (40). Disponible en: <https://doi.org/10.17151/luaz.2015.40.3>.
26. Medina Ramírez, I.E., Chávez Vela, N.A. and Jáuregui Rincón, J. (2012) “Biodiesel, un combustible renovable Biodiesel, a renewable fuel”. Disponible en: www.huixtlaweb.com.
27. Melchiorre, M. *et al.* (2022) “Parts-Per-Million (Salen)Fe(III) Homogeneous Catalysts for the Production of Biodiesel from Waste Cooking Oils”, *Catalysis Letters* [Preprint]. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s10562-022-03948-x>.
28. Mohamed, M.M. *et al.* (2020) “A novel α -Fe₂O₃/AlOOH(γ -Al₂O₃) nanocatalyst for efficient biodiesel production from waste oil: Kinetic and thermal studies”, *Renewable Energy*, 160, pp. 450–464. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.07.006>.



29. Morales, F. (2016) “Estabilidad en catalizadores modificados de alúmina y sintetizados por sol-gel para la obtención de 5-hidroximetilfurfural (hmf) a partir de la deshidratación de fructosa en un reactor continuo”. *Universidad Autónoma de Nuevo León*, México.
30. Nayab, R. *et al.* (2022) “Sustainable biodiesel production via catalytic and non-catalytic transesterification of feedstock materials – A review”, *Fuel*, 328. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125254>.
31. Okechukwu, O.D. *et al.* (2022) “Improving heterogeneous catalysis for biodiesel production process”, *Cleaner Chemical Engineering*, 3, p. 100038. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100038>.
32. Ono, Y. and Hattori, H. (2011) *Solid base catalysis*. Tokio.
33. Orege, J.I. *et al.* (2022) “Recent advances in heterogeneous catalysis for green biodiesel production by transesterification”, *Energy Conversion and Management*. Elsevier Ltd. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115406>.
34. Paredes-Cervantes, S.A. *et al.* (2020) “Biocombustibles y su potencial en el mercado energético mexicano”, *Revista de Economía, Facultad de Economía, Universidad Autónoma de Yucatán*, 37(94), pp. 36–57. Disponible en: <https://doi.org/10.33937/reveco.2020.128>.
35. ONU, O. D. L. N. U., (1999). Informe de la 16ª Reunión del Comité del Codex sobre Grasas y Aceites. [En línea] Disponible en: <https://www.fao.org/3/X1736S/x1736s0a.htm> [Último acceso: 23 Marzo 2023].
36. Piloto-Rodríguez, R. *et al.* (2021) “Biodiésel: producción y uso Potential biogenic resources for a sustainable and environmental friendly energy use in Cuba”. *BioResCu View project*. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/356281817>.
37. Salinas, D. (2013) “Efecto del soporte en la actividad catalítica de óxidos metálicos para la producción de biodiésel”, *Universidad de Chile*, Chile.
38. Sánchez, M. *et al.* (2014) “Biodiesel production optimization using $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ based catalysts”, *Energy*, 73, pp. 661–669. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.06.067>.



