

**UNIVERSIDAD DE CIENCIAS  
Y ARTES DE CHIAPAS**  
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E  
INNOVACIÓN EN ENERGÍAS RENOVABLES

# **TESIS**

## **CATÁLISIS HETEROGÉNEA CON CATALIZADORES ÓXIDO- METÁLICOS $ZrO_2$ Y $TiO_2$ EN LOS PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR  
**EN MATERIALES Y  
SISTEMAS ENERGÉTICOS  
RENOVABLES**

PRESENTA

**ROBERTO BERRONES HERNÁNDEZ**

DIRECTORES DE TESIS:

**DR. JOEL PANTOJA ENRÍQUEZ  
DRA. YOLANDA DEL CARMEN PÉREZ LUNA**

*Tuxtla Gutiérrez, Chiapas*

*Octubre de 2019*



## **Dedicatoria**

*A Dios*, por la vida, la salud y la oportunidad para lograr esta meta.

*A mis padres*, Efrén y Blanca, por enseñarme la importancia de la educación.

*A mi esposa Emma y a nuestros hijos Sofía y Roberto*, por impulsarme a seguir adelante.

*A mis hermanas*, Gabriela, Norma y Malolís, por su apoyo y motivación.

## Agradecimientos

***Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables*** de la Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas, por haberme aceptado como estudiante de doctorado y otorgarme las condiciones y recursos para el desarrollo de mis estudios.

***A la Universidad Politécnica de Chiapas***, por haberme apoyado en el uso de su infraestructura y laboratorios.

***Al Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez***, por haberme apoyado en el uso de su infraestructura y laboratorios.

***Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)***, por el soporte financiero para la realización de este trabajo.

***Muy especialmente, a mis directores de tesis***, Dr. Joel Pantoja Enríquez, Dra. Yolanda del Carmen Pérez Luna, por su apoyo, guía e instrucción durante el desarrollo de este trabajo.

***A mis compañeros, colaboradores, amigos***, por su contribución al desarrollo de este trabajo, apoyo técnico y administrativo: Dr. Joseph Sebastian P., Dr. Erick Ramírez Morales, Dr. Joel Moreira Acosta, Dr. Guillermo R. Ibáñez Duharte, Dr. Andrés Reyes Nava, Dr. Sergio Saldaña Trinidad, Dra. Peggy Alvarez Gutiérrez,

Dra. Rocío Meza Gordillo, M.C. Yazmín Sánchez Roque, M.C. Grethel Peña Gomar, M.C. Pedro Gerardo Trejo Flores, M.C. Alonso Macías Montoya, M.C. Edith Ponce Recinos, Viviana Pérez Santos, TSU. Roosevelt Toledo Espinosa, TSU. Julio C. Paz Cruz.

**A mis estudiantes**, por su apoyo en las actividades de investigación: M.C. Gerardo Trejo Hernández, M.C. Karla María Camas Moreno, Ing. Carlos López Cruz, Ing. Amairani Grajales Penagos, Ing. Yulibeth de la Cruz Pérez, Ing. Williams Salinas Farrera, Ing. Karen Ruiz Gómez, Ing. Karla García Samayoa, Ing. Moisés Reinoso Gallegos, Ing. Selene Escobar Zárate, Ing. Florencia Guzmán Sánchez.

## Índice General.

Dedicatoria .....	i
Agradecimientos.....	ii
Índice de figuras.....	vii
Índice de tablas.....	x
RESUMEN .....	xi
INTRODUCCIÓN .....	1
Capítulo I. La producción de biodiésel en la actualidad. ....	13
1.1 Biodiésel y sus propiedades. ....	13
1.2 Métodos de obtención del biodiésel.....	14
1.2.1 Transesterificación.....	15
1.2.2 Esterificación. ....	16
1.2.3 Procesos no catalíticos.....	16
1.2.4 Catálisis enzimática.....	17
1.2.5 Catálisis química. ....	18
1.2.5.1 Catálisis Homogénea.....	18
1.2.5.2 Catálisis Heterogénea. ....	19
1.3 Componentes de la reacción. ....	20
1.4 Glicerol.....	22
Capítulo II. Catalizadores heterogéneos. ....	24
2.1 Catalizadores metálicos.....	24
2.2 Zirconio (Zr). ....	25

2.3 Titanio (Ti).....	27
Capítulo III. Técnicas de síntesis, caracterización y evaluación de los catalizadores.....	30
3.1 Materiales. ....	30
3.2 Sitios de trabajo. ....	31
3.3 Síntesis de catalizadores. ....	31
3.3.1 Síntesis del zirconio sulfatado (SZ). ....	31
3.3.2 Síntesis del dióxido de titanio sulfatado (STi). ....	34
3.4 Caracterización de catalizadores. ....	35
3.4.1 Análisis de difracción de rayos X (XRD). ....	35
3.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). ....	35
3.4.3 Espectroscopía de rayos x de energía dispersa (EDS). ....	36
3.5 Esterificación de dióxido de zirconio sulfatado (SZ).....	37
3.5.1.1 Análisis de Cromatografía para el SZ. ....	38
3.6 Esterificación del dióxido de titanio sulfatado (STi).....	42
3.7 Índice de acidez, % de AGL y conversión de AGL.....	44
Capítulo IV. Resultados y discusión. ....	46
4.1 Propiedades del ácido oleico. ....	46
4.2 Resultados del catalizador de dióxido de zirconio sulfatado (SZ).....	46
4.2.1 Caracterización del catalizador.....	46
4.2.2 Efecto de la temperatura de calcinación y contenido de catalizador SZ.....	52
4.2.3 Desempeño químico del catalizador SZ. ....	54
4.3 Resultados sobre el catalizador de dióxido de titanio sulfatado, grado reactivo químico (STi-R). ....	63
4.3.1 Caracterización del catalizador STi-R.....	63

4.3.2	Desempeño químico del catalizador STi-R.....	68
4.4	Resultados sobre el catalizador de dióxido de titanio sulfatado, grado aditivo industrial (STi-A).....	76
4.4.1	Caracterización del catalizador STi-A.....	76
4.4.2	Desempeño químico del catalizador STi-A.....	80
	Capítulo V. Conclusiones y recomendaciones. ....	85
	Capítulo VI. Trabajos Futuros.....	88
	VII. Referencias bibliográficas.....	89
	VIII. Anexos.....	101

## Índice de figuras.

Figura 1. Consumo total de energía primaria y emisiones de $CO_2$ a nivel mundial...	2
Figura 2. Total de reservas probadas de petróleo crudo a nivel mundial.....	2
Figura 3. Consumo total de energía primaria y emisiones de $CO_2$ en México.....	3
Figura 4. Total de reservas probadas de petróleo crudo en México.....	4
Figura 5. Variación del precio de los combustibles en México..	5
Figura 6. Participación estimada de las energías renovables en el Consumo total de Energía, 2016..	7
Figura 7. Reacción de transesterificación de un triglicérido con un alcohol de cadena corta para la síntesis de biodiésel.....	15
Figura 8. Reacción de esterificación entre un ácido graso y un alcohol para formar éster de alquilo y agua.....	16
Figura 9. Reacción de saponificación de un triglicérido con hidróxido de sodio (base) en presencia de agua.....	21
Figura 10. Difractómetro de rayos X modelo DMAX 2200. (IER, UNAM).....	35
Figura 11. Microscopio electrónico de barrido TOPCON SM-510 (Colegio de la Frontera Sur, Unidad Tapachula).....	36
Figura 12. Cromatógrafo de gases y espectrómetro de masas Agilent Technologies.....	39
Figura 13. Diagrama de flujo de la síntesis y esterificación del catalizador dióxido de zirconio sulfatado (SZ).....	41
Figura 14. Diagrama de flujo de la síntesis y esterificación del catalizador dióxido de titanio sulfatado, grado reactivo (STi-R) y grado aditivo (STi-A).....	43
Figura 15. Patrones de XRD del SZ-NC y SZ-600.....	48
Figura 16. Espectros EDS del sulfato de zirconia preparado (a) sin calcinar y (b) calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ .....	49
Figura 17. Micrografías SEM del catalizador SZ-NC.....	51
Figura 18. Efecto de diferentes temperaturas del calcinación del SZ en la conversión de oleato de metilo, con diferentes concentraciones del catalizador: 0.5%, 1%, 3% y 5% en peso respecto al ácido oleico.....	53

Figura 19. Efecto de la concentración del catalizador SZ-NC en la conversión de oleato de metilo. ....	54
Figura 20. Desempeño del catalizador SZ en la esterificación de ácido oleico con 5% en peso del catalizador, en la variación del IA, AGL, y el rendimiento, para un tiempo de reacción 30 horas. ....	55
Figura 21. Desempeño del catalizador SZ en la esterificación de ácido oleico con 5% en peso del catalizador, en la variación del IA, AGL, y el rendimiento, para un tiempo de reacción 54 horas. ....	56
Figura 22. Reducción de AGL del ácido oleico por esterificación utilizando los catalizadores $H_2SO_4$ y SZ con una concentración de 5% en peso respecto al ácido oleico. ....	57
Figura 23. Rendimiento de la reacción de esterificación utilizando dos catalizadores de $H_2SO_4$ y SZ en una concentración de 5% en peso respecto al ácido oleico. ....	58
Figura 24. Reducción de AGL para la esterificación de ácido oleico catalizada con SZ (sin tratamiento térmico inicial) y precalcinado, $SZ_{PC}$ . ....	59
Figura 25. Rendimiento de la reacción de esterificación de ácido oleico catalizada con SZ (sin tratamiento térmico inicial) y precalcinado, $SZ_{PC}$ . ....	60
Figura 26. Rendimiento de la reacción de esterificación de ácido oleico catalizada con SZ al 5% en peso y sulfatado con $H_2SO_4$ con 3 horas y 6 horas de sulfatación. ....	60
Figura 27. Rendimiento de la reacción de esterificación de ácido oleico catalizada con SZ al 5% en peso, sulfatado con $H_2SO_4$ , con diferente relación molar de $H_2SO_4/ZrO_2$ , 0.6:1, 3:1 y 6:1. ....	62
Figura 28. Patrones XRD del Precursor $TiO_2$ y los catalizadores STi. ....	64
Figura 29. SEM-EDS del a) $TiO_2$ y los catalizadores b) STi-NC-R, c) STi-200-R, d) STi-400-R, e) STi-600-R. ....	65
Figura 30. Imágenes SEM del $TiO_2$ (a) y los catalizadores STi-NC-R (b), STi-200-R (c), STi-400-R (d), STi-600-R (e). ....	67
Figura 31. Variación del Índice de acidez y rendimiento de reacción, utilizando el catalizador STi-400-R al 5% en peso respecto al ácido oleico. ....	69
Figura 32. Efecto de la concentración del catalizador STi-R en la conversión del ácido oleico, para una concentración de 1%, 3% y 5% en peso con respecto al ácido oleico. ....	71
Figura 33. Comparación de los catalizadores heterogéneos STi-R y los catalizadores homogéneos, ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ) y sulfato férrico ( $Fe_2(SO_4)_3$ ). ....	73

Figura 34. Reusabilidad del catalizador STi-400-R, para la reacción de esterificación de ácido oleico.....	74
Figura 35. Evaluación del catalizador STi-400-R en la disminución de AGL y el rendimiento de reacción en la esterificación de residuos de aceite usado de cocina (RAUC).....	75
Figura 36. Patrones XRD del Precursor $TiO_2$ grado aditivo y los catalizadores STi-A.....	77
Figura 37. Imágenes SEM del $TiO_2$ grado aditivo (a), $TiO_2$ grado aditivo sulfatado (b) y los catalizadores STi-NC-A (c), STi-200-A (d), STi-400-A (e), STi-600-A (f).....	79
Figura 38. Variación del Índice de acidez y rendimiento de reacción, utilizando el catalizador STi-NC-A al 3% en peso respecto al ácido oleico. ....	80
Figura 39. Efecto de la concentración del catalizador STi-A en la conversión del ácido oleico, para una concentración de 1%, 3% y 5% en peso de catalizador STi, con respecto al ácido oleico. ....	82
Figura 40. Comparativo del desempeño químico de los catalizadores STi-R y STi-A, en la esterificación de ácido oleico; concentración del catalizador 5% en peso, respecto al peso de ácido oleico. ....	83

## Índice de tablas.

Tabla 1. Diferentes métodos de síntesis del catalizador zirconio sulfatado (SZ). ....	32
Tabla 2. Nomenclatura de los materiales sintetizados a base de $ZrO_2$ y sus condiciones de tratamiento térmico.....	33
Tabla 3. Nomenclatura de los materiales sintetizados a base de $ZrO_2$ y sus condiciones de tratamiento térmico.....	34
Tabla 4. Diseño de experimentos para evaluar el efecto de las temperaturas de calcinación y la concentración del catalizador de dióxido de zirconio sulfatado (SZ) en la reacción de esterificación de ácido oleico.....	38
Tabla 5. Propiedades del ácido oleico. ....	46
Tabla 6. Composición aproximada obtenida por análisis EDS de las distintas muestras de catalizador SZ a diferentes condiciones de calcinación. ....	50
Tabla 7. Composición aproximada de $TiO_2$ grado reactivo químico y STi-R.....	66
Tabla 8. Composición aproximada de $TiO_2$ grado aditivo y STi-A. ....	78

## RESUMEN

Actualmente la disminución de las fuentes fósiles de energía, el aumento de costos de los combustibles derivados de estos y la creciente preocupación por los efectos de la emisión de gases de efecto invernadero en el cambio climático por la quema de los combustibles derivados del petróleo, han motivado a muchos países del mundo a realizar investigación en materia de energías renovables. Dentro de este campo, gran parte de las investigaciones se ha centrado en la producción y desempeño de los biocombustibles líquidos, de los cuales sobresale el biodiésel. Hoy en día, el método más común y más utilizado industrialmente para la producción de biodiésel es por catálisis homogénea mediante el uso de catalizadores básicos como KOH y NaOH en forma de metóxidos. Sin embargo, el empleo de estos métodos va acompañado de la generación de aguas contaminadas provenientes de las etapas de purificación del biodiésel así como de generación de subproductos indeseables que tienen que ser removidos y disminuyen los rendimientos de reacción. Una alternativa para disminuir estos inconvenientes es el empleo de la catálisis heterogénea. En este trabajo se estudia la producción de biodiésel por este método, considerado como un proceso de producción ecológico, debido a que se eliminan las etapas de lavado con agua en la purificación del biodiésel que normalmente se aplican en los métodos por catálisis homogénea. Sin embargo, a este método lo acompaña el inconveniente de que la síntesis de un catalizador heterogéneo es más complicada y dependiendo de la naturaleza del catalizador, puede aumentar el costo y el tiempo en la etapa de preparación. Un catalizador heterogéneo como el dióxido de zirconio sulfatado (SZ),

normalmente se obtiene por un método de dos etapas que utiliza como precursor al  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  el cual se transforma a  $Zr(OH)_4$  para después obtener un precipitado de  $ZrO_2$ . En una segunda etapa, el  $ZrO_2$  se sulfata con  $H_2SO_4$ . En este trabajo se estudió el desempeño del SZ, utilizado en la síntesis de biodiésel por esterificación a partir de ácido oleico y metanol. Se describe un método de síntesis simplificado de una etapa a partir del precursor comercial de dióxido de zirconio ( $ZrO_2$ ), con el objetivo de minimizar el tiempo de preparación del catalizador. El SZ obtenido fue sometido a un tratamiento de calcinación a diferentes temperaturas. Cada una de las condiciones de calcinación generó una muestra de catalizador que fue utilizada en la reacción de esterificación con metanol y ácido oleico en una relación molar 20:1 respectivamente, para todas las reacciones. Las variables evaluadas fueron las temperaturas de calcinación, la concentración del catalizador y los tiempos de reacción con relación a los rendimientos de reacción. El análisis de rendimiento se realizó por cromatografía de gases y espectrometría de masas (CGMS). Además se realizó una caracterización morfológica del SZ por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) y se identificó el material por medio de difracción de rayos X (XRD). Se estudió el desempeño del catalizador en la reducción del índice de acidez (IA) y la conversión de ácidos grasos libres (AGL) del ácido oleico y se comparó con otro catalizador utilizado comúnmente para este propósito, que es el ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ). Los resultados obtenidos mostraron que la síntesis del catalizador de SZ a partir del  $ZrO_2$ , permitió acortar las etapas de síntesis. Se encontró que el mejor desempeño para la conversión del ácido oleico en oleato de metilo se alcanzó en el catalizador con un tratamiento ligero de calcinación. En otros

resultados, se encontró que a mayores concentraciones de catalizador, se obtuvo una mejor conversión de ácido oleico en oleato de metilo. Los principales hallazgos indican que el SZ es un catalizador capaz de disminuir el índice de acidez del ácido oleico desde 193.2 hasta 45.04 unidades, en un tiempo de 30 horas y lograr una conversión de ácidos grasos libres de 76.76%.

Por otro lado, se estudió el catalizador dióxido de titanio ( $TiO_2$ ), a partir de precursores de grado reactivo químico y grado aditivo industrial. El dióxido de titanio sulfatado (STi), obtenido a partir de los precursores comerciales fue sulfatado por el método de impregnación simple con  $H_2SO_4$  y posteriormente fue calcinado a diferentes temperaturas. El catalizador sintetizado fue caracterizado por medio de Difracción de rayos X (XRD), Espectrometría de dispersión de energía (EDS) y microscopía electrónica de barrido (SEM). El catalizador obtenido con diferentes temperaturas de calcinación (200, 400 y 600 °C), se evaluó en reacciones de esterificación de ácido oleico variando la concentración del catalizador durante la conversión del ácido oleico en oleato de metilo. La conversión fue medida a partir de la variación del índice de acidez (AI) y los ácidos grasos libres (AGL) durante la reacción. El catalizador STi obtenido se comparó con dos catalizadores homogéneos el  $H_2SO_4$  y el sulfato férrico [ $Fe_2(SO_4)_3$ ] evaluando el tiempo de reacción en la conversión. Los ciclos de reuso del catalizador también fueron evaluados así como su desempeño en la esterificación de residuos de aceite usado de cocina. Los mejores rendimientos del catalizador alcanzaron valores cercanos al 87%, en tiempos de reacción de 6 horas.

## **INTRODUCCIÓN**

La dependencia energética, en todas sus formas disponibles ha crecido a la par del aumento poblacional y este comportamiento ha quedado evidenciado y se ha mantenido de forma ascendente al paso de los años. Lamentablemente la creciente actividad energética también ha fomentado uno de los efectos negativos más trascendentales de nuestros tiempos, el deterioro ambiental, el cual se verifica a partir de las emisiones de gases de efecto invernadero ocasionadas principalmente, por el consumo de energéticos fósiles. El reporte estadístico anual de la British Petroleum Company [1], aporta datos confirmativos de estos argumentos. Tan solo en la última década, el consumo de energía aumentó de 11,540 a 13,865 millones de toneladas equivalentes de petróleo. A su vez, esto provocó un aumento de emisiones de  $CO_2$  desde 29,720 a 33,890 millones de toneladas del gas (Figura 1). Por otro lado, no se deja fuera de orden el tema de las fuentes de abasto a nivel mundial (Figura 2). A pesar de que se ha observado un aumento en las reservas probadas de petróleo en el mundo, su tendencia en los últimos años ha sido casi lineal. Entre los años 2017 y 2018, las reservas de petróleo solamente aumentaron un 0.13% alcanzando un valor de 1.73 billones de barriles, en donde los países de Venezuela, Arabia Saudita y Canadá ocupan los primeros lugares en reservas probadas [1].

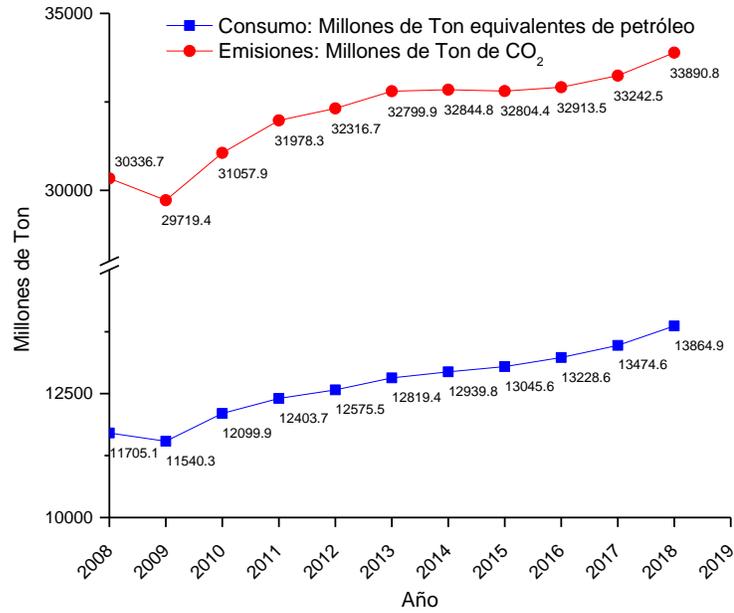


Figura 1. Consumo total de energía primaria y emisiones de CO<sub>2</sub> a nivel mundial. Datos: BP Statistical Review of World Energy 2019.

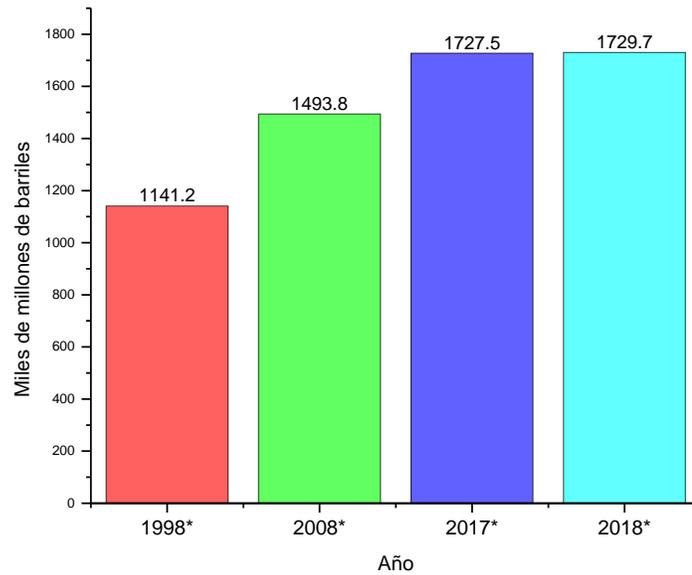


Figura 2. Total de reservas probadas de petróleo crudo a nivel mundial. Datos: BP Statistical Review of World Energy 2019. (\*Se presentan los datos de finales del año señalado)

La situación en México, es similar a lo que ocurre a nivel mundial en relación al consumo de energía y a la producción de emisiones de  $CO_2$ . De acuerdo con la figura 3, para finales del 2018 [1,2], el consumo de energía primaria alcanzó 187 millones de toneladas equivalentes de petróleo, con un crecimiento de 9.3% durante la última década. El valor de las emisiones de  $CO_2$  alcanzó un valor máximo de 477 millones de toneladas del gas en el 2017, junto al valor de mayor consumo de energía primaria registrado en la última década, con 189 millones de toneladas equivalentes de petróleo.

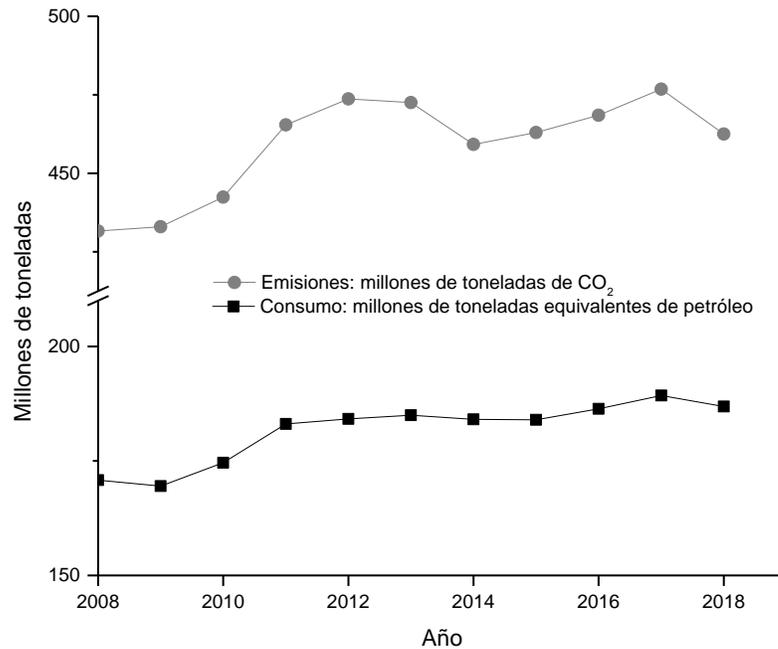


Figura 3. Consumo total de energía primaria y emisiones de  $CO_2$  en México. Datos: BP Statistical Review of World Energy 2019.

La situación menos favorable para México, se sitúa en la disminución de sus reservas de petróleo. Para finales del 2018, reportaron una caída de 35.3% con respecto al 2008 y una caída de 64.3% en las últimas dos décadas (Figura 4).

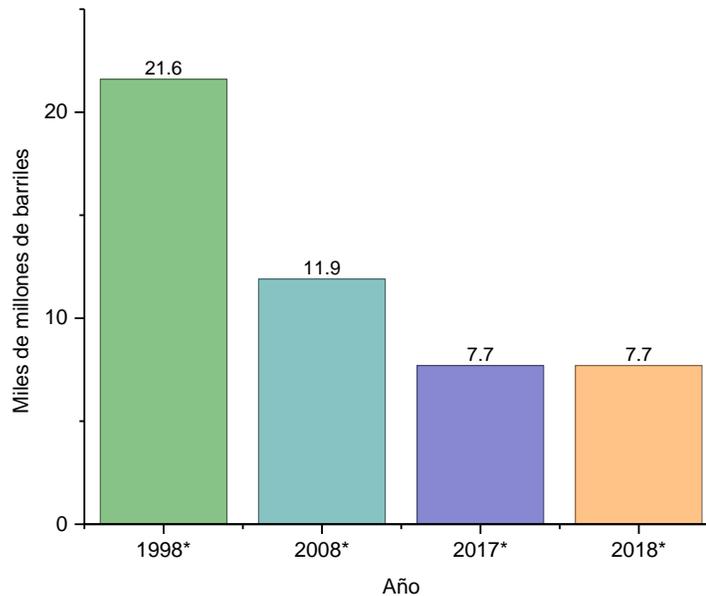


Figura 4. Total de reservas probadas de petróleo crudo en México. Datos: BP Statistical Review of World Energy 2019. (\*Se presentan los datos de finales del año señalado)

La disminución de las reservas y las dificultades para la explotación de yacimientos cada vez más profundos, las altas importaciones y la poca capacidad instalada para la refinación han contribuido notoriamente al aumento de los combustibles en el país, a tal grado que durante la última década los costos de los principales combustibles líquidos han aumentado cerca de 130% (Figura 5).

