



TECNOLÓGICO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE ECATEPEC
MAESTRIA EN EFICIENCIA ENERGÉTICA Y
ENERGÍAS RENOVABLES

***Aprovechamiento de residuos de camarón y
caracol para su uso como catalizadores
heterogéneos en la producción de biodiesel.***

Alumna:
I.Q. Karla Fernanda Monroy Díaz.

Directora de tesis:
Dra. María Belem Arce Vázquez.

Codirectora de tesis:
M.C. Victoria Eugenia Tamayo Galván.

Ecatepec de Morelos, Estado de México, Diciembre 2020.



GOBIERNO DEL
ESTADO DE MÉXICO

DICTAMEN DE LIBERACIÓN DE PROYECTO
DE TESIS

FO-TESE-DA-90

TIT05-ANEXO PM



DIRECCIÓN ACADÉMICA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA MECÁNICA, MECATRÓNICA E INDUSTRIAL
MAESTRÍA EN EFICIENCIA ENERGÉTICA Y ENERGÍAS RENOVABLES

Fecha: 01 DE DICIEMBRE DE 2023

Datos generales

Nombre de la alumna:

MONROY

DÍAZ

KARLA FERNANDA

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre(s)

Matrícula: 201820733

PROYECTO: APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS DE CAMARÓN Y CARACOL PARA SU USO COMO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL.

DIRECTORAS: DRA. MARIA SELEMA ARCE VAZQUEZ Y M. EN C. VICTORIA EUGENIA TAMAYO GALVÁN

Dictamen:

Con base en el registro No. POSG-MPEH-100005202207 correspondiente al periodo escolar 2022-3, asignado al proyecto de tesis: APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS DE CAMARÓN Y CARACOL PARA SU USO COMO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL. y presentada por la alumna referida, y después de haber sido desarrolladas las actividades requeridas, el Consejo Tutorial, conformado por las y los integrantes que forman el comité, ha determinado que SI (X) NO () han sido cubiertos en su totalidad los requisitos que permiten a esta División Académica liberar al alumno de los trámites académicos para tal efecto e iniciar el trámite de observación de grado de maestría en la Unidad de Registro y Certificación de este Tecnológico de Estudios Superiores de Cuautepéc.

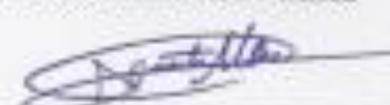
Observaciones:

NINGUNA

Comité tutorial


DRA. MARIA SELEMA ARCE VAZQUEZ


M. EN C. VICTORIA EUGENIA TAMAYO GALVÁN


DR. AGUSTÍN MORA ORTEGA


DR. RAFAEL ALEJANDRO ÁNGEL TRUJANO

Elabora:	Revisó y Visó:	Entesado:
 DR. AGUSTÍN MORA ORTEGA Coordinador de Posgrado	 M. EN C. HÉCTOR RODRÍGUEZ CARMONA Jefe de División	 M. EN C. FERNANDO ALCALDE MARTÍNEZ Director Académico

TECNOLÓGICO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE ECATEPEC

POSGRADO EN EFICIENCIA ENERGÉTICA Y ENERGÍAS RENOVABLES

CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En el Estado de México, el día 14 del mes de diciembre del año 2020, el (la) que suscribe Karla Fernanda Monroy Díaz, alumno (a) del Programa de Maestría en Eficiencia Energética y Energías Renovables con número de matrícula 201820733 adscrito a la División de Ingeniería Mecatrónica e Industrial, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección del (la) Dra. Maria Belem Arce Vázquez y M.C. Victoria Eugenia Tamayo Galván, ceden los derechos del trabajo intitulado “**Aprovechamiento de residuos de camarón y caracol para su uso como catalizadores heterogéneos en la producción de biodiésel**” al Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, graficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: fermonroydz@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



Karla Fernanda Monroy Díaz.

El desarrollo de la misma fue posible gracias a la Beca de Posgrado con numero de CVU: 935661, otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

Dedicatoria

A mis padres;

Los personajes principales de esta historia, esto es por y para ustedes,
gracias por todo y, por tanto, los amo.

Contenido

Nomenclatura.....	11
Compuestos químicos	12
Resumen	13
Abstract.....	14
1 Introducción	17
2 Planteamiento del problema	18
3 Marco teórico	19
3.1 Energías renovables y Eficiencia energética.....	19
3.2 Convenios ambientales y alianzas internacionales	21
3.3 Escenario actual.....	23
3.4 Inventario de las Energías Renovables en México.....	24
3.5 Biomasa	25
3.6 Dióxido de carbono	26
3.7 Biocombustibles	27
3.8 Generaciones de biocombustibles	28
3.8.1 Biocombustibles de primera generación.....	28
3.8.2 Biocombustibles de segunda generación	29
3.8.3 Biocombustibles de tercera generación.....	30
3.8.4 Biocombustibles de cuarta generación.....	30
3.9 Biodiesel.....	31
3.9.1 Beneficios ambientales del biodiésel.....	33
3.9.2 Tipos, características y especificaciones de biodiesel.....	33
3.10 Aplicaciones del biodiesel	35
3.11 Red de valor	35
3.12 Transformación	36
3.12.1 Transesterificación.	36
3.12.2 Catálisis homogénea	38
3.12.3 Catálisis heterogénea.....	38
3.13 Normatividad del biodiesel	39
3.13.1 Métodos de prueba.....	40
3.14 Materias primas.....	43

3.15 Aceite residual.....	44
3.16 Alcohol.....	45
3.16.1 Metanol.....	46
3.17 Catalizador	46
3.17.1 Clasificación de catalizadores	47
3.17.2 Componentes de un catalizador.....	48
3.17.3 Preparación de un catalizador.....	50
3.18 NaOH y KOH.....	50
3.19 CaO.....	51
3.20 Materiales ricos en calcio	51
3.21 Cascara de camarón	52
4. Justificación	53
5. Objetivos.....	53
5.1 Objetivo general	53
5.2 Objetivos específicos.....	54
6. Metodología	56
6.1 Metodología y Diagrama	¡Error! Marcador no definido.
6.2 Acondicionamiento y pretratamiento de las materias primas	58
6.3 Obtención de harinas	58
6.4 Incineración	58
6.5 Carbonización incompleta	58
6.6 Promoción (impregnación, secado y activación)	59
6.6 Transesterificación	59
6.7 Caracterización parcial del catalizador.....	60
6.8 Caracterización del biodiesel.....	60
7 Resultados y discusiones	61
7.1 Acondicionamiento y pretratamiento de las materias primas	62
7.2 Incineración y Carbonización incompleta	62
7.3 Soporte (impregnación, secado y activación).....	63
7.4 Obtención de catalizadores.....	63
7.5 Transesterificación	64
7.6 Caracterización del catalizador	65
7.7 Obtención del biodiesel	69

8. Conclusiones.....	74
9 Trabajo a futuro	75
10 Referencias	76

Nomenclatura

ACR	Aceite de Cocina Residual
ASTM	American society for Testing and Materials (sociedad americana de pruebas y materiales)
B100	Biodiesel que cumple con las especificaciones de la tabla
Ca	Calcio
CaO	Oxido de calcio
CEMIEs	Centros mexicanos de innovación de energía
CFE	Comisión Federal de Electricidad
CH	Catalizador Heterogéneo
CHC	Catalizador Heterogéneo Caracterizado
CHCam	Catalizador Heterogéneo de Camarón
CHCar	Catalizador Heterogéneo de Caracol
CONAPO	Consejo Nacional de Población
CRE	Comisión Reguladora de energía
DOF	Diario Oficial de la Federación
EN	Europäische Norm (norma Europea)
ER	Energías renovables
FAA	*free fatty acids; ácidos grasos libres
FAME	*fatty acid methyl esters; ésteres metílicos de ácidos grasos
GEI	Gases de Efecto Invernadero
GN	Gas natural
IEA	*International Energy Agency; Agencia Internacional de Energía
IPCC	*Intergovernmental Panel on Climate Change; grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático
ISO	Organización internacional de normalización
LFC	Luz y Fuerza del Centro
MRC	Materiales Ricos en Calcio
NMX	Norma Mexicana
NOM	Normas Oficiales Mexicanas
PEMEX	Petróleos Mexicanos
PHAs	Polihidroxialcanoatos
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
SENER	Secretaría de energía
UN	*United Nations; Naciones Unidas

*por sus siglas en inglés

Compuestos químicos

CaO	Oxido de calcio
CH ₃ OH	Metanol
CO ₂	Dióxido de carbono
KF	Fluoruro de Potasio
KOH	Hidróxido de potasio
CO ₂	Dióxido de carbono
NaOH	Hidróxido de sodio
NaOCH ₃	Metóxido de sodio
KOCH ₃	Metóxido de potasio
CH ₃ COOH	Acido acético
GN	Gas natural

Resumen

La producción de biodiesel como resultado ante la búsqueda de energías alternas es a partir de la transesterificación, la cual consiste en la mezcla de un triglicérido de cadena larga, un alcohol de cadena corta y un catalizador. Los catalizadores utilizados comúnmente son de tipo básico homogéneo, sin embargo, estos presentan ciertas desventajas como su nula recuperación y reutilización, además de provocar corrosión en los reactores generando un incremento en los costos de producción. Es por ello que se busca aprovechar los residuos de camarón y caracol para obtener a través de tratamientos térmicos, catalizadores heterogéneos los cuales han demostrado mejores beneficios a los de tipo homogéneo, para emplearlos en la producción de biodiesel a partir de aceite residual.