39. SASOL Chemicals (2019) *Disperal dispal*.
40. Silva, J. and Medina, C. (2022) “Materiales y nanomateriales. Principios, aplicaciones y técnicas de caracterización”, *ESPOCH* [Preprint].
41. Solis, C. (2011) “Influencia del método de preparación de alúmina dopada con Fe en la combustión catalítica del tricloroetileno”. Nuevo León.
42. Sosa-Rodríguez, F.S. and Vazquez-Arenas, J. (2021) “The biodiesel market in Mexico: Challenges and perspectives to overcome in Latin-American countries”, *Energy Conversion and Management: X*, 12. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100149>.
43. Stuart, N.M. and Sohlberg, K. (2021) “The microstructure of γ -alumina”, *Energies*. MDPI. Disponible en: <https://doi.org/10.3390/en14206472>.
44. Sulaiman, N.F. *et al.* (2019) “In depth investigation of bi-functional, Cu/Zn/ Γ -Al₂O₃ catalyst in biodiesel production from low-grade cooking oil: Optimization using response surface methodology”, *Renewable Energy*, 135, pp. 408–416. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.11.111>.
45. Sun, Z.X. *et al.* (2008) “Effects of calcination temperature on the pore size and wall crystalline structure of mesoporous alumina”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 319(1), pp. 247–251. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.11.023>.
46. Suzihaque, M.U.H. *et al.* (2022) “Biodiesel production from waste cooking oil: A brief review”, *Materials Today: Proceedings* [Preprint]. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.527>.
47. Tacias Pascacio, V.G., Rosales Quintero, A. and Torrestiana Sánchez, B. (2016) “Evaluación y caracterización de grasas y aceites residuales de cocina para la producción de biodiésel: Un caso de estudio”, *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 32(3), pp. 303–313. Disponible en: <https://doi.org/10.20937/RICA.2016.32.03.05>.
48. Tahmasbi, B. and Ghorbani-Choghamarani, A. (2017) “Pd (0)-Arg-boehmite: As Reusable and Efficient Nanocatalyst in Suzuki and Heck Reactions”, *Catalysis Letters*, 147(3), pp. 649–662. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1927-y>.



49. Tanabe, K. *et al.* (1989) *NEW SOLID ACIDS AND BASES their catalytic properties*.
50. Tejada Tovar, C. *et al.* (2013) “Obtención de biodiesel a partir de diferentes tipos de grasa residual de origen animal extracting biodiesel from different types of animal origin residual fat”, *Revista Luna Azul*, 36, p. 13.
51. Trueba, M. and Trasatti, S.P. (2005) “ γ -alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects”, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (17), pp. 3393–3403. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/ejic.200500348>.
52. Vázquez, D.N. (2020) “Síntesis y caracterización de catalizadores heterogéneos para su uso en la producción de biodiesel”. Tamaulipas, México.
53. Xie, W. and Li, H. (2006) “Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 255(1–2), pp. 1–9. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.03.061>.
54. Xin, H. *et al.* (2020) “Ni-Fe Catalysts Supported on γ -Al₂O₃/HZSM-5 for Transformation of Palmitic Acid into Hydrocarbon Fuel”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59(39), pp. 17373–17386. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01937>.
55. Yaakob, Z. *et al.* (2013) “Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 184–193. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.016>.
56. Yan, S., Lu, H. and Liang, B. (2008) “Supported CaO catalysts used in the transesterification of rapeseed oil for the purpose of biodiesel production”, *Energy and Fuels*, 22(1), pp. 646–651. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/ef070105o>.
57. Yaqoob, I., Rashid, U. and Nadeem, F. (2019) “Alumina supported catalytic materials for biodiesel production-A detailed review”, *IJCBS*. Disponible en: www.iscientific.org/Journal.html.
58. Yazdani, F. *et al.* (2021) “Novel heterogeneous base nanocatalysts supported on a spray dried gamma alumina applying optimized production of biodiesel from waste cooking oil”, *Biofuels*, 12(10), pp. 1275–1281. Available at: <https://doi.org/10.1080/17597269.2019.1613749>.



59. Yusuff, A.S. and Owolabi, J.O. (2019) “Synthesis and characterization of alumina supported coconut chaff catalyst for biodiesel production from waste frying oil”, *South African Journal of Chemical Engineering*, 30, pp. 42–49. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2019.09.001>.
60. Zanganeh, S. *et al.* (2010) “Self-assembly of boehmite nanopetals to form 3D high surface area nanoarchitectures”, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 99(1), pp. 317–321. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s00339-009-5534-2>.
61. Zhang, H. *et al.* (2019) “Advances in production of bio-based ester fuels with heterogeneous bifunctional catalysts”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109296>.