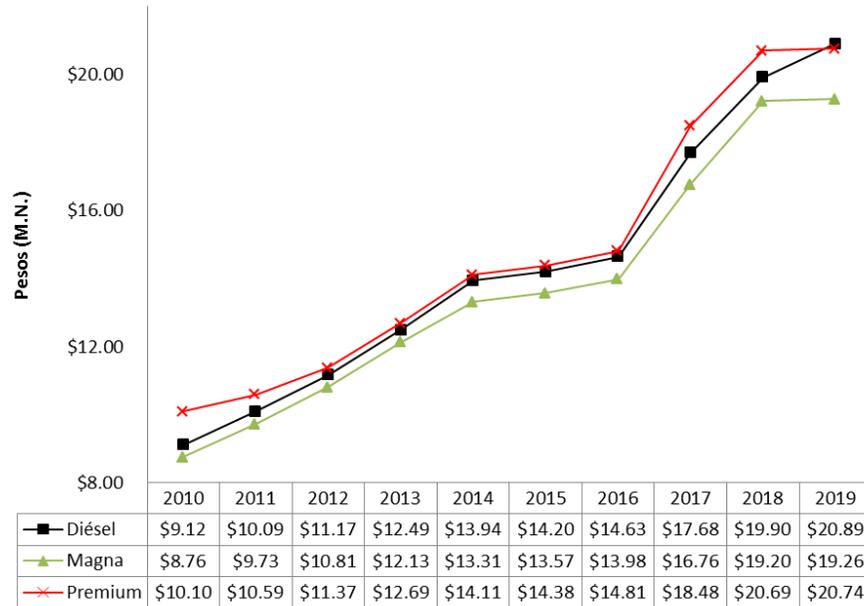


Figura 5. Variación del precio de los combustibles en México. Datos: Índice Nacional del Precios al Consumidor y Asociación Mexicana de Empresarios Gasolineros.

Por lo mencionado anteriormente y principalmente por los efectos del deterioro ambiental provocado por la combustión de dichos combustibles, se ha propiciado la búsqueda de fuentes de energías renovables amigables con el ambiente que contribuyan a mitigar la producción de gases de efecto invernadero.

Desde esta perspectiva, es esta limitante ambiental de los combustibles fósiles la que ofrece mayor posibilidad de desarrollo para las energías renovables y se espera que las políticas ambientales sigan adecuando a favor su futura oportunidad.

La energía hidráulica, la energía eólica y la energía solar constituyen las energías renovables de mayor importancia en aplicación de generación eléctrica, aunque en otros segmentos sobresalen los biocombustibles como el etanol y el biodiésel. A pesar de las ventajas de las energías renovables y el notable incremento

en su uso en las últimas décadas, la demanda energética mundial es muy alta y todos los esfuerzos están enfocados a sustituir parte de los combustibles fósiles de gran abasto como el carbón mineral, el petróleo y el gas natural. Por el contrario, el crecimiento paulatino en el uso de las energías renovables será importante dentro de dos o tres décadas donde se espera que figuren al menos en un tercio de la producción de la energía eléctrica a nivel mundial y, entre otras fuentes de energías renovables los biocombustibles sustituyan en una parte mínima el uso de las gasolinas y el diesel [3]. Actualmente el consumo de las energías renovables solo representan el 3.6% del total de la energía consumida a nivel mundial. A pesar de ello, se ha percibido un aumento considerable en su uso y aplicación. A finales del 2017, el uso de las energías renovables creció un 17%, lo que representó un valor aún más alto que el promedio de los últimos 10 años (16.2%).

A pesar de la problemática del posicionamiento de las energías renovables en el marco energético mundial, las investigaciones en materia han ido en aumento y los avances reportados han considerado a las diferentes energías renovables donde sobresalen la energía eólica, la energía solar y la energía de biocombustibles principalmente. En relación a estos últimos, se estimó que la producción mundial de los biocombustibles a finales del 2017 aumentó un 3.5% anual, un aumento que no superó al promedio anual de la década anterior el cual fue de 11,4%. En el 2017 la producción de etanol representó más del 60% del crecimiento total de los biocombustibles. La producción de biodiésel logró un aumento de 4%, lo cual estuvo

directamente representado por el incremento en la producción de países como Argentina, Brasil y España [2].

En lo que respecta al consumo total de energía, la participación de las energías renovables en el año 2016 fue de 10.4% [4]. En su mayoría, las energías renovables han sido aplicadas últimamente para la producción de energía eléctrica o en sistemas de calentamiento tanto domésticos como industriales. Cabe resaltar, que del total de la energía mundial, solo el 0.9% de la energía renovable participa como biocombustible para transportes (Figura 6), y esto representa solo el 3.1% de toda la energía que se utiliza en este sector, cuando actualmente el total de la energía utilizada en los transportes representa un tercio del total de la energía a nivel mundial.

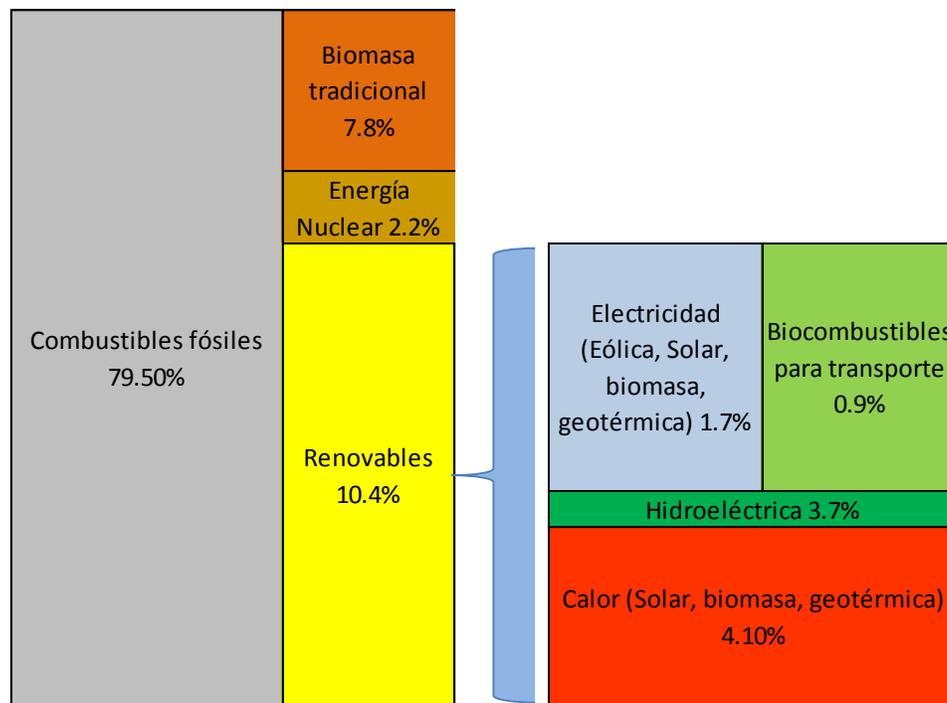


Figura 6. Participación estimada de las energías renovables en el Consumo total de Energía, 2016.  
Fuente: RENEWABLES 2018 GLOBAL STATUS REPORT.

Su aplicación específica, incluye el transporte terrestre (urbano, larga distancia, flete), transporte marítimo, aéreo y ferroviario. A pesar de las mejoras en la eficiencia, la demanda mundial de energía en este sector aumentó un 39% entre 2000 y 2016, lo cual está directamente relacionado al movimiento de cargas y a la demanda de transporte en los países en desarrollo [4].

Las aplicaciones relacionadas al uso de bioetanol y biodiésel tienen que ver directamente con la generación de trabajo de potencia que en su mayoría representan los motores de los transportes, sobre todo el biodiésel, pues este combustible se utiliza principalmente en el transporte de carga, movimiento de maquinaria pesada, transporte marítimo y ferroviario. La unión europea encabeza el liderazgo en el uso del biodiésel, con un consumo del 35%, seguido de Estados Unidos, Indonesia, Brasil con un consumo de 17%, 15% y 13%, respectivamente. Argentina representa el segundo país latinoamericano en importancia en el consumo de este biocombustible con un de 4%. En la parte de Norteamérica, Estados Unidos mantiene el liderazgo tanto en producción como en consumo, seguido de Canadá, mientras que México no figura en ninguno de los dos aspectos [5].

En específico, en el área de biocombustibles se han investigado principalmente al etanol y al biodiésel. Las investigaciones cubren toda la cadena de generación de estos biocombustibles desde la producción y tratamiento de materias primas, la síntesis, la evaluación de los rendimientos y condiciones de reacción,

evaluación de la calidad, su desempeño en motores de combustión y el diseño de equipos y prototipos para llevar a cabo cada una de las etapas.

Particularmente en el campo de la síntesis del biodiésel, se ha estudiado la esterificación de ácidos grasos y la transesterificación de aceites y grasas. Ambas reacciones han sido analizadas por diferentes métodos: catalíticos (homogéneos, heterogéneos y enzimáticos) y no catalíticos (condiciones de alta temperatura y métodos supercríticos).

A pesar del aumento del uso del biodiésel en los últimos años, principalmente debido a los altos costos del diesel de petróleo, este biocombustible dista mucho de posicionarse en el mercado como un sustituto funcional del diesel de petróleo. Entre la década de 2001-2011 la producción de biodiésel alcanzó un crecimiento de 49% llegando a una producción de 21.4 mil millones de litros en el año 2011 [6], lo que únicamente representó el 10.5% del consumo de diesel fósil destinado al uso en vehículos pesados para ese año [7].

Otra limitante del biodiésel es el precio. En Estados Unidos, el biodiésel es 1.3 veces más caro que el diesel. El precio favorece al biodiésel en Europa en donde, comparado con el diesel, se mantienen precios más equilibrados, ya que en algunos países como España, el biodiésel es ligeramente más económico. Lo que es más importante señalar es que el biodiésel ya forma parte de la cadena de abasto de combustibles en la mayor parte de Europa. A esto hay que agregar el tema de la competencia en el abasto alimentario a nivel mundial y la competencia entre los

terrenos destinados al cultivo de alimentos y el destinado a la siembra de biocombustibles. Muchas de las materias primas que se destinan a la producción de biodiésel en algunos países (aceite de soya, aceite de girasol o aceite de palma, por ejemplo), se consideran productos de consumo humano. Por otro lado, en tierras en donde antes se sembraban alimentos, ahora los cultivos se han sustituido por especies cuyo único fin es la producción de biocombustibles.

En México, a pesar de que ya se formulado una reforma energética en el 2013 que permite el aprovechamiento de las energías renovables, el panorama del biodiésel es incierto aún en la actualidad.

La justificante planteada para este trabajo, se enfoca en el estudio de los métodos de obtención del biodiésel por medio de catálisis heterogénea, de tal forma que le den la oportunidad al biodiésel de formar parte de la cadena energética del diesel de petróleo que se consume en el país, aprovechando para ello los residuos de aceites vegetales usados de cocina, que actualmente se disponen de forma inapropiada generando contaminación del suelo y el agua y que la situación del alto consumo y altos costos del diesel convencional le otorguen una ventaja competitiva al biocombustible. En conclusión, la oportunidad para el biodiésel no podría ser más favorable.

Esta tesis presenta los resultados de las condiciones de reacción y el desempeño de los catalizadores óxido metálicos de  $TiO_2$  y  $ZrO_2$  para producción de metil éster a partir de un ácido graso por medio de esterificación. El objetivo es

utilizar adecuadamente los aceites de cocina usados para la producción eficiente de biodiésel. Los catalizadores fueron sintetizados por diversas técnicas y comparados en desempeño, sobre todo para evaluar de forma directa a escala de laboratorio las variables de producción de biodiésel mediante catálisis heterogénea y obtener de primera mano los datos de proceso. Mediante los estudios realizados en este trabajo se espera que con la aplicación de catalizadores sulfatados de  $ZrO_2$  y  $TiO_2$  se alcancen rendimientos de reacción cercanos al 85%, lo cual sería comparable con rendimientos alcanzados por los catalizadores homogéneos en condiciones normales de reacción, en aceites de cocina con alto contenido de ácidos grasos libres.

### **Estructura del documento.**

El trabajo se presenta con la siguiente estructura:

El capítulo I aborda los diferentes métodos de producción de biodiésel, las condiciones de reacción más utilizadas y las fuentes de materia prima. Se estudian los procesos de producción de glicerol y las alternativas de aprovechamiento de este subproducto.

En el capítulo II se analizan los principales hallazgos y mejoras del desempeño de los catalizadores heterogéneos utilizados en las reacciones de síntesis de biodiésel. Se describen los mecanismos de reacción mediante catálisis heterogénea utilizando materiales óxido metálicos.

El capítulo III exhibe las técnicas detalladas de síntesis y caracterización de los catalizadores óxido metálicos del  $ZrO_2$  y el  $TiO_2$ , así como las técnicas utilizadas para la evaluación de su desempeño químico en las reacciones de esterificación de ácidos grasos.

El capítulo IV presenta los resultados de la caracterización de los materiales catalíticos, así como el desempeño químico en las reacciones de producción de biodiésel.

En el capítulo V, se aportan las discusiones y conclusiones de los hallazgos más relevantes, finalizando con el capítulo VI en donde se exponen los intereses en trabajos futuros.

## **Capítulo I. La producción de biodiésel en la actualidad.**

### **1.1 Biodiésel y sus propiedades.**

El biodiésel es un combustible líquido, renovable y biodegradable que puede obtenerse a partir de aceites vegetales y grasas animales cuyo principal componente son los triglicéridos y que al ser transformados en ésteres de alquilo, se logra obtener un biocombustible con propiedades semejantes al diesel de petróleo [8]. Esta semejanza está acompañada de ciertas ventajas y desventajas. Una de las mayores ventajas del biodiésel sobre el diesel es su carácter de combustible ecológico, ya que disminuye las emisiones de  $CO_2$  y elimina las emisiones de  $SO_2$  por no contener azufre, aunque cuando se utiliza al 100% en motores, se incrementa la formación de óxidos de nitrógeno [9]. Debido al hecho de que el biodiésel puede ser utilizado en los motores a diesel convencionales, cuando se utiliza en proporciones menores al 30% mezcladas con diesel de petróleo, o bien en motores ligeramente modificados cuando se utiliza al 100%. Recientemente el consumo de biodiésel en el mundo ha ido en aumento y ha formado parte del abasto de combustible vehicular de algunos países del mundo, sobre todo de Europa como Alemania, Francia y España, en donde los altos costos de importación de las gasolinas y el diesel, han inclinado la balanza hacia el consumo del biocombustible. Una opción bastante importante Sin embargo, en países que cuentan con reservas de petróleo o que tienen mayor accesibilidad a los combustibles fósiles, el biodiésel

no resulta rentable por su alto costo, lo que figura como su principal desventaja. Además su aplicación como combustible, está sujeto a estrictas normas de control de calidad y su purificación incrementa aún más su costo. Otras desventajas comunes del biodiésel se deben a su mayor viscosidad y su comportamiento a bajas temperaturas, lo cual disminuye su motricidad o genera problemas de solidificación. Aun así en los últimos años, el biodiésel ha sido objeto de estudio en toda su cadena de producción y las investigaciones más recientes están enfocadas principalmente en disminuir los costos de producción y en su producción sustentable. En México la producción de biodiésel es incipiente, ya que hasta hace una década el costo del biocombustible se mantuvo por arriba del costo del diésel. Sin embargo, desde finales de año 2012 a finales del 2018, el diésel aumentó aproximadamente 98%, lo que presenta nuevas oportunidades para el biodiésel y su costo de producción lo hace más competitivo.

## **1.2 Métodos de obtención del biodiésel.**

Para obtener el biodiésel, los triglicéridos de los aceites vegetales y las grasas animales se hacen reaccionar con alcoholes de cadena corta, por medio de reacciones de transesterificación y esterificación, que para ambos casos pueden ser catalizadas o no catalizadas.

### 1.2.1 Transesterificación.

En esta reacción, los triglicéridos reaccionan con el alcohol en presencia de un catalizador básico (KOH, NaOH) y forman el éster de alquilo y el glicerol como subproducto. La figura 7, muestra la reacción teórica de la síntesis del biodiésel por medio de transesterificación.

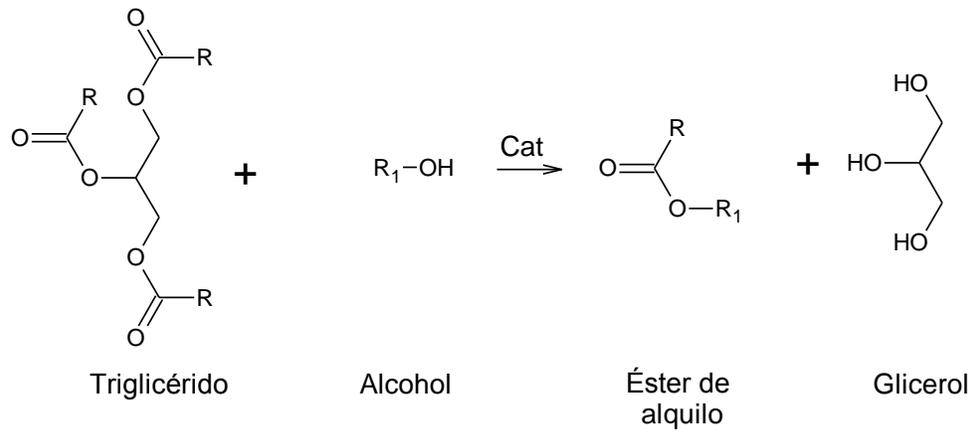


Figura 7. Reacción de transesterificación de un triglicérido con un alcohol de cadena corta para la síntesis de biodiésel.

### 1.2.2 Esterificación.

En la síntesis por esterificación, se parte de un ácido graso, el cual reacciona con un alcohol para formar el éster de alquilo y agua como subproducto. Esta reacción se acompaña con un catalizador ácido. La figura 8 ejemplifica una reacción teórica de esterificación con un ácido fuerte.

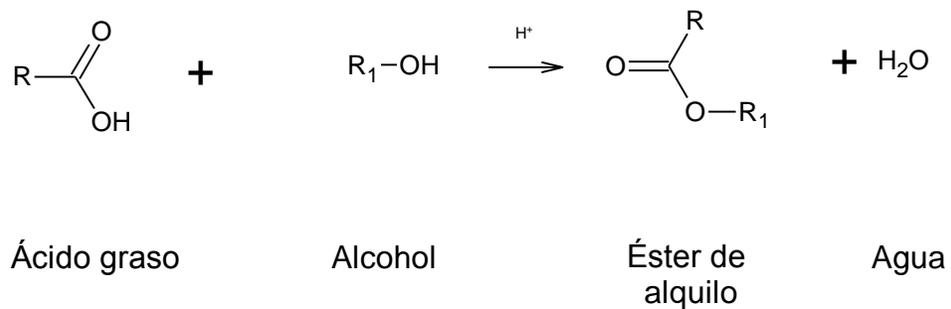


Figura 8. Reacción de esterificación entre un ácido graso y un alcohol para formar éster de alquilo y agua.

### 1.2.3 Procesos no catalíticos.

Los métodos no catalíticos involucran alta temperatura y presión y son conocidos como métodos supercríticos. En este tipo de procesos, la conversión de triglicéridos a ésteres de alquilo se logra a medida que el sistema alcanza un estado

supercrítico, cuyas condiciones van desde de 6-15 MPa, por encima de 250 °C consumiendo tiempos de reacción de 6 a 30 minutos logrando alcanzar conversiones de alquil ésteres entre 72% y 100% (10-14). Una ventaja de estos métodos es que, al no utilizar catalizadores, los riesgos de que se formen reacciones secundarias se reduce y la purificación del producto resulta más simple. La gran desventaja de este método con relación a los métodos catalíticos es el alto consumo energético. Estudios más recientes se enfocan en lograr un equilibrio entre los tiempos de conversión y el gasto energético contra los costos de purificación del producto.

#### **1.2.4 Catálisis enzimática.**

En estos métodos, se utilizan enzimas que actúan como catalizadores en las reacciones de transesterificación. Las lipasas son las enzimas más utilizadas en este propósito y se pueden lograr conversiones mayores al 90% a condiciones de temperatura de máximo 50 °C. Sin embargo, se requiere de mucho control del medio de reacción para evitar reacciones indeseables o inhibiciones de la reacción. Otro inconveniente es el tiempo de reacción, los cuales pueden ser muy largos de hasta 90 horas [15].

## **1.2.5 Catálisis química.**

### **1.2.5.1 Catálisis Homogénea.**

En la catálisis homogénea, el sistema se encuentra en una sola fase con el catalizador, por lo que permanece completamente disperso en todo el medio de reacción. Hoy en día el método más utilizado a nivel comercial para la producción de biodiésel se basa en la transesterificación de aceites vegetales y grasas animales con metanol, por catálisis homogénea mediante el uso de catalizadores de KOH y NaOH [16], debido a que este método se lleva a cabo en condiciones relativamente normales (presión atmosférica, temperaturas de 35 a 60 °C). Los catalizadores homogéneos utilizados son de bajo costo y los tiempos de reacción son cortos (30-50 min) para rendimientos altos >86%. Dentro de las desventajas de este método es que se deben de utilizar materias primas de alta pureza o refinadas, lo que encarece el pretratamiento, y con bajo contenido de ácidos grasos libres (FFA) <1-5% [17]; las etapas de purificación del biocombustible se encarecen por la eliminación del exceso de metanol, de los restos de catalizador y los jabones que se forman por saponificación mediante lavados con agua. Esto ha provocado que investigaciones recientes se centren en la catálisis heterogénea, la cual disminuye los problemas de purificación de las materias primas y del producto final.

### **1.2.5.2 Catálisis Heterogénea.**

La catálisis heterogénea, es aquella que se lleva a cabo cuando el catalizador no está disuelto en ninguno de los reactivos. El catalizador presente en este tipo de reacciones generalmente lo constituye un sólido. En el tema de catálisis heterogénea se han realizado estudios de síntesis y desempeño de los catalizadores sólidos con aplicación en la producción de biodiésel por medio de transesterificación de triglicéridos y esterificación de ácidos grasos [18]. Los catalizadores sólidos son recuperables después de la reacción y pueden regenerarse para ser utilizados nuevamente [19]. Se separan fácilmente del producto, se pueden utilizar en reacciones de esterificación y transesterificación con reactivos no tan puros y en presencia de agua. Una de sus desventajas es el bajo rendimiento de producción; para aumentar su efectividad se requiere de mayor tiempo de reacción o temperatura, presión y mayor cantidad de alcohol en la reacción [20]. Sin embargo, la catálisis heterogénea ofrece la oportunidad de procesar materias primas de desecho como las grasas animales y los residuos de aceites usados de cocina (RAUC), las cuales son de bajo costo. Aunque su contenido de AGL es alto, el uso de los catalizadores heterogéneos impide la formación de reacciones indeseables como la saponificación y esto permite un menor pretratamiento de la materia prima. El otro aspecto importante de trabajar con los RAUC es que se contribuye a la sustentabilidad. El reaprovechamiento de materias de desecho ayuda a disminuir la competencia por el uso de la tierra destinada a cultivos alimentarios y la competencia

por el abasto de alimentos, evitando así que el biodiésel producido desplace a la producción de alimentos.

### **1.3 Componentes de la reacción.**

#### **1.3.1 Alcoholes.**

En los que respecta a los alcoholes, los más comunes son el alcohol metílico y el alcohol etílico. El primero, conocido también como metanol, es el de uso más común y de mayor aplicación industrial en la producción de biodiésel. La causa principal es el precio, ya que el metanol es más económico que el etanol hasta en un 60%.

#### **1.3.2 Materias primas para la producción de biodiésel.**

Para el caso de las fuentes de materia prima para el biodiésel (triglicéridos), la gama es bastante amplia. Dentro de las materias primas de origen vegetal para la producción de biodiésel, se pueden mencionar de entre muchas otras el aceite de soya [21], el aceite de colza, aceite de palma, de girasol y el aceite de oliva [22], sin embargo, en recientes estudios se han explorado el potencial de otras fuentes, como la moringa, el cacahuate, el ricino, la jatropha [23], aceite de neem [24] y hasta el árbol del hule, cuyas semillas son ricas en aceite [25, 26]. Dentro de esta categoría de materias primas vegetales se pueden incluir las algas marinas productoras de aceite, las cuales se han investigado recientemente por su alto potencial para la

producción de aceite (hasta un 60% en peso), [27]. Además, los residuos generados por la utilización de estos aceites, los RAUC, también son susceptibles para sintetizar el biodiésel [28, 29]. Sin embargo, los RAUC pueden contener un número alto de ácidos grasos libres (AGL) y deben eliminarse adecuadamente antes de la transesterificación, ya que podrían dar lugar a la formación de reacciones y productos indeseados, generalmente jabones por la presencia de catalizadores básicos [30]. La reacción de saponificación se puede observar en la figura 9, en donde la presencia de AGL en la reacción con un catalizador básico produce jabones y glicerol.

Por la parte de las grasas, las principales materias primas la constituyen las grasas de carne y huesos de res, puerco y pollo [31]. Las grasas tienen algunas propiedades en ventaja sobre los aceites vegetales, como un número de cetano más alto, menor cantidad de ácidos grasos libres (AGL) y propiedades no corrosivas, sin embargo no representan una fuente potencial de aprovechamiento, debido a su baja producción [32, 33].