En este trabajo se tuvo por objeto el empleo y evaluación de los catalizadores heterogéneos CHCam y CHCar en la reacción de transesterificación de aceite residual para producir biodiesel. En una primera etapa se recolectaron los residuos de camarón de una cadena de restaurantes “El camarón huasaveño” y la concha de caracol de helicultores del Estado de México y posteriormente se obtuvieron harinas con tamaño de partícula de 420 μm con rendimientos del 26% y 31% respectivamente. La eliminación de compuestos orgánicos se realizó por una incineración con una pérdida del 5% en cada una de las muestras, seguida de una carbonización incompleta a 450°C durante 2 horas, obteniendo 20% de catalizador de camarón (CHCam) y 67% de catalizador de caracol (CHCar). La promoción de CHCam y CHCar, fue realizado en tres etapas secuenciales, la impregnación (KF al 25% p/p) el secado ($T=\text{ambiente}$, 12 h) y una activación (450 °C, 2 h), obteniéndose 19% CHCam y 57% CHCar con la activación de sus sitios catalíticos. CHCam y CHCar fueron caracterizados parcialmente por los métodos, SEM y Fisisorción. En los ensayos de SEM se observó la presencia de los elementos de interés, la morfología del catalizador heterogéneo. Por Fisisorción se conoce el tamaño, área y volumen de

poro. Por otro lado, para la reacción de transesterificación se utilizó aceite residual recolectado del departamento de dietología del Hospital general de Chalco, que pasa por un acondicionamiento para obtener aceite acondicionado (AC). Para la obtención del biodiesel se planteó un diseño factorial que tiene por factores las mezclas mecánicas y la relación molar de metanol:aceite, los niveles son; de la mezcla, a, b, c, d, y e. de la relación molar; 9: y 12:1 y como mi variable de respuesta el rendimiento del biodiesel. Todas las transesterificaciones se agitaron a 150 rpm durante de 2 horas a $T= 60\pm 5$ °C. El biodiesel obtenido paso por el proceso de filtración para la recuperación de catalizadores.

Abstract

The production of biodiesel as a result of the search for alternative energies is from transesterification, which consists of the mixture of a long chain triglyceride, a short chain alcohol and a catalyst. The catalysts normally used are of a homogeneous basic type, however, they present certain disadvantages such as their null recovery and reuse, in addition to causing corrosion in the reactors, generating an increase in production costs. That is why we seek to take advantage of shrimp and snail waste to obtain, through heat treatments, heterogeneous catalysts which have shown better benefits than those of a homogeneous type, to be used in the production of biodiesel from residual oil.

The objective of this work was the use and evaluation of the heterogeneous catalysts CHCam and CHCar in the transesterification reaction of residual oil to produce biodiesel. In a first stage, the shrimp waste from a restaurant chain "El camarón huasaveño" and the snail shell from heliciculturists in the State of Mexico were collected and later flours with a particle size of 420 μm were obtained with yields of 26% and 31% respectively. The elimination of organic compounds was carried out by

incineration with a loss of 5% in each of the samples, followed by an incomplete carbonization at 450 ° C for 2 hours, obtaining 20% of shrimp catalyst (CHCam) and 67% of snail catalyst (CHCar).

The promotion of CHCam and CHCar was carried out in three sequential stages, impregnation (KF at 25% w / w), drying (T = ambient, 12 h) and activation (450 °C, 2 h), obtaining 19% CHCam and 57% CHCar with the activation of its catalytic sites. CHCam and CHCar were partially characterized by the methods, SEM and Fisorción. In the SEM tests, the presence of the elements of interest, the morphology of the heterogeneous catalyst, was observed. By Fisorción the size, area and volume of pore are known. On the other hand, for the transesterification reaction, residual oil collected from the Dietology department of the General Hospital of Chalco was used, which undergoes conditioning to obtain conditioned oil (AC). To obtain biodiesel, a factorial design was proposed that has mechanical mixtures as factors and the molar ratio of methanol: oil, the levels are; of the mixture, a, b, c, d, and e. of the molar relationship; 9: and 12: 1 and as my response variable the biodiesel yield. All transesterifications were stirred at 150 rpm for 2 hours at $T = 60 \pm 5$ ° C. The biodiesel obtained went through the filtration process to recover catalysts.

Capítulo

1

1 Introducción

Existen ciertos factores como la industrialización, el crecimiento poblacional y el deseo de comodidad que han provocado un aumento escalonado dentro de la demanda energética. Estos factores han afectado directa y progresivamente al medio ambiente y provocado una disminución en las reservas con las que se cuenta de recursos fósiles (Salazar P. M, 2018). En últimos años se han creado centros mexicanos de innovación de energía (CEMIEs) para incentivar a diversos investigadores sobre la transición energética del país; para encontrar nuevas formas de producción de energía a partir de fuentes renovables, como el biodiesel.

El biodiesel es una forma de energía que se obtiene a partir de la biomasa, la cual se considera que tiene el potencial para proporcionar una fuente de energía renovable. Con el prefijo “bio” el cual implica una naturaleza biológica y renovable y “diésel” para refiere al combustible usado por motores diésel (DOF, 2008). Tradicionalmente el biodiesel es producido a partir de la reacción de transesterificación; la cual se basa en la reacción de triglicéridos de cadena larga y un alcohol de cadena corta (Yang, 2009) en presencia de un catalizador.

Los catalizadores más utilizados son de tipo homogéneo; NaOH e KOH, pero presentan ciertas desventajas durante el proceso como; la dificultad para ser recuperados, no se pueden reutilizar, provocan corrosión en los reactores, presentan la indeseable saponificación, las etapas de separación y purificación de aguas residuales son necesarias, generando así un aumento en el costo de producción. En este sentido, la implementación de catalizadores heterogéneos con propiedades básicas ofrece ventajas interesantes.

El óxido de Calcio (CaO), es considerado uno de los catalizadores más prometedores dentro de la producción de biodiesel, debido a que en su

aplicación ha demostrado ventajas catalíticas en la reacción de la transesterificación como; recuperación del producto, reutilización, además de un proceso más sencillo, ser de bajo costo y poderlos obtener de materiales de desecho los cuales se encuentran en abundancia y disponibles en todo el mundo. Entre ellos se encuentran residuos como cualquier tipo de huesos, cáscaras de huevo, conchas de moluscos, cáscaras de camarón y conchas de caracol, además de ser sostenible y favorable para el medio ambiente (Leung, 2010).

Entre los estudios de investigación de CaO, derivado de la cáscara de camarón y concha de caracol, se ha demostrado que la principal ventaja de un catalizador heterogéneo es la estabilidad química de este material que le permite ser reutilizado en sucesivos ciclos de la reacción de transesterificación con una mínima pérdida de actividad catalítica (Biondo, 2015). El CaO como catalizador se considera ideal debido a su alta área superficial, no es tóxico y posee alta basicidad lo cual se ve reflejado al arrojar mejores rendimientos de FAME por sus siglas en inglés; (fatty acid methyl esters) ésteres metílicos de ácidos grasos (Marwaha, 2018) que los catalizadores homogéneos. Este catalizador puede ser incluido en β -Ciclodextrina, que es un material capaz de encapsular y ha sido utilizado para mejorar y permitir una recuperación aún más fácil sin afectar la reacción.

