



**UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO  
DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS AGROPECUARIAS**

---

---

**Síntesis de biodiesel a partir de aceite crudo de palma (*Elaeis guineensis* Jacq.) utilizando  $ZrO_2$  modificado con boro**

**T E S I S**

**Que para obtener el Grado de:**

**MAESTRO EN CIENCIAS AGROALIMENTARIAS**

**PRESENTA**

**María del Consuelo Ortiz Tapia**

**Asesores**

**Dr. Pedro García Alamilla  
Dr. Ricardo García Alamilla  
Dra. Laura M. Lagunes Gálvez**

**Villahermosa, Tabasco. Marzo del 2015.**



**UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"

**DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS AGROPECUARIAS**



"2014. Conmemoración del 150 Aniversario  
de la Gesta Heroica del 27 de febrero de 1864"

**ASUNTO:** El que se indica.

**OFICIO:** DACA-064

Villahermosa, Tabasco, a 12 de marzo de 2015

**C. MARÍA DEL CONSUELO ORTÍZ TAPIA  
EGRESADA DE LA MESTRIA EN CIENCIAS AGROALIMENTARIAS  
PRESENTE**

Por este conducto y de acuerdo a su solicitud de autorización de impresión de Tesis, informo a ud. que sobre la base del Artículo 26 del reglamento de Posgrado de esta Universidad, esta Dirección a mi cargo le autoriza la impresión de su trabajo recepcional bajo la modalidad de Tesis titulada "Síntesis de biodiesel a partir de aceite crudo de palma (*Elaeis guineensis* Jacq) utilizando  $ZrO_2$  modificado con boro"

Sin otro particular, aprovecho la ocasión para enviarle un saludo cordial.

ATENTAMENTE

**DR. ROBERTO FLORES BELLO  
DIRECTOR**

U.J.A.T.



**DIVISIÓN ACADÉMICA DE  
CIENCIAS AGROPECUARIAS  
DIRECCIÓN**

CCP.-Alumno  
Ccp.-archivo

## CARTA DE AUTORIZACION

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada "**Síntesis de biodiesel a partir de aceite crudo de palma (*Elaeis guineensis* Jacq) utilizando  $ZrO_2$  modificado con boro**", de la cual soy autor y titular de los derechos de autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa mas no limitativa para subirla a la red abierta de bibliotecas digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación leal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los trece días del mes de Marzo del año 2015.

**AUTORIZO**



---

**María del Consuelo Ortiz Tapia**

## CONTENIDO

LISTA DE CUADROS .....	III
LISTA DE FIGURAS .....	IV
RESUMEN .....	V
1. INTRODUCCIÓN .....	1
2. ANTECEDENTES .....	3
2.1. Biodiesel.....	3
2.2. Transesterificación .....	4
2.3. Catálisis.....	5
2.3.1. Catalizadores ácidos heterogéneos.....	6
2.4. Palma de aceite .....	6
2.5. Trabajos de investigación publicados en catálisis homogénea y heterogénea en la síntesis de biodiesel a partir de aceites vegetales.....	9
3. OBJETIVOS .....	14
3.1. Objetivo general .....	14
3.2. Objetivos particulares.....	14
4. MATERIALES Y MÉTODOS .....	15
4.1. Material experimental.....	15
4.2. Proceso.....	15
4.3. Caracterización del aceite crudo de palma y biodiesel .....	16
4.3.1. Determinación de Ácidos Grasos Libres.....	16
4.3.2. Caracterización del aceite crudo de palma por Análisis Termogravimétrico (TG) y Termodiferencial (DTA) .....	16
4.3.3. Caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR) del aceite crudo de palma y biodiesel crudo.....	17
4.4. Síntesis de ZrO <sub>2</sub> puro y modificado.....	17
4.5. Caracterización del catalizador .....	18
4.6. Diseño experimental .....	19

4.6.1. Catálisis homogénea .....	19
4.6.2. Catálisis heterogénea .....	20
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	22
5.1. Caracterización del aceite crudo de palma .....	22
5.2. Caracterización de ZrO <sub>2</sub> puro y modificado.....	23
5.3. Rendimientos de Biodiesel.....	29
5.3.1. Rendimientos de biodiesel empleando catálisis homogénea.....	29
5.3.2. Rendimientos de biodiesel empleando catálisis heterogénea .....	35
5.4. Caracterización del biodiesel obtenido.....	36
5.5. Comparación entre resultados de catálisis homogénea y heterogénea.....	37
6. CONCLUSIONES.....	39
7. RECOMENDACIONES .....	40
8. BIBLIOGRAFÍA .....	41
ANEXOS .....	47
Anexo 1. Trabajos de investigación publicados en catálisis homogénea en la síntesis de biodiesel a partir de aceites vegetales.....	47
Anexo 2. Trabajos de investigación publicados en catálisis heterogénea en la síntesis de biodiesel a partir de aceites vegetales.....	48
Anexo 3. Método oficial A.O.C.S 2000 (5a – 40). Ácidos grasos libres.....	52
Anexo 4. Síntesis óxido de circonio puro y modificado.....	54

## LISTA DE CUADROS

Cuadro 1. Producción de palma de aceite ( <i>Elaeis guineensis</i> Jacq.) en México.....	8
Cuadro 2. Catalizadores utilizados en la reacción de transesterificación.....	15
Cuadro 3. Variables independientes en el diseño factorial $2^3$ .....	20
Cuadro 4. Concentración atómica superficial del $ZrO_2$ y $ZrO_2/BO_3^{-3}$ .....	26
Cuadro 5. Rendimientos de biodiesel con NaOH.....	31
Cuadro 6. ANOVA para los rendimientos de biodiesel con NaOH considerando efectos lineales y de interacción.....	32
Cuadro 7. ANOVA para los rendimientos de biodiesel con NaOH considerando efectos lineales.....	32
Cuadro 8. Ruta ascendente para el rendimiento de biodiesel con NaOH.....	34
Cuadro 9. Experimentos en base a la ruta ascendente.....	34
Cuadro 10. Rendimientos de biodiesel con $ZrO_2$ puro y modificado.....	35

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reacción química de transesterificación. ....	4
Figura 2. Mecanismo de transesterificación de un triglicérido catalizado por un medio ácido. ....	13
Figura 3. Diagrama de flujo del proceso de biodiesel por catálisis homogénea. ....	16
Figura 4. Elementos de la Metodología de Superficie de Respuesta. ....	19
Figura 5. Diagrama de flujo del proceso de biodiesel por catálisis heterogénea. ....	21
Figura 6. Análisis TG-DTA de aceite crudo de palma. ....	22
Figura 7. FT-IR de aceite crudo de palma. ....	23
Figura 8. Análisis TG-DTA de $ZrO_2$ . ....	24
Figura 9. Análisis TG-DTA de $ZrO_2$ modificado con $BO_3^{-3}$ . ....	24
Figura 10. SEM de $ZrO_2$ . ....	25
Figura 11. SEM de $ZrO_2$ modificado con $BO_3^{-3}$ . ....	25
Figura 12. Análisis EDX para $ZrO_2$ modificado con $BO_3^{-3}$ . ....	26
Figura 13. FT-IR de $ZrO_2$ . ....	27
Figura 14. FT-IR de $ZrO_2$ modificado con $BO_3^{-3}$ . ....	27
Figura 15. Difracción de Rayos-X de $ZrO_2$ . ....	28
Figura 16. Difracción de Rayos-X de $ZrO_2$ modificado con $BO_3^{-3}$ . ....	29
Figura 17. FT-IR de biodiesel con NaOH. ....	36
Figura 18. FT-IR de biodiesel con $ZrO_2$ puro y modificado. ....	37

## RESUMEN

La transesterificación de aceites para la obtención de biodiesel es una alternativa para la sustitución de combustibles fósiles. La estequiometría de la reacción involucra un triglicérido con un alcohol en presencia de un catalizador básico como el NaOH. Sin embargo las nuevas alternativas consideran el uso de catalizadores heterogéneos, siendo promisorio el  $ZrO_2$  puro o modificado y el uso de aceites vegetales crudos.

En cuanto a la información de obtención de biodiesel a partir de aceite crudo de palma, se requiere obtener datos precisos sobre la reacción y los fenómenos que se llevan a cabo, además de explorar las condiciones de operación del proceso. Por lo anterior, el objetivo del estudio fue la síntesis de biodiesel a partir de aceite crudo de palma (*Elaeis guineensis* Jacq.) utilizando  $ZrO_2$  modificado con boro.

El trabajo de investigación se desarrolló en dos etapas: En la primera etapa se realizó la transesterificación del aceite crudo de palma con metanol durante 2 h en un reactor tipo Batch, utilizando como catalizador NaOH y una velocidad de agitación de 2000 rpm. Los factores estudiados fueron la relación molar metanol-aceite (RMA) (5-8:1), concentración del catalizador (0.8-2 %) y temperatura de reacción (50°-70 °C), empleando un diseño factorial  $2^3$  con puntos centrales. Los resultados mostraron que el factor significativo fue la concentración de catalizador ( $p < 0.01$ ). Con la finalidad de optimizar el rendimiento se aplicó el método de ruta ascendente, lo que permitió maximizar el rendimiento de biodiesel crudo a 98.45 % con una RMA de 6.7:1, concentración de NaOH de 0.75 % y 58° C.

En la segunda etapa se valoró la transesterificación del aceite crudo de palma con metanol y como catalizador  $ZrO_2$ . Se sintetizó el óxido mediante el método de sol-gel y se modificó con sulfato y borato. Lo anterior en función de que la literatura científica establece el uso de este catalizador modificado con fosfato en la reacción de transesterificación y así comparar los resultados cuando el  $ZrO_2$  se modifica con boro. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de vidrio tipo Batch con una RMA 30:1, concentración de catalizador de 0.25 %, agitación (2000 rpm) y temperatura (60 °C) constantes, durante 2 h de agitación. Los resultados mostraron rendimientos de biodiesel entre 27-37 %, destacando el  $ZrO_2$  modificado con boro (36.25 %) con el rendimiento máximo a pesar que las condiciones de reacción fueron suaves, lo que indica un uso promisorio dentro de la síntesis de biodiesel.

**Palabras clave:** Biodiesel, aceite crudo de palma, transesterificación, diseño factorial, optimización.

## 1. INTRODUCCIÓN

El biodiesel es un combustible compuesto por monoalquilésteres de ácidos grasos de cadena larga derivado de aceites vegetales o grasas animales. En los últimos años ha tenido un auge debido a la reducción de las reservas de petróleo, problemas de encarecimiento y la contaminación ambiental (Mazzoleni *et al.*, 2007; Zuleta *et al.*, 2007). El biodiesel es un campo de investigación actual de energía renovable destacando como un carburante biodegradable y manipulación sencilla debido a su punto de ebullición, alta lubricidad y además el CO<sub>2</sub> derivado de la combustión es procesable.

El método para producir monoalquilésteres a partir de grasas y aceites de origen natural, es la reacción de transesterificación, la cual consiste en reaccionar los triglicéridos de las grasas y aceites con un alcohol, además de ser catalizada para disminuir el tiempo de reacción (Zuleta *et al.*, 2007).

Existen diversas metodologías para producir biodiesel a nivel laboratorio; sin embargo, a nivel industrial utilizan metanol y catalizadores básicos homogéneos (NaOH ó KOH). Esto genera una serie de limitaciones como son la generación de glicerina de baja calidad como subproducto y la incapacidad de no reutilizar el catalizador. Liu *et al.* (2007) y Riveros y Molano (2006) indican que los catalizadores homogéneos proporcionan velocidades de reacción mucho más rápidas, pero se requiere de gran cantidad de agua para transferir los catalizadores de la fase orgánica a una fase de agua, por lo tanto, es considerado más costoso.

Como una alternativa para sustituir la catálisis homogénea y reducir los costos económicos y ecológicos, en los últimos años, una de las áreas de mayor investigación para la producción de biodiesel, es la catálisis heterogénea utilizando catalizadores ácidos. La catálisis heterogénea a partir de aceites vegetales y grasas animales, es un terreno económico y ecológico importante en la

investigación sobre biodiesel, ya que estos tienen muchas ventajas: son menos corrosivos, ambientalmente benignos, fáciles de separar de los líquidos, mayor calidad de los productos de ésteres y pueden ser diseñados para dar mayor actividad, selectividad y tiempos de vida (Di Serio *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2007), lo que conlleva a reducir costos de producción de manera significativa.

El proyecto de tesis tuvo como objetivo la síntesis de biodiesel a partir de aceite crudo de palma (*Elaeis guineensis* Jacq.) utilizando  $ZrO_2$  modificado con boro. Para lograr el objetivo se inició con una primera etapa la cual consistió en la transesterificación de metanol con aceite crudo de palma en un reactor tipo Batch, en donde se evaluó el efecto de la relación molar metanol/aceite crudo, el porcentaje de catalizador NaOH y la temperatura del medio de reacción sobre el rendimiento de la reacción de transesterificación del aceite crudo de palma. La velocidad de agitación permaneció constante. Para lograr evaluar estos efectos se utilizó un diseño factorial  $2^3$  con puntos centrales y después de analizar los resultados de rendimiento se optimizó de acuerdo al método de ruta ascendente. La caracterización del biodiesel se llevó a cabo mediante Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR por sus siglas en inglés).

Posteriormente en la segunda etapa se realizó la transesterificación del metanol con aceite crudo de palma y como catalizador  $ZrO_2$  puro y modificado con sulfato y borato. El óxido se sintetizó mediante el método de sol-gel modificándolo con impregnación de ácido sulfúrico y ácido bórico. La caracterización de los catalizadores se llevó a cabo por análisis termogravimétrico (TG por sus siglas en inglés), análisis térmico diferencial (DTA por sus siglas en inglés), FT-IR, difracción de rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés). Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de vidrio tipo Batch, donde las variables de relación molar metanol/aceite, concentración de catalizador, temperatura, tiempo y agitación de la reacción se mantuvieron constantes para todas las reacciones.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Biodiesel

El uso de la energía se ha convertido en requisito básico para la subsistencia humana. Los combustibles a base de petróleo sigue siendo la fuente principal de energía usada por todos los países del mundo (Muhammad *et al.*, 2012). Sin embargo, el mundo enfrenta una doble crisis de agotamiento de los combustibles fósiles y destrucción del medio ambiente (Liu *et al.*, 2012; Indra *et al.*, 2013; Wu *et al.*, 2013). Por lo cual hay una búsqueda de fuentes alternativas de combustible para el transporte terrestre, entre las opciones exploradas se encuentra el biodiesel, debido a sus beneficios ambientales, a su capacidad de renovación, degradación y no toxicidad (Liu *et al.*, 2012; Olutoye y Hameed, 2013).

El biodiesel es un combustible renovable a base de aceite vegetal que tiene muchas ventajas sobre el combustible diésel derivado del petróleo. Es más seguro, no tóxico, biodegradable y contiene cantidades mínimas de compuestos con base al azufre. El biodiesel es más oxigenado que el diésel a base de petróleo, debido a que se quema de manera más eficiente en el motor, extendiendo su vida útil y generando menor emisión de hidrocarburos, dióxido de carbono, y partículas (COx, SOx, NOx). La presencia de oxígeno también aumenta la lubricidad del combustible. Además, el biodiesel tiene un número de cetano alto y un punto de inflamación en comparación con el diésel (Ching-Lung *et al.*, 2012; Oliveira *et al.*, 2012).

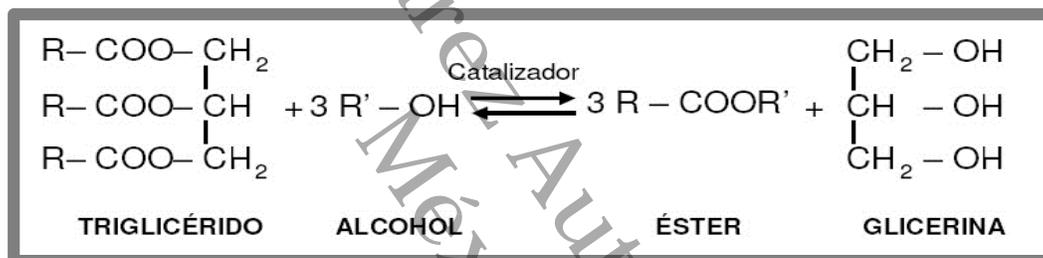
El biodiesel es definido como un combustible compuesto por monoalquilésteres de ácidos grasos de cadena larga derivado de aceites vegetales o grasas animales (Zuleta *et al.*, 2007).

A finales del siglo XIX Rudolf Diesel estudió el uso de “diésel vegetal” en motores, sin embargo se presentaban diversos problemas en los motores como: combustión ineficiente, depósitos de carbón en la cámara de combustión, bajo

rendimiento e incluso la generación de acroleína. Estos problemas se han ido superando, al transformar el aceite vegetal en biodiesel mediante reacciones de transesterificación con alcoholes de bajo peso molecular presentando propiedades similares al diésel de origen fósil (Bournay *et al.*, 2005).

## 2.2. Transesterificación

El método más extendido para producir monoalquilésteres a partir de las grasas y aceites de origen natural, es la reacción de transesterificación, la cual consiste en hacer reaccionar los triglicéridos de las grasas y aceites naturales con un alcohol y producir ésteres (Ching-Lung *et al.*, 2012; Olutoye y Hameed, 2013, Wu *et al.*, 2013).