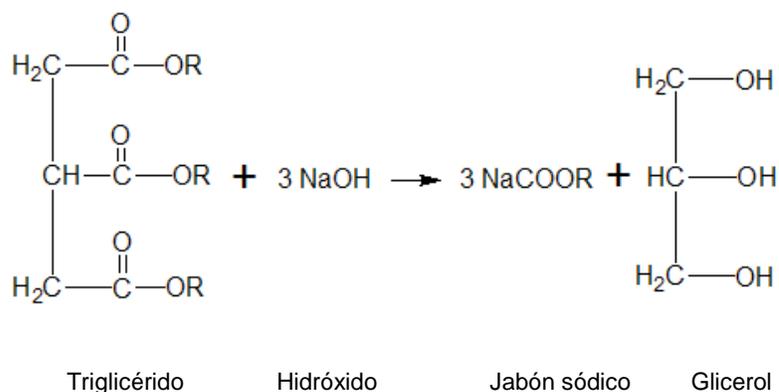


Figura 9. Reacción de saponificación de un triglicérido con hidróxido de sodio (base) en presencia de agua.

Las reacciones esterificación y transesterificación para la síntesis del biodiésel pueden llevarse a cabo por catálisis básica, ácida [34], o enzimática [35, 36] y a su vez puede llevarse a cabo en un medio homogéneo o heterogéneo [37, 38].

#### **1.4 Glicerol.**

En promedio, en una reacción de producción de biodiésel controlada y con rendimientos por encima del 90%, por cada cien kilogramos de aceite o grasa vegetal utilizada como materia prima en la producción de biodiésel por el método de transesterificación (figura 2), se obtienen 10 kilogramos de glicerina o glicerol (relación molar 3:1 de metil éster respecto al glicerol), es decir 10% de este subproducto.

En volúmenes pequeños de producción (microrefinerías de biodiésel cientos o pocos miles de litros al día, la glicerina no representa grandes problemas de disposición, ya que puede almacenarse paulatinamente mientras que se destina a un uso final generalmente como producto intermedio en la industria de cosméticos o jabones, considerando que el glicerol crudo obtenido directamente del proceso de producción de biodiésel, debe ser refinado mediante varias etapas de proceso para convertirlo en glicerol refinado. Estas etapas tienen como objetivo eliminar componentes residuales de la reacción como sales, agua, biodiésel y sólidos e involucran operaciones que van desde la neutralización, filtración, evaporación y destilación. En

altas producciones, la generación de glicerol representa actualmente un considerable foco de atención para la comunidad científica y sobre todo para la industria del glicerol. En el 2014, la producción mundial de biodiésel alcanzó los 2.9 millones de toneladas. Si consideramos que la transesterificación es la vía más utilizada para la producción de biodiésel, la producción mundial de glicerol alcanzaría valores cercanos a 300,000 toneladas [39]. Por la alta producción de biodiésel, el mercado del glicerol se ha ido saturando y ha sobrepasado la demanda [40]. A causa del sobre abasto, han surgido varias alternativas para el reaprovechamiento del glicerol y su conversión en productos de alto valor agregado. Entre ellas destacan la producción de ácido láctico [39,41], de uso alimentario y farmacéutico; la producción de etilenglicol, principalmente utilizado como anticongelante [40]; síntesis de poligliceroles, utilizados en la industria de alimentos y plásticos como emulsificantes y estabilizantes [42]; obtención de metanol por reformado supercrítico del glicerol a través de una etapa previa de producción de gas de síntesis [43] y la síntesis de glicerol carbonato, el cual se considera un producto químico de baja toxicidad y fácil manejo empleado principalmente en la fabricación de pinturas, en membranas para la separación, en la síntesis de poliuretanos y la preparación de productos de higiene y aseo personal [44]. Todos los productos anteriores están considerados como productos de alto valor agregado.

## Conclusiones del capítulo.

Debido a la falta de políticas claras para la integración de los biocombustibles a la cadena de consumo nacional, a la falta de sistemas sustentables de producción de biocultivos y el alto costo materias primas como el aceite vegetal virgen como la competencia alimentaria, la oportunidad más promisoría para producir biodiésel en México está directamente relacionada con el aprovechamiento de los RAUC, ya que son las materias primas de mayor factibilidad para la producción, pues bien son consideradas como desechos de difícil disposición o bien tienen bajos costos. Además estas materias primas son susceptibles de ser transformadas con los mismos métodos que se utilizan para procesar aceites vegetales de alta calidad. El principal subproducto generado, el glicerol, presenta nuevas alternativas de transformación en otros productos de valor agregado, lo que contribuye a una producción de biodiésel más cercana a la práctica sustentable.

## **Capítulo II. Catalizadores heterogéneos.**

### **2.1 Catalizadores metálicos.**

Los catalizadores heterogéneos que se utilizan para la obtención de biodiésel son diversos y de estructura química muy diferenciada. Dentro de este tipo de catalizadores se encuentran algunos óxidos como los óxidos de calcio ( $CaO$ ), óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ), óxido de titanio ( $TiO_2$ ), óxido de silicio ( $SiO_2$ ), óxido bario ( $BaO$ )

y óxido de magnesio (MgO), diferentes tipos de zeolitas y catalizadores a base de zirconio como el titanio zirconio (TiZr), tungsteno zirconio (WZr) y sulfato zirconio ( $Zr(SO_4)_2$ ). Además estos catalizadores han sido utilizados en combinación, soportados unos en otros para mejorar su eficiencia y desempeño. [20]. Entre los metales de combinación más efectivos se encuentran el litio (Li), el cobalto (Co), el lantano (La), el cobre (Cu), vanadio (V), Wolframio (W), el platino (Pt) [45, 46].

## **2.2 Zirconio (Zr).**

Es un metal de transición de color blanco y grisáceo brillante. Además de poseer alta dureza, presenta buena resistencia a la corrosión de ácidos y bases comunes. Sus compuestos tienen baja toxicidad. En la tierra el Zirconio se encuentra disponible en una concentración de aproximadamente 130 mg/kg y se posiciona en el puesto 18 en abundancia. Sus principales aplicaciones como metal son en aleaciones, en la fabricación del acero y en material refractario para recubrimiento de hornos. En su forma de óxido de zirconio se utiliza en la fabricación de pigmentos y abrasivos, en biomateriales y prótesis, en la fabricación de electrolitos sólidos de aplicación electrónica. En su forma de óxido ( $ZrO_2$ ), ha figurado como un catalizador sólido muy utilizado en la producción de biodiésel, por su carácter ambivalente de catalizador ácido y básico. En forma ácida se ha utilizado sulfatado con ácido sulfúrico, de donde se obtiene su nombre característico como sulfato de zirconia, llamado también zirconia-sulfato o zirconio sulfatado (SZ). Este material ha sido

estudiado por sus propiedades de catalizador súper ácido, cuyo valor de acuerdo con el indicador de Hammett es de  $H_0=-16$  mientras que para el ácido sulfúrico concentrado equivale a  $H_0=-12$  [38]. Otra característica importante de este catalizador es que puede utilizarse en reacciones de esterificación y transesterificación simultáneamente [47, 48]. El SZ ha sido sintetizado, caracterizado y sometido a diferentes temperaturas de calcinación y evaluado en la transesterificación de aceite de palma y aceite de cerbera. Se encontró que la temperatura de calcinación más efectiva de preparación fue 400 °C y se lograron conversiones de metil ésteres de ácido graso (FAMES) cercanas al 75%, cuando el sulfato de zirconia fue soportado con  $Al_2O_3$  [38]. Estudios recientes han reportado el comportamiento de este catalizador en reacciones de esterificación. Por ejemplo, el sulfato de zirconio (SZ) se utilizó como catalizador en reacciones de transesterificación de aceite de palmiste y aceite crudo de coco y fue comparado en desempeño con otros catalizadores que incluían a los siguientes:  $ZrO_2$ ,  $ZnO$ ,  $SO_4^{2-}/SnO_2$ ,  $KNO_3/KL$  (zeolita) y el  $KNO_3/ZrO_2$ . Se encontró que el SZ superó a los demás catalizadores logrando una producción de metil ésteres de 90.3% y 86.3% en aceite de palmiste y coco respectivamente utilizando tan solo 1% del catalizador [49].

En este mismo contexto, se evaluaron diferentes tipos de catalizadores de base de zirconio, tales como el catalizador de óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ), catalizador mixto de óxido de zirconio dopado con titanio ( $ZrO_2/TiO_2$ ) catalizador de zirconia sulfatada ( $ZrO_2/SO_4^{2-}$ ) y catalizador de zirconia dopada con Cerio-sulfato al 5% ( $ZrO_2Ce$ ). Los resultados de esos trabajos demostraron que el catalizador  $ZrO_2/SO_4^{2-}$

presentó mayor actividad catalítica comparado con los otros catalizadores en la reacción de transesterificación de aceite de semilla de algodón. En el experimento la reacción se mantuvo a 200 °C durante 2 horas con tan solo 1% de catalizador [50].

Mediante el uso métodos computacionales, se evaluó un catalizador similar al SZ, el  $Zr(SO_4)_2$ , como un catalizador potencial en reacciones de transesterificación observándose que se requieren pequeñas cantidades de energía (del orden de 0.006275095 Kcal/mol) para que ocurra una reacción química entre una estructura teórica del  $Zr(SO_4)_2$  y la triacetina  $(CHCO_2CH_2)_2CH(O_2CCH_3)$ , la cual equivale en el modelo teórico al ácido graso [51].

### **2.3 Titanio (Ti).**

El titanio es un elemento metálico de transición. Además de su resistencia a la corrosión y gran dureza, este material se caracteriza por su baja densidad comparado con otros metales (hasta un 45% más ligero que el acero). En aplicaciones mecánicas, es más duro que algunos aceros. En la naturaleza se encuentra en forma de óxidos como la anatasa, el rutilo y la ilmenita. Se le considera como el noveno elemento y séptimo metal más abundante de la corteza terrestre, aproximadamente un 0,63 % de su masa. Por su propiedad de dureza y baja densidad se utiliza en la fabricación de piezas de aeronáutica y la industria aeroespacial. En la industria química, en su forma de óxido sobresale por encima de

otras aplicaciones como material de pigmentación color blanco, utilizado en la fabricación de pinturas, colorante blanco de alimentos otros materiales. En medicina se utiliza en la fabricación de materiales quirúrgicos y prótesis óseas. Particularmente, el titanio, se ha considerado un catalizador heterogéneo de importancia en su forma de óxido en fase anatasa y rutilo ( $TiO_2$ ). Ha sido estudiado en ambas reacciones de transesterificación y esterificación en diversas condiciones. El  $TiO_2/SO_4$ , preparado con el método sol-gel, sulfatado con diferentes concentraciones de  $H_2SO_4$ , fue probado en reacciones de transesterificación de aceite soya y aceite de ricino, alcanzando conversiones cercanas al 40% de FAMES a 120 °C y 1 h de reacción [52]. El titanio se ha utilizado también en combinación con otros óxidos metálicos como el MgO, el  $SiO_2$ , el ZnO y el  $ZrO_2$  [53-56]. El catalizador combinado de  $TiO_2$ -MgO sintetizado por el método de sol-gel, fue estudiado en la transesterificación de WCO a una temperatura de 150 °C, a relaciones molares de alcohol/aceite entre 20:1 y 50:1, alcanzándose conversiones de FAMES de 52 a 92% con tiempos de reacción de 6 h [53]. El catalizador de titanato de litio ( $Li_2TiO_3$ ), se evaluó en la conversión de aceite de soya alcanzando conversiones de 98% de FAMES y de 94.8% en su quinto ciclo de reúso durante 2 h de reacción a una relación molar de alcohol/aceite de 24:1 [54]. En un comportamiento similar, el nanocatalizador combinado  $TiO_2$ -ZnO alcanzó rendimientos de 98% de conversión en la transesterificación de aceite de palma en 5 h de reacción a 70 °C [55]. Los nanofilamentos sulfatados del  $TiO_2$  y el nanocompuesto de  $ZrO_2/TiO_2$  fueron estudiados en la esterificación del ácido levulínico. La conversión del ácido alcanzó

entre 80 y 90% (para los filamentos sulfatados y el nanocompuesto respectivamente), en condiciones cercanas a los 100 °C en 4 h de reacción. El nanocompuesto logró alcanzar conversiones de cercanas al 60% aun después de su quinto ciclo de reuso [56].

### Conclusiones del capítulo.

La versatilidad química que ofrecen los catalizadores sólidos heterogéneos los hacen susceptibles de ser utilizados en el proceso de producción de biodiésel, ya que pueden adicionarse como catalizadores ácidos en reacciones de esterificación, ya sea para la producción de biodiésel o bien para el pretratamiento de RAUC, antes de procesarse por transesterificación. En la transesterificación, se utilizan como catalizadores básicos. También pueden ayudar a la conversión del glicerol formado de la reacción anterior, en la obtención de productos de valor agregado de alta aceptación en la industria química. La separación del catalizador por medios físicos al final de la reacción y la posibilidad de ser utilizados en varios ciclos de reuso constituyen las ventajas de estos materiales.

Estudiadas las principales propiedades de catalizadores de  $ZrO_2$  y  $TiO_2$ , se plantea como principal objetivo de este estudio sintetizar y evaluar el desempeño de estos catalizadores heterogéneos en reacciones de esterificación de ácidos grasos para el reaprovechamiento eficiente de residuos de aceites usados de cocina (RAUC).

## **Capítulo III. Técnicas de síntesis, caracterización y evaluación de los catalizadores.**

### **3.1 Materiales.**

Como precursores de los catalizadores se utilizaron los siguientes materiales:  $TiO_2$ , grado reactivo marca Fermont y  $TiO_2$  grado aditivo marca Pharmakoss Rambal;  $ZrO_2$  grado analítico en polvo de 5  $\mu m$  al 99% marca ALDRICH Chemistry. Se utilizó ácido sulfúrico concentrado grado ACS (96.4%) marca Fermont como catalizador de contraste y para preparación de soluciones de sulfatación y soluciones estándar. Ácido sulfúrico concentrado y Sulfato férrico  $Fe_2(SO_4)_3$  grado reactivo marca Fermont se utilizaron como catalizadores de comparación, ya que estos dos reactivos se utilizan comúnmente en procesos de esterificación en fase homogénea. Como reactivos en la esterificación, se utilizaron Ácido oleico grado Técnico marca Meyer y Alcohol Metílico grado industrial (99.95%) de Química Abamil, México.

Para la medición del índice de acidez se utilizó una solución estándar preparada con Hidróxido de Potasio (KOH) grado ACS (87.6%) marca Fermont y Alcohol Etilico grado reactivo (al 96%) de Dibar, México. Todas las soluciones ácidas fueron valoradas con una solución estándar de NaOH al 1.0 N marca Fermont. La estandarización se efectuó de forma analítica con una solución de ácido clorhídrico al 1.0N marca Fermont.

### **3.2 Sitios de trabajo.**

Este estudio se realizó en su mayor parte en las instalaciones del laboratorio de investigación de biomasa y bromatología de la Universidad Politécnica de Chiapas, en donde se realizaron las caracterizaciones de los materiales por difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM) así como las reacciones de esterificación y los estudios de conversión de AGL. La caracterización morfológica del catalizador de zirconio sulfatado se realizó el Colegio de la Frontera Sur, Unidad Tapachula (Tapachula, Chiapas). Parte de los análisis de difracción de rayos X se llevaron a cabo en el Instituto de Energías Renovables (Temixco, Morelos) así como los estudios de espectroscopía de energía dispersa (EDS). Los estudios de cromatografía, fueron realizados en el Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez.

### **3.3 Síntesis de catalizadores.**

#### **3.3.1 Síntesis del zirconio sulfatado (SZ).**

Los métodos de síntesis más utilizados en la preparación del SZ se encuentran resumidos en la tabla 1. Para la obtención de nanocatalizadores a base titanio se utiliza el método sol-gel y el proceso de sulfatación se realiza mediante una solución de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ). Para la preparación de nanocatalizadores a base de zirconio se utilizan el método de una etapa y dos etapas; de los dos, el más

aplicado es el método de dos etapas, con el cual se llega a formar el polvo de dióxido de zirconio ( $ZrO_2$ ) que posteriormente se sulfata con una solución de  $H_2SO_4$  para obtener el sulfato de zirconio. En este trabajo se parte del precursor comercial  $ZrO_2$  en vez del  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  con el fin de eliminar una de las etapas en la síntesis vía sol-gel. Para la preparación del catalizador de zirconio sulfatado, se utilizó el dióxido de zirconio ( $ZrO_2$ ) en polvo. En este trabajo el  $ZrO_2$  fue sulfatado con una solución de  $H_2SO_4$  al 0.5 M mediante impregnación simple, en una sola etapa.

Tabla 1. Diferentes métodos de síntesis del catalizador zirconio sulfatado (SZ).

Método	Preparación	Referencia
Vía dos etapas	Etapa 1. Precursor $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , formación de $Zr(OH)_4$ en amonía acuosa para precipitar $ZrO_2$ . Etapa 2. Sulfatación del $ZrO_2$ con $H_2SO_4$ para obtener $ZrO_2/(SO_4)$ .	[57, 58, 50]
Vía una etapa	A partir de propóxido de zirconio, ácido nítrico y ácido sulfúrico para formar un alcogel calcinado a alta temperatura.	[59]
Descomposición térmica	El $Zr(SO_4)_2$ para formar $ZrO_2$ y $SO_3$ en la superficie del óxido.	[50]
Impregnación simple	A partir de $ZrO_2$ comercial, sulfatado con $H_2SO_4$ .	En este trabajo.

La solución y el  $ZrO_2$  fueron mezclados en una en una relación molar de 0.6:1 de  $H_2SO_4$  y  $ZrO_2$  respectivamente por un tiempo de 3 horas [60]. Posterior al proceso de sulfatación, el catalizador se separó en una centrífuga Eppendorf Centrifuge Modelo 5804 R a 2500 rpm y 20 minutos a temperatura ambiente. El líquido sobrenadante se eliminó por decantación y el catalizador se secó durante 12 h a 100 °C para después ser calcinado a diferentes temperaturas (200, 400, 600 y 700 °C), en una atmósfera

de oxígeno durante tres horas con la ayuda de un horno tubular Tube Furnace 21100 marca Barnstead Thermolyne.

Con el objeto de evaluar una variación en el proceso de síntesis del SZ, el precursor  $ZrO_2$  se precalcinó a 400 °C durante 3 horas y se sulfató posteriormente durante 3 horas con una solución al 0.5 M de  $H_2SO_4$ , y se mezcló con la solución ácida en una relación molar  $H_2SO_4 / ZrO_2$  de 0.6:1 Como resultado se obtuvo el SZ a partir del precursor precalcinado y se catalogó como  $SZ_{PC}$ . El proceso de síntesis posterior a este paso, fue el mismo que con el SZ. Ambos catalizadores fueron comparados en su desempeño químico.

El catalizador obtenido dióxido de zirconio sulfatado, se nombró SZ y los materiales obtenidos a partir de la síntesis fueron codificados conforme a la tabla 2.

Tabla 2. Nomenclatura de los materiales sintetizados a base de  $ZrO_2$  y sus condiciones de tratamiento térmico.

Material	Código
$ZrO_2$ sulfatado sin tratamiento térmico (secado a 100 °C)	SZ-NC
$ZrO_2$ sulfatado calcinado a 200 °C	SZ-200
$ZrO_2$ sulfatado calcinado a 400 °C	SZ-400
$ZrO_2$ sulfatado calcinado a 600 °C	SZ-600
$ZrO_2$ sulfatado calcinado a 700 °C	SZ-700
$ZrO_2$ precalcinado a 400 °C, sulfatado y calcinado a 400 °C	$SZ_{PC}$ -400

### 3.3.2 Síntesis del dióxido de titanio sulfatado (STi).

Para los catalizadores de dióxido de titanio sulfatado, se utilizaron dos precursores distintos,  $TiO_2$ , grado reactivo y  $TiO_2$  grado aditivo. Ambos materiales, fueron calcinados inicialmente a 700 °C durante 3 horas y posteriormente se sulfataron en una solución de  $H_2SO_4$  al 3.0 M, en medio agitado durante 3 horas. Posteriormente, se centrifugaron para separar la solución del  $TiO_2$  y se secaron en un horno a 100 °C durante 24 horas. El polvo de  $TiO_2$  seco, fue sometido a diferentes temperaturas de calcinación 200, 400 y 600 °C en una mufla durante 3 horas. Los catalizadores se enfriaron durante 24 horas. Se tomaron muestras del catalizador calcinado a diferentes temperaturas para su caracterización. El  $TiO_2$  sulfatado sin tratamiento de calcinación, se nombró STi-NC, mientras que el STi-200, STi-400, STi-600, representaron el catalizador sulfatado a 200, 400 y 600 °C respectivamente. Para la distinción entre el catalizador de  $TiO_2$  grado reactivo químico y el grado aditivo se agregó la letra R y A respectivamente. En la tabla 3 se define la nomenclatura de los materiales obtenidos a base del catalizador de  $TiO_2$  sulfatado.

Tabla 3. Nomenclatura de los materiales sintetizados a base de  $ZrO_2$  y sus condiciones de tratamiento térmico.

Material	Código	
	$TiO_2$ grado reactivo químico	$TiO_2$ grado aditivo industrial
$TiO_2$ sulfatado sin tratamiento térmico (secado a 100 °C)	STi-NC-R	STi-NC-A
$TiO_2$ sulfatado calcinado a 200 °C	STi-200-R	STi-200-A
$TiO_2$ sulfatado calcinado a 400 °C	STi-400-R	STi-400-A
$TiO_2$ sulfatado calcinado a 600 °C	STi-600-R	STi-600-A

### 3.4 Caracterización de catalizadores.

#### 3.4.1 Análisis de difracción de rayos X (XRD).

Con la finalidad de determinar la estructura de un material cristalino, sus transiciones de fases y tamaño de partícula, se realizó el análisis de difracción de rayos X (XRD). El  $ZrO_2$  y el SZ se analizó en un equipo Rigaku, modelo DMAX 2200 (figura 10), con ánodo de cobre ( $K\alpha$  de Cu = 1.54 Anstrongs) con un rango de medición en  $2\theta$  de 5 a  $80^\circ$ . Mientras que para el  $TiO_2$  y el STi se utilizó un difractómetro de alta resolución RIGAKU SmartLab a  $2\theta$ , en un rango de 15 a  $70^\circ$ , a una velocidad de 6.0 grados/minuto.



Figura 10. Difractómetro de rayos X modelo DMAX 2200. (IER, UNAM).

#### 3.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

En este trabajo, la caracterización morfológica del catalizador de SZ se llevó a cabo por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio

electrónico de barrido TOPCON, modelo SM-510. (Figura 11). Para la caracterización morfológica de las muestras de los catalizadores STi se utilizó un equipo SEM JEOL JSM-7100F. Las imágenes se tomaron a 50,000x y el equipo fue operado a 5.0 kV.



Figura 11. Microscopio electrónico de barrido TOPCON SM-510 (Colegio de la Frontera Sur, Unidad Tapachula).

### **3.4.3 Espectroscopía de rayos x de energía dispersa (EDS).**

Las muestras fueron evaluadas en SEM-EDS, el módulo SEM fue un equipo Hitachi, modelo SU1510 y el módulo SEM fue un equipo Oxford, modelo X-act manteniendo un voltaje de aceleración de 20 kV.

### **3.5 Esterificación de dióxido de zirconio sulfatado (SZ).**

La reacción de esterificación del ácido oleico con metanol utilizando el catalizador de SZ se realizó en dos métodos distintos.

#### **3.5.1 Método uno. Esterificación para evaluar los efectos de la temperatura de calcinación sobre el SZ.**

Este método de esterificación se desarrolló con el objetivo de evaluar los efectos de la temperatura de calcinación sobre el catalizador. Las reacciones se efectuaron en un reactor de vidrio de 500 ml con agitación. El SZ sin calcinar y calcinado a diferentes temperaturas (200, 400, 600 y 700 °C) fue adicionado en cada reacción en proporciones de 0.5, 1.0, 3.0 y 5% en peso con respecto al peso del ácido oleico. Las condiciones de cada reacción fueron 55 °C durante 50 minutos.

Posterior a la reacción, el catalizador fue separado de la reacción por centrifugación en una centrífuga Eppendorf Centrifuge Modelo 5804 R a 2500 rpm durante 20 minutos a 4°C, con el objeto de inactivar la reacción. La separación del metanol en exceso se llevó a cabo mediante destilación en baño de agua a una temperatura no mayor a 80 °C para asegurar la integridad de la muestra y evitar daños por sobrecalentamiento. De cada reacción de esterificación a las diferentes condiciones, fueron tomadas las muestras para la evaluación del desempeño. El diseño estadístico planteado para el análisis de estas muestras fue un ANOVA completo de dos factores y cuatro niveles, con tres repeticiones. La tabla 4 muestra los experimentos realizados para la extracción de cada muestra de cromatografía.

Tabla 4. Diseño de experimentos para evaluar el efecto de las temperaturas de calcinación y la concentración del catalizador de dióxido de zirconio sulfatado (SZ) en la reacción de esterificación de ácido oleico.

% catalizador (SZ)	Sin calcinar (SC)	Calcinado a 200 °C (C200)	Calcinado a 400 °C (C400)	Calcinado a 600 °C (C600)	Calcinado a 700 °C (C700)
0.5	SZ-SC-0.5-1	SZ-C200-0.5-1	SZ-C400-0.5-1	SZ-C600-0.5-1	SZ-C700-0.5-1
	SZ-SC-0.5-2	SZ-C200-0.5-2	SZ-C400-0.5-2	SZ-C600-0.5-2	SZ-C700-0.5-2
	SZ-SC-0.5-3	SZ-C200-0.5-3	SZ-C400-0.5-3	SZ-C600-0.5-3	SZ-C700-0.5-3
1.0	SZ-SC-1.0-1	SZ-C200-1.0-1	SZ-C400-1.0-1	SZ-C600-1.0-1	SZ-C700-1.0-1
	SZ-SC-1.0-2	SZ-C200-1.0-2	SZ-C400-1.0-2	SZ-C600-1.0-2	SZ-C700-1.0-2
	SZ-SC-1.0-3	SZ-C200-1.0-3	SZ-C400-1.0-3	SZ-C600-1.0-3	SZ-C700-1.0-3
3.0	SZ-SC-3.0-1	SZ-C200-3.0-1	SZ-C400-3.0-1	SZ-C600-3.0-1	SZ-C700-3.0-1
	SZ-SC-3.0-2	SZ-C200-3.0-2	SZ-C400-3.0-2	SZ-C600-3.0-2	SZ-C700-3.0-2
	SZ-SC-3.0-3	SZ-C200-3.0-3	SZ-C400-3.0-3	SZ-C600-3.0-3	SZ-C700-3.0-3
5.0	SZ-SC-5.0-1	SZ-C200-5.0-1	SZ-C400-5.0-1	SZ-C600-5.0-1	SZ-C700-5.0-1
	SZ-SC-5.0-2	SZ-C200-5.0-2	SZ-C400-5.0-2	SZ-C600-5.0-2	SZ-C700-5.0-2
	SZ-SC-5.0-3	SZ-C200-5.0-3	SZ-C400-5.0-3	SZ-C600-5.0-3	SZ-C700-5.0-3

### 3.5.1.1 Análisis de Cromatografía para el SZ.

El análisis por cromatografía de las muestras de biodiésel obtenido por esterificación del ácido oleico con el catalizador de SZ, se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (Agilent Technologies) con una columna DB-Waxter (J & W) para un flujo de helio de 1 mL  $\text{min}^{-1}$ . Las condiciones del horno programaron al inicio 150 °C a 30 °C  $\text{min}^{-1}$  hasta 210, 1 °C  $\text{min}^{-1}$  hasta 213 °C, 20 °C  $\text{min}^{-1}$  hasta 225 °C que se mantuvieron durante 20 min. La temperatura del puerto de inyección se mantuvo en 250 °C. Se utilizó

helio como gas de arrastre con un flujo de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . El equipo utilizado para este propósito se muestra en la figura 12.