Los materiales de desecho han sido utilizados como materia prima debido a la disponibilidad tan amplia en la que se encuentran, y son una alternativa para ser empleados como catalizadores heterogéneos.

2 Planteamiento del problema

Actualmente la producción de biodiesel; tiene un papel importante como energía alterna ante el uso de los combustibles fósiles, se realiza a través

de la reacción de transesterificación; y tiene como reactivos un triglicérido, en presencia de un catalizador de tipo básico homogéneo como el hidróxido de sodio (NaOH) e Hidróxido de potasio (KOH) disueltos en un alcohol de cadena corta, de preferencia metanol, debido a su bajo costo, que se requiere menor Cantidad en exceso, posee mayor eficiencia de conversión de triglicéridos, requiere menor tiempo y temperatura de reacción.

Sin embargo, este proceso catalítico homogéneo produce inconvenientes; como la nula recuperación y reutilización de los catalizadores, provoca corrosión en los reactores, son requeridas las etapas de neutralización, lavado y secado para remover el catalizador y glicerol del biodiesel produciendo aguas residuales lo cual genera un incremento en los costos de producción del biodiesel y problemas de contaminación.

3 Marco teórico

3.1 Energías renovables y Eficiencia energética

México es un país que posee una amplia abundancia en recursos energéticos renovables, así como con humanos capaces de generar investigación y desarrollo tecnológico para promover un crecimiento en la industria nacional. También es necesario mencionar que cuenta con programas y estrategias que incentivan a generar energía convirtiendo la luz solar, el viento, la biomasa o el agua en electricidad o calor de la manera más eficiente y sostenible (SENER, 2012).

El aprovechamiento de estas fuentes de energía renovables (ER), la eficiencia energética, el manejo y el uso sustentable de energía son acciones claves y necesarias para el progreso de la humanidad para desarrollar una economía sostenible que garantice un aseguramiento energético, crecimiento económico y el cuidado al medio ambiente (Bhattacharya et al., 2016).

Las energías renovables se definen como aquellas fuentes de energía inagotables, que se renuevan continuamente, pues su generación es mayor a su consumo, son amigables con el medio ambiente y son la principal opción para solucionar la mayoría de los problemas ambientales y económicos que ha generado el uso de las fuentes de origen fósil, como la contaminación atmosférica, la generación de gases de efecto invernadero, la dependencia al uso de energías finitas y por ende a la sobreexplotación de estas mismas (Baddi, 2016), anteriormente estas energías finitas proporcionaban el 100% de la energía utilizada por el ser humano antes de la revolución industrial.

Las energías renovables pueden ser clasificadas de acuerdo a como es que se producen:

- Energía hidráulica
- Energía eólica
- Energía geotérmica
- Energía solar
- Biomasa

Estas energías son importantes debido a los beneficios que ofrecen; entre ellos se puede mencionar:

- Beneficios ambientales

- Sustentabilidad del uso
- Empleo y economía
- Seguridad energética

La Eficiencia energética significa hacer más con menos energía, para crear un beneficio a la población, a la economía y al medio ambiente de manera global. La eficiencia energética y la conservación energética son dos factores que se deben considerar claves para la reducción de emisiones de gas invernadero (Galan, 2020).

PEMEX, CFE y LFC en el año 2013, eran los encargados de todos los procesos concurrentes al manejo de hidrocarburos y electricidad. A finales del 2013 al reformar la legislación en curso y poner en marcha un nuevo tipo de contratación para la exploración y extracción de hidrocarburos. El cual permitiría la inversión privada y la libre competencia en acciones de transformación industrial y transporte de hidrocarburos (SENER, 2015b).

3.2 Convenios ambientales y alianzas internacionales

En el 2007 se presentó un informe sobre el aumento actual de la temperatura del planeta, en el que para fines del siglo sería de 6°C según el grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático IPCC: intergubernamental panel on climate change, (IPCC Core writing team et al., 2007).

En 2009, con el objetivo de limitar a 2°C el aumento de la temperatura para el año 2100 se presentaron diferentes escenarios y estrategias por la agencia internacional de energía sobre la mitigación por país, (international energy agency, 2009).

En el 2014, se recomendó a México establecer un sistema para incentivar la reducción de emisiones de CO₂ al mínimo costo para los sectores de energía e industria, adoptar acuerdos internacionales para industrias y transporte, y aplicar políticas nacionales de disminución de contaminantes (energía y sociedad, 2014).

En el 2015 en una conferencia de la ONU sobre el cambio climático COP 21, se impulsó un acuerdo internacional para una nueva etapa de desarrollo sostenible (united nations, 2015). En la COP 21 nuestro antiguo presidente Enrique Peña Nieto, aprobó el impuesto al carbono para los combustibles fósiles con emisiones mayores a las del gas natural, y el avance en la creación del mercado de carbono mencionados en la reforma energética aprobada. También menciono la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero del 22% para el año 2030y de 51% las de carbono negro a nivel nacional (México News Network, 2015).

En 2016, los presidentes de México, Canadá y estados unidos se comprometieron a generar para el 2025 el 50% de electricidad limpia (energía limpia no es sinónimo de energía renovable, sino de la sustitución de algunas fuentes de energía por unas menos contaminantes, (Presidencia de la república, 2016).

3.3 Escenario actual

En México del 2014, en el informe de participación de las energías renovables en la generación de electricidad se establecieron objetivos en cuanto a la capacidad y generación de energía (SENER, 2015a). La secretaria de energía (SENER) y el congreso establecieron una contribución máxima de combustibles fósiles en la generación de energía eléctrica para el 2024 del 65%, del 60% para en 2035 y del 50% para el 2050 (SEGOB, 2008).

El gobierno de México inicio hace unos años con la propuesta de utilizar gas natural (GN) a través de inversiones en plantas de ciclo combinado o gasoductos como una fuente de energía alterna (CEFP, 2011). México a pesar de ser productor de GN, genero una inquietud a causa del aumento en cuanto a las importaciones de este gas (Cadet, 2003). El

GN, aunque es una fuente de energía limpia para el medio ambiente, pero no es renovable lo cual lo hace vulnerable para ser superado por otras fuentes de energía en cuanto a los beneficios ambientales que puedan ofrecer.

Debido a que México necesita ser un sector energético en el que sus fuentes de energía renovables sean diversas, como parte indispensable para satisfacer la seguridad energética, aumentar la competencia y lograr los objetivos ambientales planteados, la SENER, CFE y la comisión reguladora de energía (CRE) fomentaron el uso de energías limpias a una aportación superior de 35% para el 2024 y de 43% para el 2030.

Acerca de la demanda energética, se encuentra que en 2013 el Balance Nacional de Energía (SENER, 2014a) indicó que el sector transporte consume 44.1% de la energía generada, seguido de la industria con 31.4% y 17.7% por los fragmentos residencial, comercial y público. El consumo energético por tipo de combustible muestra al uso de gasolina en primer lugar (29.8%), seguido por la electricidad (17.1%) y el diésel (16.0%). La suma de gasolina y diésel resulta en 45.8% del consumo total, lo que demuestra la gran dependencia a los derivados del petróleo y alerta sobre las emisiones generadas por el uso de este tipo de carburantes en los vehículos de combustión interna. Entre el período comprendido desde 2004 hasta 2014 se incrementó el consumo nacional de energía eléctrica a una tasa promedio de 2.9% anual, para ubicarse en 244,673 GWh en 2014 (SENER, 2015d).

3.4 Inventario de las Energías Renovables en México

Las fuentes renovables son aquellas que tras ser utilizadas se pueden regenerar de forma natural o artificial en una escala de tiempo humana (SE, 2013; SENER, 2014d). El desarrollo de las ER ha sido muy lento, ya que las políticas de diversificación energética encaminadas a promoverlas no han ocupado un lugar prioritario en la planeación nacional. El desarrollo de las fuentes alternas de energía en México se destina casi en su totalidad a la generación de electricidad, utilizadas principalmente en proyectos de energización rural para satisfacer los requerimientos energéticos de comunidades aisladas y dispersas, donde la integración de la red eléctrica nacional resulta muy costosa o es prácticamente imposible (CEFP, 2001).