**Figura 1.** Reacción química de transesterificación.

La estequiometría de la reacción de transesterificación requiere de un mol de un triglicérido por tres moles de alcohol, sin embargo, se utiliza en exceso para aumentar los rendimientos de los ésteres y para permitir la separación de fases (Refaat *et al.*, 2008).

A nivel industrial el alcohol más utilizado para la transesterificación de los triglicéridos es el metanol, pero puede darse también con otros alcoholes de cadena corta como el etanol (Wu *et al.*, 2013).

La reacción de transesterificación debe ser catalizada para disminuir el tiempo de reacción y para esto se pueden usar un variado número de compuestos como bases (KOH, NaOH) y ácidos (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y también con enzimas naturales

como las lipasas (*Rhizomucor miehei*, *Candida antártica*, *Thermomyces lanuginosa*) (Zuleta *et al.*, 2007; Zhao *et al.*, 2015).

### 2.3. Catálisis

Existen dos tipos fundamentales de procesos catalíticos. La catálisis homogénea, donde los reactivos y catalizadores se encuentran en la misma fase, generalmente líquida y la catálisis heterogénea, donde ambos se encuentran en fases diferentes que pueden ser sólido-líquido, sólido-gas, entre otras (Brown, 2005).

Los catalizadores homogéneos proporcionan velocidades de reacción mucho más rápidas que los catalizadores heterogéneos en la transesterificación. Además la mayor parte del biodiesel producido a nivel mundial se basa en la transesterificación alcalina en medios homogéneos con hidróxido de sodio como catalizador de reacción. Sin embargo, requiere varios procesos de separación del catalizador, ya que éste es soluble en el medio de reacción y como resultado se presenta la formación de una sola fase. Los estudios han mostrado que se requiere una gran cantidad de agua para transferir los catalizadores de la fase orgánica a una fase de agua. Por lo tanto, es considerado más costoso separar catalizadores homogéneos (Riveros y Molano, 2006; Liu *et al.*, 2007; Soares *et al.*, 2008).

La catálisis heterogénea es un terreno económico y ecológico importante en la investigación de catálisis, ya que estos tienen muchas ventajas: son menos corrosivos y ambientalmente benignos. También son mucho más fáciles de separar de los líquidos y pueden ser diseñados para dar la mayor actividad, selectividad y tiempos de vida al catalizador (Soares *et al.*, 2008). Di Serio *et al.* (2007) establecieron que los catalizadores heterogéneos utilizados en la transesterificación de aceites vegetales pueden ser más fácilmente separados, se puede obtener un glicerol con alto grado de pureza y sin operaciones de refinación caras.

### 2.3.1. Catalizadores ácidos heterogéneos

Los catalizadores ácidos heterogéneos presentan propiedades deseables, como son la selectividad, estabilidad, activos a bajas temperaturas y vida útil considerable, características que mejoran las cuestiones económicas y se da una mejor rentabilidad del proceso de producción de biodiesel. Entre los diversos catalizadores ácidos heterogéneos disponibles, el  $ZrO_2$  presenta enormes aplicaciones en la producción de biodiesel, debido a su alta actividad catalítica y selectividad hacia el éster de ácido graso cuando reacciona con una gran variedad de alcoholes aunque tiene la desventaja de tener un área específica de contacto pobre entre el catalizador y el reactivo (Patel *et al.*, 2013).

El  $ZrO_2$  modificado con sulfato es el ejemplo más conocido y extensamente estudiado. En el 2012 Tyagi *et al.* (Citado en Acevedo *et al.*, 2014) evaluaron la actividad catalítica del circonio sulfatado, preparada por el método sol-gel para la esterificación de ácido caprílico con diferentes alcoholes. La concentración más baja de catalizador (0.5 % en peso) exhibió 96-98 % de conversión del ácido caprílico con metanol y 100 % de selectividad para caprilato de metilo a 60 °C.

El  $ZrO_2$  modificado con  $BO_3^{-3}$  es un catalizador capaz de isomerizar alcanos ligeros a bajas temperaturas, la conversión de metanol a hidrocarburos, utilizarse en la alquilación, esterificación, nitración, etc., demostrando un potencial catalítico, de bajo costo, selectivo y reutilizable, debido a sus sitios ácidos fuertes aunado a una alta estabilidad en reacción (Madje *et al.*, 2004; Yadav y Nair, 1999). En este trabajo se propone como un catalizador en la obtención de biodiesel.

### 2.4. Palma de aceite

Diversos aceites se han utilizado como materia prima para la producción de biodiesel, entre los cuales se destacan el de ricino, jatropha, aguacate, palma, soya y girasol (Olutoye y Hameed, 2013).

La palma de aceite (*Elaeis guineensis* Jacq.) es el cultivo de oleaginosas más productivo del mundo, siendo una alternativa de producción con perspectivas favorables para las regiones tropicales. Una hectárea del cultivo puede producir entre seis y diez veces más aceite que otras oleaginosas. Por su gran versatilidad de usos es materia prima importante en múltiples productos comestibles y no comestibles. Los aceites de palma y de palmiste en conjunto, representan más de la tercera parte de la producción de los 17 aceites y grasas vegetales que se comercializan en el mundo. El aceite de palma presenta un rendimiento de 5000 kg/ha al año (Aceves *et al.*, 2008).

El crecimiento de la demanda mundial de aceites y grasas ha venido superando la oferta en los últimos años, con una tendencia sostenida. Este incremento se explica principalmente por:

1. El crecimiento de las economías del sudeste asiático, China e India, que presentan una creciente demanda de aceite de palma;
2. El auge de la industria de los biocombustibles, especialmente en Europa y Estados Unidos; que genera una creciente demanda de aceites vegetales para producir biodiesel y
3. El desarrollo general de la industria oleoquímica la cual presenta una gran oportunidad para la utilización de los aceites de palma y de palmiste, como materia prima para la producción de muchos productos tales como: jabones, champús, cremas y cosméticos, detergentes, ceras, plásticos, cauchos, textiles, lubricantes, aditivos para grasas y agroquímicos, resinas y pinturas de superficie, entre otros (Aceves *et al.*, 2008).

De acuerdo con datos de la FAO en el 2011 la producción mundial de palma de aceite fue de aproximadamente 49 millones de toneladas. El 87 % de la producción de palma de aceite en el mundo se concentra en tres países; Malasia (45 %), Indonesia (39 %) y Tailandia (3 %) los cuales también son los principales

exportadores. En América, Colombia es el mayor productor y aporta el 2 %, México solo aporta el 0.15 % a la producción mundial (FAOSTAT, 2013).

Revisando la página del Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP) se encontró que el estado de Tabasco ocupa el tercer lugar a nivel nacional en superficie sembrada de palma de aceite antecedido por Chiapas y Veracruz, sin embargo en producción se posiciona en el segundo lugar y esto es debido al alto rendimiento que se obtiene por hectárea (15.98 t/ha).

**Cuadro 1.** Producción de palma de aceite (*Elaeis guineensis* Jacq.) en México.

Ubicación	Sup. Sembrada (ha)	Sup. Cosechada (ha)	Producción (t)	Rendimiento (t/ha)
Campeche	3,783	3,145	22,757	7.24
Chiapas	46,406	19,980	325,699	16.30
Jalisco	5	0	0	0.00
Tabasco	4,354	4,142	66,188	15.98
Veracruz	7,000	6,980	48,016	6.88
<b>Total</b>	<b>61,548</b>	<b>34,249</b>	<b>462,662</b>	<b>13.51</b>

Fuente: Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP), 2013.

En el 2008 fue aprobada la Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos (LPDB) donde se contempla como prioridad estratégica en la producción de biocombustibles cultivos de caña de azúcar, sorgo dulce y remolacha para la producción de etanol y la jatropha, higuera y palma para producir biodiesel (Sacramento *et al.*, 2010). El estado de Tabasco no es ajeno a este hecho y actualmente existen programas que incentivan el cultivo, además de una planta de obtención de aceite, por lo que su aprovechamiento para la producción de biodiesel es de interés para diversificar y aprovechar el cultivo.

## 2.5. Trabajos de investigación publicados en catálisis homogénea y heterogénea en la síntesis de biodiesel a partir de aceites vegetales

La síntesis de aceites vegetales comerciales o no, crudos o refinados utilizando catálisis heterogénea es ampliamente investigada. Los estudios se enfocan a las variables operacionales en el reactor y como afectan el proceso, así también como los catalizadores actúan y se modifican. De la caracterización del catalizador surgen aspectos de importancia económica industrial, principalmente el número de veces que se reutilizará y es por ello que es un área dinámica de investigación donde la propuesta y utilización de un catalizador siempre es de interés.

Se realizó una revisión de trabajos de investigación publicados con referencia a la síntesis de biodiesel a partir de aceites vegetales, utilizando catalizadores homogéneos y heterogéneos.

En la primera parte del cuadro (Anexo 1) se presenta el uso de catalizadores homogéneos en la reacción de transesterificación, como son el NaOH, KOH,  $K_2CO_3$ ,  $H_2SO_4$  entre otros, donde el principal objetivo de estudio es la optimización de la producción de biodiesel en función del rendimiento y evaluación de emisiones producidas en motor diésel. Se puede constatar el uso de diversos aceites refinados o crudos. El NaOH permite alcanzar mejores rendimientos con respecto al uso de otras bases. Por otro lado el campo de investigación involucra la combinación de bases durante la reacción de transesterificación sustituyendo o desplazando el uso de NaOH, el cual es el de mayor uso industrial (Quintella *et al.*, 2012; Zuleta *et al.*, 2007).

En catálisis homogénea se puede observar que las principales variables estudiadas son la concentración del catalizador en un intervalo de 0.2 hasta 10 %(p/p) y el uso de diversos alcoholes de cadena más larga que el metanol, como son el etanol, propanol, butanol, etc. El etanol presenta ventajas sobre el metanol en cuanto a que presenta mayor calor de combustión, además de

considerarse un compuesto no tóxico (Heydarzadeh *et al.*, 2010) y que se puede obtener de fuentes renovables.

Las reacciones en su totalidad se llevan a cabo en reactores tipo Batch, donde se mantiene constante la temperatura (60 °C) y el tiempo de reacción (1 h - 10 h), siendo evaluado su efecto a través de diseños factoriales. Los rendimientos obtenidos son muy diversos, algunos estudios han logrado una conversión del 98 % de aceite refinado, crudo o residual a biodiesel, el mínimo alcanzando es del 11 %. El rendimiento como variable de respuesta es analizado en su mayoría por la cuantificación de ésteres, los cuales se obtienen después de realizar la separación de fases en la reacción (parte superior "ésteres", parte inferior "glicerol") y haber realizado un lavado con agua destilada y posteriormente un secado con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

En la segunda parte del cuadro (Anexo 2) se realizó la revisión de catálisis heterogénea donde se muestra una presencia considerable del uso de óxidos mixtos para la producción de biodiesel, como son el SrO, MgO, CaO, ZnO entre otros. Los catalizadores son utilizados en la reacción de transesterificación de forma pura o modificada con fosfatos, sulfatos o metales dispersos en un soporte como son la Zeolita/KOH y Zr/SBA-15.

Los aceites vegetales utilizados para la síntesis son muy diversos, se encontró la utilización de aceite de almendra de palma, girasol, soya e incluso aceites no muy comunes como es el caso del aceite de neem, ya sean crudos o refinados.

El alcohol más generalizado para la reacción de transesterificación es el metanol con muy poco uso de etanol. La sustitución de metanol por etanol es una línea de investigación de gran interés dado que la reacción se vuelve más compleja y la selectividad de los catalizadores representa un desafío de interés en este tipo de reacciones.

También se puede apreciar que el principal objetivo de estudio en la catálisis heterogénea es la evaluación y reutilización de los catalizadores y el efecto que tienen las variables sobre el rendimiento de biodiesel. Las variables con mayor consideración son la relación molar alcohol/aceite, porcentaje de catalizador y la temperatura, siendo su efecto evaluado mediante estudios cinéticos y pocos utilizando diseños estadísticos a diferencia de la catálisis homogénea.

Los estudios en su totalidad se enfocan a reacciones controladas en laboratorio en reactores tipo Batch con pequeños volúmenes de reacción (50 mL - 3 L). Las concentraciones de catalizador utilizadas independientemente del tipo de catalizador varían desde 0.2 % (p/p) hasta concentraciones de 12 % (p/p) con respecto al aceite. Las temperaturas encontradas en la revisión también fueron muy dispersas, los rangos van desde 30 °C hasta 250 °C y esto se debe en gran parte al tipo de reactor que se utilice.

Los rendimientos obtenidos con los catalizadores heterogéneos son muy diversos, en algunos estudios se ha logrado desde un 98 % como máximo y 20 % como mínimo de rendimiento (Di Serio *et al.*, 2007; Soares *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2012; Muthu *et al.*, 2010). En comparación a la catálisis homogénea donde el rendimiento es analizado en base a la separación de fases, en la catálisis heterogénea se utiliza en gran medida el análisis por CG (cromatógrafo de gases), NMR (espectroscopia de resonancia magnética) y HPLC (cromatografía líquida de alto rendimiento) para detectar la presencia de ésteres en la muestra.

En la revisión de trabajos de investigación se puede apreciar que solo cinco referencias trabajaron con aceite crudo de palma utilizando como catalizadores Zr/SBA-15, ZnO, ZrO/SO<sub>4</sub>, donde el principal objetivo es la síntesis, comportamiento y reutilización de los catalizadores.

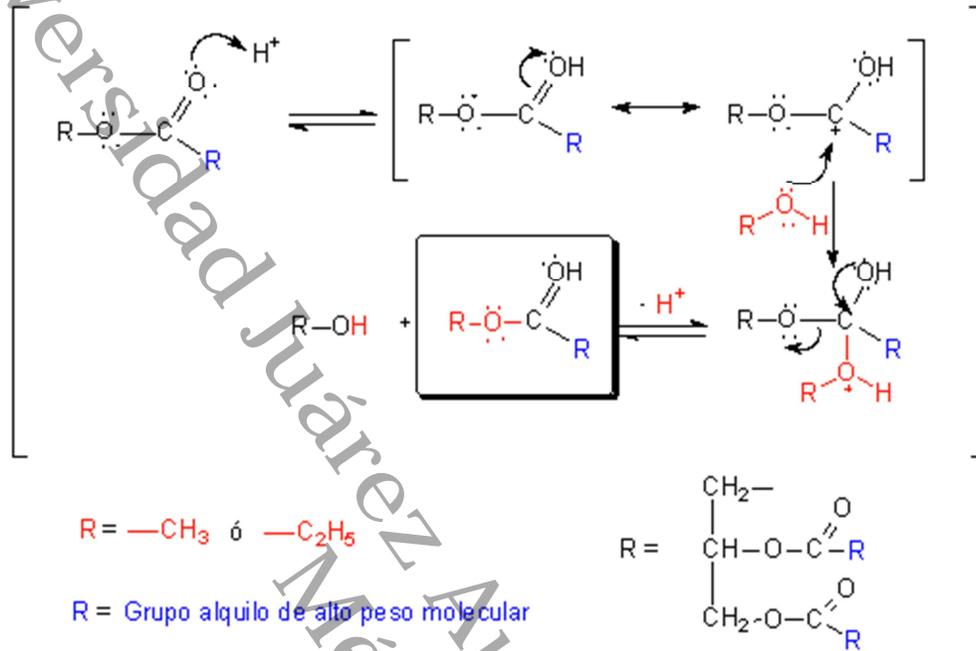
Las variables con mayor consideración son la relación molar metanol/aceite, porcentaje de catalizador, siendo evaluado su efecto en la reacción a través de estudios cinéticos y metodología de superficie de respuesta. Las reacciones se llevan a cabo en reactores tipo Batch donde se mantiene constante la temperatura (140° - 200 °C) y el tiempo de reacción (2 h - 3 h) . El rendimiento es analizado en su mayoría por la cuantificación de esteres y NMR, variando desde 38 % hasta 95 %.

En este proyecto de tesis se propuso obtener el biodiesel a partir de aceite crudo de palma, producto que en el sureste de México se cultiva en gran extensión (61,548 h) y que en la actualidad no se consume en grandes volúmenes, sin embargo el trabajo no está limitado, pudiéndose utilizar otros tipos de aceites naturales. Adicionalmente y en función de la revisión bibliográfica, se seleccionó la utilización de un óxido metálico, el cual, presenta las propiedades deseables de un catalizador heterogéneo, como son la selectividad, estabilidad, actividad a bajas temperaturas y vida útil considerable.

Dentro de los catalizadores ácidos heterogéneos el circonio en forma de óxido ( $ZrO_2$ ) presenta propiedades ácidas, básicas, reductoras y de oxidación, aunque tiene la desventaja de tener un área específica pobre. La adición de iones de borato incrementa la acidez debido a sus sitios ácidos fuertes aunado a una alta estabilidad en reacción y el área específica (Reta *et al.*, 2008). Estos cambios en la actividad son atribuibles al incremento en el número y fuerza de sitios ácidos de Lewis, así como la formación de sitios ácidos de Brönsted al interaccionar el óxido con el boro, donde la fase tetragonal del óxido sintetizado juega un papel preponderante en la formación de estos sitios.