Figura 12. Cromatógrafo de gases y espectrómetro de masas Agilent Technologies (Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez).

### **3.5.2 Método dos. Esterificación para evaluar el desempeño químico del SZ.**

La reacción de esterificación se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 500 ml con agitación y temperatura controlada mediante baño térmico a  $50\text{-}55 \text{ }^\circ\text{C}$  y los tiempos de reacción fueron de 30 y 54 horas. La relación molar de metanol y ácido oleico fue de 20:1. Se utilizó un porcentaje de catalizador de 5% en peso

con relación al peso de ácido oleico. Durante la reacción se tomaron muestras a diferentes intervalos de tiempo para determinar el índice de acidez. Las reacciones de esterificación se realizaron por triplicado.

### **3.5.3 Esterificación $SZ_{PC}$ para evaluar su desempeño químico.**

La reacción de esterificación se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 500 ml con agitación y temperatura controlada mediante baño térmico a 50-55 °C y los tiempos de reacción fueron de 6 horas. Se mantuvo una relación molar de metanol y ácido oleico de 20:1. Se utilizó 5% en peso del catalizador respecto al ácido oleico. Durante la reacción se tomaron muestras a diferentes intervalos de tiempo para determinar el índice de acidez. Las reacciones de esterificación se realizaron por triplicado.

La figura 13 resume los métodos de síntesis y esterificación utilizados en el estudio del catalizador SZ, así como los estudios de evaluación química aplicados al material.

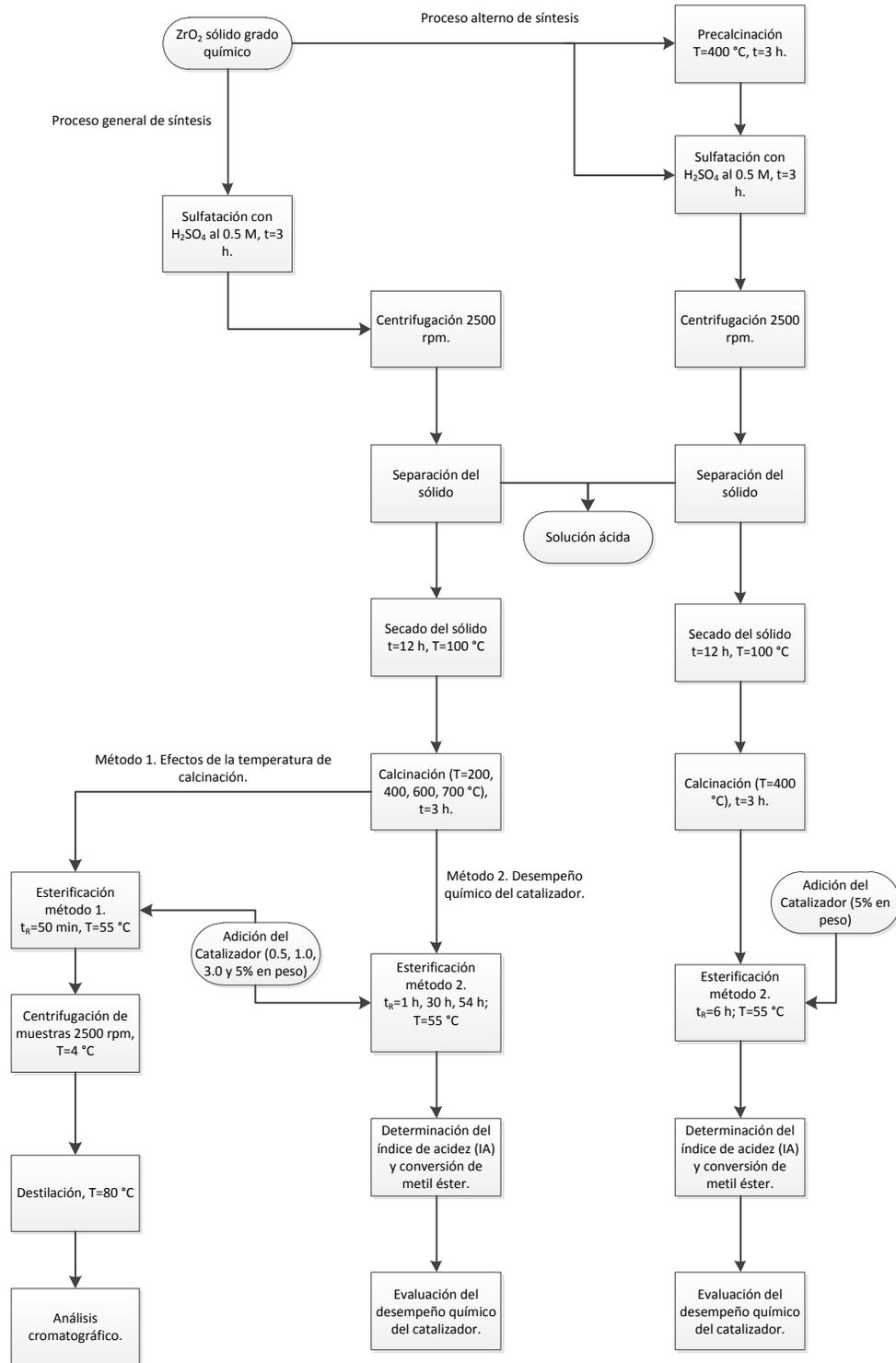


Figura 13. Diagrama de flujo de la síntesis y esterificación del catalizador dióxido de zirconio sulfatado (SZ).

### **3.6 Esterificación del dióxido de titanio sulfatado (STi).**

La reacción de esterificación se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 250 ml, a una temperatura de 50-55 °C, controlado por medio de un baño maría. El tiempo de reacción fue de 6 horas. El ácido oleico se hizo reaccionar con metanol en una relación molar de 6:1. El catalizador STi se agregó en diferentes porcentajes que fueron de 1, 3 y 5% en peso con respecto al peso de ácido oleico. Durante la reacción se tomaron muestras en diferentes intervalos de tiempo para determinar el índice de acidez (**IA**), que fue el parámetro de base para determinar la conversión del ácido oleico en oleato de metilo (metil éster). Los análisis de cada muestra se realizaron por triplicado. Este método de esterificación se aplicó al dióxido de titanio sulfatado grado reactivo y grado aditivo.

La figura 14 resume los métodos de síntesis y esterificación utilizados en el estudio del catalizador STi, así como los estudios de evaluación química aplicados al material.

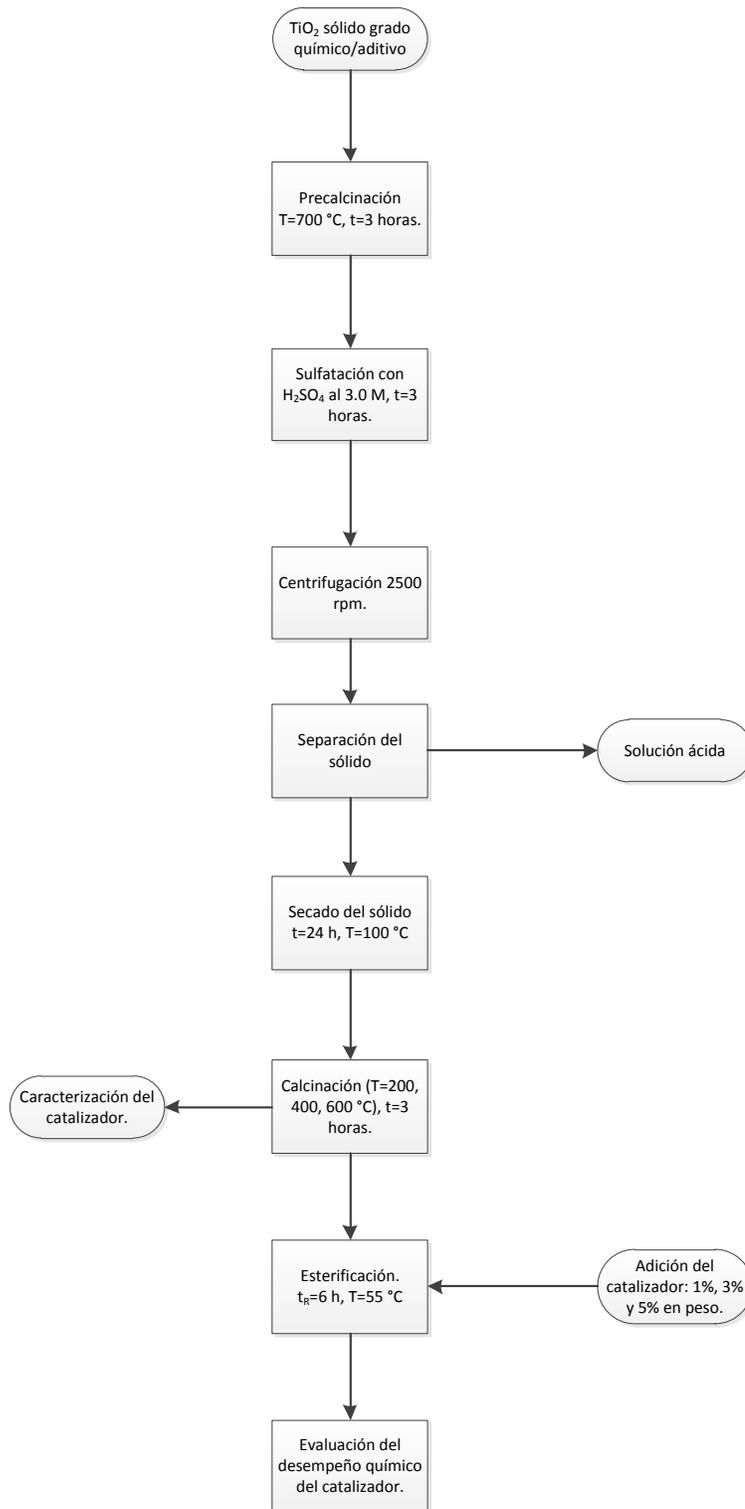


Figura 14. Diagrama de flujo de la síntesis y esterificación del catalizador dióxido de titanio sulfatado, grado reactivo (STi-R) y grado aditivo (STi-A).

### 3.7 Índice de acidez, % de AGL y conversión de AGL.

Esta técnica validada es útil para medir la conversión de un ácido graso en metil éster. Específicamente en este trabajo, se utilizó para medir la conversión de ácido oleico en oleato de metilo y obtener el rendimiento de la reacción. Para la determinación del índice de acidez (IA) y el contenido de ácidos grasos libres (FFA) se utilizó la metodología propuesta por la norma NMX-F-101-1987 y la norma AOCS Ca 5a-40 . Para la medición del índice de acidez (IA) se utilizó la ecuación 1:

$$IA = \left( \frac{56.1xNxV}{m} \right) \dots \dots \dots (1),$$

Dónde:

$N$ , es la concentración normal de la solución patrón volumétrica de hidróxido de potasio;

$V$ , es el volumen de la solución patrón volumétrica de hidróxido de potasio gastado en la titulación, en mililitros;

$m$ , es la masa de la porción para análisis, en gramos;

56.1, es la masa molecular del hidróxido potásico.

El porcentaje de ácidos grasos libres (AGL), basados en el IA de la ecuación 1, se calculó con la ecuación 2:

$$\% AGL = \left( \frac{28.2xNxV}{m} \right) \dots \dots \dots (2),$$

Dónde:

28.2, es el miliequivalente químico del ácido oleico.

El porcentaje de conversión (rendimiento de reacción) de ácidos grasos libres en metil ésteres se calculó mediante la ecuación (3):

$$\text{Conversión (\%)} = \left(1 - \frac{IA_{oleico}}{IA_m}\right) \times 100 \dots \dots \dots (3),$$

Dónde:

$IA_{oleico}$  y  $IA_m$  representan el índice de acidez del ácido oleico al inicio de la reacción ( $t_0$ ) y el índice de acidez de la muestra en el tiempo  $t_R$ , respectivamente [60, 61]. Esta metodología también fue utilizada para evaluar el desempeño del SZ y del STi en comparación con  $H_2SO_4$  el cual es otro catalizador ácido de tipo homogéneo que se utiliza en reacciones de esterificación de ácidos grasos. El STi se comparó además con el sulfato férrico ( $Fe_2(SO_4)_3$ ), también comúnmente utilizado en las reacciones de esterificación de aceites con alto contenido de ácidos grasos libres. Las muestras para la determinación del IA fueron tomadas y analizadas en tiempo real a lo largo de cada reacción de esterificación, en intervalos de 30 y 60 min.

## Capítulo IV. Resultados y discusión

### 4.1 Propiedades del ácido oleico.

En este trabajo, el ácido oleico se utilizó como reactivo principal. A partir del peso del ácido oleico se determinaron las relaciones molares de metanol y las proporciones de catalizador en las reacciones de esterificación. Las características del ácido oleico se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Propiedades del ácido oleico.

Propiedad	Valor	Unidad
Densidad ( $\rho$ , a 30 °C)	0.8982	$g\ cm^{-3}$
Índice de refracción ( $n_D$ a 30 °C)	1.4663	---
Viscosidad absoluta ( $\mu$ , a 30 °C)	0.041	Pa.s
Índice de acidez ( $AI$ )	175.37	mg KOH/g ácido oleico

### 4.2 Resultados del catalizador de dióxido de zirconio sulfatado (SZ)<sup>1</sup>.

#### 4.2.1 Caracterización del catalizador.

En los patrones de XRD de la figura 15, se observan los picos principales del  $ZrO_2$  en los ángulos difractados  $2\theta = 17.419$ ,  $24.047$ , y  $28.17$ . Los cuales son confirmados por la tarjeta PDF#37-1484, que indica la presencia mayormente

<sup>1</sup> Estos resultados se publicaron en la revista *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, Vol. 17. No 2 (2014): páginas 049-132.

predominante de este material. Sin embargo, también se puede apreciar el componente azufrado como sulfato de zirconio en los ángulos difractados  $2\theta = 13.633, 20.542, \text{ y } 30.785$  confirmados por la tarjeta PDF#08-0495 que indica que una parte del material fue sintetizado como sulfato de zirconio. Al aplicarle un tratamiento térmico solo se genera una cristalinización del material, lo que se confirma la intensidad de los picos de los patrones de XRD.

El apéndice A muestra los resultados de XRD para la muestra sin calcinar, en donde se puede observar la presencia del sulfato y la muestra calcinada a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  que presenta una disminución del componente sulfato por la calcinación, por lo cual no se percibe en la muestra.

En trabajos relacionados [38], se encontraron patrones de XRD similares para el sulfato de zirconio cuando fue calcinado a diferentes temperaturas. Las lecturas encontradas aparecen en los mismos ángulos de difracción, señalados como óxido de zirconio y sulfato de zirconio.

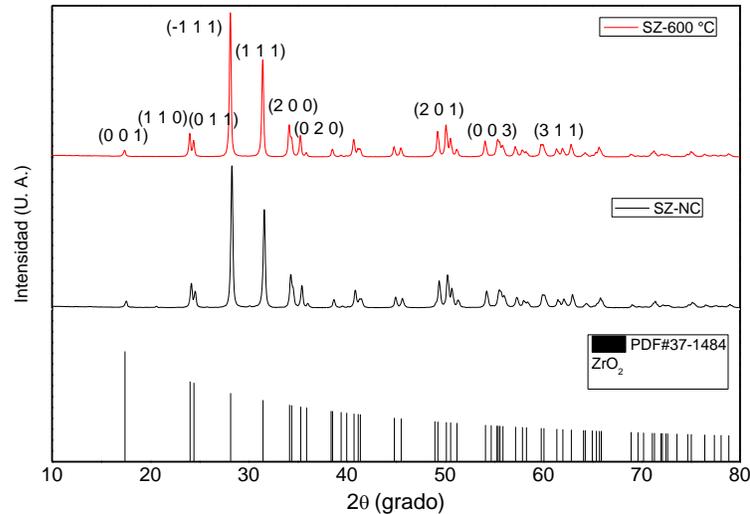


Figura 15. Patrones de XRD del SZ-NC y SZ-600.

Una prueba confirmativa adicional para identificar la presencia de sulfato en las muestras sin calcinar y calcinadas se realizó por medio de espectroscopía de rayos x de energía dispersa (EDS). Los resultados de estas pruebas se observan en la figura 16, donde (a) y (b) corresponden a las muestras sin calcinar y calcinada a 600 °C, respectivamente. En ambas existe la presencia de azufre. Sin embargo, las muestras calcinadas a 200, 400, y 700 °C, también contienen azufre confirmado por el espectro EDS. Los componentes del espectro se denotan de forma cualitativa.

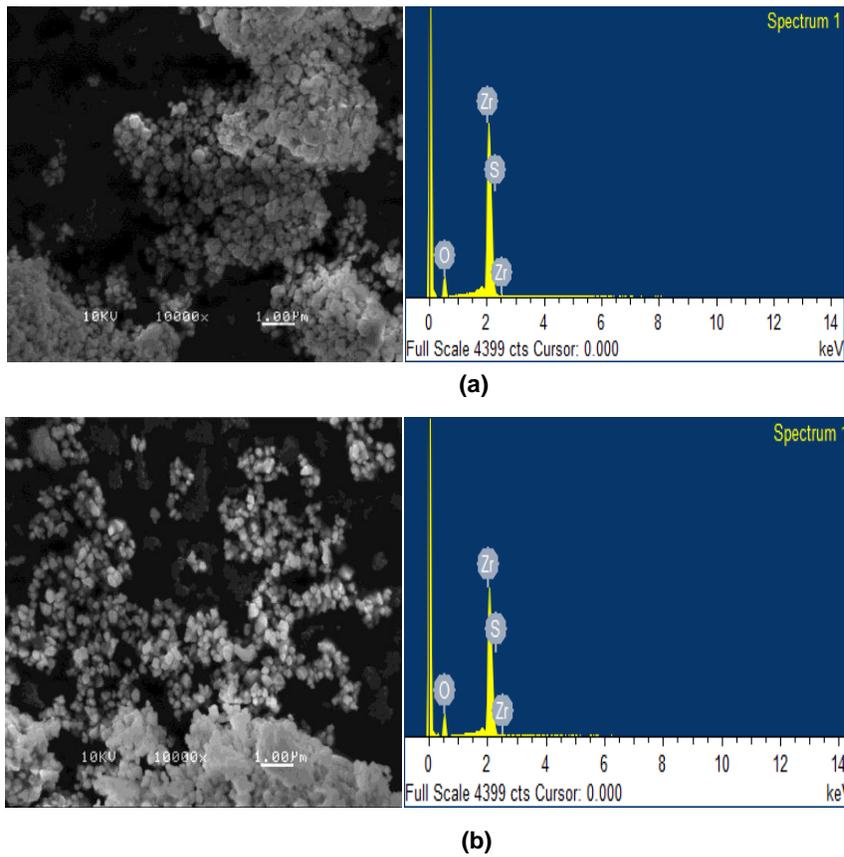


Figura 16. Espectros EDS del sulfato de zirconia preparado (a) sin calcinar y (b) calcinado a 600 °C.

Por otro lado la tabla 6 muestra la composición aproximada obtenida de los diferentes materiales de SZ. Se confirma la disminución del componente azufre a altas temperaturas con un comportamiento lineal; mientras que el SZ-NC contiene 0.22% en peso, la cantidad detectada de azufre en el SZ-700 es nula.

Tabla 6. Composición aproximada obtenida por análisis EDS de las distintas muestras de catalizador SZ a diferentes condiciones de calcinación.

Material	Elemento	Composición (% en peso)
SZ-NC	O	42.44
	S	0.22
	Zr	57.35
SZ-200	O	44.04
	S	0.19
	Zr	55.78
SZ-400	O	44.38
	S	0.14
	Zr	55.48
SZ-600	O	42.84
	S	0.02
	Zr	57.14
SZ-700	O	44.00
	S	0.00
	Zr	56.00

Las imágenes tomadas por SEM del SZ se visualizan en la figura 17. Todas las muestras exhiben una estructura esférica y un tamaño de partícula uniforme, aunque en las muestras SZ-NC (a) y SZ-200 (b) se percibe un tamaño de partícula ligeramente mayor y menor esfericidad que en las muestras SZ-400 (c), SZ-600 (d) y SZ-700 (e). Esta condición de esfericidad está relacionada con las altas temperaturas en las que pudieron influenciar las altas temperaturas de calcinación. En (a), (b) y (c), los aglomerados de partículas son notables, lo que se asocia a la presencia de sulfatos, presentes aún en el material de ligero tratamiento térmico.

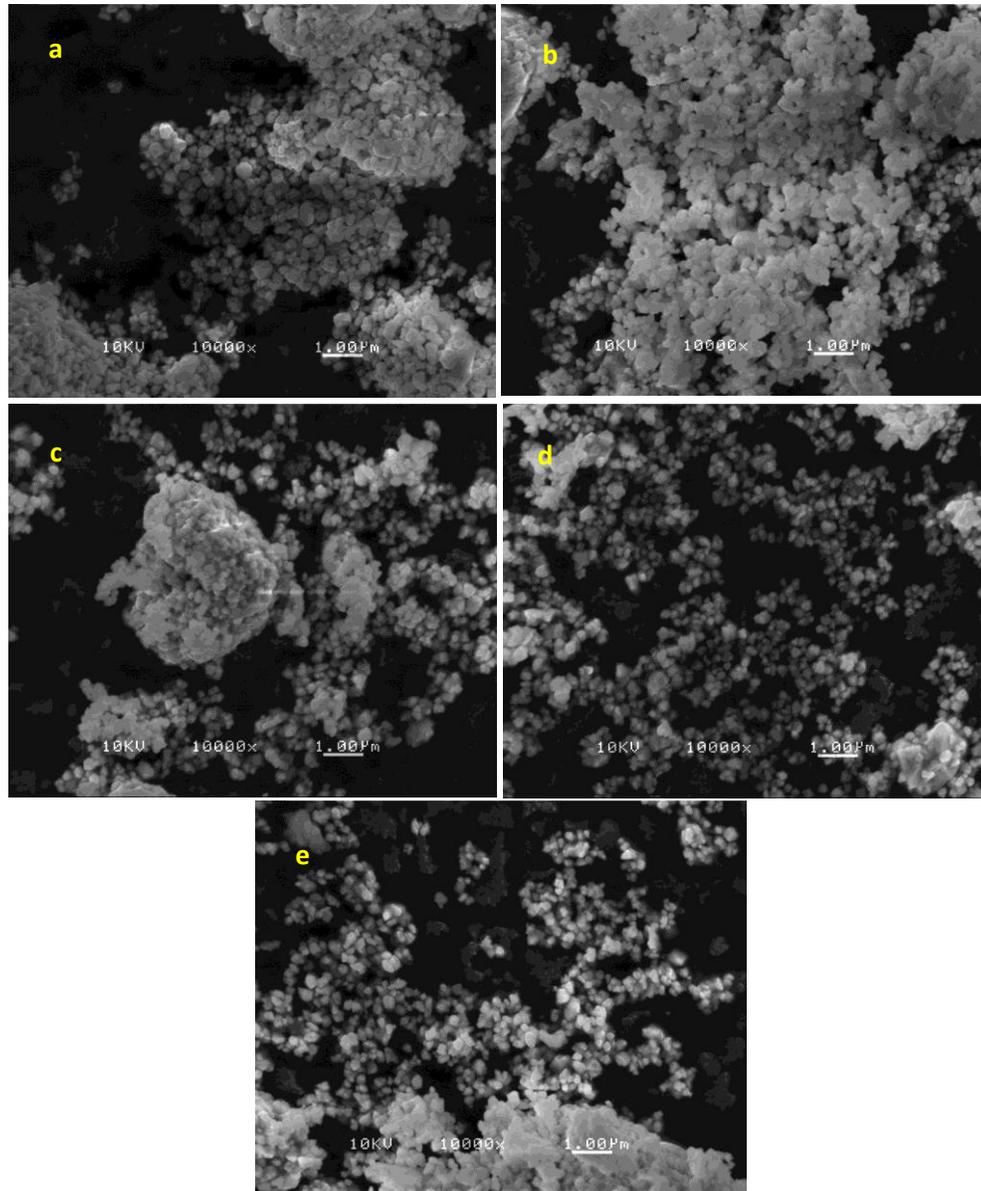


Figura 17. Micrografías SEM del catalizador SZ-NC (a), SZ-200 (b), SZ-400 (c), SZ-600 (d), SZ-700 (e).

#### **4.2.2 Efecto de la temperatura de calcinación y contenido de catalizador SZ.**

Los resultados de cromatografía sirvieron de base para evaluar la conversión de ácido oleico, basado en el área de los picos del componente oleato de metilo, obtenidos en el tiempo de retención de 13.15 min. En la figura 18 se puede apreciar que al aumentar la temperatura de calcinación, disminuye la capacidad de conversión del ácido oleico y por consiguiente el potencial del catalizador en la esterificación. Este comportamiento se encuentra directamente relacionado con la disminución del sulfato presente en el catalizador debido al calentamiento. En otras investigaciones [38], se encontró este comportamiento descendente en la eficiencia del catalizador con el aumento de la temperatura después de los 400 °C de calcinación, a diferencia de este trabajo, en donde la caída de la conversión es a partir de la temperatura de calcinación de 200 °C.