Huacuz (2015) plantea las oportunidades que se tienen como país por el uso de ER dentro del balance energético nacional, y al mismo tiempo

realiza un análisis crítico de las barreras que dificultan su explotación plena, muchas de las cuales lamentablemente aún siguen vigentes. El país cuenta con una amplia diversidad de recursos renovables para la generación de energía, que en algunos casos es considerablemente más abundante en comparación con países con una trayectoria amplia en la explotación de estos recursos.

Sin embargo, los mismos se encuentran muy dispersos en el territorio nacional, se tienen restricciones que dificultan su explotación como las características orográficas del país, la falta de infraestructura o el estatus de la región de interés en el ordenamiento territorial. Al cierre del año 2014, la capacidad de generación vía fuentes renovables alcanzó los 16,240 MW, 25% de la capacidad de generación total. Para ese mismo año, la energía eléctrica generada vía fuentes renovables llegó a 55,003 GWh, equivalente a 18% del total generado (SENER, 2015a). La energía hidráulica, eólica y geotérmica, fueron las tres fuentes que más aportaron con 90% de la capacidad generada según su orden, producir energía a partir de biomasa, también es posible.

3.5 Biomasa

Es también conocida como bioenergía y se considera un recurso energético primario, debido a la importancia que ha tenido para el hombre desde su descubrimiento como fuente de energía. Es la porción biodegradable de los productos y residuos que están al alcance del hombre como; residuo de procesos biológicos como la agricultura, la forestación e industrias asociadas.

El término biomasa se refiere a cualquier fuente de carbono orgánico derivado de materiales vegetales, aunque puede incluir materiales de animales y la fracción orgánica de los desperdicios municipales e

industriales, de los sólidos urbanos, desperdicios municipales y lodos depurados.

Dicha biomasa tiene carácter de energía renovable ya que su contenido energético procede, en última instancia, de la energía solar fijada por los vegetales en el proceso fotosintético. Esta materia orgánica es renovable cuando se produce a la misma velocidad de consumo, evitando la sobreexplotación de los recursos naturales (SEMARNAT, 2018).

Los tipos de biomasa que se aprovechan en el país son: lodos de aguas residuales, residuos agropecuarios (principalmente excreta bovina y porcina), residuos industriales, residuos sólidos urbanos, bagazo de caña y licor negro. A la fecha en México la producción de electricidad por medio de biomasa solo proviene del sector privado, suma un total de 67 centrales, con una capacidad instalada de 646.37 MW y una generación de energía de 1,399.33 GWh (SENER, 2013a).

3.6 Dióxido de carbono

Es un ciclo biogeoquímico que se presenta cuando la biomasa se combustiona liberando CO₂ a la atmósfera, el mismo CO₂ que absorbió durante su crecimiento (en el caso de la materia orgánica vegetal) o que absorbieron las plantas ingeridas (si se trata de materia orgánica animal). Cuando se consume de una manera sostenible, el ciclo se cierra y el nivel de CO₂ a la atmósfera se mantiene constante, de forma que su utilización no contribuye a generar efectos en el cambio climático. Y no sólo eso, su consumo evita el de los combustibles fósiles que sí generan emisiones causantes del recalentamiento del planeta (Agencia Europea del Medio Ambiente, 2015).

Además, elimina residuos ayudando a disminuir el riesgo de incendio y trata líquidos residuales que son fuente de contaminación del subsuelo y de aguas subterráneas. La biomasa es creada mientras las plantas

absorben CO₂ durante su fase de crecimiento. El hombre cultiva y usa la biomasa; en forma de madera para fabricar muebles o construir viviendas.

Eventualmente, la biomasa termina en basureros en donde se descompone y libera su CO₂. Las centrales de biomasa son una variación humana de este ciclo. En vez de dejar que se descomponga, la biomasa es quemada para generar energía para uso doméstico e industrial. La ventaja es que esta combustión libera el mismo volumen de CO₂ que la descomposición natural, sin alterar el equilibrio ambiental.

3.7 Biocombustibles

Biocombustible es el término con el que se le denomina a cualquier tipo de recurso energético procesado por el ser humano a partir de cualquier materia orgánica denominada biomasa que haya sido originada por seres vivos como un proceso de conversión. Los biocombustibles han cobrado suma importancia por su capacidad de emplearse como sustitutos de los combustibles fósiles (Navas, 2018).

Los biocombustibles actualmente representan una fuente potencial de energía renovable. Pueden ser líquidos, sólidos o gaseosos con el fin de liberar la energía contenida en sus componentes químicos mediante una reacción de combustión. Los combustibles de origen biológico, pueden sustituir parte del consumo total de combustibles fósiles tradicionales como el petróleo o carbón. (Hernández, 2008). Los biocombustibles, al igual que los combustibles fósiles, se presentan en formas variadas para adaptarse a las necesidades energéticas.

3.8 Generaciones de biocombustibles

Para clasificarlos dependerá de la forma en cómo es que son generados, la materia prima utilizada y la tecnología empleada en su producción (Álvarez, 2009).

3.8.1 Biocombustibles de primera generación

Son los biocombustibles que se generan utilizando cultivos alimenticios, los cuales son meramente cultivados para su producción. Entra las principales materias primas para la producción de biocombustibles de primera generación se pueden mencionar al almidón, el azúcar, grasas animales y aceites vegetales. Y dentro de los cultivos utilizados; los granos de maíz, la caña de azúcar, la soja y los aceites vegetales vírgenes. También se pueden utilizar grasas animales, grasas y aceites de desecho como resultado de la cocción y elaboración de alimentos y desperdicios sólidos orgánicos. La tecnología convencional que se utiliza es la fermentación para el caso de azúcares y carbohidratos, la transesterificación para aceites y grasas y la digestión anaerobia para los desperdicios orgánicos. Como producto de estos procesos se obtiene etanol, metanol y n-butanol (a partir de azúcares), biodiesel (a partir de los aceites) y biogás (mezcla de metano anhídrido carbónico, también conocido como gas natural y dióxido de carbono respectivamente, obtenida de los desperdicios orgánicos), (Alejos, 2015).

Las ventajas que ofrecen los biocombustibles de primera generación son:

- Se utilizan cultivos fijos y disponibles en todo el mundo
- La tecnología utilizada y el proceso es más sencilla
- Las emisiones de gases de efecto invernadero son bajas lo cual provoca un balance positivo en dichas emisiones.

Las desventajas que presentan son:

- Decisión ética moral: destinar cultivos para comida o combustibles.
- El uso de cultivos y recursos alimenticios hacia la producción de fuentes energéticas.
- El daño en el suelo por uso intensivo, poniendo en riesgo su conservación.
- La cantidad de agua y fertilizantes utilizados, poniendo en riesgo el agotamiento del recurso.

3.8.2 Biocombustibles de segunda generación

Conocidos como biocombustibles avanzados. Son producidos por varios tipos de biomasa, la materia prima es principalmente residuos agrícolas y forestales, compuestos por una gran cantidad por lignina y celulosa, por lo que es necesario un pretratamiento antes de la fermentación: conversión termoquímica (gasificación, pirolisis o torrefactado) y conversión bioquímica. Mediante los procesos de segunda generación se fabrica el etanol, metanol, gas de síntesis (mezcla de anhídrido carbonoso, mejor conocido como monóxido de carbono e hidrógeno) y biodiesel (Sifontes, 2019).

Entre las ventajas de estos biocombustibles se encuentran:

- Ser más eficientes y amigables con el medio ambiente en comparación a los de primera generación.
- Aprovechamiento de alimentos de una misma cosecha del sector agrícola para el sector energético.

Y como desventajas:

- Se necesita una tecnología más compleja por lo que el costo de producción es mayor que los de los combustibles fósiles.

3.8.3 Biocombustibles de tercera generación

Son producidos con el uso de insumos vegetales no alimenticios de crecimiento rápido y se les denomina “cultivos energéticos” debido a que contienen una alta concentración energética almacenada en sus componentes químicos.

Entre los cultivos energéticos destacan los pastos perennes, árboles y plantas de crecimiento rápido y las algas verdes o verdeazules. La producción de este tipo de combustible no genera una disminución en la producción de alimentos. El término “tercera generación” se refiere a los biocombustibles obtenidos a partir de algas o microalgas. Es por ello que también son conocidos como oleoalgal, oilgae o algaeoleum (rodriguez, 2018).

Las ventajas que tienen son:

- La reducción de CO₂, generando un balance positivo en la emisión de gases de efecto invernadero.
- Pueden ser generados diferentes tipos de combustibles: gasolina, biodiesel, etanol, butanol, metano, aceite vegetal, etc.