La fase tetragonal del  $ZrO_2$  es sinónimo de actividad catalítica, por lo cual resulta atractivo para reacciones que requieran sitios ácidos como es el caso de la síntesis de biodiesel. La reacción de transesterificación mediante ácidos de Brönsted se lleva a cabo de acuerdo al mecanismo que se muestra en la Figura 2,

con ellos se obtiene grandes rendimientos de ésteres alquilados, aunque las velocidades son lentas y requieren temperaturas de operación mayores a 100 °C (García *et al.*, 2008).



**Figura 2.** Mecanismo de transesterificación de un triglicérido catalizado por un medio ácido.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo general

Obtener biodiesel a partir de aceite crudo de palma (*Elaeis guineensis* Jacq.) con  $ZrO_2$  modificado con boro.

#### 3.2. Objetivos particulares

- Sintetizar hidróxido de circonio puro ( $Zr(OH)_4$ ) por el método de sol-gel utilizando como precursores el n-butóxido de circonio y 1-butanol.
- Caracterizar el óxido de circonio puro y con borato mediante TG-DTA, DRX, FT-IR y SEM.
- Caracterizar el aceite crudo de palma (*Elaeis guineensis* Jacq.) a partir de la Norma: A.O.C.S. Método Oficial Ca 5a – 40.
- Establecer el sistema de reacción heterogénea para la obtención del biodiesel de aceite de palma (*Elaeis guineensis* Jacq.) empleando como catalizador  $ZrO_2-BO_3^{-3}$  utilizando como reactivo de transesterificación metanol.
- Evaluar el efecto de la temperatura de reacción, tiempo de reacción y concentración de catalizador sobre el rendimiento de biodiesel. a partir de un diseño factorial  $2^3$  central compuesto aplicando la metodología de superficie de respuesta.
- Caracterizar el biodiesel producido a partir de aceite crudo de palma (*Elaeis guineensis* Jacq.) por FT-IR.

## 4. MATERIALES Y MÉTODOS

### 4.1. Material experimental

La reacción de transesterificación se llevó a cabo utilizando aceite crudo de palma (*Elaeis guineensis* Jacq.), adquirido en la empresa Agroindustrias de Palenque, S.A. de C.V. (AGROIPSA) ubicada en el municipio de Jalapa, Tabasco, México. Adicionalmente se utilizó metanol anhidro (99.98 %) marca Baker así como catalizadores homogéneos y heterogéneos (Cuadro 2), los cuales se listan en a continuación:

**Cuadro 2.** Catalizadores utilizados en la reacción de transesterificación.

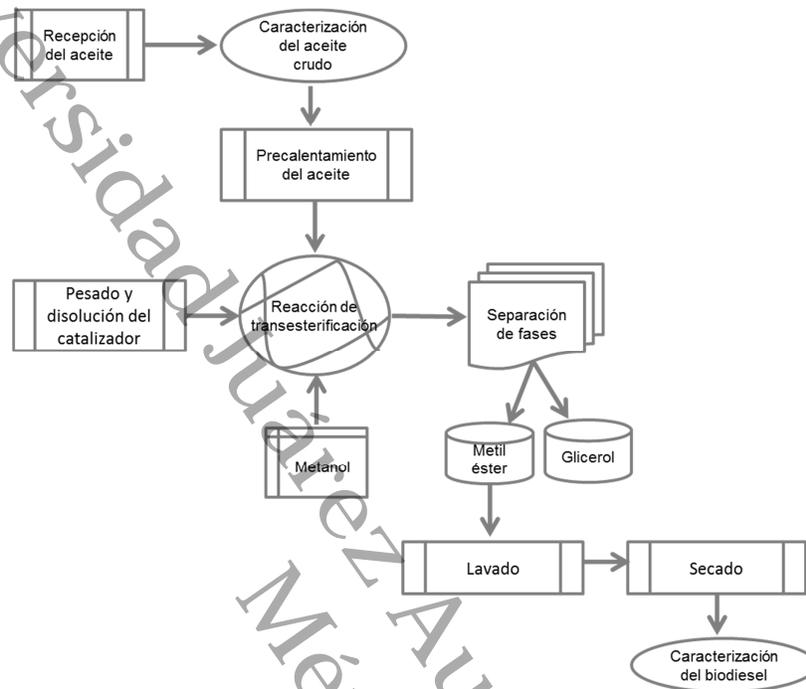
<b>Catalizador homogéneo</b>	Hidróxido de sodio (NaOH)
<b>Catalizadores heterogéneos</b>	Óxido de circonio ( $ZrO_2$ ),
	Óxido de circonio modificado con ácido sulfúrico ( $ZrO_2/SO_4^{-2}$ )
	Óxido de circonio modificado con boro ( $ZrO_2/BO_3^{-3}$ ).

### 4.2. Proceso

La reacción se efectuó en un reactor que consistió en un matraz de vidrio esférico de tres bocas con capacidad de 2 L colocado sobre una manta de calentamiento (Thermo SCIENTIFIC®), controlando la temperatura mediante un regulador de frecuencia (STACO ENERGY PRODUCTS CO.®). En la primer boca se instaló un condensador tipo rosario, en la segunda se montó una varilla de teflón con aletas abatibles agitada por un motor de laboratorio (TALBOYS LABORATORY STIRRER) y en la tercera se adaptó un termopar con una unidad de registro Hanna Instrument (HI 91610C).

El aceite se calentó previamente a 40 °C para mezclar las fases (oleína y estearina) que se encuentran separadas a temperatura ambiente. En el matraz de vidrio (Figura 3) fueron adicionados el aceite crudo de palma, el metanol y el catalizador. El tiempo de reacción fue constante por 2 h, al igual que la velocidad

de agitación (2000 rpm). La mezcla obtenida se colocó en un embudo de separación obteniendo las fases de biodiesel crudo (metil ésteres) y glicerol, las cuales se cuantificaron a las 24 h.



**Figura 3.** Diagrama de flujo del proceso de biodiesel por catálisis homogénea.

### 4.3. Caracterización del aceite crudo de palma y biodiesel

#### 4.3.1. Determinación de Ácidos Grasos Libres

La determinación de ácidos grasos libres en el aceite se realizó acorde al método oficial A.O.C.S 2000 (5a – 40) (Anexo 3). Este método determina los ácidos grasos libres existentes en la muestra de aceite crudo de palma, el porcentaje de ácidos grasos libres fue calculado como ácido palmítico.

#### 4.3.2. Caracterización del aceite crudo de palma por Análisis Termogravimétrico (TG) y Termodiferencial (DTA)

El TG-DTA permite observar el comportamiento de la muestra (precursor, catalizador o aceite) en función de la temperatura. Se utiliza para determinar la

temperatura de calcinación del precursor, caracterización del aceite vegetal y biodiesel, estabilidad de catalizador antes y después de reacción (Oliveira *et al.*, 2007; Piloto *et al.*, 2009; Yen *et al.*, 2013).

Se realizó en una balanza termogravimétrica TA-Instruments STD 2960 Simultaneous DSC-TGA, en el intervalo de temperatura ambiente hasta 700 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C min<sup>-1</sup> y usando un flujo de N<sub>2</sub> de 30 ml min<sup>-1</sup>. Bajo esta misma técnica se analizaron los catalizadores.

#### **4.3.3. Caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR) del aceite crudo de palma y biodiesel crudo**

Una de las herramientas para la caracterización más importante utilizadas hoy en día es el FT-IR que permite la identificación de grupos funcionales de materiales orgánicos sólidos o líquidos (Bezerra *et al.*, 2010; Lafont *et al.*, 2011)

Se utilizó un equipo Perkin Elmer modelo Spectrum One, empleando un reflector total atenuado (ATR) de diamante controlado por software para Windows®. Las muestras de aceite crudo de palma y biodiesel crudo fueron analizadas en la región de 4000-400 cm<sup>-1</sup> con 16 scans por espectro y resolución de 4 cm<sup>-1</sup>. Los datos de los espectros fueron exportados en formato ASCII y analizados utilizando el programa OriginPro7. Por esta misma técnica se caracterizaron los catalizadores y el biodiesel obtenido.

#### **4.4. Síntesis de ZrO<sub>2</sub> puro y modificado**

La preparación de circonio se realizó por el proceso de sol-gel que ofrece un mejor control de los parámetros de síntesis, obteniendo materiales más homogéneos, puros y con propiedades térmicas y texturales finales controladas

. La síntesis de Zr(OH)<sub>4</sub> consistió en homogenizar Zr[O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>4</sub> (IV) 80 % (ALDRICH) con CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH (ALDRICH) en un reactor de vidrio de tres bocas dentro de una cámara de atmósfera inerte, posteriormente se acondicionó el reactor fuera de la cámara en una parrilla con agitación con flujo refrigerante, un condensador y termómetro (Anexo 4). Una vez alcanzada la temperatura de 70 °C se mantuvo la mezcla en agitación constante durante una hora, pasado el tiempo

se hidrolizó la mezcla en el reactor con 10 ml de agua a una velocidad constante. Se mantuvo la agitación de la mezcla durante dos horas más, El gel resultante se añejó durante 72 h, se retiró el exceso de solvente con una pipeta y se secó en una estufa durante 24 h a 100 °C para obtener el  $Zr(OH)_4$ . El hidróxido seco se impregnó por humedad incipiente con 20 % peso de borato y 15 % peso de sulfato. El polvo impregnado se calcinó a 550 °C por cinco horas para obtener el  $ZrO_2$  modificado (Reta *et al.*, 2009).

#### 4.5. Caracterización del catalizador

La caracterización de los catalizadores se realizó antes y después de la reacción de transesterificación por catálisis heterogénea. Esta caracterización se llevó a cabo en el Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Tamaulipas, México.

**Difracción de Rayos X (DRX).** Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron con un Difractómetro Bruker D8 Advance el cual utilizó radiación  $Cu K\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) y un monocromador de grafito en el haz secundario; las intensidades de las líneas de difracción se obtuvieron en el intervalo de 0-70° en la escala  $2\theta$ , con pasos de 0.02° y 2.4 s por punto.

**Microscopía electrónica de barrido (SEM).** Los polvos de  $ZrO_2$  puro y modificado con  $BO_3^{-3}$  fueron analizados por Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) en un microscopio Leo 1550 con una resolución de 1 nm a 20 KeV y de 2.5 nm a 5 KeV, además equipado con un microanalizador Bruker AXS para llevar a cabo análisis por espectroscopia de dispersión de energía (EDS).

## 4.6. Diseño experimental

El diseño experimental se dividió en dos partes, la primera parte corresponde al diseño que se utilizó con el catalizador básico homogéneo y la segunda parte corresponde al diseño utilizado con los catalizadores ácidos heterogéneos.

### 4.6.1. Catálisis homogénea

En función de los tres factores (variables independientes) y sus niveles se aplicó un diseño experimental que consistió en un diseño factorial  $2^3$  con seis puntos centrales. Este tipo de diseño permite explorar el comportamiento de la(s) variable (s) de respuesta(s) con el fin de conocer la presencia de curvatura y tomar la decisión de ampliar el diseño o mantenerlo. Esta ruta crítica es descrita en la Figura 4 donde se observa la ruta de pasos para toma de decisiones. Por lo anterior un diseño lineal es implementado y es la base para evaluar, analizar e interpretar los datos experimentales y determinar los efectos significativos de las variables independientes durante la reacción de transesterificación del aceite crudo de palma con respecto a la variable de respuesta el rendimiento.

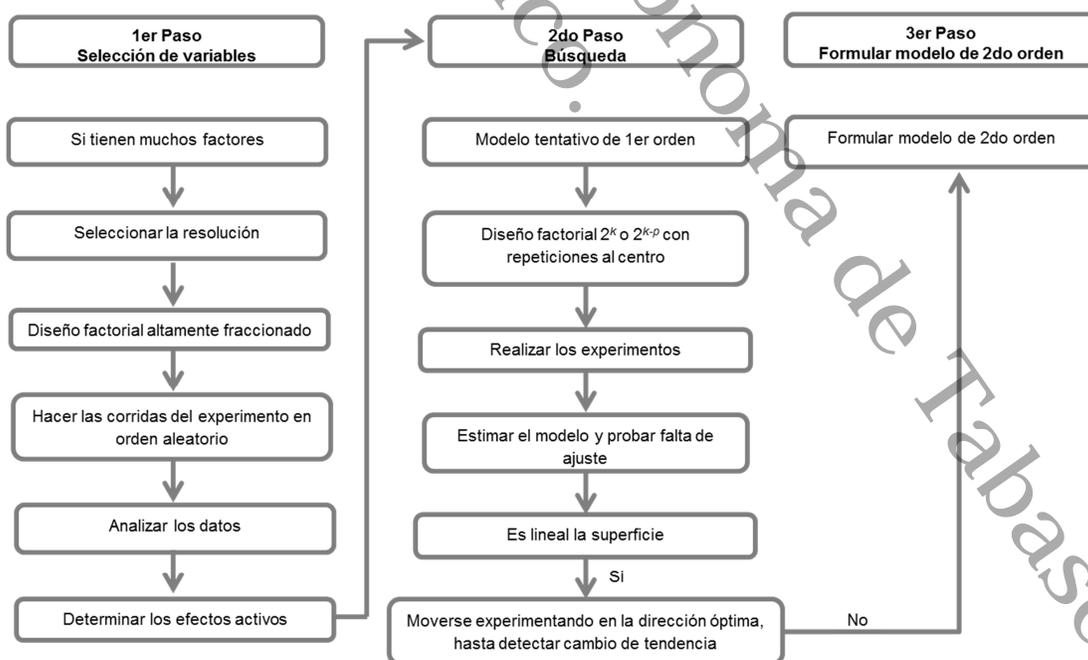


Figura 4. Elementos de la Metodología de Superficie de Respuesta.

En el Cuadro 3 se muestra las variables codificadas donde -1 es el nivel más bajo utilizado en el experimento, seguido del punto central representado por el 0 y el nivel más alto es 1, la variable relación molar metanol/aceite de palma se simbolizó por  $X_1$ , la concentración de catalizador NaOH con  $X_2$  y temperatura  $X_3$ .

**Cuadro 3.** Variables independientes en el diseño factorial  $2^3$ .

Variables independientes	Símbolo	Código		
		-1	0	1
Relación Molar Metanol/Aceite de palma	$X_1$	5	6.5	8
Concentración de catalizador NaOH	$X_2$	0.8	1.4	2
Temperatura (°C)	$X_3$	50	60	70

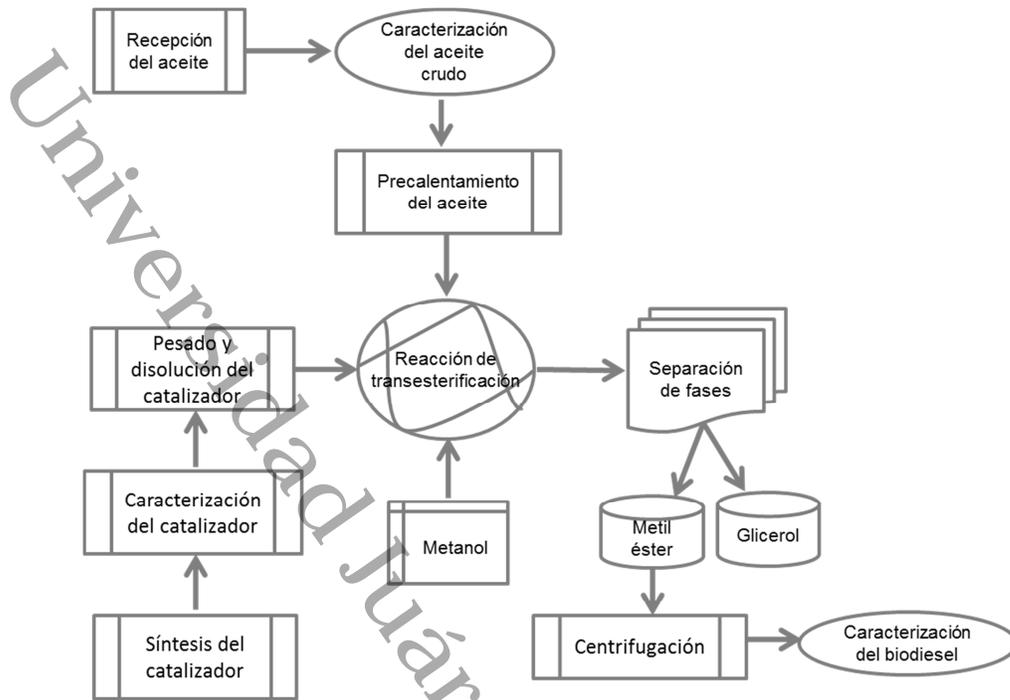
La matriz de resultados obtenida a partir del diseño experimental se analizó en Statgraphics Centurion Versión XVI, y el ajuste se llevó a cabo con una ecuación polinomial de primer orden con términos de interacción:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i < j}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon_i \quad (1)$$

Donde  $Y$  es la respuesta,  $X_i$ ,  $X_{ij}$ , las variables independientes y su interacción,  $\beta_0$  es el coeficiente constante,  $\beta_i$ , y  $\beta_{ij}$ , son los coeficientes lineales y de interacción respectivamente que evalúan los efectos. El modelo empleado se utilizó para la evaluar el rendimiento aplicando análisis de varianza (ANOVA).