La figura 18 muestra además los efectos de las temperaturas de calcinación en combinación con las concentraciones de catalizador utilizado en cada una de las reacciones de esterificación del ácido oleico. Resulta en una prueba confirmativa que las muestras sin calcinar contribuyeron a una mejor conversión de ácido oleico a oleato de metilo y que la concentración más efectiva resultó ser la de 5% en peso del catalizador por peso de ácido oleico.

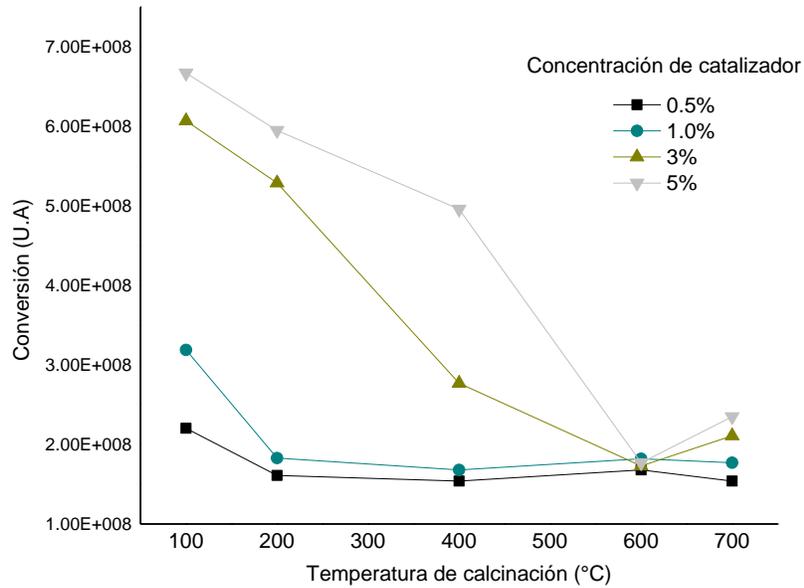


Figura 18. Efecto de diferentes temperaturas del calcinación del SZ en la conversión de oleato de metilo, con diferentes concentraciones del catalizador: 0.5%, 1%, 3% y 5% en peso respecto al ácido oleico.

Considerando que el mejor desempeño del catalizador se obtuvo para el SZ-NC, se midió el efecto en la concentración del catalizador en la reacción de esterificación. La tendencia de este efecto se muestra en la figura 19, en donde se puede observar que a mayor concentración del catalizador se aumenta la capacidad de conversión de ácido oleico. Este efecto es similar al encontrado por Srinophakun *et al* (2011) [47], durante la esterificación del ácido mirístico, utilizando un catalizador de sulfato de zirconia. El aumento de las concentraciones del catalizador de 1 a 3% mejoró notablemente la conversión de AGL, aunque este experimento se realizó a temperaturas mayores a 120 °C y esto contribuyó a un mejor rendimiento.

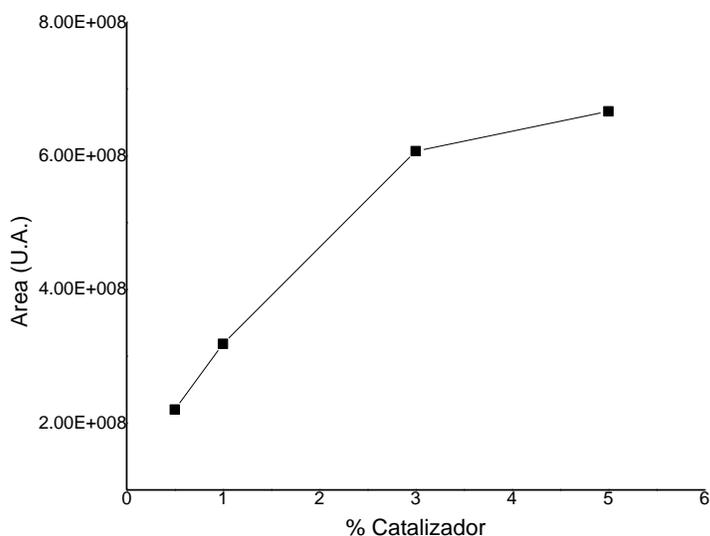


Figura 19. Efecto de la concentración del catalizador SZ-NC en la conversión de oleato de metilo.

### 4.2.3 Desempeño químico del catalizador SZ.

Los resultados de la esterificación de ácido oleico, medidos a partir de la disminución del índice de acidez, del porcentaje de AGL y el rendimiento pueden observarse en la figura 20. Para un tiempo total de 30 horas se logró disminuir el IA desde 193.28 hasta 45.04 y se obtuvo un rendimiento máximo en la reacción de 76.76%. Las variaciones más significativas, se alcanzaron durante las primeras 8 horas. Sin embargo, como se observa en la figura 21, para lograr un mejor rendimiento en la reacción fueron necesarias 54 horas para disminuir el valor del IA desde 187.16 hasta 26.01 y así lograr aumentar el rendimiento de 0.0% a 86.10%.

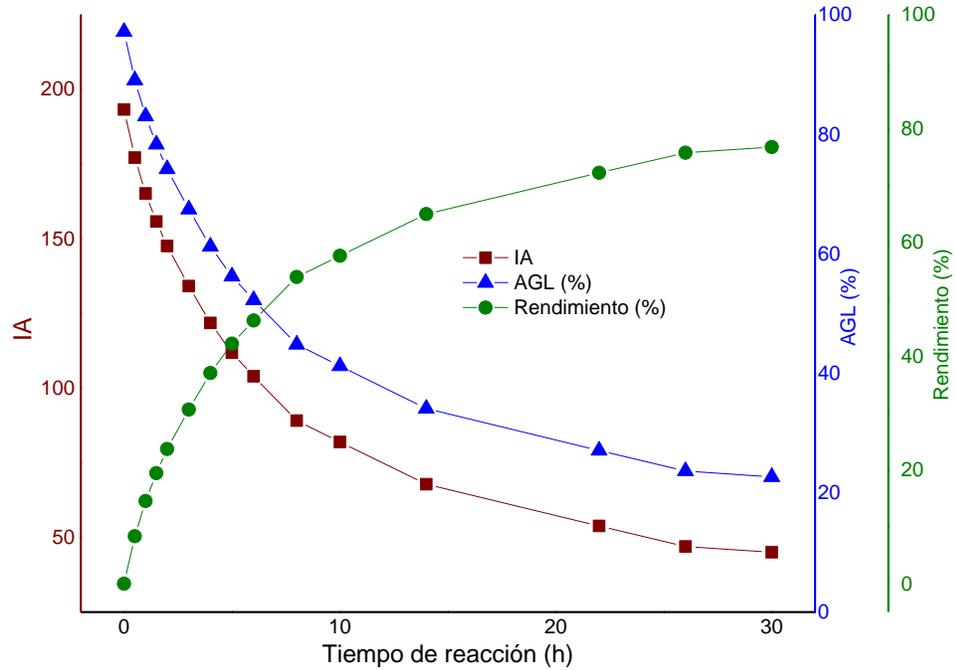


Figura 20. Desempeño del catalizador SZ en la esterificación de ácido oleico con 5% en peso del catalizador, en la variación del IA, AGL, y el rendimiento, para un tiempo de reacción 30 horas.

Después de 22 horas de reacción, el incremento de la conversión no es significativo y la curva muestra una tendencia constante. Este comportamiento difiere de lo encontrado por Amin *et al* (2011) [61], en donde las conversiones de metil ésteres alcanzaron cerca de 75% en un tiempo de 180 minutos, aunque en ese caso, las reacciones se llevaron a temperaturas mayores de 120 °C, factor que aumenta notablemente el rendimiento de estas reacciones.

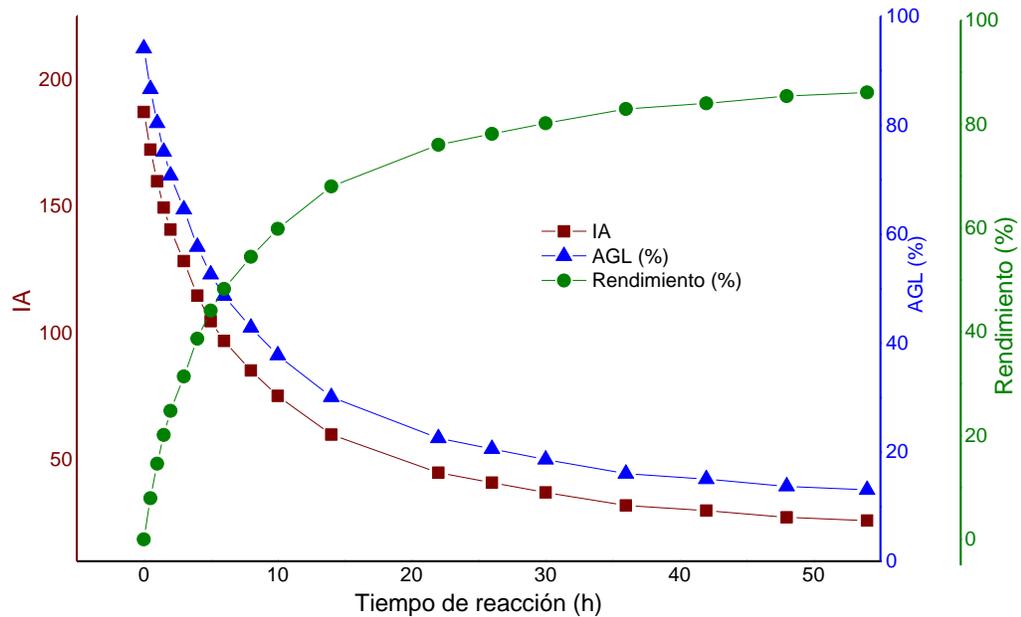


Figura 21. Desempeño del catalizador SZ en la esterificación de ácido oleico con 5% en peso del catalizador, en la variación del IA, AGL, y el rendimiento, para un tiempo de reacción 54 horas.

El desempeño del catalizador SZ, fue comparado con otro catalizador ácido de tipo homogéneo, el  $H_2SO_4$  a partir de reacciones de esterificación de ácido oleico en donde se cuantificó el valor de los AGL y el rendimiento de la reacción. La esterificación se llevó a cabo entre 50-55 °C por un tiempo de 120 minutos. Ambos catalizadores se adicionaron en una proporción de 5.1% en peso con relación al peso de ácido oleico. En la Figura 22 se puede observar que con el  $H_2SO_4$  el contenido de ácidos grasos libres disminuyó de 99.7 a 19.26 mientras que con el SZ solo disminuyeron a 74.17. Esto se debe principalmente a que el  $H_2SO_4$  se mantiene en

una fase homogénea en el medio de reacción, al contrario de la fase heterogénea en que se mantiene el SZ.

De igual forma, en lo que respecta a la conversión de AGL, con el catalizador  $H_2SO_4$  se logró un rendimiento de 79.97%, mientras que con el SZ solo se alcanzó un rendimiento de 23.67%. La Figura 23 muestra los datos comparativos del rendimiento de la reacción para ambos catalizadores.

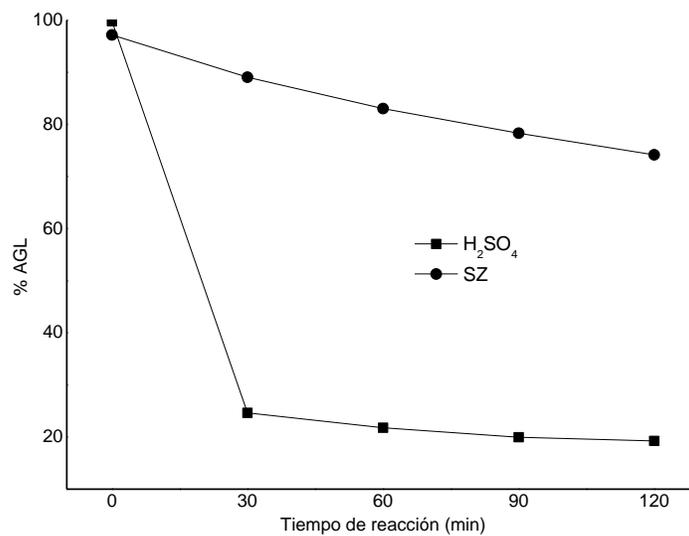


Figura 22. Reducción de AGL del ácido oleico por esterificación utilizando los catalizadores  $H_2SO_4$  y SZ con una concentración de 5% en peso respecto al ácido oleico.

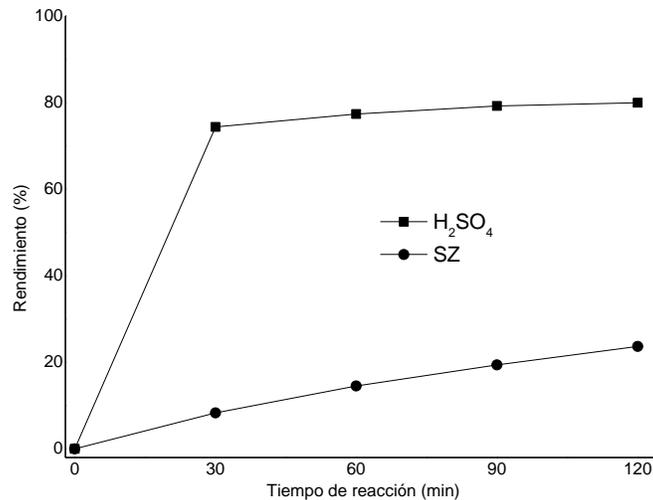


Figura 23. Rendimiento de la reacción de esterificación utilizando dos catalizadores de  $H_2SO_4$  y SZ en una concentración de 5% en peso respecto al ácido oleico.

Basado en los resultados de desempeño mostrados anteriormente y con el objeto de evaluar una variación en el proceso de síntesis del SZ, se precalcinó el  $ZrO_2$  a 400 °C durante 3 horas y se sulfató posteriormente durante 3 horas con una solución al 0.5 M de  $H_2SO_4$ . Como resultado se obtuvo el SZ a partir del precursor precalcinado. Este catalizador se comparó con el catalizador SZ previamente obtenido sin pretratamiento térmico del precursor. En la figura 24 se observa el resultado de esta comparación y se puede distinguir que los AGL en la reacción de esterificación disminuyeron más rápido con el catalizador obtenido del  $ZrO_2$  precalcinado. Los datos fueron evaluados mediante un análisis de varianza y una prueba de separación de medias de Tukey (diferencia significativa  $p < 0.05$ , Apéndice C), encontrándose diferencias significativas, lo que indica que la precalcinación del

precursor tiene un efecto positivo en la disminución de los AGL. El mismo comportamiento se observó en la conversión de AGL, que se puede observar en la figura 25. La diferencia en la conversión de AGL también fue significativa ( $p < 0.05$ ).

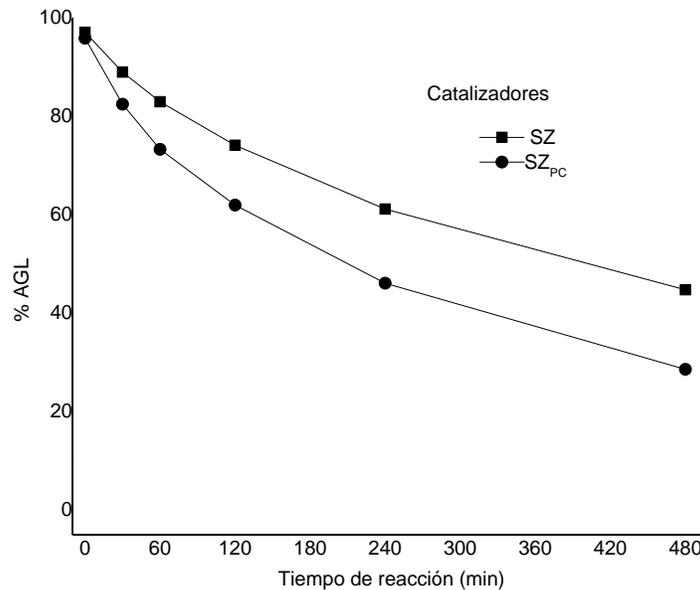


Figura 24. Reducción de AGL para la esterificación de ácido oleico catalizada con SZ (sin tratamiento térmico inicial) y precalcinado, SZ<sub>PC</sub>.

Otro de los estudios realizados fue para evaluar el efecto del tiempo de sulfatación del precursor  $ZrO_2$ , manteniendo la relación molar de  $H_2SO_4 / ZrO_2$  en 0.6:1 durante la sulfatación, el tiempo de sulfatación se evaluó para 3 y 6 horas. Los resultados del rendimiento de la reacción se muestran en la figura 26. Las diferencias entre ambos tiempos de sulfatación no fueron estadísticamente significativas, por lo que 3 horas de sulfatación resultó el tiempo más conveniente.

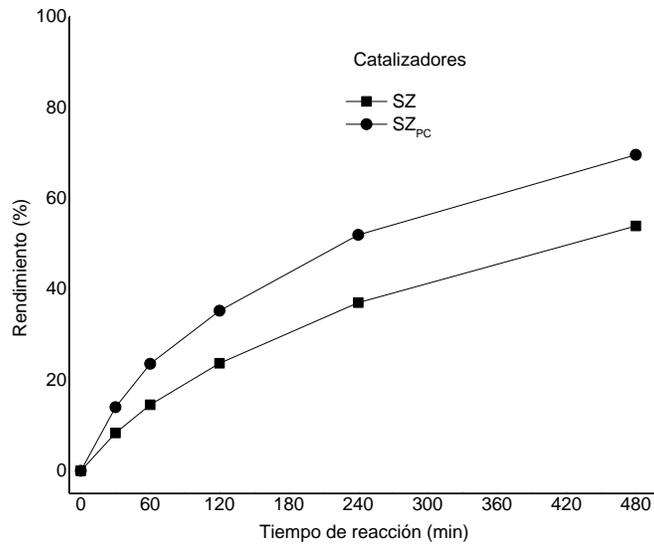


Figura 25. Rendimiento de la reacción de esterificación de ácido oleico catalizada con SZ (sin tratamiento térmico inicial) y precalcinado, SZ<sub>PC</sub>.

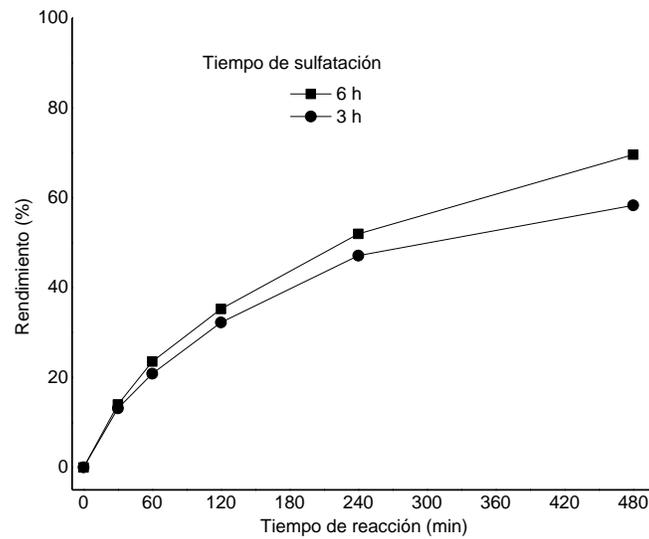


Figura 26. Rendimiento de la reacción de esterificación de ácido oleico catalizada con SZ al 5% en peso y sulfatado con  $H_2SO_4$  con 3 horas y 6 horas de sulfatación.

Por último se evaluó el desempeño del catalizador  $ZrO_2$  sulfatado a diferentes concentraciones de la solución de sulfatación. Se manejaron 3 relaciones molares diferentes de  $H_2SO_4/ZrO_2$ , 0.6:1, 3:1 y 6:1, a un tiempo de sulfatación constante de 3 horas.

Los resultados del rendimiento de la reacción de esterificación, utilizando una concentración de 5% de SZ se pueden observar en la figura 27.

Los resultados fueron analizados estadísticamente con un análisis de varianza y se no se encontraron diferencias significativas al utilizar soluciones de sulfatación con relaciones molares de 0.6:1 y 3:1, pero si se encontró una diferencia estadística notable entre estas dos últimas relaciones molares y la relación molar de 0.6:1. Esto indica que la mejor concentración de la solución de sulfatación es la de 3:1 molar. Una mayor relación molar de la solución de sulfatación, alcanzó una conversión más rápida, sin embargo con una relación molar media se obtuvieron los mismos resultados en el tiempo máximo.

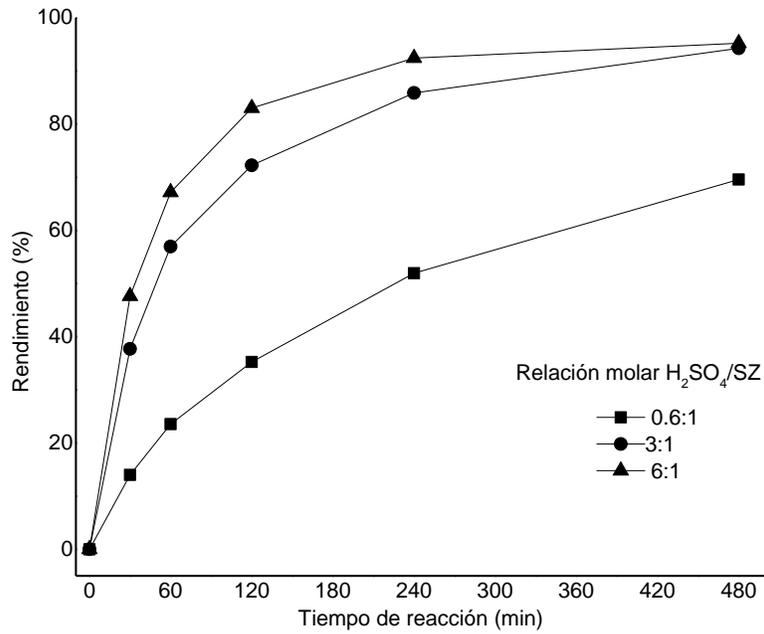


Figura 27. Rendimiento de la reacción de esterificación de ácido oleico catalizada con SZ al 5% en peso, sulfatado con  $H_2SO_4$ , con diferente relación molar de  $H_2SO_4/ZrO_2$ , 0.6:1, 3:1 y 6:1.

### 4.3 Resultados sobre el catalizador de dióxido de titanio sulfatado, grado reactivo químico (STi-R)<sup>2</sup>.

#### 4.3.1 Caracterización del catalizador STi-R.

Los patrones XRD del precursor y de los diferentes catalizadores STi-R se muestran en la figura 28. Se pueden observar los picos característicos de la fase Anatasa, del  $TiO_2$ , estos picos se encuentran a  $2\theta = 25.3^\circ$ ,  $37.8^\circ$ ,  $48.8^\circ$ ,  $53.9^\circ$  y  $62.7^\circ$ , confirmados por el PDF No.: 01-071-1168. EL STi expone patrones del  $TiO_2$  aun sulfatado y calcinado [62]. No se percibieron los iones sulfato, lo que sugiere una alta dispersión de estos iones en la superficie del  $TiO_2$ , Esto debido a que la técnica de impregnación no forma nuevos compuestos, sino promueve la deposición de un elemento en otro [53, 63].

---

<sup>2</sup> Estos resultados se publicaron en la revista *BioEnergy Research* (2019), <https://doi.org/10.1007/s12155-019-09999-0>.

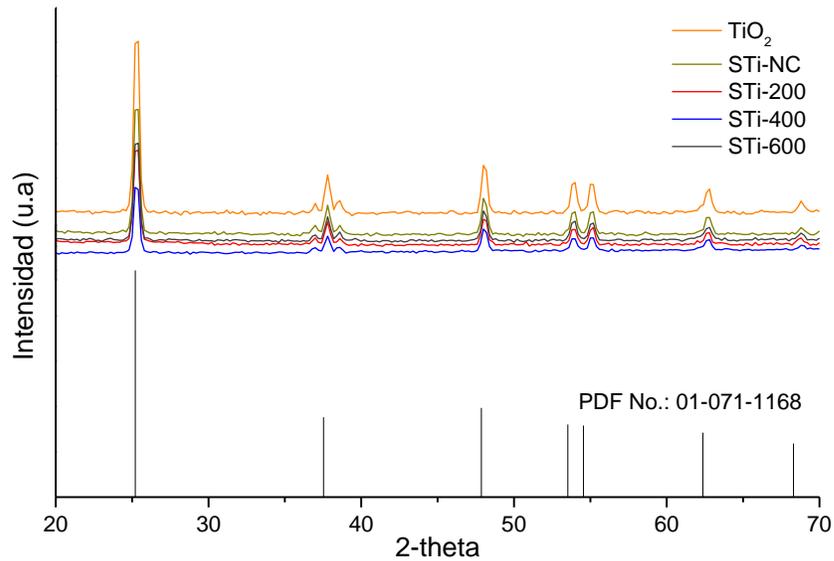


Figura 28. Patrones XRD del Precursor  $TiO_2$  y los catalizadores STi.

La figura 29 muestra las imágenes SEM-EDS del precursor  $TiO_2$  y del catalizador STi-R sulfatado y calcinado a diferentes temperaturas. Las micrografías muestran una apariencia rugosa en todas las muestras así como partículas de tamaño heterogéneo principalmente en (a), (b) y (e), las cuales corresponden respectivamente a la muestra de referencia del precursor, a la muestra sulfatada sin tratamiento de calcinación y a la muestra calcinada a 600 °C; en esta última se puede observar una pérdida morfológica que puede deberse a la alta temperatura de calcinación [64]. La homogeneidad en las partículas tiende a resaltar en (d), la muestra calcinada a 400 °C, y en notable en (c), la muestra calcinada a 200 °C, aun considerando que las imágenes mostradas varían de 600 a 1000  $\mu m$  [54]. A pesar de

la naturaleza cualitativa de este análisis, se puede hacer notar la distribución porcentual aproximada por elemento la cual se muestra en la tabla 7.