Y como sus desventajas:

- El utilizar tierra para cultivar alimentos para sembrar estos insumos.

3.8.4 Biocombustibles de cuarta generación

Aunque por este momento este tipo de generación de biocombustibles se encuentra en fase teórica, y solo se conoce la posible ruta de síntesis

del etanol a partir de anhídrido carbónico (CO₂). Los combustibles de cuarta generación son producidos a partir de bacterias que han sido genéticamente modificadas, las cuales necesitan anhídrido carbónico (CO₂) o alguna otra fuente de carbono para la generación de los biocombustibles. A diferencia de las generaciones anteriores en la cuarta generación la bacteria es la que actúa en su totalidad del proceso de la producción de los biocombustibles (Subía, 2018).

Como objetivos en común de todas las generaciones se encuentran:

- No perjudicar la producción de cultivos destinados a la alimentación y simplificar el proceso.

3.7 Biocombustibles líquidos

Son conocidos como biocarburantes y son el conjunto de productos de origen biológico, utilizados en para la sustitución de algunos combustibles fósiles como el gas butano y el Diesel provenientes del petróleo o como aditivos de estos para su uso en los motores. (Romero, 2010). El biogás, bioetanol y biodiesel son biocombustibles que diversos países aprovechan como fuente de energía.

3.9 Biodiesel

En México, de acuerdo a la ley de promoción y desarrollo de los bioenergéticos (DOF, 2008) se define al biodiesel como “combustible que se obtiene por la transesterificación de aceites de origen animal o vegetal”. Con el prefijo “bio” implica una naturaleza biológica y “diésel” hace referencia la combustible utilizado por ese tipo de motores.

El biodiesel es un biocarburante líquido que está constituido por ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena largo derivados de lípidos

renovables, de color amarillo-ámbar, con una viscosidad y propiedades de combustión similar y un punto de inflamación superior a la del diésel de petróleo, pero esencialmente libre de azufre, por lo que se considera como un combustible más limpio, contiene menos CO₂ (G. Castellar, 2014).

Además de no ser explosivo, es biodegradable, disminuye significativamente en las emisiones de gases tóxicos y de otras sustancias volátiles cuando se quema como combustible. Es conocido por ser una alternativa al combustible diésel derivada de la fuente de petróleo.

El biodiesel se compone de ésteres de alquilo de ácido graso de cadena larga provenientes de aceites o grasas vegetales, donde dichos aceites reaccionan con alcoholes de cadena corta, principalmente metanol (Leung, 2010) en presencia de un catalizador. El biodiesel obtenido ha demostrado ser un buen combustible en motores de combustión, y puede ser mezclado en cualquier proporción con diésel fósil (Mofijur, 2015).

Hasta la fecha, tres procesos han sido estudiados para la obtención de tan viable combustible; pirólisis, micro-emulsificación y transesterificación. Dentro de las cuales la transesterificación ha demostrado ser el proceso más sencillo y con los mejores rendimientos. Se trata de un proceso catalizado o no, en el que un aceite y un alcohol reaccionan para producir un éster alquílico de ácidos grasos (biodiesel) y glicerina. Donde de los alcoholes comerciales, el metanol es el más ampliamente usado debido a su disponibilidad y bajo costo (Sadaf, 2018).

3.9.1 Beneficios ambientales del biodiésel

Algunas de las ventajas que presenta el biodiesel; es la biodegradabilidad que tiene en comparación con el Diesel fósil, por lo que se ha considerado ser utilizado como combustible en los barcos. Otra de las ventajas que presenta es su baja volatilidad e inflamabilidad. Además, que en motores diésel presenta una mayor eficiencia de transformación de la energía térmica en trabajo, debido a su alto grado de compresión y mayor temperatura de combustión, así como un consumo menos de combustible por unidad de potencia lograda o del trabajo realizado por el motor, en comparación a los motores a gasolina (Cedeño, 2017).

En lo que respecta a las emisiones de la combustión, en comparación al combustible diésel, no genera emisiones de dióxido de azufre y reduce hasta el 90% de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), que son cancerígenos (Sandoval, 2010). Dentro de las alternativas existentes el biodiesel es el único combustible que ha pasado en su totalidad las pruebas referentes al aire, debido a la baja producción de gases de efecto invernadero generados en el proceso de combustión. (Cabello, 2017).

3.9.2 Tipos, características y especificaciones de biodiesel

Existen dos tipos de biodiesel, el primero se considera como biodiesel **convencional**; el cual es un combustible renovable y limpio derivado de aceites vegetales o grasas animales, químicamente constituido por una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga (Cheng & col., 2011). El término convencional se refiere al tipo de biomasa empleado para su obtención: fuentes comestibles/ alimenticias también denominadas de primera generación.

Y el biodiesel **avanzado**, se define por ser un combustible renovable, limpio y compuesto por una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos de grasos de cadena larga, similar al diésel convencional en su estructura química y contenido energético si se considera el diésel renovable dentro de esta categoría. El termino avanzado alude a la tecnología y/o tipo de biomasa usada en su producción: fuentes no comestibles/no alimenticias desarrolladas sustentablemente, aceites/grasas residuales, residuos agrícolas, residuos municipales e inclusive aceites derivados de microorganismos (Sandoval, 2010).

Las características y propiedades del biodiesel dependen en gran medida del tipo de la materia prima usada para su producción (Zhang & col. 2016). Las especificaciones son necesarias para que sus propiedades entren dentro de un rango aceptable como combustible, controlar su calidad y asegurar un desempeño confiable del motor.

Dentro de los parámetros que afectan el proceso de transesterificación y que deben optimizarse para lograr un biodiesel que cumple las especificaciones de calidad son los siguientes (Cuicapusa, 2019);

- Ácidos grasos libres, humedad y contenido de agua
- Tipo de alcohol y razón molar empleada
- Tipo y concentración de catalizador
- Tiempo y temperatura de reacción
- Razón, modo de agitación e intensidad de mezclado
- Purificación del producto final
- Gravedad específica

El aseguramiento de la calidad del biodiesel a partir de estas especificaciones influye en la confianza de los consumidores y una comercialización exitosa del producto (Acosta, 2017).

3.10 Aplicaciones del biodiesel

Dentro de las aplicaciones que se le puede dar, su uso más común es directamente en el sector de transportes, aunque también se ha aplicado el uso en generadores para la producción de electricidad y podría sustituir al propano y aceites de calentamiento para la producción de calefacción (Alva, 2020).

3.11 Red de valor

La red de valor es un concepto acuñado por *Michael Porter* y muestra básicamente las ventajas competitivas que posee el producto a medida que pasa por cada uno de los eslabones, le va aportando añadiendo valor. Dentro de la red de valor de los biocombustibles, existen cinco componentes considerados clave (Lobos, 2016) :

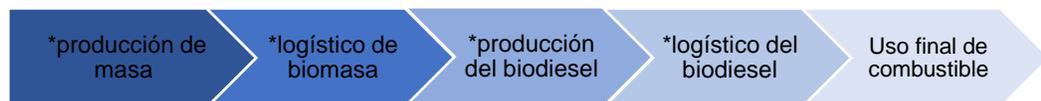


Figura 1. Componentes de la red de valor.
(*Sistema)

La figura 1, presenta los cinco componentes de la red de valor, lo cuales son similares a los del petróleo, pero con diferentes estrategias de producción, transporte y almacenaje debido a los insumos y productos.

Resumiendo, la red de valor anterior para el biodiesel; (o para otro biocombustible) se obtiene (Barón, 2013):

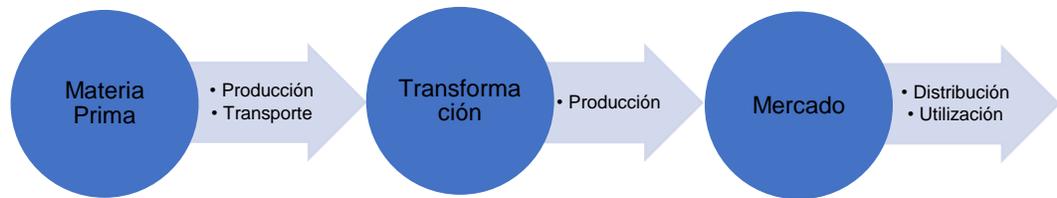


Figura 2. Cadena de valor resumida para producción de biocombustibles.