#### 4.6.2. Catálisis heterogénea

Se adicionó al reactor de vidrio tipo Batch 80 ml de aceite crudo de palma previamente calentado a 40 °C y 0.25 % de concentración de cada catalizador (0.2 g), pesados en 50 ml de metanol; agregando además, 272 ml de metanol al reactor, es decir que en total se adicionaron 322 ml de metanol para llevar a cabo la transesterificación (Figura 5). La relación molar alcohol: aceite utilizado fue de 30:1 con respecto al aceite. Las reacciones se mantuvieron a una temperatura constante de 60 °C durante un tiempo de 2 h y la velocidad de agitación utilizada fue de 2000 rpm.



**Figura 5.** Diagrama de flujo del proceso de biodiesel por catálisis heterogénea.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Caracterización del aceite crudo de palma

El valor ácido obtenido para el aceite crudo de palma utilizado en este trabajo fue de 3.17 %, el cual se ubica dentro de los intervalos reportados para realizar las reacciones de transesterificación empleadas para obtener el biodiesel (Benjumea *et al.*, 2004; Zuleta *et al.*, 2007).

Los análisis Termogravimétrico (TG) y Termodiferencial (DTA) del aceite crudo de palma bajo condiciones no isotérmicas (Figura 6) mostró un solo peldaño en la pérdida de masa en el rango de temperatura ambiente a 700 °C, rango en el cual se registró una pérdida en peso de aproximadamente de 95.43 % a una temperatura promedio de 404.73 °C que es atribuida a una única sustancia o una mezcla con pequeñas diferencias de masas moleculares tal como sugieren Oliveira *et al.* (2007).

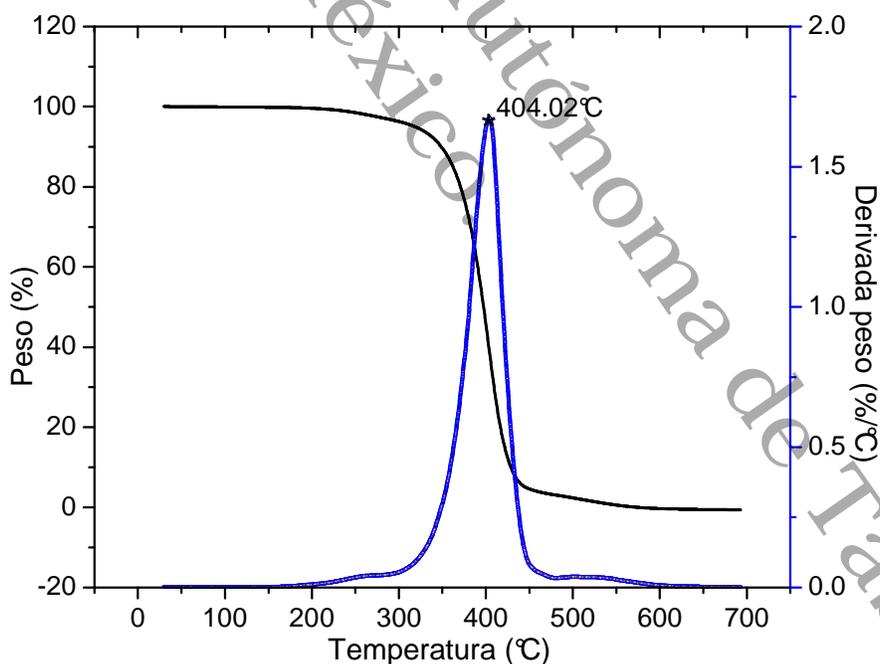


Figura 6. Análisis TG-DTA de aceite crudo de palma.

En la Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR) del aceite crudo de palma empleado en este trabajo (Figura 7) se pueden apreciar bandas indicando la presencia de los enlaces simétricos y asimétricos de C-H alrededor de 2800 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ . De forma particular el pico a 2922  $\text{cm}^{-1}$  es una característica de los aceites vegetales, así también se observa una banda en 1743  $\text{cm}^{-1}$  característica de los ésteres de ácidos grasos (Szabó y Kalló, 1976).

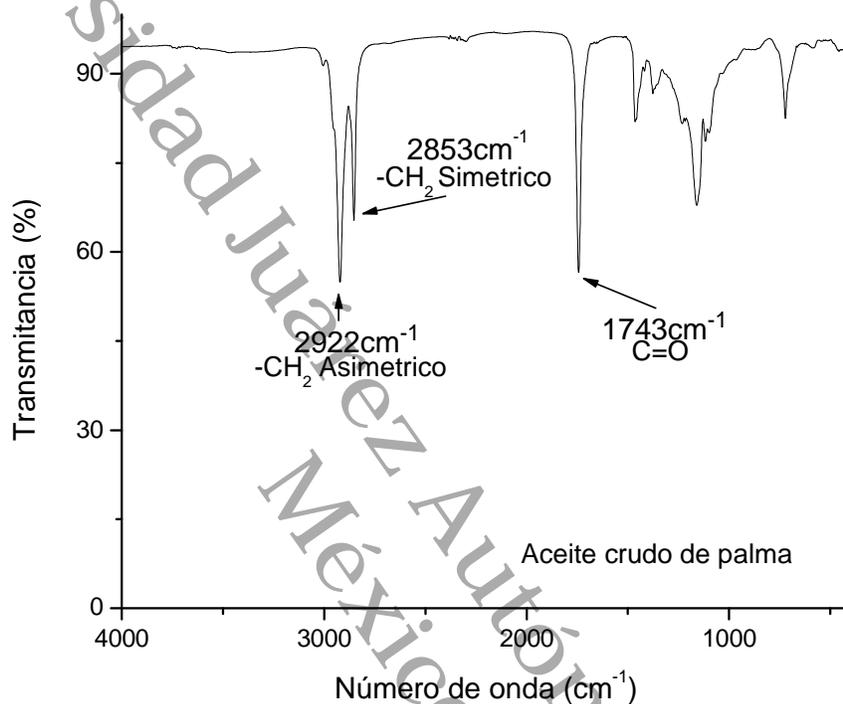
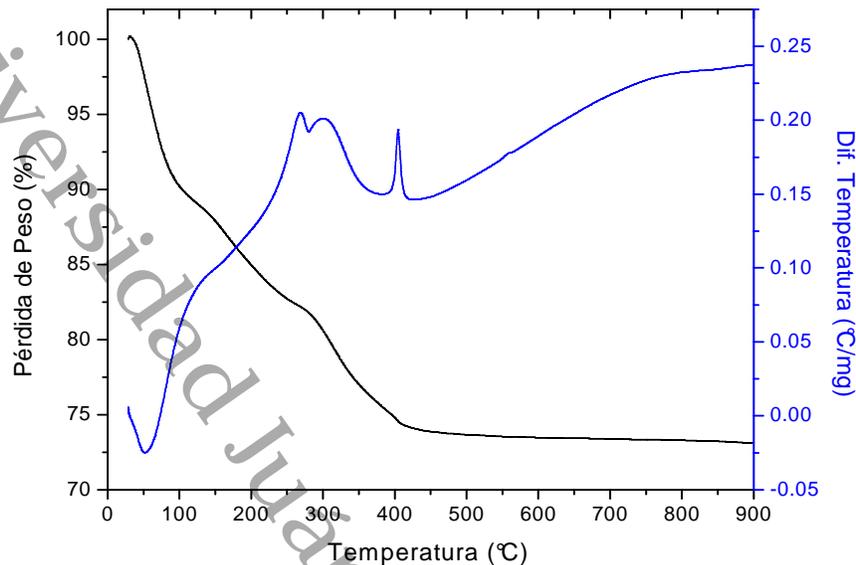


Figura 7. FT-IR de aceite crudo de palma.

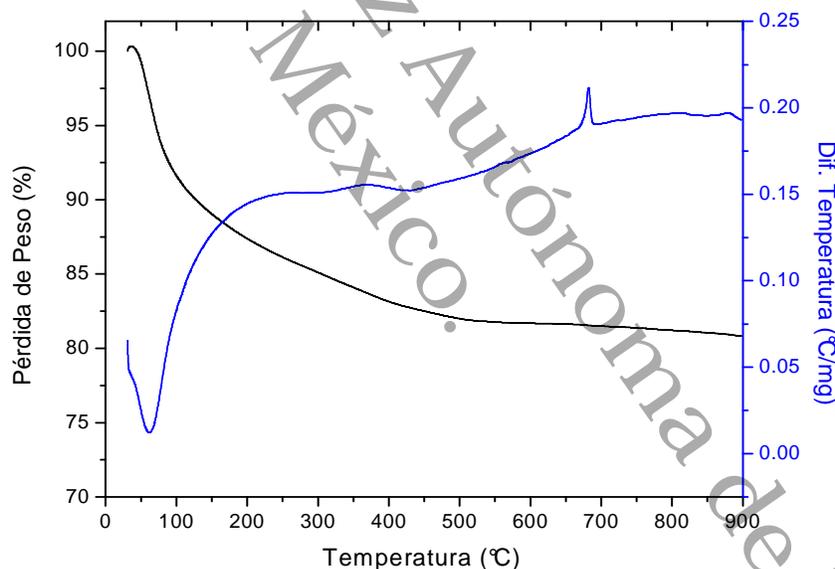
## 5.2. Caracterización de $\text{ZrO}_2$ puro y modificado

En la Figura 8 se muestra el perfil de TG-DTA de la muestra de  $\text{ZrO}_2$  donde se pueden observar tres puntos de inflexión en la curva de peso frente a la temperatura, lo que indica tres peldaños que se presentan poco antes de 100 °C que corresponde a la eliminación de compuestos volátiles; la segunda de 200° a 300 °C donde se presenta la degradación de la materia orgánica y poco después de los 400 °C podemos afirmar que hubo una pérdida de masa de aproximadamente 25 % que en comparación con el TG-DTA de la muestra de

ZrO<sub>2</sub> modificado con BO<sub>3</sub><sup>-3</sup> (Figura 9) se observa una pérdida del 20 % lo que indica que el ZrO<sub>2</sub> modificado presenta una mayor resistencia.



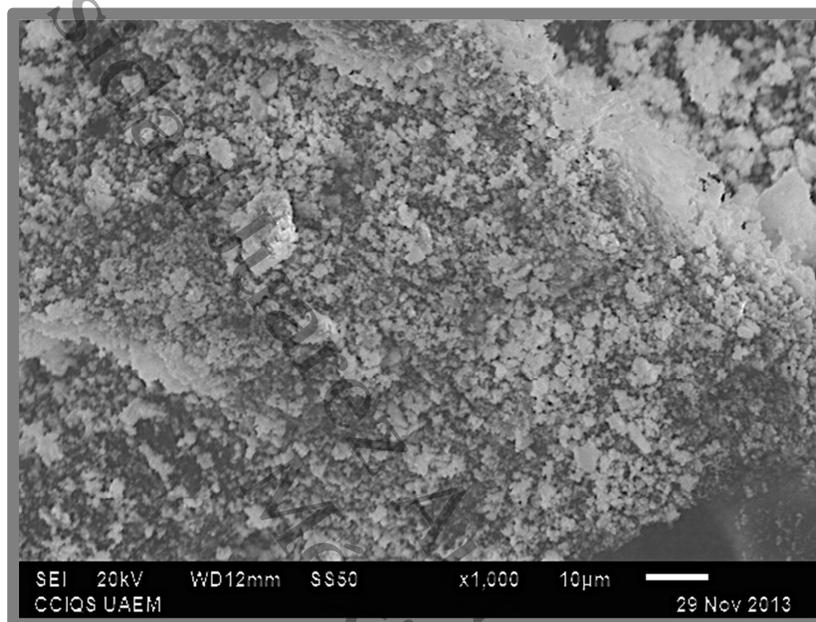
**Figura 8.** Análisis TG-DTA de ZrO<sub>2</sub>.



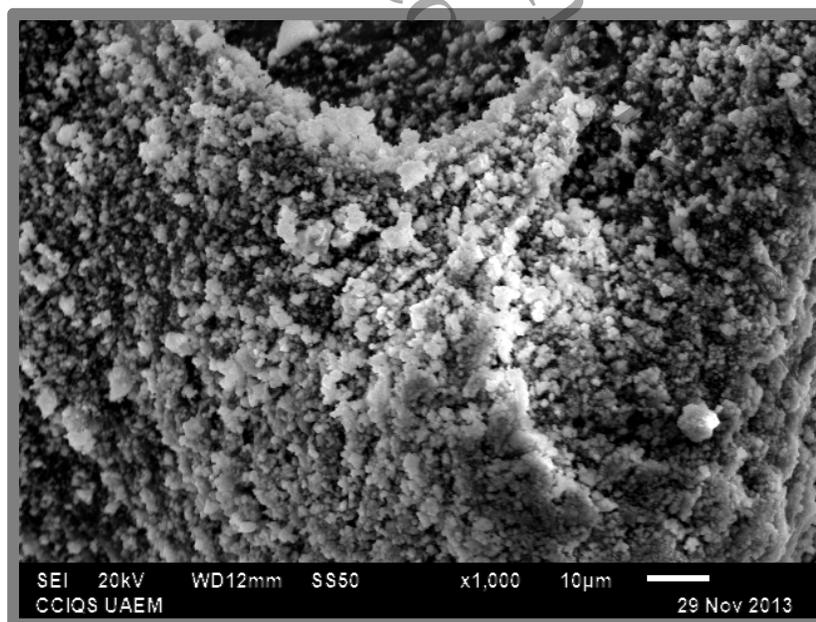
**Figura 9.** Análisis TG-DTA de ZrO<sub>2</sub> modificado con BO<sub>3</sub><sup>-3</sup>.

Imágenes de Microscopia electrónica de barrido (SEM) de ZrO<sub>2</sub> puro y modificado con BO<sub>3</sub><sup>-3</sup> son mostradas en las Figuras 10 y 11, respectivamente. Las muestras de ambos catalizadores presentan una densidad de partículas con una distribución heterogénea de tamaño de partículas. Por lo tanto, los triglicéridos y el metanol pueden entrar en contacto plenamente con la superficie del catalizador

para sintetizar biodiesel. Materiales que poseen tamaños en un intervalo de 100-700 nm son adecuados para ser insolubles tanto en metanol como en los metil ésteres y por lo tanto separarse fácilmente por fuerzas centrifugas de la mezcla de reacción. Las imágenes muestran que después de la impregnación con  $H_3BO_3$ , el  $ZrO_2$  retuvo su estructura porosa y por consiguiente el  $BO_3^{-3}$  se encuentra altamente distribuido sobre la superficie del soporte (Ye *et al.*, 2013).



**Figura 10.** SEM de  $ZrO_2$ .



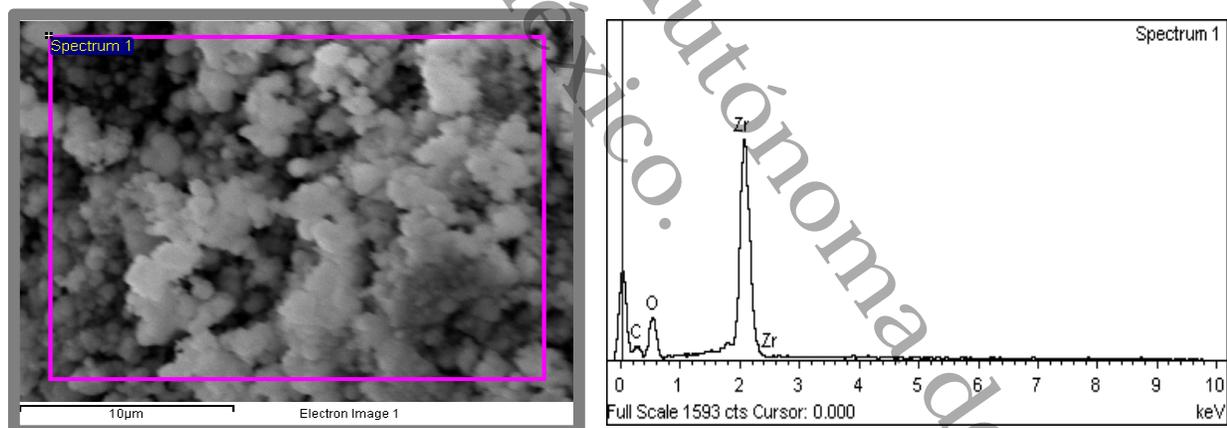
**Figura 11.** SEM de  $ZrO_2$  modificado con  $BO_3^{-3}$ .

El análisis de Dispersión de Energía de Rayos-X (EDX) para la determinación de los componentes de la superficie del  $ZrO_2$  y  $ZrO_2/BO_3^{-3}$  se muestran en el Cuadro 4, en la cual se identifica y cuantifica los porcentajes atómicos de los elementos presentes en ellos; el análisis del EDX del  $ZrO_2/BO_3^{-3}$  es mostrado en la Figura 12.