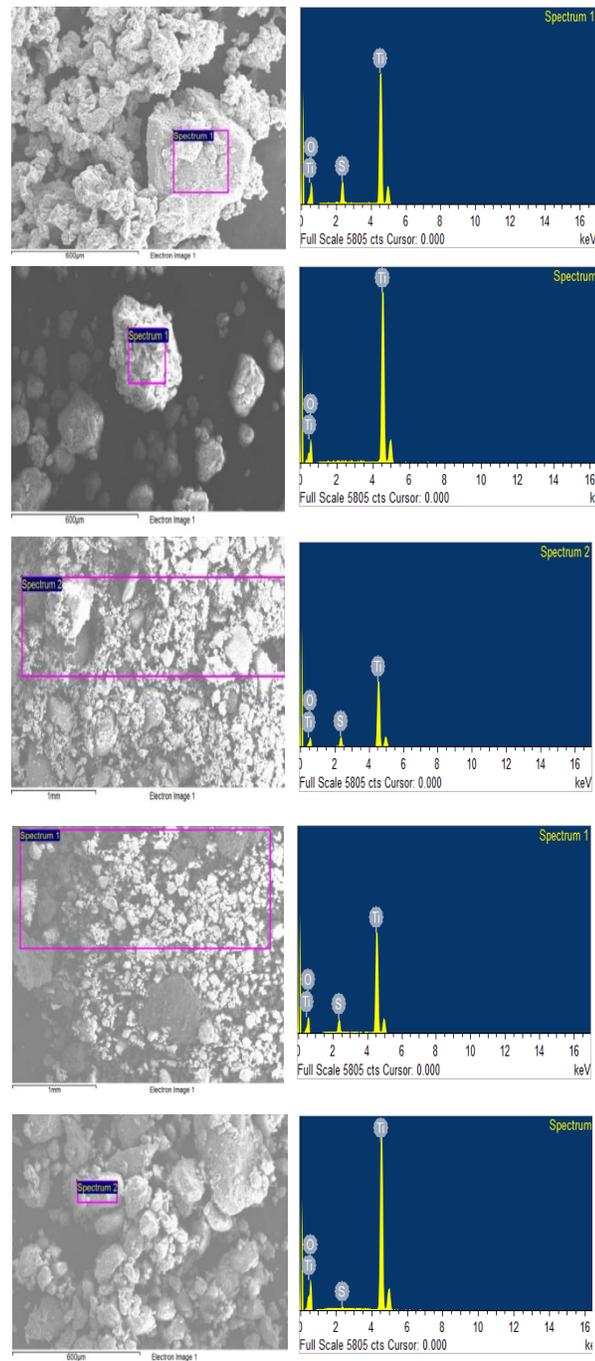


Figura 29. SEM-EDS del a)  $TiO_2$  y los catalizadores b) STi-NC-R, c) STi-200-R, d) STi-400-R, e) STi-600-R.

Tabla 7. Composición aproximada de  $TiO_2$  grado reactivo químico y STi-R.

Material	Elemento	Peso promedio (%)
$TiO_2$ grado reactivo	O	74.77
	Ti	25.23
STi-NC-R	O	78.37
	S	5.99
STi-200-R	Ti	15.63
	O	76.35
	S	5.34
STi-400-R	Ti	18.31
	O	78.32
	S	4.83
STi-600-R	Ti	16.85
	O	78.55
	S	0.94
	Ti	20.51

Las imágenes SEM de la figura 30 exponen las características morfológicas del  $TiO_2$  y de los catalizadores STi. En (a), (b), (c) y (d), el tamaño de partícula es muy similar entre muestras, sin embargo de forma individual aparecen diferenciados, y tienen poca esfericidad [65]. En (e), el tamaño de partícula está más diferenciado, pues se pueden apreciar partículas más pequeñas que no están presentes en las otras imágenes. En (d) se puede hacer notar una ligera homogeneidad en el tamaño de partícula y una mejor dispersión.

Todas las muestras exponen una alta rugosidad y una forma aglomerada, característica de los sulfatos, sin embargo estas dos propiedades tienden a aumentar en (e), debido al incremento de la temperatura de calcinación [62].

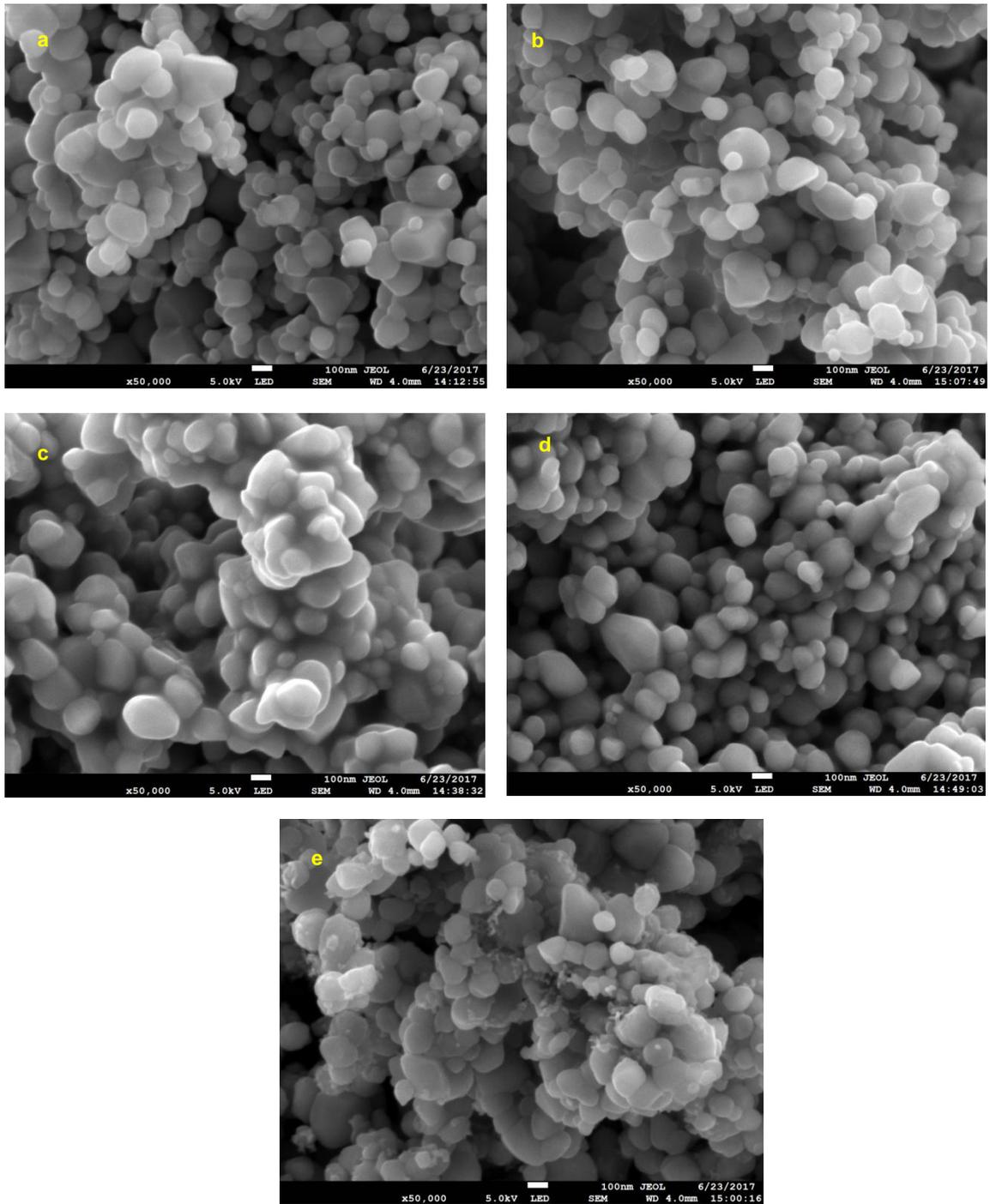


Figura 30. Imágenes SEM del  $TiO_2$ (a) y los catalizadores STi-NC-R (b), STi-200-R (c), STi-400-R (d), STi-600-R (e).

### **4.3.2 Desempeño químico del catalizador STi-R.**

El STi-R fue evaluado en la reacción de esterificación, en función de la disminución del índice de acidez (IA). Los datos obtenidos se tradujeron en el rendimiento de reacción (%), que equivale a la conversión de ácido oleico en oleato de metilo. La figura 31 muestra la disminución del Índice de acidez y el rendimiento alcanzado, basado en la metodología de cuantificación de la norma AOCS Ca 5a-40, la cual ha sido utilizada en experimentos similares [66-68]. Durante los primeros 180 minutos se alcanzó una conversión de 71.8%. La conversión final alcanzada según los datos de la gráfica, fue de 76.6% y el valor del índice de acidez disminuyó de 201.8 a 47.2. Con otros catalizadores óxido-metálicos se han alcanzado conversiones de ácido oleico cercanas al 90%, sin embargo esto se ha logrado a altas temperaturas del orden de 150 °C con 0.5% en peso de catalizador, o en condiciones subcríticas con temperaturas y presiones mayores (175 °C y 2 MPa). Esto demuestra que a mayor temperatura la cantidad de catalizador es mínima, aunque la reacción requiere de mayor energía para la conversión y los sistemas de reacción dependen de diseños especiales [66, 67]. Otros estudios demostraron que utilizando  $TiO_2$  sulfatado, calcinado a temperaturas de calcinación de 400 °C equivalentes a las de este estudio, la conversión alcanzada fue de 72%, a una relación molar de 10:1 de alcohol etílico-ácido oleico. En este trabajo, se obtuvo un rendimiento de 10% mayor para una relación molar de 6:1 de metanol-ácido oleico, con 5% en peso de catalizador, a una temperatura de reacción normal de 55 °C. El

STi utilizado en este trabajo mostró mejoras en el rendimiento cuando el catalizador fue calcinado a altas temperaturas (700 °C), el rendimiento alcanzado fue de 27.7%, mientras que otros trabajos reportaron rendimientos de 18%, a temperaturas de calcinación cercanas a 700 °C [69].

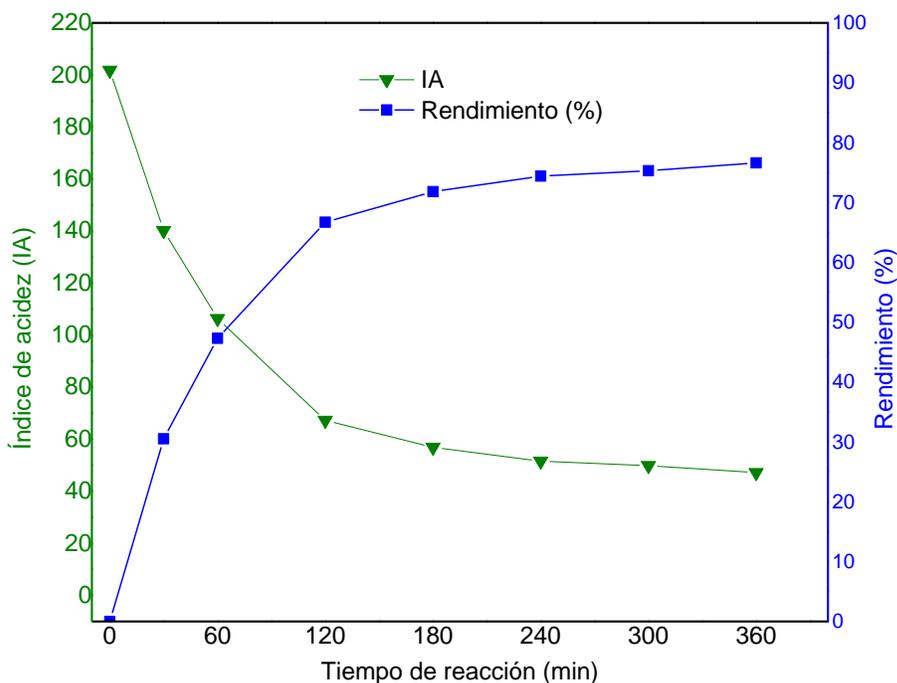


Figura 31. Variación del Índice de acidez y rendimiento de reacción, utilizando el catalizador STi-400-R al 5% en peso respecto al ácido oleico.

La figura 32 ilustra los efectos de la concentración del catalizador en la reacción de esterificación de ácido oleico. Se evaluaron 3 concentraciones diferentes de 1, 3 y 5% en peso de catalizador con respecto al ácido oleico. Todas las reacciones se efectuaron a una temperatura de 50-55 °C, a una relación molar de 6:1

metanol-ácido oleico y durante 6 horas de reacción. De acuerdo a la figura 32, en tiempos largos de reacción, (a), (b) y (c) mantienen rendimientos muy similares, sin embargo una característica diferenciada de (a) con relación a (b) y (c), es que a tiempos cortos de reacción ( $t_R < 60$  min) la velocidad de conversión es más alta.

Este comportamiento se observa claramente en el caso del STi-NC de (a) con respecto a (c), a los 60 minutos de reacción el rendimiento alcanzado en (a) por el catalizador es de 49.7%, mientras que en (c) es del 71.1%. Otro aspecto que resalta de la figura 32, es que en (c) el catalizador STi-400-R superó ligeramente en rendimiento al STi-200-R. Esto puede estar relacionado con la temperatura de calcinación, la cual se ha reportado óptima a 400 °C, además de la homogeneidad en el tamaño de partícula observado en la figura 30 (d).

La figura 32 también exhibe el efecto de las temperaturas de calcinación de los catalizadores posteriores a la sulfatación con una solución de  $H_2SO_4$  al 3.0 M. El tiempo de calcinación se mantuvo constante a 3 horas durante la síntesis de los catalizadores, a pesar de que existen estudios que muestran que a mayores tiempos de calcinación las propiedades del catalizador mejoran considerablemente, la energía consumida en la calcinación también aumenta proporcionalmente [70]. El catalizador no calcinado STi-NC, solo fue tratado por secado a 100 °C y no se consideró como una temperatura de calcinación, sin embargo alcanzó un mayor rendimiento final del orden de 86%, comparado con los demás catalizadores. Estos resultados son comparables con otros experimentos de esterificación de ácido oleico, utilizando sílicas mesoporosas en combinación con ácidos iónicos. Se reportaron

rendimientos de 87.7% para tiempos de reacción de 3 horas, con una temperatura de 90 °C y utilizando 5% de catalizador en la reacción. El catalizador STi-600 solo presentó un rendimiento considerable a una concentración de 5%. [63, 71], lo que se relaciona directamente con la disminución de sitios ácidos proporcionados por el ion sulfato, a causa de la alta temperatura de calcinación.

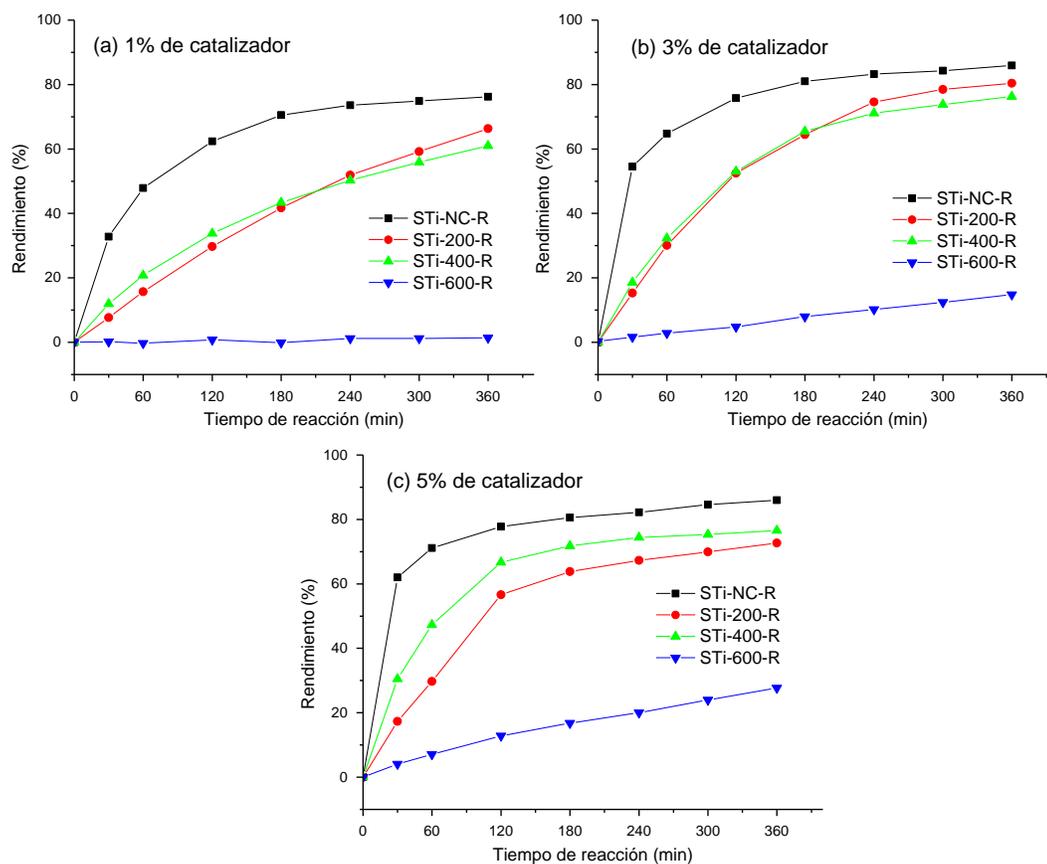


Figura 32. Efecto de la concentración del catalizador STi-R en la conversión del ácido oleico, para una concentración de 1%, 3% y 5% en peso con respecto al ácido oleico.

Los diferentes catalizadores STi-R fueron comparados en desempeño con el ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ) y el sulfato férrico ( $Fe_2(SO_4)_3$ ). La figura 33 muestra los resultados de la evaluación. Las condiciones de reacción se mantuvieron a una temperatura de 50-55 °C durante un tiempo de 6 horas. Los catalizadores se agregaron en 5% en peso con respecto al ácido oleico y la relación molar de metanol-ácido oleico fue de 6:1. En este experimento se pudo observar que el STi-NC-R junto al  $H_2SO_4$  presentaron los rendimientos más altos y una velocidad de conversión más rápida en tiempos bajos ( $t_R < 60$  min), lo cual fue congruente con el desempeño de los catalizadores ácidos [60]. El STi-400-R fue comparable al  $H_2SO_4$ , y tuvieron conversiones equivalentes a  $t_R = 360$  min. El sulfato férrico reportó un rendimiento intermedio y el STi-600-R no superó rendimientos mayores a 30%, aunque puede deberse a la baja relación molar metanol-ácido oleico o porque el material no estuvo asociado o dopado con otro material que mejorara sus propiedades catalíticas [72, 73].

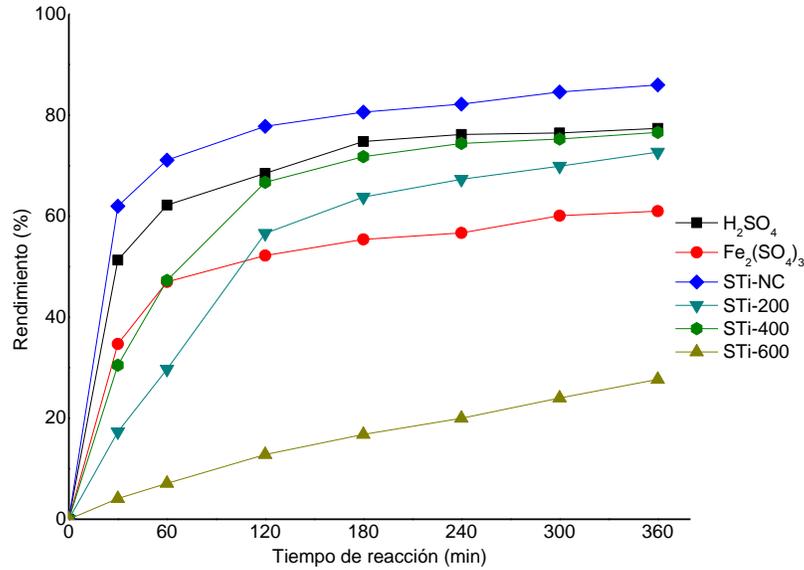


Figura 33. Comparación de los catalizadores heterogéneos STi-R y los catalizadores homogéneos, ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ) y sulfato férrico ( $Fe_2(SO_4)_3$ ).

Los resultados de reusabilidad del catalizador se muestran en la figura 34, específicamente para el STi-400-R a una concentración de 5% en peso a las mismas condiciones de la reacción de esterificación ( $T=55\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_R=360\text{ min}$ , relación molar metanol-ácido oleico 6:1). El catalizador se utilizó directamente después de cada ciclo, sin ningún tipo de regeneración, únicamente un lavado simple con solvente (éter etílico anhidro). La conversión inicial fue de 71.1%, se mantuvo en disminución de forma lineal en el segundo y tercer ciclo, sin embargo el cuarto ciclo reportó un rendimiento de 6.4%. La característica cualitativa más sobresaliente observable al término de cada ciclo era la formación de una capa aceitosa y gomosa en la superficie del catalizador, la cual era removida con el solvente. Por otro lado la

propiedad de reúso mejora notablemente con el método de síntesis, las características de química y pureza de los precursores utilizados y la combinación de materiales estructurados [65].

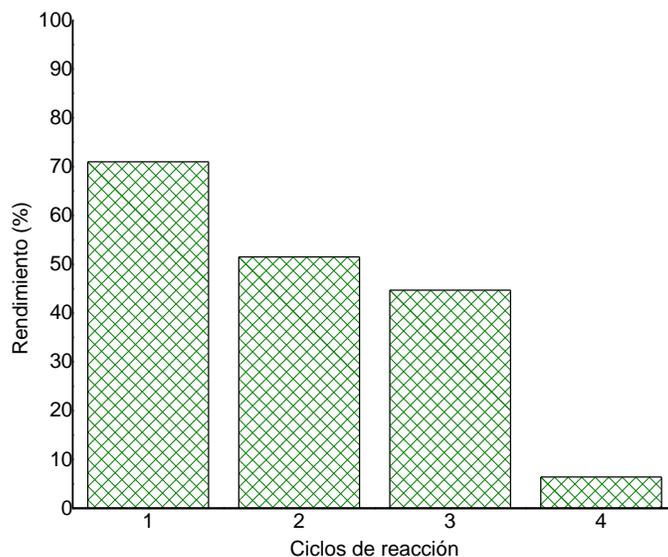


Figura 34. Reusabilidad del catalizador STi-400-R, para la reacción de esterificación de ácido oleico.

Uno de los aspectos más importantes realizados en este trabajo fue el de evaluar el desempeño del catalizador STi-400-R aplicado a la esterificación de una muestra de residuo de aceite usado de cocina (RAUC), cuyo contenido inicial de AGL fue de 51%. La acidez es una característica propia de este tipo de aceites debida principalmente a su uso continuo en la cocina a altas temperaturas. De acuerdo con la figura 35, los AGL disminuyeron a 9.93% y se obtuvo una conversión final del 80.5%. Pudiera esperarse que la concentración de AGL llegara por debajo del 5%, ya que a estas condiciones es posible realizar la transesterificación, aunque se debe de

considerar que la concentración inicial de los AGL es relativamente alta. Otro factor importante es lo complejo de los RAUC, pues a pesar de que las muestras son filtradas, contienen impurezas limitantes para el proceso como agua y otros polímeros. Son pocas las fuentes de materia prima que contienen  $AGL > 50\%$ , generalmente las fuentes de abasto como cocinas de restaurantes y hoteles contienen  $AGL < 10\%$  [74]. El desempeño del catalizador evaluado en la muestra de RAUC es equivalente a los estudios realizados con nanocatalizadores de  $TiO_2$ , en cantidad de catalizador usado (5%), tiempos de reacción (9 horas), temperatura de reacción ( $60\text{ }^\circ\text{C}$ ) y rendimiento (68-98%) [75].

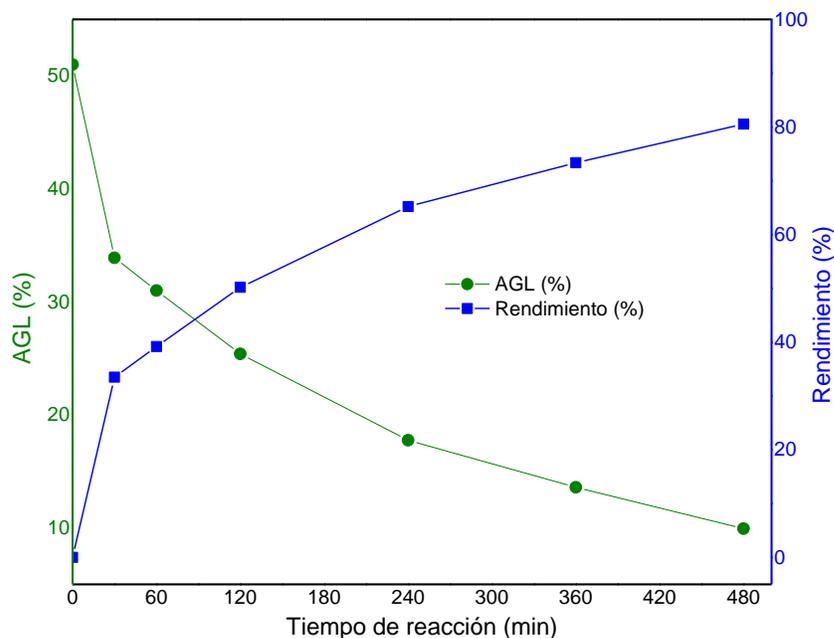


Figura 35. Evaluación del catalizador STi-400-R en la disminución de AGL y el rendimiento de reacción en la esterificación de residuos de aceite usado de cocina (RAUC).

## 4.4 Resultados sobre el catalizador de dióxido de titanio sulfatado, grado aditivo industrial (STi-A).

### 4.4.1 Caracterización del catalizador STi-A.

Los patrones XRD del precursor  $TiO_2$  grado aditivo y de los diferentes catalizadores STi-A se muestran en la figura 36. En todas las muestras se pueden observar los picos característicos de la fase cristalina Anatasa del  $TiO_2$ , estos picos se encuentran a  $2\theta = 25.3^\circ, 37.8^\circ, 48.8^\circ, 53.9^\circ$  y  $62.7^\circ$ . Esta estructura es característica del  $TiO_2$  comercial [76], y se mantiene a temperaturas de calcinación de 200 a 600 °C. A mayores temperaturas de calcinación (700 °C), la fase anatasa tiende a cambiar a la fase rutilo. [77]. Se pueden observar los patrones del  $TiO_2$  puro, precalcinado,  $TiO_2$  sulfatado y a partir de este los materiales calcinados a diferentes temperaturas (STi-NC-A, STi-200-A, STi-400-A, STi-600-A). A pesar de que los materiales fueron sulfatados por un tiempo de 3 horas, el proceso no provoca la formación de sulfato de titanio y los iones sulfato solo son dispersados en la superficie del  $TiO_2$  [63].