La figura 2, muestra los procesos que son necesarios para la producción de biodiesel a partir de cualquier fuente.

3.12 Transformación

Dentro de este apartado, se identificarán los retos específicos para cada área tecnológica. El proceso y las etapas de producción del biodiesel dependerán y variarán de acuerdo a las materias primas empleadas. A partir de ello se determinan las siguientes áreas tecnológicas para la producción de biodiesel:

3.12.1 Transesterificación.

Es el método que se emplea comúnmente para la producción de biodiesel. Se le denomina transesterificación a la reacción entre los triglicéridos ya sea saturados o insaturados (M.E. Borges, 2012)

provenientes de un aceite vegetal o una grasa animal con un alcohol de cadena corta para producir esteres y glicerol.

En la figura 3. Se muestran las moléculas de la reacción de transesterificación, que consiste en una cadena de reacciones consecutivas y reversibles. En cada paso es generada una molécula de éster metílico de ácidos grasos, los triglicéridos son convertidos en diglicéridos, monoglicéridos y finalmente en glicerol (subproducto).

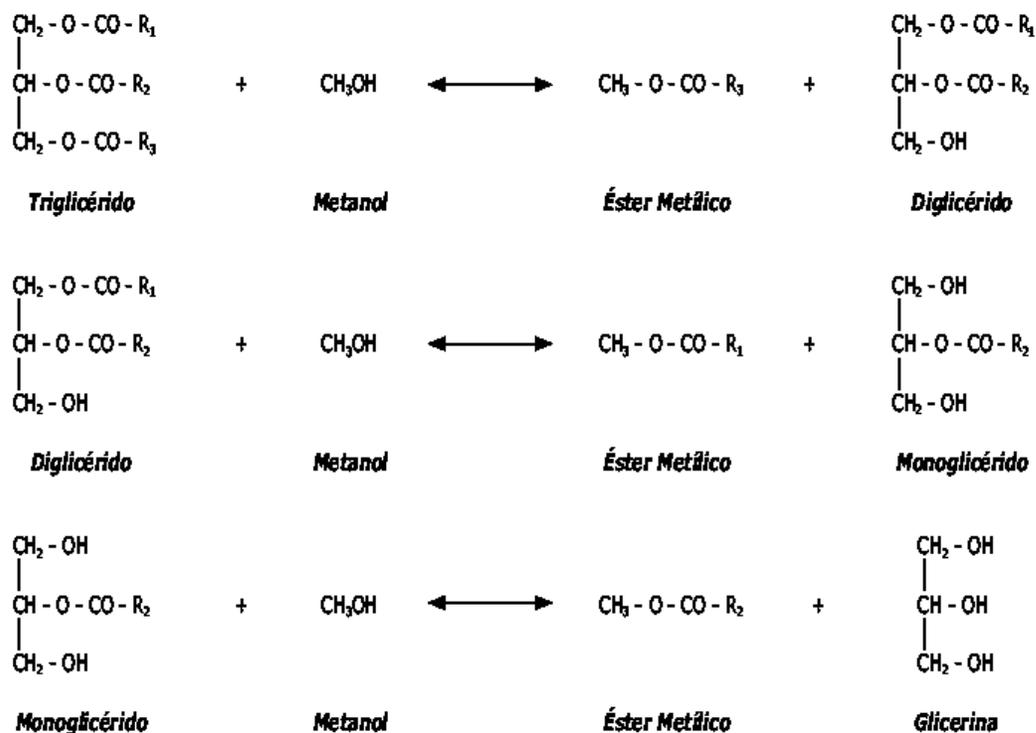


Figura 3. Reacción de transesterificación.

Debido a que la reacción es reversible, para asegurar la reacción completa se emplea un exceso de alcohol (Abebe K., 2011).

Existen factores a considerar para la realización de esta reacción de transesterificación (Cabello, 2017);

- Tener un adecuado desempeño del catalizador
- Y las condiciones óptimas de la reacción (temperatura, relación molar, agitación, % catalizador, tiempo de la reacción).

3.12.2 Catálisis homogénea

Es el proceso por el cual una grasa o aceite reacciona con un alcohol en presencia de un catalizador líquido para producir biodiesel (ésteres metílicos) y glicerol como subproducto (Naik,2010). Este proceso implica que el catalizador (ácido o básico) debe de estar en estado líquido al igual que los reactivos, por ejemplo, dentro de los ácidos homogéneos se pueden mencionar; H_2SO_4 y en los catalizadores básicos heterogéneos más utilizados NaOH y KOH.

3.12.3 Catálisis heterogénea

Es el área que se encarga de estudiar los fenómenos fisicoquímicos que ocurren cuando un catalizador actúa sobre los reactantes, modificando su velocidad de actividad y selectividad de transformación. En esta catálisis, el catalizador se encuentra en una fase diferente a la de los reactantes y productos (Carballo, 2012). Por ejemplo; CaO, MgO.

Es un método alternativo de producción de biodiesel que consiste en utilizar catalizadores sólidos para la reacción de transesterificación

superando así las desventajas de usar catalizadores líquidos (Da Coste Evangelista et al., 2016).

En este tipo de catálisis son importantes una serie de parámetros de funcionamiento tales como; temperatura, cantidad de catalizador,

3.13 Normatividad del biodiesel

La SENER posee la facultad para acuñar lineamientos y especificaciones, o en su caso NOM (Normas Oficiales Mexicanas) que determinen la calidad y características que deben presentar los bioenergéticos para mezclar con gasolina, diésel o turbosina o el biodiesel sin mezclas según los requisitos del mercado, y que sean tecnológica y ambientalmente (SEGOB-DOF, 2018).

Se publicó en el DOF, el 1 de febrero del 2008 el decreto por el que se expide la Ley de promoción y desarrollo de bioenergéticos, cuyo fin es promocionarlos y desarrollarlos coadyudando a la diversificación energética y el desarrollo sustentable como condiciones que permitan generar el crecimiento del campo mexicano.

En la tabla 1. Especificaciones de calidad y características del biodiesel (B100), se muestran las propiedades con las que debe de cumplir el biodiesel obtenido y el método de prueba con las que puede ser comprobado, así como sus valores límite.

Tabla 1. Especificaciones de calidad y características del Biodiésel (B100).

Propiedad	Unidad	Método de prueba	Valor límite
Contenido de azufre	mg/kg	ASTM D5453	15 y 500 máximo
Filtrabilidad en reposo en frío	S	ASTM D7501	200 a 360
Contenido en monoglicéridos	% mg/kg	ASTM D6584	0.40 máximo

Contenido de glicerol libre (fracción masa en)	%		0.02 máximo
Contenido de glicerol total (fracción masa en)	%		0.240 máximo
Punto de flasheo (copa cerrada)	°C	ASTM D93	93
Punto de flasheo	°C		130
Calcio y magnesio combinado (ppm)	μ (g/g)	EN 14538	5 máximo
Metales (Na+K) (ppm)	μ (g/g)		5 máximo
Control de alcohol (uno de los siguientes métodos deberá emplearse)			
Contenido de metanol	% mg/kg	En 14110	0.2 máximo
Agua y sedimento	% vol/vol	ASTM D2709	0.050 máxima
Viscosidad cinemática a 40°C	mm ² /s	ASTM D445	1.9-6.0
Contenido de cenizas sulfatadas (fracción de masa en)	%	ASTM D874	0.02 máximo
Corrosión al Cu	Adimensional	ASTM D130	N.º. 3 máximo
Numero de cetano	Adimensional	ASTM D613	47 mínimo
Temperatura de nublamiento	°C	ASTM D2500	Informar
Residuos de carbón	%mg/kg	ASTM D4530	0.05 máximo
Valor acido	mg KOH/g	ASTM D664	0.50 máximo
Contenido de fosforo	% mg/kg	ASTM D4951	0.001 máximo
Temperaturas de destilación 90% de recuperación	°C	ASTM D1160	360 máximo
Estabilidad a la oxidación	h/min	EN 15751	3 mínimo

3.13.1 Métodos de prueba

Es el procedimiento que se lleva a cabo para la realización del muestreo y se debe utilizar la última edición vigente de cualquiera de las normas que se enlistan a continuación (SEGOB-DOF, 2018):

ASTM D5453 Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence (Método de prueba estándar para la determinación del azufre total en hidrocarburos ligeros, combustibles y aceites por fluorescencia ultravioleta).