**Cuadro 4.** Concentración atómica superficial del  $ZrO_2$  y  $ZrO_2/BO_3^{-3}$ .

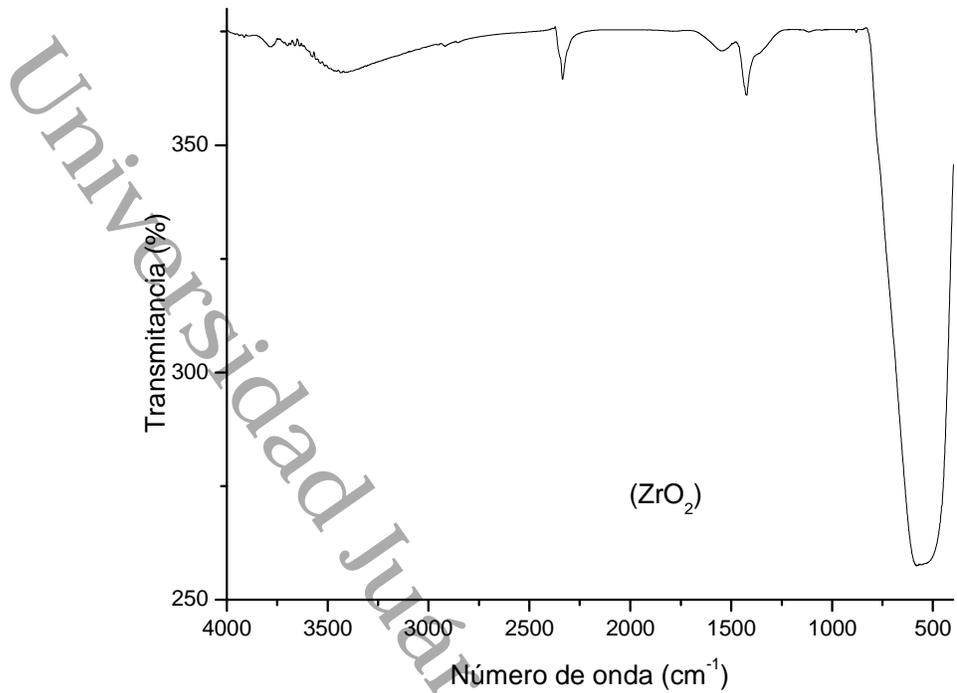
Muestra	C	O	Zr
$ZrO_2$	38.56	34.82	45.05
$ZrO_2/BO_3^{-3}$	42.78	41.38	15.33

La presencia de  $BO_3^{-3}$  no se encuentra mediante el análisis de EDX debido a que las señales de Zr y del  $BO_3^{-3}$  están en la misma región. Sin embargo se puede observar que la concentración superficial de Zr en el óxido es menor en el material impregnado con  $BO_3^{-3}$ , lo que indica que en el nuevo material preparado disminuye su proporción al ser impregnado por el nuevo compuesto boratado.

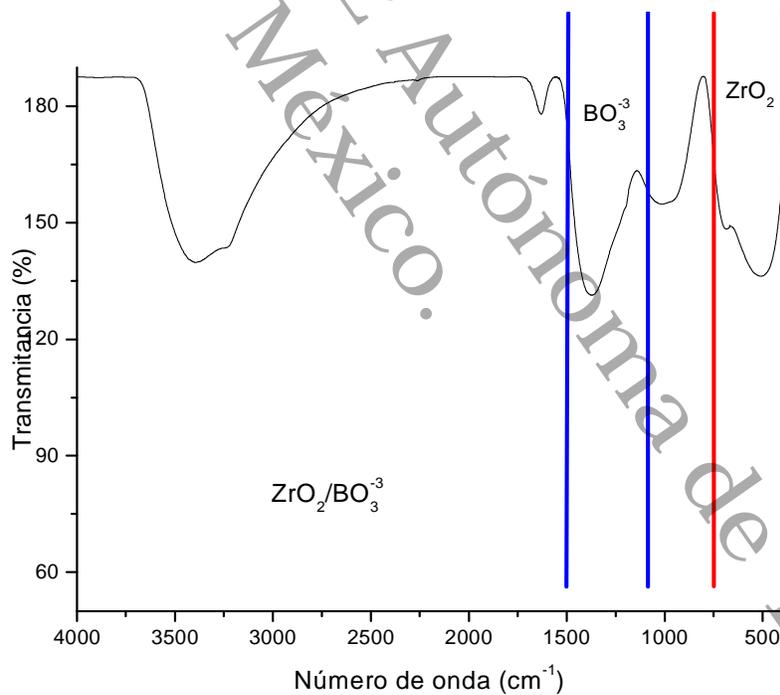


**Figura 12.** Análisis EDX para  $ZrO_2$  modificado con  $BO_3^{-3}$ .

El espectro del  $ZrO_2$  puro (Figura 13) no presenta bandas tan intensas como en la Figura 14, las cuales indican la presencia de  $BO_3^{-3}$ . De acuerdo con Reta *et al.*, (2009) las bandas en la región entre  $1500$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$  corresponde a iones de  $BO_3^{-3}$  y las bandas entre  $750$  y  $500\text{ cm}^{-1}$  corresponde a cristales de  $ZrO_2$ .



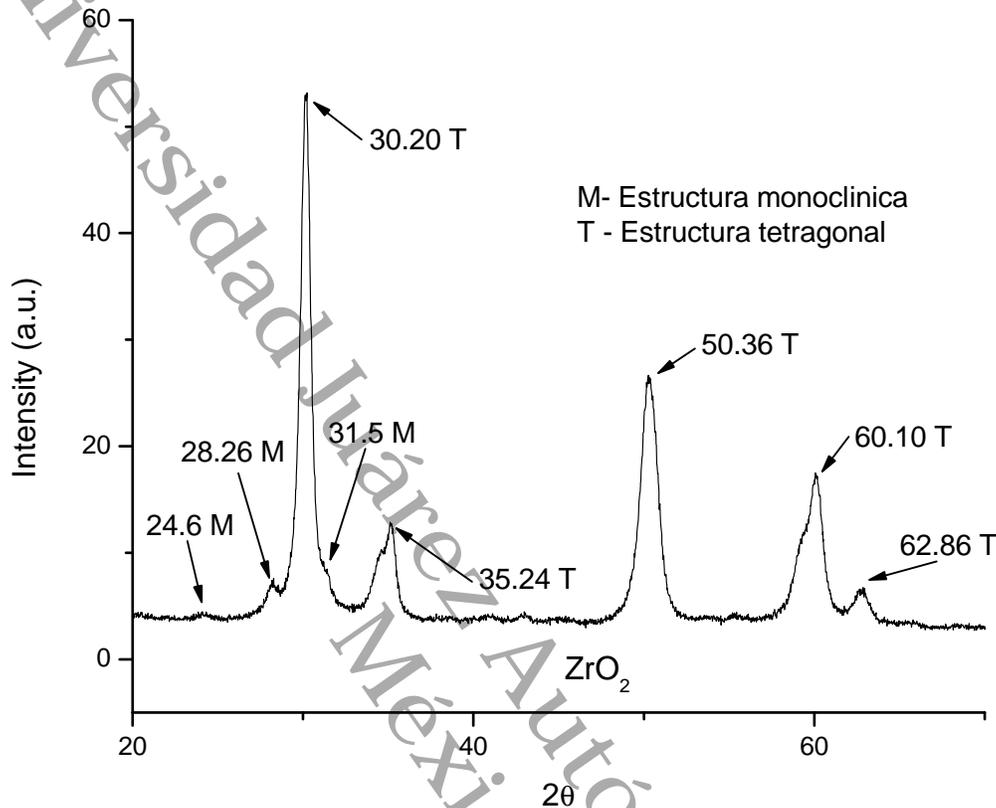
**Figura 13.** FT-IR de  $ZrO_2$ .



**Figura 14.** FT-IR de  $ZrO_2$  modificado con  $BO_3^{3-}$ .

En la Figura 15 se muestra el patrón de difracción de rayos X típicos de  $ZrO_2$  donde se observa dos estructuras cristalinas (Reta *et al.*, 2009); la estructura

monoclínica identificado por las líneas de difracción de 24.6, 28.26 y 31.5 y la estructura tetragonal identificado por la líneas 30.20, 35.24, 50.36, 60.10 y 62.86, en la escala de  $2\theta$ .



**Figura 15.** Difracción de Rayos-X de  $ZrO_2$ .

En la Figura 16 se muestra el difractograma del  $ZrO_2$  modificado con  $BO_3^{-3}$ . Se puede observar que existe mezcla de fases, donde la fase predominante es la tetragonal, donde coinciden los picos a 30.20, 50.36 y 60.10. Aunque la presencia del  $BO_3^{-3}$  origina que el patrón de difracción obtenido amplifique la intensidad de la señal y no se pueda observar la presencia de otros picos a otros ángulos de difracción. Lo anterior no implica que no existan cambios en la morfología debido a que el proceso de impregnación con  $BO_3^{-3}$  pudo haber modificado la superficie del circonio tal como sucede cuando existe sulfatación (Acevedo *et al.*, 2014). Los cambios en las estructuras del circonio se ven afectados por los tiempos de calentamientos y la forma en que se llevan a cabo ya sea por métodos convencionales en hornos o por microondas. Lo anterior conlleva a realizar

estudios puntuales sobre el efecto del porcentaje de impregnación con  $\text{BO}_3^{-3}$  y los métodos aplicados.

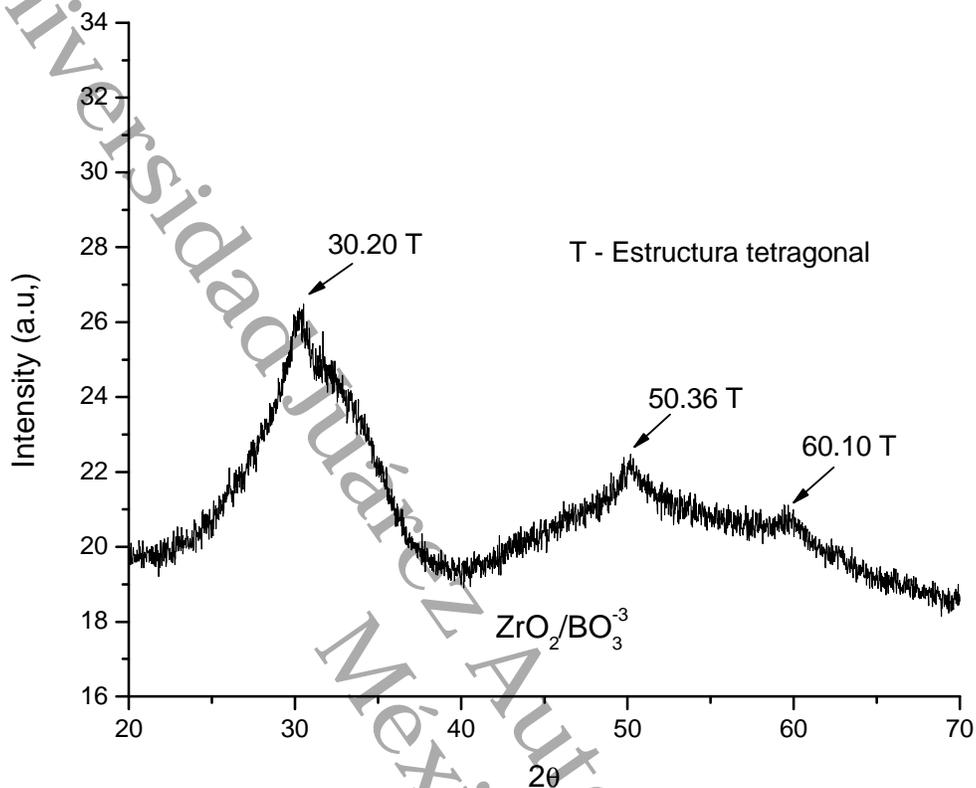


Figura 16. Difracción de Rayos-X de  $\text{ZrO}_2$  modificado con  $\text{BO}_3^{-3}$ .

### 5.3. Rendimientos de Biodiesel

#### 5.3.1. Rendimientos de biodiesel empleando catálisis homogénea

Con el fin de determinar los cambios en el rendimiento de biodiesel crudo y explorar las mejores condiciones de operación para la transesterificación de aceite crudo de palma se utilizó un diseño factorial  $2^k$  con seis puntos centrales. Este camino de indagación es el más adecuado con el fin de explorar si la variable de respuesta puede presentar curvatura y por lo tanto aumentar tratamientos experimentales y pasar hacia diseños centrales compuestos.

Además la suposición de un modelo de primer orden como una aproximación adecuada de una superficie de respuesta permite pasar con rapidez a la vecindad general del óptimo.

Sin embargo hay que tener en cuenta que para un número moderado de factores, el número de combinaciones de tratamientos es un diseño factorial  $2^K$  es grande. Considerando que los recursos usualmente son limitados en muchos campos de investigación, el número de réplicas puede estar restringido y en función de ello se puede realizar una sola réplica del diseño. Este tipo de diseño se conoce con el nombre de diseño factorial no replicado. Este diseño consiste en suponer que algunas interacciones de orden superior son insignificantes y combinar sus cuadrados medios para estimar el error. De acuerdo con Montgomery (2004) se considera el principio de efectos esparcidos, donde los sistemas están dominados solo por algunos efectos principales y las interacciones de orden inferior y la mayor parte de las interacciones de orden superior son insignificantes.

También de gran importancia en el uso de diseños factoriales de dos niveles el supuesto de linealidad de los efectos de los factores. Sin embargo no es necesaria la linealidad perfecta y el sistema funcionaria bastante bien incluso cuando el supuesto de linealidad será válido sólo de manera muy aproximada. Agregando términos de interacción a un modelo de los efectos principales de primer orden se tendría un modelo con la capacidad de representar cierta curvatura.

En el Cuadro 5, se reporta el rendimiento de biodiesel crudo obtenido mediante los tratamientos con base en la aplicación del diseño factorial  $2^3$  y puntos centrales que conllevó a realizar 14 reacciones de transesterificación completamente aleatorizados. Los puntos centrales se agregan con la finalidad de estimar de forma independiente el error, además no afectan las estimaciones usuales de los efectos del diseño.

**Cuadro 5.** Rendimientos de biodiesel con NaOH.

Tratamiento	Relación Molar	Concentración (NaOH)	Temperatura (°C)	Rendimiento (%)
1	5	2	70	13.95
2	5	0.8	50	87.70
3	8	0.8	70	91.69
4	5	0.8	70	88.70
5	8	2	50	47.84
6	5	2	50	31.22
7	8	0.8	50	91.02
8	8	2	70	24.58
9	6.5	1.4	60	79.06
10	6.5	1.4	60	77.07
11	6.5	1.4	60	77.74
12	6.5	1.4	60	77.40
13	6.5	1.4	60	76.74
14	6.5	1.4	60	77.74

Los resultados en las reacciones bajo las condiciones propuestas mostraron rendimientos desde un 13.95 % (RMA 5:1, concentración NaOH de 2 % y 70 °C) hasta un 91.69 % (RMA 8:1, concentración NaOH de 0.8 % y 70 °C). Los rendimientos más bajos se obtuvieron con los valores de concentración de NaOH más altos y viceversa los rendimientos más altos con las concentraciones más bajas. A mayor porcentaje de catalizador el rendimiento disminuyó debido al fenómeno de saponificación (Muhammad *et al.*, 2012).

El análisis de varianza (ANOVA) aplicado a la matriz de resultados (Cuadro 6 y 7) mostró que el factor concentración del catalizador (NaOH) indicó un efecto significativo sobre el rendimiento ( $p < 0.01$ ), a diferencia de los factores de temperatura y relación molar. En el Cuadro 6 se aprecia el ANOVA considerando los efectos de interacción, lo que permite apreciar que bajo la estructura del diseño propuesto en la presente investigación no se aprecian efectos significativos en los términos de interacción.

**Cuadro 6.** ANOVA para los rendimientos de biodiesel con NaOH considerando efectos lineales y de interacción.

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F-Ratio	p-Valor
<b>A. Relación Molar</b>	140.74	1	140.74	0.88	0.38
<b>B. Concentración NaOH</b>	7291.99	1	7291.99	45.47	0.00
<b>C. Temperatura</b>	188.86	1	188.86	1.18	0.31
<b>AB</b>	54.75	1	54.75	0.34	0.57
<b>AC</b>	4.98	1	4.98	0.03	0.86
<b>BC</b>	222.52	1	222.52	1.39	0.27
<b>Error</b>	1122.66	7	160.38		
<b>Total</b>	9026.52	13			

$$R^2 = 87.56 \%$$

$$R^2_{aj} = 76.90 \%$$

La finalidad del modelo fue reproducir al rendimiento como función de las variables independientes antes mencionadas. El ANOVA que se muestra en el Cuadro 7, indicó que el modelo describió la variabilidad de la respuesta considerando solo los efectos lineales con un coeficiente de correlación  $R^2$  de 84.43 % y un coeficiente de ajuste  $R^2_{aj}$  de 79.76 %, lo cual, de acuerdo con Gutiérrez y De la Vara (2008) un coeficiente de correlación al menos de 70 % es suficiente con fines de predicción.

**Cuadro 7.** ANOVA para los rendimientos de biodiesel con NaOH considerando efectos lineales.

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F-Ratio	p-Valor
<b>A. Relación Molar</b>	140.74	1	140.74	1.00	0.34
<b>B. Concentración NaOH</b>	7291.99	1	7291.99	51.90	0.00
<b>C. Temperatura</b>	188.86	1	188.86	1.34	0.27
<b>Error</b>	1404.93	10	140.49		
<b>Total</b>	9026.52	13			

$$R^2 = 84.43 \%$$

$$R^2_{aj} = 79.76 \%$$

El  $R^2_{aj}$  se utiliza al comparar modelos que involucran diferentes factores, debido a que el  $R^2$  usualmente se incrementa al incrementar el número de factores, además el  $R^2_{aj}$  disminuye si se agregan términos no significativos al modelo. El criterio de  $R^2_{aj}$  en los resultados del Cuadro 7 es mejor a los

encontrados en el Cuadro 6. Así también, al no presentarse efectos de interacción entre los factores, no se demuestra evidencia de curvatura y consecuentemente no existe la necesidad de incrementar los tratamientos experimentales en busca de un modelo de segundo orden.