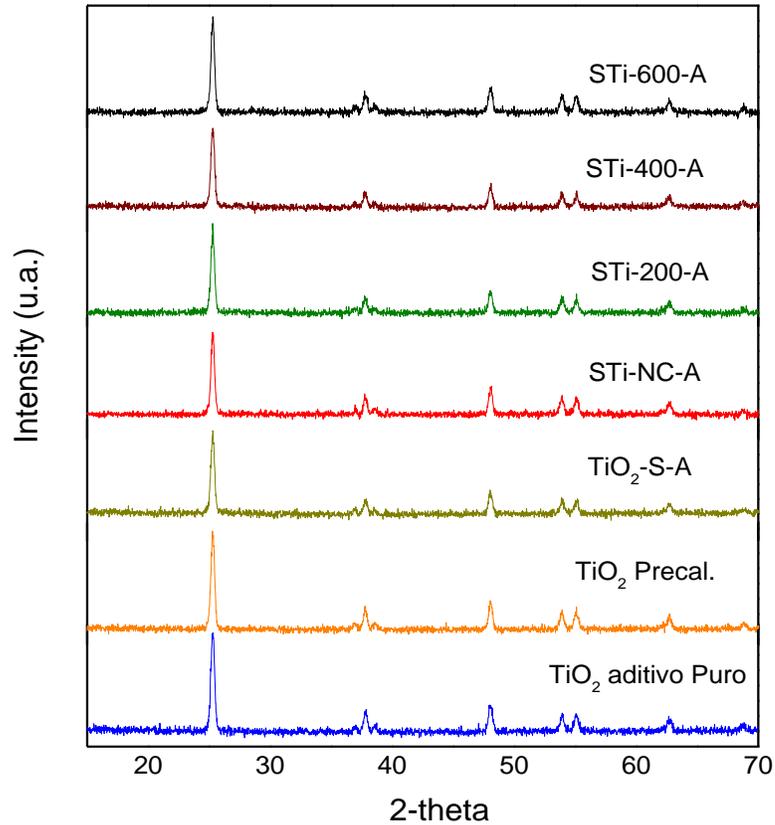


Figura 36. Patrones XRD del Precursor  $TiO_2$  grado aditivo y los catalizadores STi-A.

La tabla 8, muestra la composición aproximada de los distintos materiales obtenidos a partir de  $TiO_2$  grado aditivo. El  $TiO_2$  grado aditivo parece contener una mayor proporción del elemento Ti que el precursor  $TiO_2$  grado reactivo de la tabla 7. Se muestra también una tendencia menos lineal en la disminución del elemento S de los materiales STi-A con relación a la temperatura de calcinación, aunque a altas temperaturas de calcinación, de 600 °C, la proporción de S es casi nula.

Tabla 8. Composición aproximada de  $TiO_2$  grado aditivo y STi-A.

Material	Elemento	Peso promedio (%)
$TiO_2$ grado aditivo	O	65.70
	Ti	34.30
STi-NC-A	O	69.02
	S	5.10
	Ti	25.88
STi-200-A	O	67.71
	S	4.27
	Ti	28.02
STi-400-A	O	67.36
	S	5.03
	Ti	27.61
STi-600-A	O	61.32
	S	0.19
	Ti	38.50

La figura 37 nos muestra las imágenes SEM de las muestras del  $TiO_2$  grado aditivo y los catalizadores STi-A. En general las muestras presentan partículas individuales no esféricas, más bien presentan una estructura irregular y de tamaño variado, que puede percibirse de las imágenes entre 80 y 200 nm, característica estructural del  $TiO_2$  [78]. Las imágenes de los materiales también muestran una marcada aglomeración. En la imagen 37 (f) se perciben partículas de un tamaño mucho menor y esto mantiene una gran similitud con la imagen 30 (e) del titanio grado reactivo, cuando ambas muestras fueron calcinadas a 600 °C. La aparición de partículas de menor tamaño podría deberse a la desintegración y rompimiento de partículas de mayor tamaño por el tratamiento a altas temperaturas [79, 80].

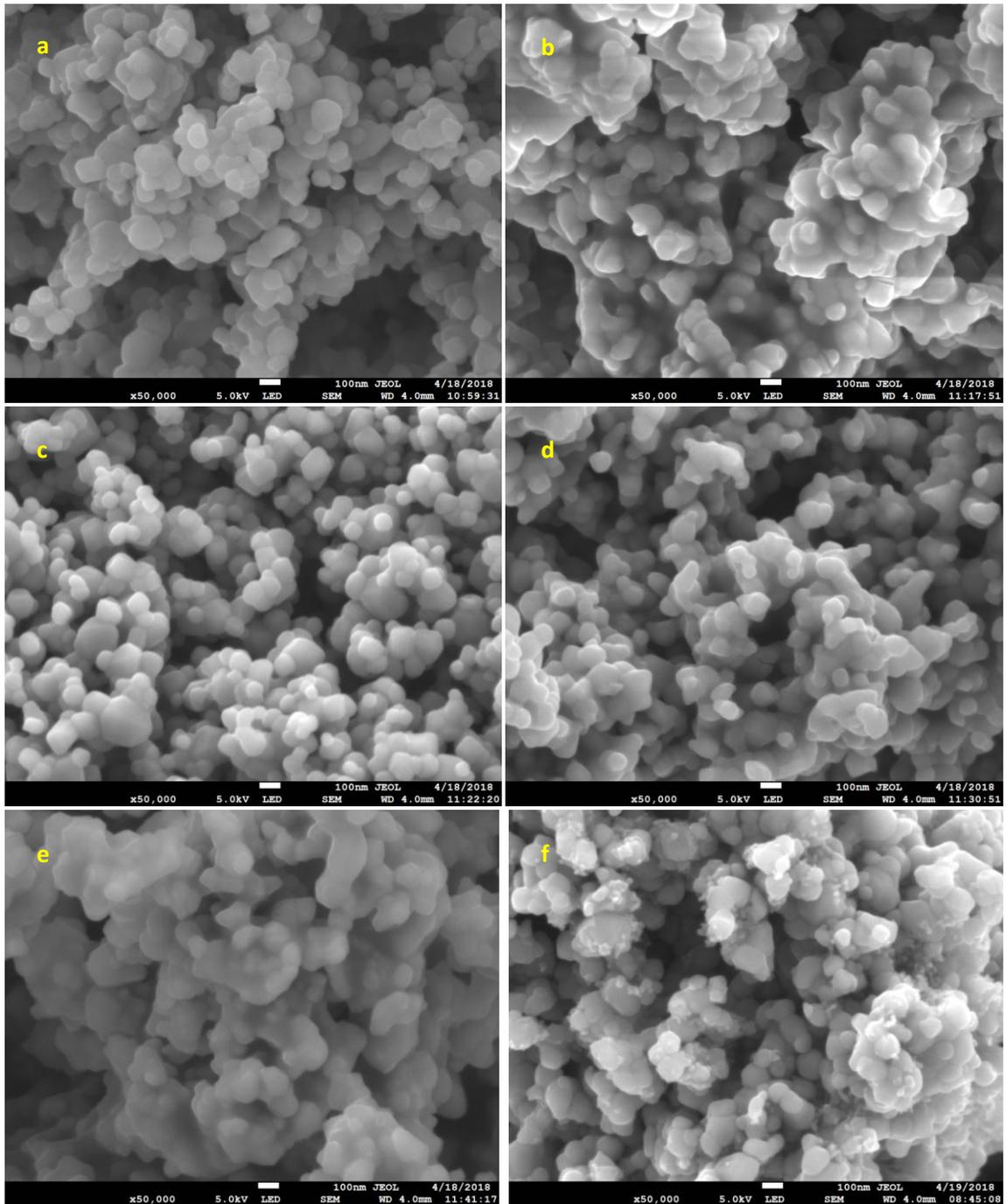


Figura 37. Imágenes SEM del  $TiO_2$  grado aditivo (a),  $TiO_2$  grado aditivo sulfatado (b) y los catalizadores STi-NC-A (c), STi-200-A (d), STi-400-A (e), STi-600-A (f).

#### 4.4.2 Desempeño químico del catalizador STi-A.

El desempeño químico del catalizador STi-R se evaluó en reacciones de esterificación, que se llevaron a cabo en un reactor de vidrio a 55 °C, en un tiempo de reacción de 6 horas. La figura 38 muestra la variación del IA y la conversión en la esterificación de ácido oleico. El catalizador STi-NC-A fue adicionado en un 3% en peso en relación al peso de ácido oleico. Para tiempos cortos de reacción (60 min), el IA disminuyó a 50.87 mientras que el rendimiento alcanzó 74.6%.

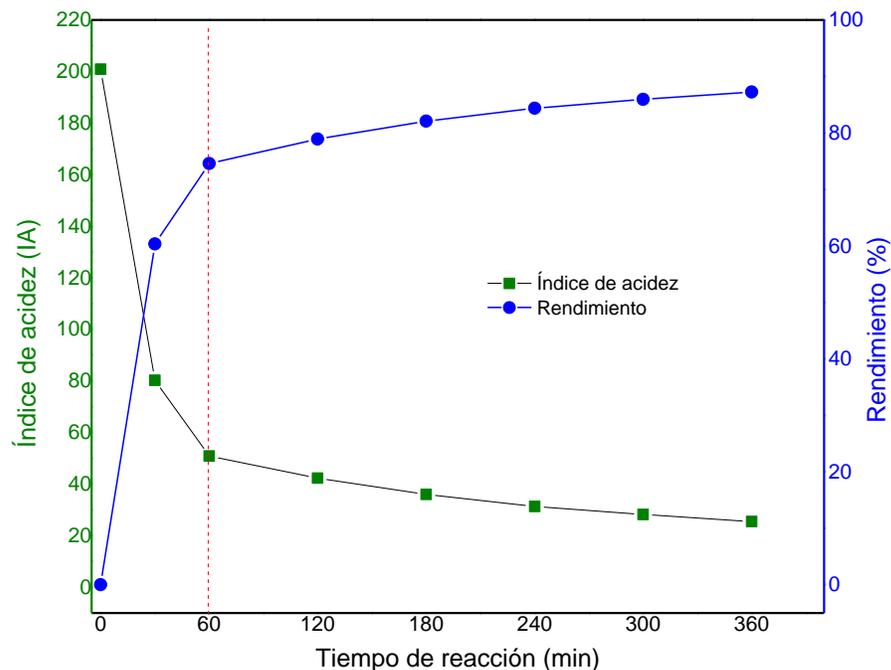


Figura 38. Variación del Índice de acidez y rendimiento de reacción, utilizando el catalizador STi-NC-A al 3% en peso respecto al ácido oleico.

Para un tiempo largo de reacción de 360 minutos, se alcanzó un valor de IA de 25.50 y un rendimiento máximo de 87.25%. Este valor de conversión se hace importante comparado con otros estudios en donde se alcanzó una conversión de 82.2% a una temperatura de reacción mayor (80 °C) y con una relación molar de metanol 4 unidades por encima de la utilizada en este estudio [81]. Por otro lado, la figura 38 muestra que a partir de un  $t_R$  de 120 minutos, el rendimiento de reacción mostró una tendencia lineal.

El efecto de la concentración de catalizador y el efecto de la temperatura de calcinación se puede observar en la figura 39. El catalizador STi-A se adicionó en 1%, 3% y 5% en peso con relación al peso de ácido oleico. Como se observa en la figura 39, el comportamiento general en la esterificación en relación a la temperatura de calcinación de los materiales, muestra una tendencia similar en (a), (b) y (c), que es un tanto independiente de la concentración del catalizador. A su vez, se puede observar que con relación a la concentración del catalizador, adicionado al 1% en (a), se obtuvieron rendimientos ligeramente más bajos que utilizando concentraciones de 3% (b) y 5% (c). En tiempos cortos de reacción de 60 minutos se alcanzó un rendimiento máximo para el catalizador STi-NC-A para una concentración de catalizador de 3% en peso, alcanzando un rendimiento de 74.59%. A su vez este material con 3% de catalizador se alcanzó el máximo rendimiento de esterificación de 87.25% para un  $t_R$  de 360 minutos. Aunque para este tipo de experimentos existe una relación directamente proporcional entre la concentración de catalizador y el rendimiento de reacción debido al incremento de la fuerza ácida del catalizador, por

la formación de sitios ácidos de Brönsted y Lewis. Los resultados obtenidos en este trabajo, mostrados en la figura 39 (a) y (b), demuestran una tendencia similar.

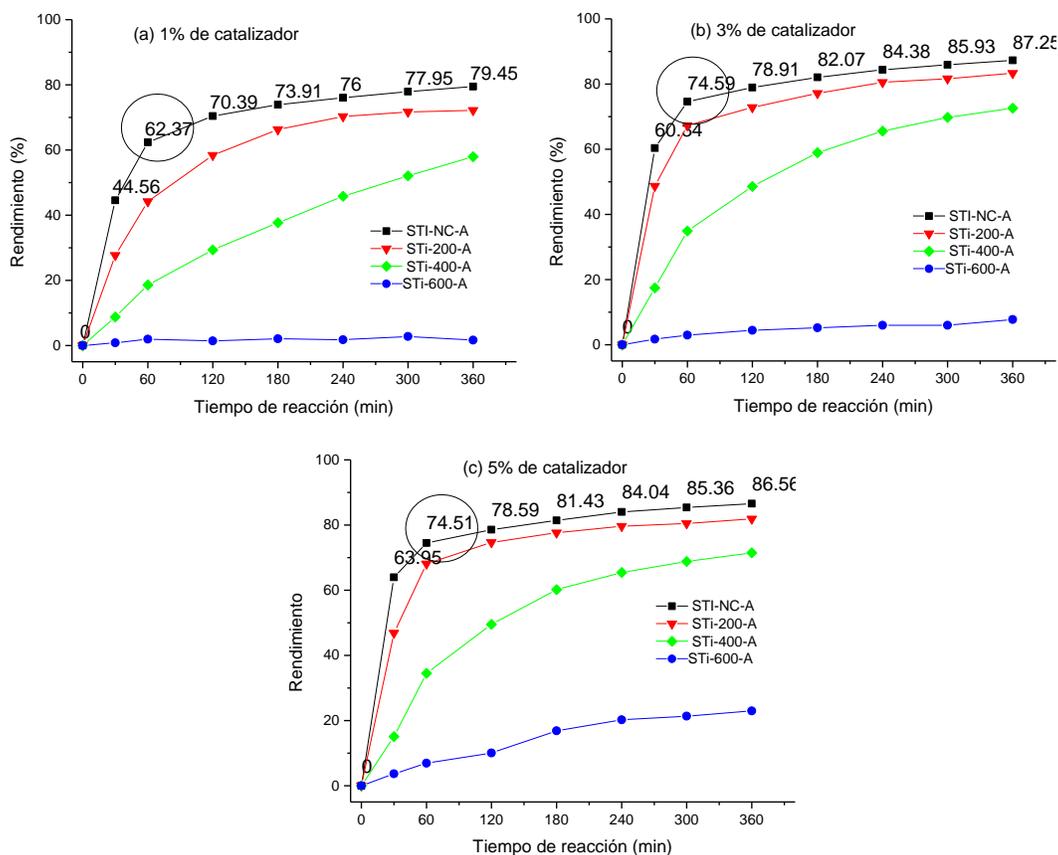


Figura 39. Efecto de la concentración del catalizador STi-A en la conversión del ácido oleico, para una concentración de 1%, 3% y 5% en peso de catalizador STi, con respecto al ácido oleico.

Considerando que los experimentos de esterificación para el STi-R y STi-A se mantuvieron a las mismas condiciones, la figura 40 exhibe un gráfico comparativo de los datos de desempeño químico para ambos catalizadores. Las condiciones de reacción se mantuvieron a una temperatura de 55 °C, la relación molar de metanol y

ácido oleico fue de 6:1 y la concentración de catalizador fue de 5% en peso respecto al ácido oleico. Los datos de la figura 40 muestran los diferentes rendimientos de reacción para diferentes temperaturas de calcinación en la síntesis de los catalizadores.

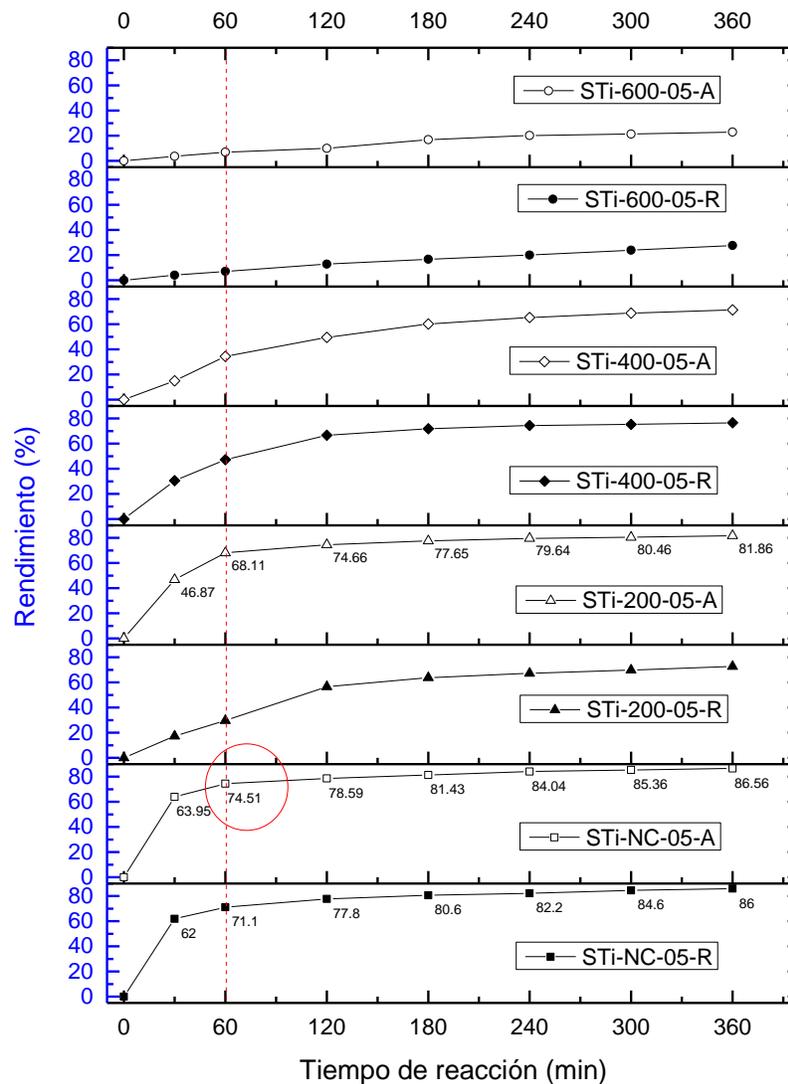


Figura 40. Comparativo del desempeño químico de los catalizadores STi-R y STi-A, en la esterificación de ácido oleico; concentración del catalizador 5% en peso, respecto al peso de ácido oleico.

Se puede apreciar que el catalizador STi-NC-A adicionado al 5% en peso, alcanzó el valor máximo de rendimiento a  $t_R=120$  min y a su vez a  $t_R=360$  min. Este desempeño fue muy similar al STi-NC-R y al STi-200-A. El rendimiento de reacción disminuyó proporcionalmente conforme aumentó la temperatura de calcinación. Los materiales STi-600-R y STi-600-A alcanzaron los valores más bajos de rendimiento, cercanos a 25% en  $t_R=360$  min, debido principalmente a la pérdida de iones sulfato por las altas temperaturas de calcinación.

El STi-NC-A, con una concentración de catalizador de 3% fue el que presentó mejores rendimientos, 74.5% en tiempos cortos de reacción (120 min) y 87.25% en tiempos largos de reacción (360 min), resultando ligeramente mejor material inclusive que el STi-NC-R.

## **Capítulo V. Conclusiones y recomendaciones.**

1. Los catalizadores de  $ZrO_2$  y  $TiO_2$ , son materiales de carácter ácido que son viables de aplicar en la esterificación de ácidos grasos libres. Su eficiencia mejora si son sulfatados y calcinados.
2. El  $ZrO_2$  presentó mejoras cuando fue calcinado a temperaturas de 400 °C.
3. El  $TiO_2$  mejoró su desempeño calcinado a temperaturas de 200 °C.
4. Ambos materiales presentaron un mejor potencial catalítico cuando fueron sulfatados y calentados a 100 °C. Las altas temperaturas de calcinación, por encima de 400 °C, disminuyeron la efectividad de los catalizadores, debido principalmente a la disminución de iones sulfato, quienes aportan al material mayor fuerza ácida.
5. El catalizador heterogéneo SZ requiere de tiempos de reacción muy largos de más de 50 horas para alcanzar rendimientos de 86%. La eficiencia del SZ es muy baja en comparación con la observada para el catalizador homogéneo  $H_2SO_4$ ,
6. Una precalcinación del precursor  $ZrO_2$  mejora el desempeño del catalizador.
7. La solución de sulfatación más apropiada resultó ser la de 3:1. Por lo tanto, es recomendable que el SZ sea sulfatado a 3 horas a relaciones molares de 3:1.  
Retomando los hallazgos de este trabajo, se recomienda utilizar los datos y parámetros obtenidos para realizar estudios del desempeño del catalizador SZ en los RAUC, con el fin de estudiar la economía de la aplicación de este

- catalizador heterogéneo con relación a los procesos convencionales de esterificación y transesterificación para la obtención de biodiésel.
8. Los catalizadores a base de  $TiO_2$  grado reactivo (STi-R) y grado aditivo industrial (STi-A) son precursores de diferente grado, pero son químicamente iguales. Por lo tanto se confirmó la similitud en sus propiedades fisicoquímicas y en su desempeño químico.
  9. La deposición de iones sulfato en la superficie del precursor  $TiO_2$  mejoró la esterificación del ácido oleico y aumentaron los rendimientos de reacción. Una mayor concentración del catalizador STi-R (de 5% en peso), en la reacción, aumentó la conversión de ácido oleico en oleato de metilo.
  10. El STi-NC-R presentó mejores rendimientos aun cuando fue comparado con el  $H_2SO_4$ , que es un catalizador homogéneo muy utilizado en la esterificación de AGL. El STi-NC-R, fue el mejor catalizador en tiempos cortos de reacción ( $t_R < 60$  min) y en el tiempo máximo de reacción (360 min), alcanzando rendimientos de reacción de 86%, por lo que es mejor catalizador que el SZ. El catalizador STi-400-R obtuvo buenos rendimientos en tiempos largos de reacción 76.6% y superó el desempeño del catalizador homogéneo  $Fe_2(SO_4)_3$ . Los catalizadores STi-NC-A y STi-NC-R tuvieron un rendimiento máximo cuando se adicionaron a la reacción en una proporción de 3% y 5% en peso, respectivamente.
  11. Las reacciones fueron promovidas en condiciones de baja temperatura (50-55 °C) y a presión atmosférica y con una relación molar metanol-ácido oleico de

6:1, relativamente baja, lo que equivale a bajo consumo energético de los procesos y procesos de bajo costo.

12. La reusabilidad del catalizador sin regeneración resulta conveniente en un ciclo adicional, ya que después de este primer ciclo, el rendimiento es menor a 50%. Es recomendable en este punto que se evalúe la regeneración del catalizador para realizar un comparativo de desempeño.

13. El STi-R y el STi-A pueden ser utilizados en la esterificación de RAUC aun cuando  $AGL > 50\%$  alcanzando rendimientos cercanos al 80%.

14. En términos generales, el desempeño químico de los catalizadores STi-NC-R y STi-NC-A fue muy similar, siendo la diferencia más notable en el costo del precursor, ya que el  $TiO_2$  grado aditivo, tuvo un costo de únicamente el 12% del costo de  $TiO_2$  grado reactivo.

## **Capítulo VI. Trabajos Futuros.**

- a. Derivado de este trabajo, se ha considerado realizar estudios relacionados la aplicación del SZ y del STi en las reacciones de esterificación y transesterificación de aceites reciclados los cuales contienen un valor alto contenido de AGL para evaluar la rapidez de conversión de AGL en biodiésel.
- b. De forma preponderante, se pretende estudiar la catálisis heterogénea utilizando óxidos metálicos de zirconio y titanio en la síntesis de productos de alto valor agregado, a partir del glicerol resultante de la esterificación y transesterificación de los RAUC.

## **VII. Referencias bibliográficas.**

1. BP Statistical Review of World Energy 2019. 68th edition.
2. BP Statistical Review of World Energy. 2018. 67th edition.
3. BP Statistical Review of World Energy. 2013. 62th edition.
4. RENEWABLES 2018 GLOBAL STATUS REPORT (2018).
5. OECD-FAO Agricultural Outlook 2015-2024.
6. Secretaría de Energía (SENER). Prospectiva de Energías Renovables 2012-2026. México, 2012.
7. Annual Energy Outlook 2013. U.S. Energy Information Administration (EIA). DOE/EIA-0383 (2013).
8. InduAmbat, VarshaSrivastava, MikaSillanpää, Recent advancement in biodiésel production methodologies using various feedstock: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 90, July 2018, Pages 356-369 <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.069>.
9. C. Carraretto, A. Macor, A. Mirandola, A. Stoppato, S. Tonon. Biodiesel as alternative fuel: Experimental analysis and energetic evaluations. Energy 29 (2004) 2195–2211.
10. Obie Farobie, Yukihiro Matsumura, State of the art of biodiesel production under supercritical conditions, Progress in Energy and Combustion Science, Volume 63, November 2017, Pages 173-203. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.08.001>.