ASTM D7501 Standard Test Method for Determination of Fuel Filter Blocking Potential of Biodiesel (B100) Blend Stock by Cold Soak Filtration Test (CSFT) (Método de prueba estándar para la determinación del potencial de bloqueo del filtro de combustible de Biodiesel (B100) Mezcla de la mezcla por ensayo de filtración por inmersión en frío (CSFT).

ASTM D6584 Standard Test Method for Determination of Total Monoglycerides, Total Diglycerides, Total Triglycerides, and Free and Total Glycerin in B100 Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography (Método de ensayo estándar para la determinación de monoglicéridos totales, diglicéridos totales, triglicéridos totales y glicerina libre y total en ésteres metílicos de biodiesel B100 por cromatografía de gases).

ASTM D93 Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester (Métodos de prueba estándar para el punto de inflamación por el probador de la taza cerrada de Pensky-Martens).

EN 14538 Fat and oil derivatives-Fatty acid methyl ester (FAME)-Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP OES) (Derivados de grasas y de aceites-Metil éster de ácidos grasos (FAME)-Determinación del contenido de Ca, K, Mg y Na mediante análisis espectral de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP OES).

EN 14110 Fat and oil derivatives-Fatty acid methyl esters (FAME)-Determination of methanol content (Derivados de grasas y aceites-Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME)-Determinación del contenido de metanol).

ASTM D2709 Standard Test Method for Water and Sediment in Middle Distillate Fuels by Centrifuge (Método de prueba estándar para agua y

sedimentos en combustibles de destilado medio por centrifugación).

ASTM D445 Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity) (Método de ensayo para la viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos (y cálculo de la viscosidad dinámica)).

ASTM D874 Standard Test Method for Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives (Método de prueba estándar para cenizas sulfatadas de aceites lubricantes y aditivos).

ASTM D130 Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test (Método para la corrosividad al cobre para productos derivados del petróleo por la tira de cobre).

ASTM D2500 Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products (Método de prueba estándar para Cloud Point de productos petrolíferos).

ASTM D664 Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration (Método de prueba estándar para el número ácido de productos de petróleo por titulación potenciométrica).

ASTM D4951 Standard Test Method for Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (Método de prueba estándar para la determinación de elementos aditivos en los aceites lubricantes por espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente).

ASTM D1160 Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure. (Método de prueba estándar para destilación de productos derivados del petróleo a presión reducida).

EN 15751 Automotive fuels-Fatty acid methyl ester (FAME) fuel and blends with diesel fuel-Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method (Combustibles para automoción-Combustible de éster metílico de ácidos grasos (FAME) y mezclas con gasóleo-Determinación de la estabilidad a la oxidación por método de oxidación acelerada).

3.14 Materias primas

En México, la principal materia prima que actualmente se utiliza para producir biodiesel es el aceite de cocina usado; sin embargo, existe poca actividad comercial relacionada con su recolección y procesamiento (Gómez, 2019). Los aceites vegetales provenientes de las plantas oleaginosas representan la principal fuente para la producción de biodiesel, ante todo los extraídos de semillas oleaginosas tradicionales, especialmente girasol, soja, colza y palma.



Figura 4. Semillas oleaginosas

Sin embargo, cualquier sustancia que contenga triacilglicéridos puede utilizarse para la producción de biodiesel (aceites de fritura usados, aceites vegetales, sebos y otras grasas animales, entre otros).

3.15 Aceite residual

Son las grasas de origen animal y/o vegetal que fueron utilizados para la cocción de los alimentos en la alimentación humana, ya sea de origen doméstico, de instituciones, comedores y restaurantes, por mencionar algunos. Debido a que su uso por más de una vez o prolongado no es apto para el consumo humano puede traer problemas para la salud, al generarse productos de oxidación dañinos para la salud, tales como epóxidos o aldehídos (Rueda, 2018).

La generación de grandes cantidades de este residuo es considerado un problema que afecta todo el mundo, pues al no contar con una regulación establecida para su tratamiento y al ser desechados al desagüe por fregaderos, inodoros o cualquier otro elemento de la red de saneamiento pública, incluso en cantidades pequeñas sin descartarlos adecuadamente provocan problemas con su manejo, eliminación y contaminación al suelo, pérdidas de fertilidad del suelo, el atasco de tuberías, dificultad e incremento en los costos de purificación de aguas residuales, así como la formación de una película superficial en las aguas de ríos, lagos, caños contaminadas que no permite el intercambio de oxígeno afectando a los seres vivos de esos ecosistemas, destrucción de hábitats para algunos animales y contaminación en el agua, pues un litro de aceite puede contaminar hasta 1000 litros de ella (Issariyakul & Dalai, 2014).

Es considerado como insumo de segunda generación y una alternativa para la producción de biodiesel, como una materia prima barata. Cerca de un 98% de la composición de los aceites vegetales son triglicéridos. El uso de aceites vegetales para la producción de biodiesel ofrece algunas ventajas; en primer lugar, las plantas oleaginosas crecen en casi todas las partes del mundo; en segundo lugar, son sustancias renovables ya que las plantas oleaginosas pueden sembrarse y cosecharse durante prácticamente todo el año; en tercer lugar, son potencialmente amigable con el ambiente, debido a que no contiene azufre o contiene menos que el diésel del petróleo, en cuarto lugar, las plantas verdes ayudan a la fijación del CO₂ durante la fotosíntesis (G., Castellar, 2014).

Lo que ha llevado a la búsqueda de nuevas materias primas que permitan reducir costos de producción y encontrar las condiciones óptimas para el proceso de producción de tal manera que sea posible lograr la sostenibilidad y sustentabilidad del proceso.

Cada molécula de triglicérido está formada por tres moléculas de ácido graso unidas a una molécula de glicerina. La reacción para la formación de biodiésel se llamada transesterificación, y consiste en separar los ácidos grasos de la glicerina con ayuda de un catalizador y unir cada uno de ellos a una molécula de metanol o de etanol.

3.16 Alcohol

Es utilizado en la producción de biodiesel, debido a las características que posee; como su bajo costo, ventajas físicas y químicas, el alcohol más empleado en la producción de biodiesel es el metanol (Cuicapusa, 2019). Cuando es utilizado, al producto también se le puede denominar éster metílico de ácidos grasos en vez de biodiesel o FAME por sus siglas en ingles.

3.16.1 Metanol

El metanol es el primero de los alcoholes. Su fórmula química es CH_3OH y su estructura es similar a la del agua. En condiciones normales el metanol es un líquido incoloro, de escasa viscosidad, de olor penetrante, miscible en agua y con la mayoría de los solventes orgánicos, con punto de ebullición de 65°C . También puede ser utilizado el etanol, que forma etilésteres, pero hacer biodiesel con etanol es mucho más difícil que con metanol (Copaja, 2018).

El metanol es el alcohol preferido para producir biodiésel por su bajo costo y ventajas químicas y físicas. (Knothe, 2010). Por otra parte, la creciente preocupación por el entorno ambiental incita a la industria química a desarrollar procesos químicos menos contaminantes.

3.17 Catalizador

Es una sustancia, elemento o compuesto que es capaz de influenciar una reacción química al ser añadido, ya sea para retardarla o acelerarla, pero permaneciendo el mismo inalterado, es decir, que no se consume durante la reacción. Es importante mencionar que el catalizador no cambiara la conversión al equilibrio, pues su papel está basado en la aceleración de la velocidad de una determinada reacción o a la inhibición de reacciones no deseadas. Los catalizadores empleados para la producción del biodiesel pueden ser de tipo homogéneo o heterogéneo, según la fase en la que se encuentren con respecto a los reactivos y se pueden clasificar en ácidos o básicos dependiendo de cómo actúen químicamente. Puede ser utilizado hidróxido de potasio KOH o hidróxido de sodio NaOH o su nombre común; sosa caustica (Carballo, 2012).

3.17.1 Clasificación de catalizadores

Los cuales pueden clasificarse en dos grandes grupos, teniendo en cuenta si aceleran o retardan el proceso químico (Carballo, 2012):

- **Catalizador positivo:**
Es el que aumenta la velocidad de una reacción; son los más comunes.
- **Catalizador negativo (o inhibidor):**
Retarda el proceso químico.