Por lo tanto, el rendimiento de biodiesel crudo está representado por la ecuación 2, donde  $X_1$  es relación molar,  $X_2$  es concentración del catalizador NaOH y  $X_3$  es la temperatura.

$$Y=148.88 + 2.7962X_1 - 50.3184X_2 - 0.4858X_3 \quad (2)$$

El modelo en la Ecuación (2) consideró los coeficientes de los efectos de relación molar y de temperatura aunque no se requieran con fines de elegancia del modelo.

Por lo tanto el modelo fue seleccionado para predecir el rendimiento y dado que los resultados de dos tratamientos mostraron valores aproximados al 91 %, se procedió a incrementar este valor. Otros estudios han evaluado las variables de respuestas de producción de biodiesel mediante diseños factoriales y aplicando metodología de superficie de respuesta (Mazo *et al.*, 2008; Betiku y Folorunsho-Adepoju, 2013), modelando polinomios de segundo orden con curvatura en las respuestas. Por ejemplo, los estudios de Betiku y Folorunsho-Adepoju (2013) implican significancia ( $P<0.05$ ) en orden de importancia de la relación molar, concentración de catalizador, tiempo y temperatura de reacción, presentándose efectos de interacción.

En el modelo polinomial obtenido en este estudio, la curvatura del modelo solamente es explicada por este efecto de interacción. Esto último explica que la mayor contribución al modelo sea por los efectos lineales y la posibilidad que modelos más complejos contribuyan a incrementar ligeramente el valor del coeficiente de correlación. Por lo anterior es mejor aplicar un método en ruta

ascendente como un procedimiento eficiente para moverse de forma secuencial en la dirección del incremento máximo de la respuesta (Montgomery, 2004; Gutiérrez y De la Vara, 2008).

En este caso se tienen tres variables independientes y puesto que  $X_2$  tiene el coeficiente de regresión más grande (Ecuación 2), es el factor adecuado como variable de paso. Los resultados para el pronóstico de rendimiento (Cuadro 8) mostraron incrementos graduales a un paso de 0.5; seleccionándose el más consistente con la realidad para llevar a cabo el experimento (Origen +  $\Delta 14$ ).

**Cuadro 8.** Ruta ascendente para el rendimiento de biodiesel con NaOH.

<b>Pasos</b>	<b>Relación Molar</b>	<b>Concentración (NaOH)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Rendimiento (%)</b>
<b>Origen</b>	6.5	1.4	60	67.32
$\Delta$	6.51	1.35	59.86	69.95
<b>Origen + <math>\Delta</math></b>	.	.	.	.
.	.	.	.	.
<b>Origen + <math>\Delta 14</math></b>	6.72	0.75	58.25	101.50

Los experimentos realizados con base en el método de la ruta ascendente (Cuadro 9) mostraron resultados de la variable de respuesta cercanos al 100 %, por tanto las condiciones de RMA 6.7:1, concentración de NaOH de 0.75 % y 58 °C de temperatura de reacción resultan óptimas para obtener altos valores en rendimiento de biodiesel crudo.

**Cuadro 9.** Experimentos en base a la ruta ascendente.

<b>Cond. ruta ascendente</b>	<b>Relación Molar</b>	<b>Concentración (NaOH)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Rendimiento (%)</b>
<b>R1</b>	6.7	0.75	58	98.01
<b>R2</b>	6.7	0.75	58	99.00
<b>R3</b>	6.7	0.75	58	98.34

### 5.3.2. Rendimientos de biodiesel empleando catálisis heterogénea

Los rendimientos obtenidos con el  $ZrO_2$  puro y modificado utilizando aceite crudo de palma para la transesterificación se muestran en el Cuadro 10. A estos resultados se les aplicó una prueba t-student, la cual indicó que no existe diferencia significativa en los rendimientos de biodiesel, utilizando  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2/SO_4^{-2}$  y  $ZrO_2/BO_3^{-3}$ . Al comparar entre los distintos óxidos tampoco se encontró diferencias. Sin embargo, estos resultados deben ser tomados con precaución en función de que existe un coeficiente de variación mucho mayor en el  $ZrO_2/SO_4^{-2}$  respecto al  $ZrO_2/BO_3^{-3}$ , lo que conlleva a que no se encuentren diferencias significativas. El  $ZrO_2/BO_3^{-3}$  fue el que presentó la menor varianza, desviación típica y coeficiente de variación con respecto a los otros óxidos.

**Cuadro 10.** Rendimientos de biodiesel con  $ZrO_2$  puro y modificado.

Parámetros estadísticos	$ZrO_2$	$ZrO_2/SO_4^{-2}$	$ZrO_2/BO_3^{-3}$
Media	27.50	33.30	36.25
Varianza	23.84	60.27	0.39
Desviación típica	4.88	7.76	0.62
Coeficiente de Variación	17.75%	23.30%	1.71%

Las diferencias son atribuidas a varios factores observados durante el desarrollo experimental, entre los que se pueden mencionar problemas de transferencia de masa/partícula del catalizador–aceite crudo de palma y la agitación del volumen de reacción. Sin bien los resultados mostraron conversión del aceite crudo de palma a biodiesel, se requiere de una caracterización fina de cada fase formada, dado que se encontraron diferencias en cuanto a nitidez entre los biodiesel obtenidos. Ello requiere evaluar el efecto de las condiciones de agitación (rpm), la cantidad de catalizador (%), la temperatura y el tiempo de reacción. Es importante subrayar que las reacciones se llevaron a cabo a condiciones suaves de reacción, es decir  $60^\circ C$  de temperatura, relación molar aceite/metanol 1:30 y una concentración de catalizador de 0.25 % y bajo estas variables del sistema de reacción se obtuvieron rendimientos entre 27-37 %,.

destacando los mayores rendimientos en el  $ZrO_2/BO_3^{-3}$  (36.25 %), lo que indica un uso promisorio del  $ZrO_2$  modificado.

#### 5.4. Caracterización del biodiesel obtenido

En la figura 17 se puede observar el espectro infrarrojo del aceite crudo de palma y biodiesel crudo, el cual muestra señales de absorción alrededor de  $1200\text{ cm}^{-1}$  asignadas a la deformación axial de  $CC(=O)-O$  que es atribuida a enlaces de éster, mientras que la señal alrededor de  $1170\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la deformación asimétrica de enlaces  $O-C-C$ . En la región de los grupos funcionales de  $1750-1740\text{ cm}^{-1}$  se tiene un pico intenso correspondiente al grupo carbonilo ( $C=O$ ), esta señal es reportada por Bezerra *et al.* (2010) en biodiesel obtenido a partir de aceite de higuera y el cual identifica ésteres (Pimentel *et al.*, 2006; Lafont *et al.*, 2011). De acuerdo con la reacción de transesterificación, por cada metil-éster formado hay una transformación de un grupo  $-CH_2$  a un grupo  $-CH_3$  (Medina *et al.*, 2011), lo cual, se identifica por la diferencia entre las intensidades de  $2922$  y  $1170\text{ cm}^{-1}$  en ambos espectros. Mientras que para el aceite de palma la diferencia entre ambas señales no es tan notoria, en el biodiesel se aprecia de forma más significativa, así como también en la señal a  $1170\text{ cm}^{-1}$ .

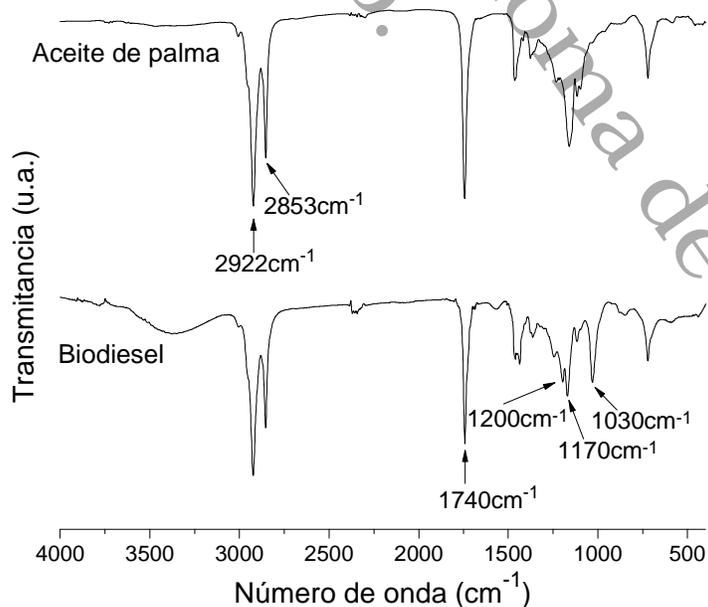
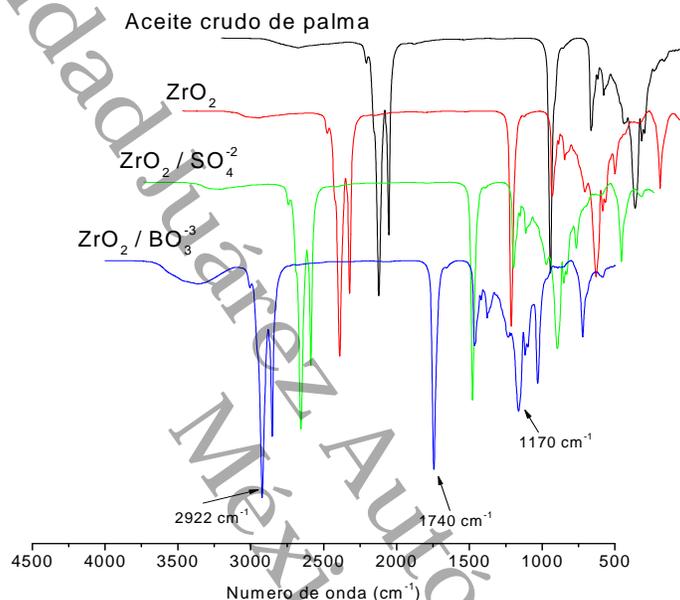


Figura 17. FT-IR de biodiesel con NaOH.

En la Figura 18 se comparan los espectros de biodiesel con el aceite crudo de palma. La región de 1300 a 900  $\text{cm}^{-1}$  es conocida como huella digital (fingerprint), la cual es una región de espectros complejos que incluye muchas bandas de vibración. Los picos característicos para todos los biodiesel obtenidos muestran las diferencias entre las intensidades de 2922 y 1170  $\text{cm}^{-1}$ . Además se muestra también el pico característico a los 1740  $\text{cm}^{-1}$ , el cual está asociado a la presencia del grupo funcional C=O ester carbonil de los triglicéridos.



**Figura 18.** FT-IR de biodiesel con ZrO<sub>2</sub> puro y modificado.

### 5.5. Comparación entre resultados de catálisis homogénea y heterogénea

Existe una diferencia significativa entre la catálisis homogénea y heterogénea las cuales se observaron durante la investigación, algunas de esas diferencias fueron: a) En la catálisis homogénea los catalizadores se encuentran disponibles en el mercado como es el caso de NaOH que se utilizó en la reacción de transesterificación a diferencia de la heterogénea donde el catalizador ZrO<sub>2</sub> puro y modificado se sintetizaron y caracterizaron con el fin de determinar su capacidad catalítica, b) el mezclado del metanol y aceite crudo de palma en el reactor Batch durante la reacción, con el NaOH la mezcla fue más uniforme y se requirió de mínimo 12 h de reposo en el embudo de separación para permitir la

separación de fases, donde se separa el biodiesel como una fase independientes en la parte superior del resto de los demás componentes residuales. Esta separación del biodiesel directamente marca una diferencia con el uso de catalizadores, hecho que no se presentó con  $ZrO_2$  donde al finalizar el tiempo de agitación de la reacción, el biodiesel queda atrapado con el catalizador en una especie de emulsión que tiene que ser separado por centrifugación, c) La separación del biodiesel por centrifugación ofrece la ventaja de recuperar el catalizador, sin embargo, se requiere implementar la metodología adecuada.

México.

Autónoma de Tabasco.

## 6. CONCLUSIONES

Se produjo biodiesel a partir de la reacción de transesterificación homogénea a partir de aceite crudo de palma con metanol y como catalizador NaOH con un rendimiento de 98.45 %, las condiciones óptimas de los factores fueron obtenidas utilizando un análisis factorial con puntos centrales y la aplicación del método de ruta ascendente. El trabajo estableció la forma de aplicar los resultados del diseño factorial  $2^3$  y la ruta más adecuada para obtener el máximo en una variable (rendimiento de biodiesel) utilizando un algoritmo de optimización.

El catalizador ácido heterogéneo ( $ZrO_2$ ), puro y modificado por el método Sol-Gel se utilizó en la reacción de transesterificación de aceite crudo de palma (*Elaeis guineensis* Jacq.) con metanol demostrando ser promisorios para la obtención de biodiesel. Además el aceite crudo de palma no requirió tratamiento previo a la reacción. Los resultados mostraron rendimientos entre 27-37 % con el uso de estos catalizadores. Las técnicas de DTA-TG y FT-IR permitieron caracterizar el aceite crudo de palma, así también al biodiesel obtenido.

## 7. RECOMENDACIONES

Se requiere evaluar el efecto de las variables operacionales del sistema de reacción, como son la agitación (rpm), la temperatura, el tiempo de reacción, la concentración del catalizador (%) y la relación molar en cada tipo de óxido puro o modificado probados en este estudio.

Así también la posibilidad de realizar un lavado para que la separación de las fases sea más adecuada.

En cualquier caso se requiere la purificación y el escalonamiento de la reacción con fines comerciales.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- Aceves NL, Juárez LJ, Palma LD, López LR, Rivera HB, Rincón RJ, Morales CR (2008) Estudio para determinar zonas de alta potencialidad del cultivo de palma de aceite (*Elaeis guineensis* Jacq.) en el estado de Tabasco. SAGARPA. Tomo XII.
- Acevedo CJ, Garza MF, Sánchez CE, Aguirre EJ (2014) Zirconia sulfatada como un catalizador para la síntesis de biodiesel. Ingenierías. 17(62): 20-28.
- Alamu OJ, Waheed MA, Jekayinfa SO (2008) Effect of ethanol-palm kernel oil ratio on alkali-catalyzed biodiesel yield. Fuel. (87): 1529-1533.
- AOCS. 2000. American Oil Chemists' Society Official Method 5a – 40. 6ta Edición. USA.
- Benjumea HP, Agudelo SJ, Jaime CG (2004) Estudio experimental de las variables que afectan la reacción de transesterificación del aceite crudo de palma para la producción de biodiesel. Scientia et technica. (24): 169-174.
- Betiku E, Folorunsho-Adepoju T (2013) Methanolysis optimization of sesame (*Sesamum indicum*) oil to biodiesel and fuel quality characterization. International journal of energy and environmental engineering. 4(9): 1-8.
- Bezerra L, Vera F, Fernandes C, Silveira A, Stragevitch L, Pimentel M (2010) Prediction of properties of diesel/biodiesel blends by infrared spectroscopy and multivariate calibration. Fuel. (89): 405-409.
- Bournay L, Casanave D, Delfort B, Hillion G, Chodorge JA (2005) New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. Catalysis today. (106): 190-192.
- Brown A (2005) Consideraciones sobre el estudio de catálisis homogénea y heterogénea. Instituto cubano de investigación de los derivados de la caña de azúcar. (1): 10-14.
- Cannilla C, Bonura G, Arena F, Frusteri F (2012) Catalytic behavior of MnZrO<sub>x</sub> system for heterogeneous biodiesel production. The open renewable energy journal. (5): 32-40.
- Cardeño F, Rios L, Franco A (2010) Producción de biodiesel de aceite crudo de palma mediante catálisis heterogénea. Revista facultad de ingeniería universidad de antioquía. (51): 81-86.

- Ching-Lung C, Chien-Chang H, Dang-Thuan T, Jo-Shu C (2012) Biodiesel synthesis via heterogeneous catalysis using modified strontium oxides as the catalysts. *Bioresource technology*. (113): 8-13.
- Chongkhong S, Tongurai C, Chetpattananondh P, Bunyakan C (2007) Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate. *Biomass and bioenergy*. (31): 563-568.
- Di Serio M, Cozzolino M, Tesser R, Patrono P, Pinzari F, Bonelli B, Santacesaria E (2007) Vanadyl phosphate catalysts in biodiesel production. *Applied catalysis A: General*. (320): 1-7.
- FAOSTAT. Base de datos estadísticos FAO (2013) <http://faostat3.fao.org/home/index-s.html?locale=es#VISUALIZE> (Consulta: Mayo, 2013).
- García CM, Teixeira S, Ledo ML, Schuchardt U (2008) Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. *Bioresource technology*. (99): 6608-6613.
- Gutiérrez PH, De La Vara SR (2008) *Análisis y Diseño de experimentos*, 2da ed. McGraw-Hill Interamericana, México.
- Hanh HD, Dong NT, Okitsu K, Nishimura R, Maeda Y (2009) Biodiesel production by esterification of oleic acid with short-chain alcohols under ultrasonic irradiation condition. *Renewable energy*. (34): 780-783.
- Heydarzadeh JK, Amini G, Khalizadeh MA, Pazouki M, Ghoreyshi AA, Rabeai M, Najafpour GD (2010) Esterification of free fatty acids by heterogeneous  $\gamma$ -Alumina-Zirconia catalysts for biodiesel synthesis. *World applied sciences journal*. 9(11): 1306-1312.
- Iglesias J, Melero JA, Bautista FL, Morales G, Sánchez VR, Andreola MT, Lizarraga FA (2011) Zr-SBA-15 as an efficient acid catalyst for FAME production from crude palm oil. *Catalysis today*. (167): 46-55.
- Indra R, Prabowo J, Ayucitra A, Edi F, Ismadji S (2013) Natural zeolite from Pacitan Indonesia, as catalyst support for transesterification of palm oil. *Applied clay science*. (74): 121-126.
- Kawashima A, Matsubara K, Honda K (2008) Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. *Bioresource technology*. (99): 3439-3443.
- Kim HG, Kang BS, Kim MJ, Park JM, Kim DK, Lee JS, Lee KY (2004) Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catalysis today*. (93): 315-320.