11. Cheng Xiang, Si Yu Liu, Yan Fu, Jie Chang, A quick method for producing biodiesel from soy sauce residue under supercritical carbon dioxide, *Renewable Energy* Volume 134, April 2019, Pages 739-744. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.11.059>.
12. Karne de Boer, Parisa A. Bahri. Supercritical methanol for fatty acid methyl ester production: A review. *Biomass and Bioenergy* 35 (2011) 983–991.
13. Aline Santana, José Maçaira, M. Angeles Larrayoz. Continuous production of biodiesel using supercritical fluids: A comparative study between methanol and ethanol, *Fuel Processing Technology*, Volume 102, October 2012, Pages 110-115. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.04.014>.
14. Kok Tat Tan, Keat Teong Lee, Abdul Rahman Mohamed. Production of FAME by palm oil transesterification via supercritical methanol technology. *Biomass and Bioenergy* 33 (2009) 1096–1099.
15. S. O. Kareem, E. I. Falokun, S. A. Balogun, O. A. Akinloye, S. O. Omeike. Enzymatic biodiesel production from palm oil and palm kernel oil using free lipase. *Egyptian Journal of Petroleum*, Volume 26, Issue 3, September 2017, Pages 635-642. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.09.002>.
16. Ejaz M. Shahid, Younis Jamal. Production of biodiesel: A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 4732-4745.
17. Jon Van Gerpen. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology* 86 (2005) 1097–1107.

18. Surbhi Semwal, Ajay K. Arora, Rajendra P. Badoni, Deepak K. Tuli. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology* 102 (2011) 2151–2161.
19. A. Refaat. Biodiesel production using solid metal oxide catalysts. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 8 (1), (2011) 203-221.
20. Abebe K. Endalew, Yohannes Kiros, Rolando Zanzi. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *Biomass and bioenergy* 35 (2011) 3787-3809.
21. S.T. Keera, S. M. El Sabagh, A. R. Taman. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst. *Fuel*, Volume 90, Issue 1, January 2011, Pages 42-47. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.046>.
22. Puneet Verma, M. P. Sharma. Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 62, September 2016, Pages 1063-1071. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.054>
23. Kian Fei Yee, Jeffrey C.S. Wu, Keat Teong Lee. A green catalyst for biodiesel production from jatropha oil: Optimization study. *Biomass and bioenergy* 35 (2011) 1739-1746.
24. H. Muthu, V. SathyaSelvabala, T. K. Varathachary, D. Kirupha Selvaraj, J. Nandagopal, S. Subramanian. Synthesis of biodiesel from neem oil using sulfated zirconia via tranesterification. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. Vol. 27, No. 04, (2010) pp. 601 – 608.

25. W.M.J. Achtena, L. Verchothb, Y.J. Frankenc, E. Mathijds, V.P. Singhe, R. Aertsa, B. Muysa, *Jatropha bio-diesel production and use. Biomass and bioenergy* 32 (2008) 1063–1084.
26. Paula Berman, Shahar Nizri, Zeev Wiesman. *Castor oil biodiesel and its blends as alternative fuel. Biomass and bioenergy* 35 (2011) 2861-2866.
27. JiaxinChen, Ji Li, Wenyi Dong, Xiaolei Zhang, Rajeshwar D. Tyagi, Patrick Drogui, Rao Y. Surampalli. *The potential of microalgae in biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 90, July 2018, Pages 336-346.* <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.073>.
28. *Sustainable Cities and Society* 41 (2018) 220–226.
29. Alok Kumar Tiwari, Akhilesh Kumar, Hifjur Raheman. *Biodiesel production from jatropha oil (Jatropha curcas) with high free fatty acids: An optimized process. Biomass and Bioenergy* 31 (2007) 569–575.
30. M.C. Math, Sudheer Prem Kumar, Soma V. Chetty. *Technologies for biodiesel production from used cooking oil-A review. Energy for Sustainable Development* 14 (2010) 339–345.
31. Ivana B. Banković-Ilić, Ivan J. Stojković, Olivera S. Stamenković, Vlada B. Veljkovic, Yung-Tse Hung. *Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 32, April 2014, Pages 238-254.* <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.038>.
32. Mustafa Balat, Hawva Balat. *Progress in biodiesel processing. Applied Energy* 87 (2010) 1815–1835.

33. Bryan R. Moser. Biodiesel production, properties, and feedstocks. *In Vitro Cell. Dev. Biol. Plant* (2009) 45:229–266.
34. Ayhan Demirbas. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Conversion and Management* 49 (2008) 125–130.
35. Tianwei Tan, Kaili Nie, Fang Wang. Production of Biodiesel by Immobilized *Candida* sp. Lipase at High Water Content. *Applied Biochemistry and Biotechnology* Vol. 128, (2006) 109-116.
36. Nadir Dizge, Bülent Keskinler. Enzymatic production of biodiesel from canola oil using immobilized lipase. *Biomass and Bioenergy* 32 (2008) 1274–1278.
37. Yogesh C. Sharma, Bhaskar Singh, John Korstad. Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review. *Fuel* 90 (2011) 1309–1324.
38. Jibrail Kansedo, Keat Teong Lee. Transesterification of palm oil and crude sea mango (*Cerbera odollam*) oil: The active role of simplified sulfated zirconia catalyst. *Biomass and bioenergy* 40 (2012) 96-104.
39. Gao-Yuan Yang, Yi-Hu Ke, Hui-Fang Ren, Chun-Ling Liu, Rong-Zhen Yang, Wen-Sheng Dong. The conversion of glycerol to lactic acid catalyzed by  $ZrO_2$ -supported CuO catalysts. *Chemical Engineering Journal* 283 (2016) 759–767. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.027>.

40. Shoujie Ren, X. Philip Ye. Catalytic conversion of glycerol to value-added chemicals in alcohol. *Fuel Processing Technology*. 140 (2015) 148-155. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.09.008>.
41. M<sup>a</sup> Rosiene A. Arcanjo, Ivanildo J. Silva Jr., Enrique Rodríguez-Castellón, Antonia Infantes-Molina, Rodrigo S. Vieira. Conversion of glycerol into lactic acid using Pd or Pt supported on carbon as catalyst. *Catalysis Today* 279 (2017) 317-326. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.015>.
42. Zahra Gholami, Ahmad Zuhairi Abdullah, Keat-Teong Lee. Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 39 (2014) 327–341. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.092>.
43. F. J. Gutiérrez Ortiz, A. Serrera, S. Galera, P. Ollero. Methanol synthesis from syngas obtained by supercritical water reforming of glycerol. *Fuel* 105 (2013) 739–751. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.073>.
44. Song Wang, Pengfei Hao, Sanxi Li, Ailing Zhang, Yinyan Guan, Linnan Zhang. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate catalyzed by calcined silicates. *Applied Catalysis A, General* 542 (2017) 174–181. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.05.021>.
45. H. Haziratul Mardhiah, Hwai Chyuan Ong, H. H. Masjuki, Steven Lim, H. V. Lee. A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. *Renewable and*

- Sustainable Energy Reviews, Volume 67, January 2017, Pages 1225-1236.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.036>
46. Ioana Fechete, Ye Wang, Jacques C. Védrine. The past, present and future of heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*, Volume 189, Issue 1, 30 July 2012, Pages 2-27. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.003>
47. Dussadee Rattanaphra, Adam P. Harvey, Anusith Thanapimmetha, Penjit Srinophakun. Kinetic of myristic acid esterification with methanol in the presence of triglycerides over sulfated zirconia. *Renewable Energy* 36 (2011) 2679-2686.
48. Satoshi Furuta, Hiromi Matsushashi, Kazushi Arata. Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor. *Biomass and Bioenergy* 30 (2006) 870–873.
49. Jaturong Jitputti, Boonyarach Kitiyanan, Kunchana Bunyakiat, Pramoch Rangsunvigit, Peesamai Jenvanitpanjakul. Transesterification of Palm Kernel Oil and Coconut Oil by Different Solid Catalysts. *As. J. Energy Env.* 2006, 7(04), 423-433.
50. Walter G. Morales, Alfredo Sequeira, Ester Chamorro, Mara Braga, Abilio Sobral, Herminio De Sousa, Eduardo R. Herrero. Catálisis Heterogénea en la obtención de Biodiesel. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*. Vol. 16, 2012.
51. Celaya López Christian Alejandro. Estudio teórico de las trayectorias de reacción del  $Zr(SO_4)_2$  utilizado como catalizador heterogéneo en el proceso de

- transesterificación para la producción de biodiésel. Universidad Politécnica de Chiapas. 2013.
52. Rusiene M. de Almeida, Lúcia K. Noda, Norberto S. Goncalves, Simoni M.P. Meneghetti, Mario R. Meneghetti. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated  $TiO_2$ -base catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 347, (2008), 100–105.
53. Zhenzhong Wen, Xinhai Yu, Shan-Tung Tu, Jinyue Yan, Erik Dahlquist. Biodiesel production from waste cooking oil catalyzed by  $TiO_2$ -MgO mixed oxides. *Bioresource Technology*. 101 (2010) 9570–9576.
54. Yong-Ming Dai, I-Hsiang Kao, Chiing-Chang Chen. Evaluating the optimum operating parameters of biodiesel production process from soybean oil using the  $Li_2TiO_3$  catalyst. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 70, (2017), 260–266.
55. Rajesh Madhuvilakku, Shakkthivel Piraman. Biodiesel synthesis by  $TiO_2$ -ZnO mixed oxide nanocatalyst catalyzed palm oil transesterification process. *Bioresource Technology*. 150, (2013), 55–59.
56. Zhonglai Li, Renata Wnetrzak, Witold Kwapinski, and James J. Leahy. Synthesis and Characterization of Sulfated  $TiO_2$  Nanorods and  $ZrO_2/TiO_2$  Nanocomposites for the Esterification of Biobased Organic Acid. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2012, 4, 4499–4505.
57. C.X. Ciao, Z. Gao. Preparation and properties of ultrafine  $SO_4^{2-}/ZrO_2$ , superacid catalysts. *Materials Chemistry and Physics* 50 (1997) 15-19.

58. Jong Rack Sohn, Tae-Dong Kwon, Sang-Bock Kim. Characterization of Zirconium Sulfate Supported on Zirconia and Activity for Acid Catalysis. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2001, Vol. 22, No. 12, 1309-1315.
59. Yongming Luo, Zhanqiang Mei, Nengsheng Liu, Hua Wang, Caiyun Han, Sufang He. Synthesis of mesoporous sulfated zirconia nanoparticles with high surface area and their applies for biodiesel production as effective catalysts. *Catalysis Today* 298 (2017) 99–108.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.047>.
60. J.M. Marchetti, A.F. Errazu. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. *Biomass and bioenergy* 32 (2008) 892–895.
61. Wan Nor Nadyaini Wan Omar, Nor Aishah Saidina Amin. Biodiesel production from waste cooking oil over alkaline modified zirconia catalyst. *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 2397–2405. doi:10.1016/j.fuproc.2011.08.009.
62. Zhen Zhang, Huihua Huang, Xiang Ma, Guanghui Li, Yong Wang, Guo Sun, Yinglai Teng, Rian Yan, Ning Zhang, AiJun Li. Production of diacylglycerols by esterification of oleic acid with glycerol catalyzed by diatomite loaded  $SO_4^{2-}/TiO_2$ . *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 53, (2017), 307–316.
63. J.L. Roper-Vega, A. Aldana-Pérez, R. Gómez, M.E. Niño-Gómez. Sulfated titania [ $TiO_2/SO_4^{2-}$ ]: A very active solid acid catalyst for the esterification of free fatty acids with ethanol. *Applied Catalysis A: General*. 379, (2010), 24–29.

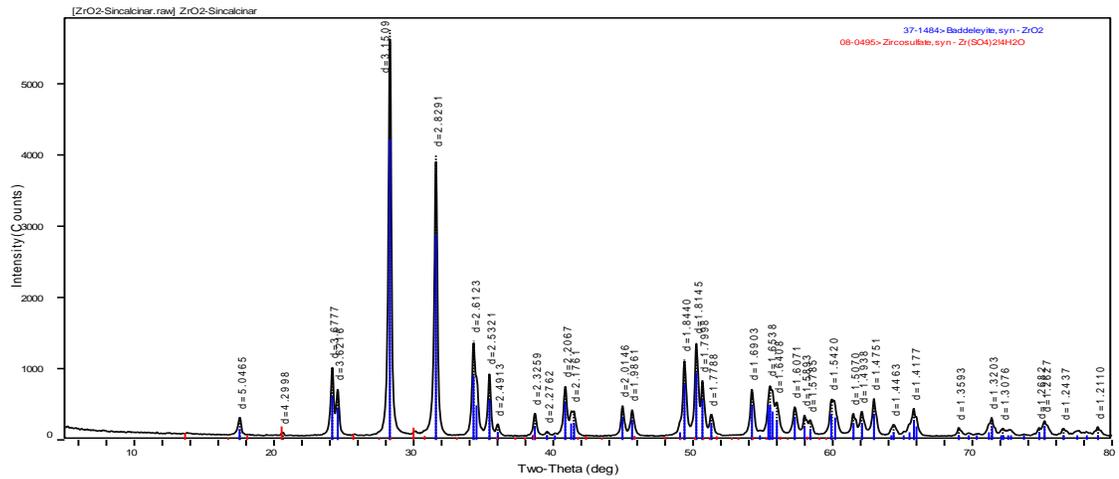
64. D. Salinas, S. Guerrero, A. Cross, P. Araya, E.E. Wolf. Potassium titanate for the production of biodiesel. *Fuel*. 166, (2016), 237–244.
65. Jabbar Gardy, Ali Hassanpour, Xiaojun Lai, Mukhtar H. Ahmed. Synthesis of  $Ti(SO_4)_2$  solid acid nano-catalyst and its application for biodiesel production from used cooking oil. *Applied Catalysis A: General*. 527, (2016), 81–95.
66. Alchris Woo Go, Phuong Lan Tran Nguyen, Lien Huong Huynh, Ying-Tsung Liu, Sylviana Sutanto, Yi-Hsu Ju. Catalyst free esterification of fatty acids with methanol under subcritical condition. *Energy*. 70, (2014), 393-400.
67. Dheerendra Singh, Prafull Patidar, Anuradda Ganesh, and Sanjay Mahajani. Esterification of Oleic Acid with Glycerol in the Presence of Supported Zinc Oxide as Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 14776–14786.
68. R. Tesser, L. Casale, D. Verde, M. Di Serio, E. Santacesaria. Kinetics of free fatty acids esterification: Batch and loop reactor modeling. *Chemical Engineering Journal*. 154, (2009), 25–33.
69. Afanador, S. Ortega, R. Gómez, M.E. Niño-Gómez. Titanyl sulfate extracted from the mineral ilmenite as mesoporous catalyst for the oleic acid esterification. *Fuel*. 100, (2012), 43–47.
70. Mostafa Feyzia, Esmail Shahbazi. Catalytic performance and characterization of Cs–Ca/SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> nanocatalysts for biodiesel production. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 404–405 (2015), 131–138.
71. Lin Zhang, Yadong Cui, Chunping Zhang, Lei Wang, Hui Wan, and Guofeng Guan. Biodiesel Production by Esterification of Oleic Acid over Brønsted Acidic

- Ionic Liquid Supported onto Fe-Incorporated SBA-15. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51, 16590–16596.
72. Suyin Gan, Hoon Kiat Ng, Chun Weng Ooi, Nafisa Osman Motala, Mohd Anas Farhan Ismail. Ferric sulphate catalysed esterification of free fatty acids in waste cooking oil. *Bioresource Technology.* 101, (2010), 7338–7343.
73. Lingtao Wang, Xiuqin Dong, Haoxi Jiang, Guiming Li, Minhua Zhang. Ordered mesoporous carbon supported ferric sulfate: A novel catalyst for the esterification of free fatty acids in waste cooking oil. *Fuel Processing Technology.* 128, (2014), 10–16.
74. Iryanti Fatyasari Nata, Meilana Dharma Putra, Chairul Irawan, Cheng-Kang Lee. Catalytic performance of sulfonated carbon-based solid acid catalyst on esterification of waste cooking oil for biodiesel production. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 5, (2017), 2171–2175.
75. Jabbar Gardy, Ali Hassanpour, Xiaojun Lai, Mukhtar H. Ahmed, Mohammad Rehan. Biodiesel production from used cooking oil using a novel surface functionalised  $TiO_2$  nano-catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental.* 207, (2017), 297–310.
76. Sandeep S, K.L. Nagashree, T. Maiyalagan, G. Keerthiga. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid – A comparative study in hydrothermal  $TiO_2$  and commercial  $TiO_2$ . *Applied Surface Science* 449 (2018) 371–379. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.051>.

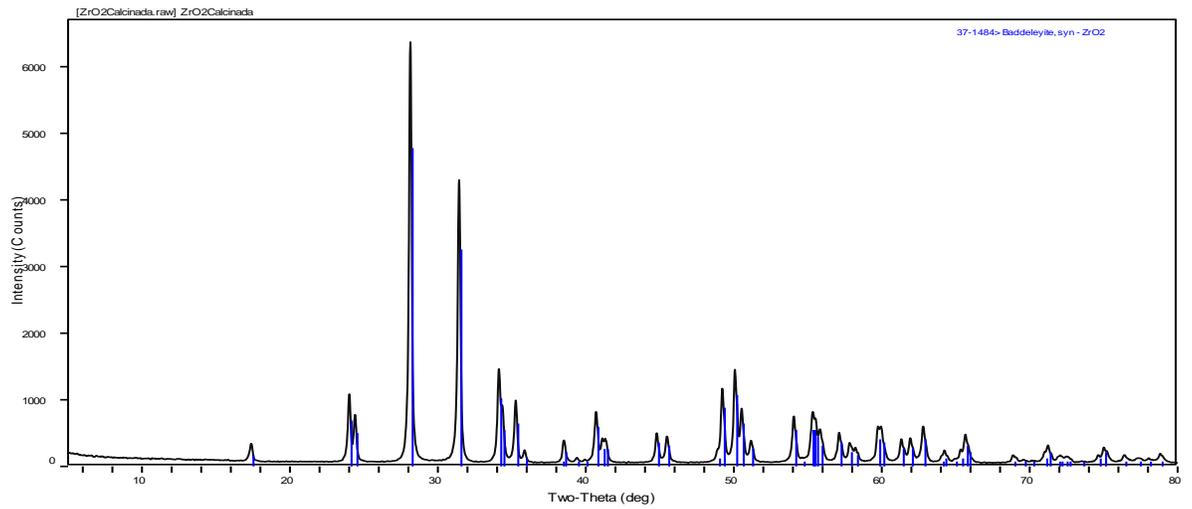
77. D. Mendoza-Anaya, P. Salas, C. Angeles-Chávez, R. Pérez-Hernández, V. M. Castaño. Caracterización microestructural y morfología de  $TiO_2$  para aplicaciones termoluminiscentes. *Revista Mexicana de Física* 50 suplemento 1, 12–16.
78. Basudev Swain, Jae Ryang Park, Kyung-Soo Park, Chan Gi Lee. Synthesis of cosmetic grade  $TiO_2$ - $SiO_2$  core-shell powder from mechanically milled  $TiO_2$  nanopowder for commercial mass production. *Materials Science & Engineering C* 95 (2019) 95–103. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.10.005>.
79. Luis Lopez, Luz Quispe, Pedro Crespo, Marta Litter, Saúl Cabrera. Comparación estructural y morfológica de  $TiO_2$  sintetizados por la ruta de los atranos y la ruta convencional en el método sol-gel. *Revista Boliviana de Química*, volumen 28, no.2 – 2011, 106-112.
80. M. A. Vargas, Y. Franco, Y. Ochoa, Y. Ortegón, J. E. Rodríguez Paez.  $TiO_2$  sintetizado por el método de precursor polimerico (Pechini): estructura de la resina intermedia. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol 50, 5, 267-272 (2011). doi: 10.3989/cyv.352011.
81. Claudia Carlucci, Leonardo Degennaro, Renzo Luisi. Titanium Dioxide as a Catalyst in Biodiesel Production. *Catalysts* 2019, 9, 75; doi:10.3390/catal9010075.

## VIII. Anexos.

Anexo A. Espectros XRD de (a) muestra sin calcinar y (b) muestra calcinada a 600 °C.

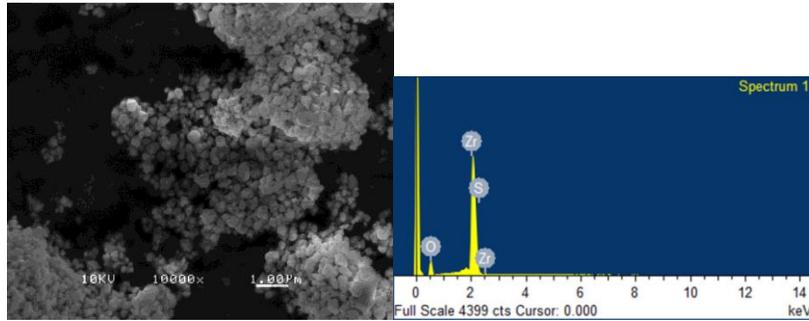


(a)

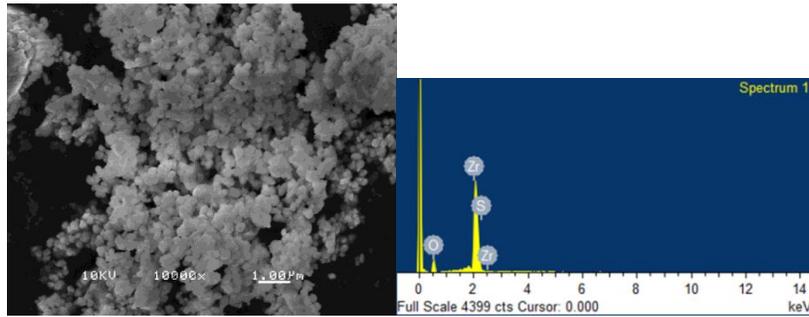


(b)

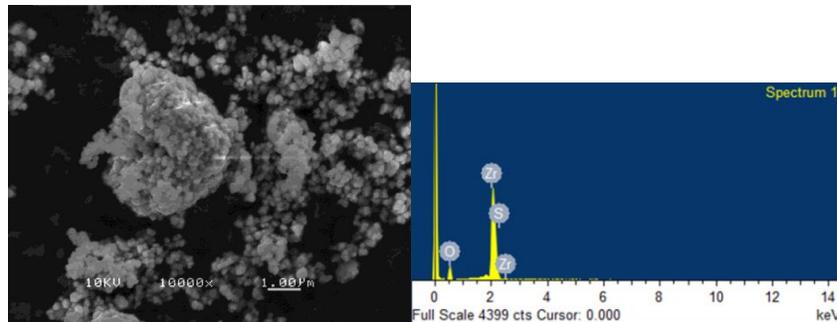
ANEXO B. Micrografías y espectro EDS de las muestras de sulfato de zirconia sin calcinar y calcinadas a diferentes temperaturas.



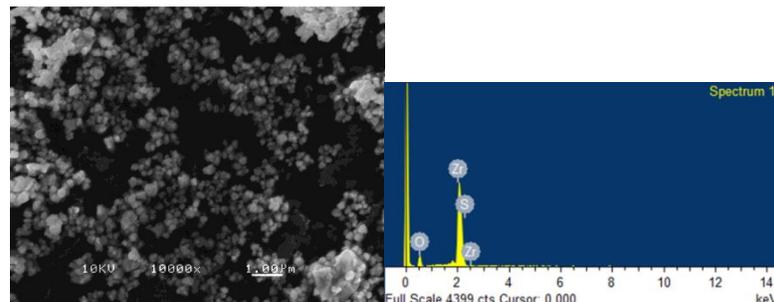
(Sin calcinar)



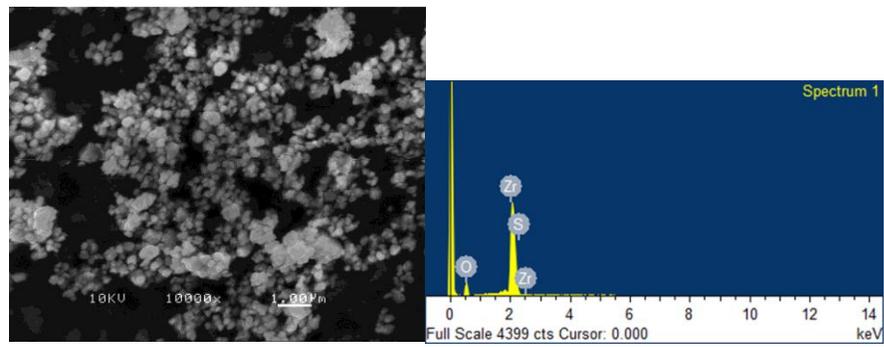
(Calcinada a 200 °C)



(Calcinada a 400 °C)



(Calcinada a 600 °C)



(Calcinada a 700 °C)

ANEXO C. Análisis estadístico.

**Análisis estadísticos de las curvas de esterificación de ácido oleico, disminución de IA, AGL y conversión de AGL.**

**Resultados del análisis de varianza**

Variable	N	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> Aj.	CV
Índice de acidez	45	0.99	0.98	5.46
AGL	45	0.99	0.98	5.46
% Conversión AGL	45	1.00	0.99	4.92

**Cuadro de análisis de varianza**

Índice de acidez

F. V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo	98438.48	14	7031.32	184.10	<0.0001
Tiempo	98438.48	14	7031.32	184.10	<0.0001
Error	1145.81	30	38.19		
Total	99584.30	44			

AGL

F. V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo	24873.79	14	1776.70	184.02	<0.0001
Tiempo	24873.79	14	1776.70	184.02	<0.0001
Error	289.65	30	9.66		
Total	25163.44	44			

% Conversión AGL

F. V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo	26399.33	14	1885.67	454.85	<0.0001
Tiempo	26399.33	14	1885.67	454.85	<0.0001
Error	124.37	30	4.15		
Total	26523.70	44			

Comparación de medias (Tukey)

Tiempo	Índice de acidez	AGL	% Rendimiento
0	193.28 k	97.16 k	0.00 a
1	177.17 jk	89.06 jk	8.33 b
2	165.18 ij	83.03 ij	14.53 c
3	155.78 i	78.31 i	19.41 cd
4	147.55 hi	74.17 hi	23.68 d
5	134.14 gh	67.43 gh	30.60 e
6	121.78 fg	61.21 fg	37.01 f
7	111.81 f	56.21 f	42.18 fg
8	103.94 ef	52.25 ef	46.25 gh
9	92.73 de	46.61 de	52.06 hi
10	81.96 cd	41.20 cd	57.63 i
11	67.78 bc	34.07 bc	64.98 j
12	53.83 ab	27.06 ab	72.22 k
13	46.97 a	23.61 a	75.75 k
14	45.04 a	22.64 a	76.76 k

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ( $p>0$ ).