- Lafont J, Páez M, Torres Y (2011) Análisis químico de mezclas biodiesel de aceite de cocina usado y diésel por espectroscopía infrarroja. *Información tecnológica*. 22(4): 35-42.
- Liu X, Huayang H, Yujun W, Shenlin Z (2007) Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. *Catalysis communications*. (8): 1107-1111.
- Liu H, Lingyan S, Yong S, Lubin Z (2012) Biodiesel production catalyzed by cinder supported CaO/KF particle catalyst. *Fuel*. (97): 651-657.
- Madje BR, Patil PT, Shindalkar SS, Benjamin SB, Shingare MS, Dongare MK (2004) Facile transesterification of b-ketoesters under solvent-free condition using borate zirconia solid acid catalysts. *Catalysis communications*. (5): 353-357.
- Mazo PC, Restrepo GM, Rios LA, Marín JM (2008) Optimización de la producción de alquil ésteres a partir de aceite de palma, empleando la metodología de superficie de respuesta. *Información tecnológica*. 19(5): 37-48.
- Mazzoleni C, Kuhns HD, Moosmüller H, Witt J, Nussbaum NJ, Chang O, Parthasarathy G, Nathagoundenpalayam SK, Nikolich G, Watson JG (2007) A case study of real-world tailpipe emissions for school buses using a 20% biodiesel blend. *Science of the total environment*. (385): 146-159.
- Medina VJ, Carrillo G, Ramírez J (2011) Método para monitorear el rendimiento y contenido de metil-ésteres en el biodiesel usando la espectroscopía vibracional (IR). *Acta universitaria*. 21(4): 27-32.
- Melero J, Bautista L, Morales G, Iglesias J, Sánchez R (2010) Biodiesel production from crude palm oil using sulfonic acid-modified mesostructured catalysts. *Chemical engineering journal*. (161): 323-331.
- Melero J, Bautista L, Iglesias J, Morales G, Sánchez R (2012) Zr-SBA-15 acid catalyst: Optimization of the synthesis and reaction conditions for biodiesel production from low-grade oils and fats. *Catalysis today*. (195): 44-53.
- Montgomery DC (2004) *Diseño y análisis de experimentos*, 2da ed. Limusa Wiley, México.
- Muhammad S, Muhammad W, Asif M, Muhammad I (2012) Optimized biodiesel production and environmental assessment of produced biodiesel. *Biotechnology and bioprocess engineering*. (17): 617-623.

- Muthu H, Sathyaselvabala V, Varathachary T, Kirupha D, Nandapogal J, Subramanian S (2010) Synthesis of biodiesel from neem oil using sulfated zirconia via transesterification. *Brazilian journal of chemical engineering*. 24(4): 601-608.
- Ngamcharussrivichai C, Totarat P, Bunyakiat K (2008) Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil. *Applied catalysis A: General*. (341): 77-85.
- Ngamcharussrivichai C, Nunthasanti P, Tanachai S, Bunyakiat K (2010) Biodiesel production through transesterification over natural calciums. *Fuel processing technology*. (91): 1409-1415.
- Oliveira J, Abdul Y, Da Silva R, Batista M, Admar R, Varanda L, De Oliveira J (2012) Strontium zirconate heterogeneous catalyst for biodiesel production: Synthesis, characterization and catalytic activity evaluation. *Applied catalysis A: General*. (445-446): 76-82.
- Oliveira J, Brandao R, Cícera C, Soares L, Ribeiro J, Miranda E, Rodarte C (2007) Biodiesel de babacu (*Orbignya* sp.) obtido por via etanólica. *Química nova*. 30(3): 600-603.
- Olutoye M, Hameed B (2013) Production of biodiesel fuel by transesterification of different vegetable oils with methanol using  $Al_2O_3$  modified MgZnO catalyst. *Bioresource technology*. (132): 103-108.
- OriginPro 7. Origin Lab Corporation. Massachusetts, EE.UU.
- Patel A, Bramkhatri V, Singh N (2013) Biodiesel production by esterification of free fatty acids over sulfated zirconia. *Renewable energy*. (51): 227-233.
- Piloto RR, Sierens R, Verhelst S (2009) Evaluación cinética de la descomposición térmica de diferentes tipos de biodiesel mediante termogravimetría. *Revista CENIC. Ciencias químicas*. 40(3): 139-142.
- Pimentel M, Ribeiro G, Cruz R, Stragevich L, Pacheco J, Teixeira L (2006) Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Microchemical journal*. (82): 201-206.
- Puhan S, Vedaraman N, Ram BV, Sankarnarayanan G, Jeychandran K (2005) Mahua oil (*Madhuca Indica* seed oil) methyl ester as biodiesel-preparation and emission characteristics. *Biomass and bioenergy*. (28): 87-93.
- Quintella S, Saboya R, Salmin D, Novaes D, Araújo A, Albuquerque M, Cavalcante C (2012) Transesterification of soybean oil using ethanol and mesoporous silica catalyst. *Renewable energy*. (38): 136-140.

- Ramadhas A, Muraleedharan C, Jayaraj S (2005) Performance and emission evaluation of a diesel engine fueled with methyl esters of rubber seed oil. *Renewable energy*. (30): 1789-1800.
- Refaat A, Attia N, Sibak H, Sheltawy S, Eldiwani G (2008) Production optimization and quality assessment of biodiesel from waste vegetable oil. *International journal of environmental science and technology*. (5): 75-82.
- Reta J, García R, Sandoval G, Rivera J (2009) Preparation of zirconium oxides modified with borate ions tested in catalytic dehydration of ethanol. *Revista mexicana de física*. (55): 98-101.
- Riveros S, Molano LM (2006) Transesterificación del aceite de palma con metanol por medio de una catálisis heterogénea empleando un catalizador ácido. *Revista de ingeniería*. (24): 43-51.
- Sacramento RJC, Romero G, Cortés RE, Pech E, Blanco RS (2010) Diagnóstico del desarrollo de biorrefinerías en México. *Revista mexicana de ingeniería química*. 9(3): 261-283.
- SIAP (2013) Anuario estadístico de la producción agrícola. <http://www.siap.gob.mx/cierre-de-la-produccion-agricola-por-estado/> (Consulta: Febrero, 2014).
- Shu Q, Bolum Y, Hong Y, Song Q, Gangli Z (2007) Synthesis of biodiesel from soybean oil and metanol catalyzed by zeolite beta modified with La<sup>3+</sup>. *Catalysis communications*. (8): 2159-2165.
- Statgraphics Centurión Version XVI. StatPoint Technologies, Inc. Madrid, España.
- Soares DA, Bernardo J, Felizardo P, Neiva CM (2012) Biodiesel production over thermal activated cerium modified Mg-Al hydrotalcites. *Energy*. (41): 344-353.
- Soares CC, Carbajal GG, Pereira LR, Wypych F (2008) A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils. *Catalysis communications*. (9): 2140-2143.
- Soriano NU, Venditti R, Argyropoulos DS (2009) Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification. *Fuel*. (88): 560-565.
- Szabó ZG, Kalló D (1976) Contact catalysis. Elsevier scientific publishing company, New York.

- Tang S, Wang L, Zhang Y, Li S, Tian S, Wang B (2012) Study in preparation of Ca/Al/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic composite solid catalyst and its application in biodiesel transesterification. Fuel processing technology. (95): 84-89.
- Tantirungrotechai J, Thepwater S, Yoosuk B (2013) Biodiesel synthesis over Sr/MgO solid base catalyst. Fuel. (106): 279-284.
- Vujcic D, Comic D, Zarubica A, Micic R, Boskovic G (2010) Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst. Fuel. (89): 2054-2061.
- Wen Z, Xinhai Y, Shan TT, Jinyue Y, Erik D (2010) Synthesis of biodiesel from vegetable oil with methanol catalyzed y Li-doped magnesium oxide catalysts. Applied energy. (87): 743-748.
- Wu H, Junhua Z, Qin W, Jilu Z, Jianan Z (2013) Transesterification of soybean oil biodiesel using zeolite supported CaO as strong base catalysts. Fuel processing technology. (109): 13-18.
- Xie W, Dong Y (2012) Transesterification of soybean oil over WO<sub>3</sub> supported on AlPO<sub>4</sub> as a solid acid catalyst. Bioresource technology. (119): 60-65.
- Xie W, Lianglian Z (2013) Production of biodiesel by transesterification of soybean oil using calcium supported tin oxides as heterogeneous catalysts. Energy conversion and management. (76): 55-62.
- Yadav GD, Nair JJ (1999) Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes. Microporous and mesoporous materials. (33): 1-48.
- Ye B, Qiu F, Sun C, Li Y, Yang D (2013) Biodiesel production from soybean oil using heterogeneous solid base catalyst. Society of chemical industry. DOI: 10.1002/jctb.4190.
- Zhao X, Qi F, Yuan C, Du W, Liu D (2015) Lipase-catalyzed process for biodiesel production: Enzyme immobilization, process simulation and optimization. Renewable and sustainable energy reviews. (44): 182-197.
- Zuleta E, Bonet J, Díaz L, Bastidas M (2007) Obtención de biodiesel por transesterificación de aceite crudo de palma africana con etanol. Energética. (38): 47-53.

## ANEXOS

### Anexo 1. Trabajos de investigación publicados en catálisis homogénea en la síntesis de biodiesel a partir de aceites vegetales.

Tipo de aceite	Tipo de Catálisis	Objetivo del estudio	Factor de estudio	Tipo de reactor y condiciones fijas	Diseño	Rendimiento	Técnica de análisis	Referencia
Almendra de palma	KOH	Proporciones de reactivos óptimos	Etanol/Aceite= 0.1-0.25:1	Reactor Batch Cat= 1 %(p/p) T= 60 °C $\tau$ = 2 h	7 Tratamientos	29.5 – 87.2 %	Separación de fases	Alamu <i>et al.</i> , 2008
Palma crudo	NaOH	Optimización de la producción de biodiesel	Metanol/Aceite= 5-7:1 Cat= 0.2-0.6 %(p/p)	Reactor Batch V= 3 L; 120 RPM T= 60 °C $\tau$ = 1.5 h	Diseño factorial 3 <sup>2</sup>	86.6 %	Separación de fases	Benjumea <i>et al.</i> , 2004
Ácidos grasos destilados de palma	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Producción de Metil Esteres	Cat= 1.84 %(p/p) Metanol/Aceite= 6.5-9.5:1 T= 70°75 °C	Reactor Batch $\tau$ = 1 h	Estudio cinético	>84 %	TLC	Chongkhong <i>et al.</i> , 2007
Ácido oléico Ácido palmítico Ácido esteárico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y CH <sub>3</sub> COOH	Irradiación ultrasónica con catalizadores ácidos	Etanol-Propanol-Butanol/Aceite 1-10:1 Cat= 0.5-10 %(p/p)	Reactor Batch 40 khz; 1800 RPM T= 60 °C $\tau$ = 10 h	Estudio cinético	Conversión 50-90 %	HPLC	Hanh <i>et al.</i> , 2009
Palma crudo	KOH K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Na	Optimizar la producción de alquil ésteres	Isopropanol-Isobutanol-2 Butanol-Isopentanol/Aceite 15-20-25:1 Cat= 0.6-6 %(p/p)	Reactor Batch V= 100 mL $\tau$ = 10 h	Diseño factorial 3 <sup>2</sup> y MSR	Conversión 11-98 %	Separación de fases	Mazo <i>et al.</i> , 2008
Madhuca crudo	NaOH	Emisiones de escape y rendimiento en un motor diésel	Metanol/Aceite= 6:1	Reactor Batch V= 500 mL Cat= 1 %(p/p) T= 60 °C $\tau$ = 2h	Estudio cinético	Conversión 92 %	Separación de fases	Puhan <i>et al.</i> , 2005
Semilla de hule	NaOH	Rendimiento de emisión y evaluación de un motor diésel	T= 40 y 50 °C	Reactor Batch V=500 mL Agitación magnética Metanol/aceite= 9:1	Estudio cinético	96 %	Separación de fases	Ramahas <i>et al.</i> , 2005
Palma crudo	KOH	Optimización del proceso de obtención	Etanol/Aceite= 5-6:1 Cat= 0.5-1 %(p/p)	Reactor Batch V= 500 mL Agitación magnética	Diseño Factorial 3 <sup>2</sup> MSR	55.69-74.64 %	Separación de fases	Zuleta <i>et al.</i> , 2007

**Fuente:** Propia 2014.

**Cat:** Concentración del catalizador, **%(p/p):** Porcentaje en peso del catalizador, **T:** Temperatura,  **$\tau$ :** Tiempo de residencia en el reactor, **V:** Volumen, **RPM:** Revoluciones por minuto, **MSR:** Metodología de superficie de respuesta, **TLC:** Cromatografía en capa fina, **HPLC:** Cromatografía líquida de alto rendimiento.

**Anexo 2.** Trabajos de investigación publicados en catálisis heterogénea en la síntesis de biodiesel a partir de aceites vegetales.

Tipo de aceite	Tipo de Catálisis	Objetivo del estudio	Factor de estudio	Tipo de reactor y condiciones fijas	Diseño	Rendimiento	Técnica de análisis	Referencia
Girasol Comercial	MnZrO <sub>x</sub>	Caracterización de los catalizadores y efecto de las condiciones de reacción	Cat= 0.2-1 %(p/p)	Reactor Batch V=300 mL Agitación magnética Metanol/Aceite= 12:1 T= 140 °C τ= 1 h	Estudio cinético	68 %	CG	Cannilla <i>et al.</i> , 2012
Palma Crudo	Amberlist 15, Amberlite IR-120 y Dowex W50X2	Evaluación de catalizadores heterogéneos ácidos y básicos	T= 40°-65 °C Tipo de catalizador	Reactor Batch Agitación magnética Metanol/Aceite= 5:1 Cat= 5 %(p/p) τ= 1 h	Estudio cinético	Conversión > 95 %	CG	Cardeño <i>et al.</i> , 2010
Oliva Refinado	SrO, MgO, CaO	Reutilización de los catalizadores	T= 45°-65 °C τ= 0.16-3 h	Reactor Batch tipo Vial V= 100 mL; 600 RPM Cat= 5 %(p/p) Metanol/Aceite= 6:1	Estudio cinético	Conversión >80 %	CG	Ching-Lung <i>et al.</i> , 2012
Soya Comercial	VPO	Efecto del VOP sobre la conversión y reutilización del catalizador	Metanol/aceite= 0.44-1:1 Cat= 5-6.45 %(p/p) T= 120°-180 °C τ= 50 °C, 14 min y 20 °C/min	Reactor Batch tipo viales	Estudio cinético	35-82 %	NMR	Di Serio <i>et al.</i> , 2007
Mezcla de AGL	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	Efectos de las variables sobre la conversión	AGL/Etanol T= 150°-250 °C	Reactor de columna empacada continuo	Estudio cinético	95 %	CG	Heydarzadeh <i>et al.</i> , 2010
Palma Crudo	Zr-SBA-15	Síntesis, modificación y aplicación del catalizador.	Actividad del catalizador	Reactor Batch V= 25 mL; 2000 RPM Metanol/Aceite= 30:1 Cat= 10 %(p/p) τ= 3 h T= 200 °C	Estudio cinético	>70 %	NMR	Iglesias <i>et al.</i> , 2011
Palma	Zeolita/KOH	Caracterización del catalizador y transesterificación de aceite de palma	τ= 1-4 h	Reactor Batch V=500 mL; 500 RPM T= 60 °C Metanol/Aceite= 7:1 Cat= 3 %(p/p)	Estudio cinético	Conversión 95.05 %	CG	Indra <i>et al.</i> , 2013

Soya Comercial	Óxidos metálicos (conteniendo Ca, Ba, Mg, La)	Efecto de los óxidos sobre el rendimiento	Tipo de catalizador	Reactor Batch V= 50 mL Agitación magnética Metanol/Aceite= 6:1 T= 60 °C $\tau$ =10 h	Estudio cinético	90 %	HPLC	Kawashima <i>et al.</i> , 2008
Soya Comercial	$\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NaOH/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na/NaOH/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Efecto de los catalizadores sobre la reacción	Tipo de catalizador	Reactor Batch 300 RPM Metanol/Aceite= 9:1 T= 60 °C $\tau$ = 2 h	Estudio cinético	94 %	CG	Kim <i>et al.</i> , 2004
Soya Crudo	Cenizas soportadas con CaO/KF	Estabilidad y reutilización del catalizador	Metanol/Aceite= 4-14:1 Cat= 1-10 % (p/p)	Reactor Batch V= 250 mL; 600 RPM T= 338 K	Estudio cinético	Conversión 99.9 %	HPLC	Liu <i>et al.</i> , 2012
Palma Crudo	SBA-15 modificado con Ácido Sulfónico	Comportamiento y reutilización del catalizador	Tipo de catalizador	Reactor Batch V= 25 mL; 2000 RPM Metanol/Aceite= 20:1 Cat= 6 % (p/p) T= 140 °C $\tau$ = 2 h	Estudio cinético	95 %	NMR	Melero <i>et al.</i> , 2010
Palma Crudo	Zr-SBA-15	Optimización de la producción de biodiesel	Metanol/Aceite= 13-47:1 Cat= 1.6-18 % (p/p) T= 149.6°-250.4 °C	Autoclave V= 25 mL; 2000 RPM $\tau$ = 3 h	MSR	92 %	NMR	Melero <i>et al.</i> , 2012
Aceite de Neem	SO <sub>4</sub> /ZrO	Caracterización del catalizador y efecto de las condiciones de reacción	Metanol/Aceite 3-12:1 Cat= 0.5-1.5 % (p/p) T= 30-90 °C	Reactor de vidrio Batch Agitación magnética $\tau$ = 2 h	Estudio cinético	95 %	HPLC	Muthu <i>et al.</i> , 2010
Almendra de Palma Refinado	(CaO y ZnO) Catalizadores base	Influencia del óxido mixto sobre la conversión	Metanol/aceite= 10-70:1 $\tau$ = 0.5-3 h	Reactor Batch V=150 mL Agitación magnética T= 60 °C	Estudio cinético	94 %	CG	Ngamcharu-ssivichai <i>et al.</i> , 2008
Almendra de Palma Refinado	Dolomita (CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	Actividad de dolomita sobre la transesterificación del aceite	Metanol/Aceite= 15-70:1 $\tau$ = 1-3 h	Reactor Batch V= 250 mL Agitación magnética T= 60 °C	Estudio cinético	90 %	CG	Ngamcharu-ssivichai <i>et al.</i> , 2010
Soya Refinado	SZ-KOH SZ-NH <sub>4</sub> OH SZCRB SZCRA	Síntesis y caracterización de los catalizadores y su potencial en las reacciones de transesterificación	Actividad del catalizador	Reactor Batch Metanol/Aceite= 12:1 Cat= 3 % (p/p) T= 60 °C $\tau$ = 3 h	Estudio cinético	Conversión 98 %	CG	Oliveira <i>et al.</i> , 2012

Palma Refinado Palma rehusado Almendra de palma Coco	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> modificado con MgZnO	Actividad catalítica y condiciones de reacción adecuadas	Metanol/Aceite= 9-18:1 Cat= 3.32-10.50 %(p/p) T= 150°-190 °C	Reactor a presión Agitación mecánica τ= 6 h	Diseño factorial con puntos centrales	91 % 90 % 94 % 92 %	CG	Olutoye y Hameed 2013
Soya Comercial	La <sub>50</sub> SBA-15	El uso del catalizador en la transesterificación de aceite	Comportamiento del catalizador	Reactor Batch V= 100 mL; 1000 RPM Etanol/Aceite= 20:1 T= 343 K τ= 6 h Cat= 0.1 %(p/p)	Estudio cinético	Conversión 80 %	NMR	Quintella <i>et al.</i> , 2012
Palma Crudo	(ZnO) Catalizador ácido	Transesterificación por medio de una catálisis heterogénea	Metanol/Aceite= 1.2-1.4:1 Cat= 1-2 %(p/p)	Reactor Batch V= 1.7 L; 360 RPM T= 140 °C τ= 2 h	Central rotable; MSR	38.75 %	Separación de fases	Riveros y Molano 2006
Soya	Zeolita beta La (NO <sub>3</sub> )	Capacidad de la Zeolita Beta como un potencial catalizador	T= 318-338 K Metanol= 35-80 mL Cat= 0.5-1.5 g τ= 4-8 h	Reactor Batch V=250 mL; 500 RPM Aceite= 100mL	Estudio cinético	Conversión 48.9 %	Valor de saponificación	Shu <i>et al.</i> , 2007
Palma Refinado	(Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O)	Efecto del catalizador para la esterificación de AGL	Metanol/Aceite= 2-6:1 Etanol/Aceite= 6:1 Cat= 2-6 %(p/p) T= 100°-140 °C	Reactor Batch 500 RPM τ= 2 h	15 Trat.	20.6-97.4 %	HPLC	Soares <i>et al.</i> , 2008
Soya Refinado	Ce modificado con Mg-Al	Síntesis y efecto de la metanólisis de aceite de soya	Cat= 0-10 %(p/p)	Reactor Batch V= 500 mL Metanol/Aceite= 9:1 T= 67 °C τ= 4 h	Estudio cinético	>90 %	NIR	Soares <i>et al.</i> , 2012
Canola Comercial	Ácidos de Lewis AlCl <sub>3</sub> / ZnCl <sub>2</sub>	Optimización de las condiciones de reacción	Metanol/Aceite= 6-60:1 τ= 6-24 h T=75°-110 °C	Reactor Batch Cat= 5 %(p/p)	ANOVA	Conversión 98 %	NMR	Soriano <i>et al.</i> , 2009
Colza	Ca/Al/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Síntesis del catalizador	Comportamiento del catalizador	Reactor Batch V= 250 mL; 270 RPM Metanol/Aceite= 15:1 Cat= 6 %(p/p) T= 65 °C τ= 3 h	Estudio cinético	98.71 %	CG	Tang <i>et al.</i> , 2012
Soya Comercial	Sr/MgO	Diferentes métodos de preparación del catalizador y el efecto de la temperatura de calcinación	Metanol/Aceite= 6-20:1 Cat= 0.10-5 %(p/p) T= 32°-75 °C τ= 1-2 h	Reactor Batch V= 100 mL	Estudio cinético	93 %	NMR	Tantirungrotechai <i>et al.</i> , 2013

Girasol Refinado	CaO Base	Capacidad de CaO como un potencial catalizador (CSRT)	Presión 1-15 bar T= 60°-120 °C $\tau$ = 1.5-5.5 h	Reactor de alta presión agitado V= 2 L; 200 RPM Metanol/Aceite= 6:1 Cat= 1 %(p/p)	Estudio cinético	Conversión > 91 %	CG	Vujicic <i>et al.</i> , 2010
Soya Refinado	Li/MgO	Optimización de la composición del catalizador y temperatura de calcinación	Metanol/Aceite= 6-18:1 Cat= 3-15 %(p/p) T= 328-343 K	Reactor Batch V= 100 mL; 800 RPM	Diseño factorial con puntos centrales	93.9 %	CG	Wen <i>et al.</i> , 2010
Soya Comercial	CaO/NaY	Optimización de las condiciones de reacción	Metanol/Aceite= 3-18:1 Cat= 0.5-5 %(p/p) T= 50°-70 °C $\tau$ = 1-9 h	Reactor Batch Agitación magnética V= 200 mL; 300 RPM	Estudio cinético	95 %	CG	Wu <i>et al.</i> , 2013
Soya Comercial	WO <sub>3</sub> /AlPO <sub>4</sub>	Caracterización de los catalizadores y efecto de las variables sobre la conversión	Metanol/Aceite= 10-30:1 T= 393-453 K Cat= 1-9 %(p/p) $\tau$ = 1-5 h	Autoclave V= 250 mL; 350 RPM	Estudio cinético	Conversión 72.5 %	Índice de acidez	Xie y Dong 2012
Soya Comestible	CaO-SnO <sub>2</sub>	Efecto de la temperatura de calcinación, caracterización de los catalizadores	Metanol/Aceite=6-15:1 Cat= 4-12 %(p/p) %(p/p)	Reactor Batch V= 250 mL; 600 RPM $\tau$ = 6 h	Estudio cinético	Conversión 89.3 %	Contenido de hidroxilo	Xie y Lianglian 2013

Fuente: Propia 2014.

**Cat:** Concentración del catalizador, **%(p/p):** Porcentaje en peso del catalizador, **T:** Temperatura,  **$\tau$ :** Tiempo de residencia en el reactor, **V:** Volumen, **RPM:** Revoluciones por minuto, **MSR:** Metodología de superficie de respuesta, **VPO:** Óxido de vanadio fosfatado (VOPO<sub>4</sub>), **SBA:** Santa bárbara amorphous, **TLC:** Cromatografía en capa fina, **NMR:** Espectroscopía de resonancia magnética, **CG:** Cromatografía de gases, **HPLC:** Cromatografía líquida de alto rendimiento, **NIR:** Espectroscopía de infrarrojo cercano.

### Anexo 3. Método oficial A.O.C.S 2000 (5a – 40). Ácidos grasos libres

Definición: éste método determina los ácidos grasos libres existentes en una muestra.

Campo de aplicación: Aplicable a todos los aceites vegetales crudos y refinados, aceites marinos y grasas animales.

Aparatos:

1.- Botellas para muestras de aceite de 115 o 230 ml (4 u 8 oz) o matraces Erlenmeyer.

Reactivos:

1.- Alcohol etílico al 95 %. El alcohol deberá dar un punto final definido con fenolftaleína, y deberá ser neutralizado con álcali a un color rosa pálido pero permanente justo antes de usarse.

2.- Solución indicadora de fenolftaleína 1 %, en alcohol al 95 %.

3.- Solución de hidróxido de sodio, estandarizada. Ver especificación AOCS H 12-52. Ver tabla para la normalidad correcta de solución de hidróxido de sodio, dependiendo de la concentración esperada de ácidos grasos libres en la muestra.

Procedimiento:

1.- Las muestras deberán ser mezcladas y totalmente líquidas antes de pesarse. No calentar la muestra a más de 10 °C por arriba de l punto de fusión.

2.- Usar la tabla para determinar el peso de la muestra de varios rangos de ácidos grasos. Pesarse el tamaño de muestra correspondiente en el matraz Erlenmeyer.

Rango de A.G.L. (%)	Gramos de muestra	mL de Alcohol	Conc. de Álcali
0.00 a 0.2	56.4 ± 0.2	50	0.1N
0.2 a 1.0	28.2 ± 0.2	50	0.1N
1.0 a 30.0	7.05 ± 0.05	75	0.25 N
30.0 a 50.0	7.05 ± 0.05	100	0.25 N o
50.0 a 100	3.525 ±	100	1.0 N

3.- Adicionar la cantidad especificada en alcohol caliente neutralizado y 2 ml de indicador.

4.- Titular con hidróxido de sodio estándar, mezclar vigorosamente hasta que aparezca el primer color permanente rosa de la muestra con la misma intensidad como la del alcohol neutralizado antes de la adición de la muestra. El color debe persistir por 30 segundos.

5.- El porcentaje de ácidos grasos libres en muchos tipos de grasas y aceites es calculado como ácido oleico, aunque en aceites de coco y palma es frecuentemente expresado como ácido láurico y ácido palmítico.

Ácidos grasos libres como oleico, %:

$$\frac{\text{ml de álcali} \times N \times 28.2}{\text{Peso de muestra}}$$

Ácidos grasos libres como láurico, %:

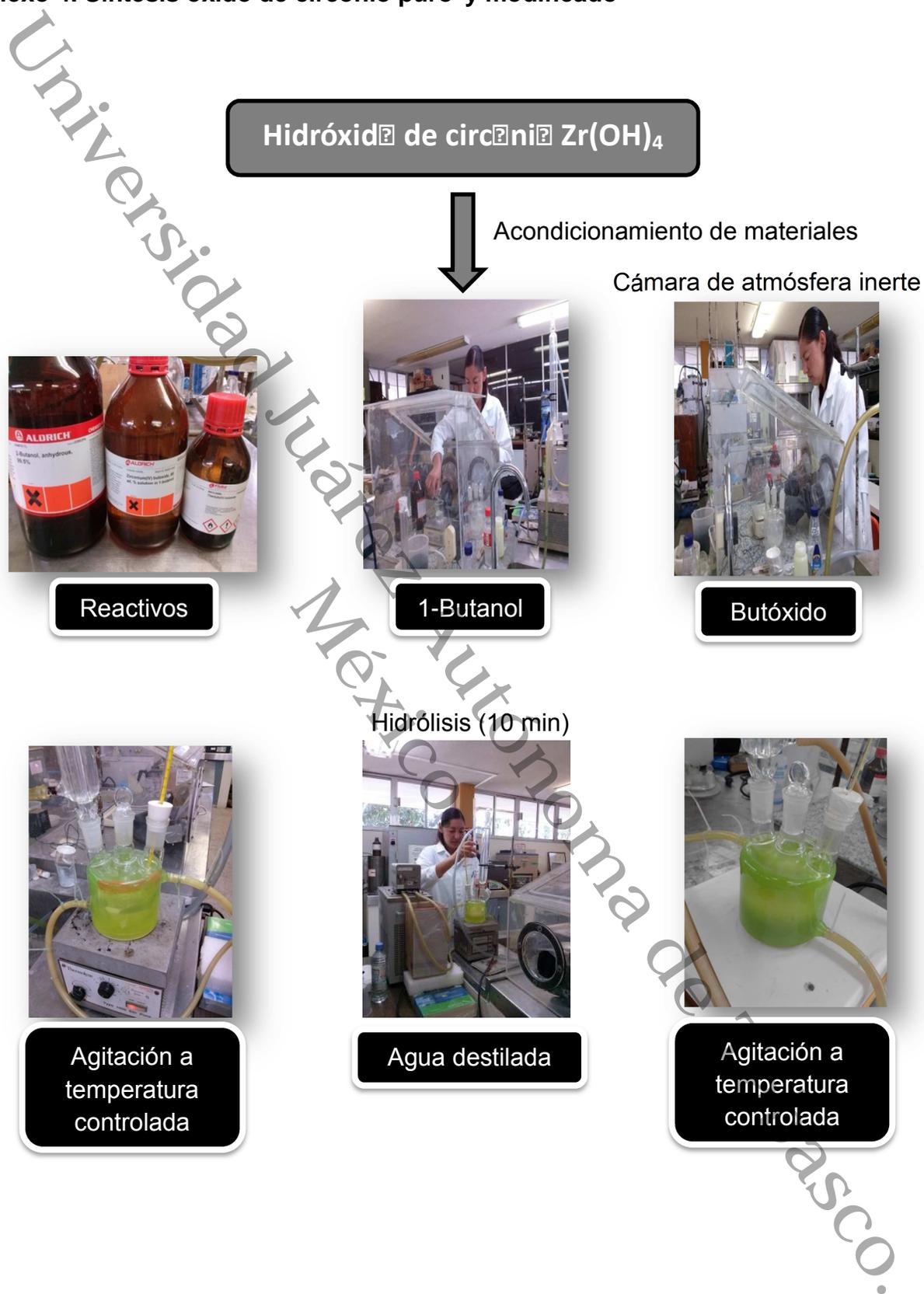
$$\frac{\text{ml de álcali} \times N \times 20.0}{\text{Peso de muestra}}$$

Ácidos grasos libres como palmítico, %:

$$\frac{\text{ml de álcali} \times N \times 25.6}{\text{Peso de muestra}}$$

6.- Los ácidos grasos libres son frecuentemente expresados en términos de valor de ácido en lugar de % de ácidos grasos. El valor de ácidos grasos está definido como el número de mg de KOH necesario para neutralizar 1 g de muestra. Para convertir % de ácidos grasos libres (como oleico) a valores de ácido, multiplicar el % de ácidos grasos libres por 1.99.

## Anexo 4. Síntesis óxido de circonio puro y modificado





Añejamiento (72 h)



Secado (24 h)



Molido

Impregnación



Circonio + Ácido sulfúrico (15% en peso)  
Circonio + Ácido bórico (20% en peso)



Pesado



Agitación (1 h)



Filtrado



Secado



Calcinación

# Síntesis de biodiesel a partir de aceite crudo de palma (Elaeis guineensis Jacq.) utilizando ZrO<sub>2</sub> modificado con boro

ORIGINALITY REPORT

14%

SIMILARITY INDEX

PRIMARY SOURCES

1	<a href="http://www.scielo.org.mx">www.scielo.org.mx</a> Internet	637 words — 9%
2	<a href="http://docplayer.es">docplayer.es</a> Internet	106 words — 2%
3	<a href="http://campotabasco.gob.mx">campotabasco.gob.mx</a> Internet	99 words — 1%
4	<a href="http://www.buenastareas.com">www.buenastareas.com</a> Internet	49 words — 1%
5	<a href="http://www.redalyc.org">www.redalyc.org</a> Internet	39 words — 1%
6	<a href="http://www.biq.iqm.unicamp.br">www.biq.iqm.unicamp.br</a> Internet	16 words — < 1%
7	<a href="http://archivos.ujat.mx">archivos.ujat.mx</a> Internet	15 words — < 1%
8	<a href="http://revistas.unal.edu.co">revistas.unal.edu.co</a> Internet	15 words — < 1%

EXCLUDE QUOTES ON  
EXCLUDE BIBLIOGRAPHY ON

EXCLUDE SOURCES OFF  
EXCLUDE MATCHES < 15 WORDS

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.