De acuerdo con la fase en que se encuentran se distinguen dos tipos:

- **Catalizador homogéneo:**
El catalizador está en la misma fase que los reactivos y se combina con alguno de ellos para generar un compuesto intermediario inestable, que rápidamente se tiende a combinar con más reactivo y genera así más producto.
- **Catalizador heterogéneo (o de contacto):**
Los reactivos y el catalizador no están en la misma fase; esos son materiales que ofrecen superficies adsorbentes, las que consiguen aumentar la concentración y superficie de contacto entre los reactivos, o bien debilitan las uniones y disminuyen así la energía de activación.

Haciendo referencia a su modo de acción o a su naturaleza, a veces se distinguen otros tipos, entre ellos:

- Electrocatalizador:

Colabora en la transferencia de electrones entre el electrodo y los reactivos, y facilita una transformación química intermedia (semirreacción).

- Organocatalizador:

Pequeñas moléculas orgánicas libres de metales con muy baja sensibilidad a la humedad y al oxígeno, por lo que no exigen condiciones de reacción especiales. Son particularmente atractivas para ser usadas en la preparación de compuestos en los que no se admite la contaminación con metales.

- Catalizador biológico:

Son aquellos que son producidos por los organismos vivos, que intervienen en diversos procesos naturales e industriales.

- Catalizador de partículas sólidas:

Aceleran la transformación de los gases de combustión que se quiere eliminar, dentro de estos encontramos a los llamados catalizadores de tres vías, porque eliminan los tres contaminantes principales en el mismo compartimento.

3.17.2 Componentes de un catalizador

La gran mayoría de ellos están formados por varios componentes, entre los más importantes destacan (Carballo, 2012):

- El agente activo

Es la sustancia catalítica que produce la aceleración en la reacción química. Y estos pueden ser: conductores metálicos, aislantes o semiconductores. Los agentes activos sobre la superficie de un soporte son metales y semiconductores generalmente, mientras que los catalizadores no conductores generalmente no son soportados.

- El soporte

Es una sustancia, generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objeto principal es extender el área del agente activo. Además de aumentar la superficie activa del catalizador, el soporte puede tener otras virtudes valiosas entre las cuales cabe destacar las siguientes:

- Mejora la estabilidad del catalizador evitando la unión o sinterización de los sitios activos por efecto de la alta temperatura.
- Facilita la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas (oxidaciones), evitando así la acumulación de calor y la elevación de la temperatura en el interior de pastillas porosas que ponen en peligro la estabilidad del catalizador.
- Mejora las características mecánicas.

Los soportes sólidos usados en catálisis poseen en el interior de las partículas unitarias, cavidades que reciben el nombre de poros. Estos poros se clasifican de acuerdo a su tamaño en tres grandes grupos (Carballo, 2012):

- Poros de diámetro superior a 500 nm (500 Å), que se denominan macroporos.
- Poros de diámetro inferior a 2 nm (20 Å), denominados microporos.
- Poros de diámetro intermedio o mesoporos.

3.17.3 Preparación de un catalizador

La preparación de catalizadores sólidos se considera un tipo de “arte” debido a los minuciosos procedimientos que se deben especificar para obtener las propiedades deseadas (Carballo, 2012).

Los catalizadores heterogéneos son obtenidos por procesos convencionales, tales como: mezclado, impregnación y precipitación y dentro de las operaciones unitarias destacan: el mezclado de soluciones, precipitación, el lavado, la filtración, el secado, la calcinación y en algunos casos el último paso es la molienda o procesado.

3.18 NaOH y KOH

Los catalizadores básicos incluyen hidróxido de sodio (NaOH) e Hidróxido de potasio (KOH). Actualmente predomina la producción de biodiesel con catalizadores alcalinos por ser los catalizadores más rápidos, económicos y por lograr una alta pureza del producto, aunque estos catalizadores son económicos y presentan elevados porcentajes

de conversión, pero tienen la limitación de no poder ser recuperados una vez finalizada la reacción de transesterificación (Castellar, 2014).

3.19 CaO

El CaO es el catalizador sólido básico más estudiado, ya que presenta varias ventajas, entre las que se encuentran una larga vida útil, alta actividad catalítica y sólo requiere de condiciones moderadas de reacción. Por otro lado, el CaO ha atraído mucho la atención por las diversas fuentes de las que se pueden obtener, estos residuos representan una fuente de CaCO_3 que, al ser calcinados, producen óxido de calcio (Yang et al 2009).

3.20 Materiales ricos en calcio

La síntesis de catalizadores heterogéneos, se ha convertido cada vez más popular en los últimos años. Principalmente los catalizadores basados en Ca, se han probado en la reacción de transesterificación, debido a su alta actividad catalítica y la gran cantidad de material de alimentación disponible, a partir de materiales de desecho por ejemplo (materiales ricos en calcio (MRC); como cascara de huevo, huesos, conchas de caracol, cáscara de camarón, conchas de moluscos). Esos catalizadores a base de Ca se pueden preparar simplemente a través de la calcinación a alta temperatura y el uso de estos MRC para generar el catalizador, además del producto objetivo hace el sistema más rentable y ecológico (Shan, 2016). Bajo este contexto, los catalizadores sólidos son promisorios al momento de reemplazar a los catalizadores homogéneos.

3.21 Cascara de camarón

En México a inicios de este siglo, con datos del Consejo Nacional de Población (CONAPO), se contaba con 100.2 millones de habitantes, para el 2018 el pronóstico fue de 124.7 millones de personas, la diferencia en esos 18 años fue de 24.5 millones de consumidores potenciales de camarón. El consumo de camarón en México para el 2017 era de 1.8 kilogramos por persona, muy por debajo de los 15 kilogramos de carne de res, o de los 18 kilogramos de carne de cerdo o de los 34 kilogramos de carne de pollo que son consumidos por los mexicanos al año (Domínguez, 2017).

Después del consumo del camarón, comúnmente se elimina el exoesqueleto con la idea de que constituye un desecho, sin embargo, es rica en CaCO_3 ; pocos saben que esta es utilizada en la industria de la piscicultura (técnica que se ocupa de dirigir y fomentar la reproducción y cría de peces y mariscos) como alimento de animales acuáticos, los residuos de camarón son fuente de materia prima para la elaboración de alimento para el ganado (Henao, 2016).



Figura 5. Cascara de camarón

La cascara de camarón es un recurso que en la zona costera se encuentra con mucha facilidad ya que es característico, la pesca y comercialización de dicho crustáceo, y se puede explotar para generar

más ingresos. Los residuos de camarón generados por la limpieza suelen ser desechados, ocasionando un problema medioambiental, incluso se ha estimado que puede generar hasta 60,000 toneladas de desecho (Martínez, 2019).

Usualmente, este residuo es vertido al mar. Y su eliminación en el mar aumenta los niveles de partículas y la materia orgánica disuelta, lo que lleva a la eutrofización. (Dominguez, 2017). Ante toda esta información recopilada se puede observar que este desecho, todavía se le puede dar uso de otra manera en este caso es obtener catalizadores biológicos.

4. Justificación

La escasez del principal hidrocarburo; el petróleo, ha provocado la búsqueda de fuentes de energía alterna que logren sustituir a este carburante. Como resultado, están las energías renovables, y entre ellas se encuentran la energía solar, la eólica, la geotérmica, la hidroeléctrica, la mareomotriz y la energía proveniente de los biocombustibles como: el biogás, el bioetanol y el biodiesel. Este último es conocido por ser una alternativa directa para el combustible diésel, y entre sus propiedades destacan; que es renovable, biodegradable, no es tóxico y es producido por la reacción de transesterificación con catalisis heterogenea a partir de desechos de camaron y caracol,

5. Objetivos

5.1 Objetivo general

Evaluar los catalizadores heterogéneos CHCam y CHCar en la reacción -de transesterificación de aceite residual de cocina en la producción de biodiesel por catálisis heterogénea.

5.2 Objetivos específicos

- Caracterizar los catalizadores heterogéneos obtenidos por carbonización incompleta de camarón cristal (*farfantepenaeus brevirostris*) y concha caracol (*hélix aspersa Müller*).
- Evaluar las mezclas mecánicas de los catalizadores heterogéneos promovidos (KF) de CHCam y CHCar y catalizadores homogéneos (hidróxidos de sodio y potasio) en la reacción de transesterificación de aceite residual de cocina usado con metanol.
- Caracterizar cualitativamente el biodiesel producido por reacción de transesterificación usando catalizadores heterogéneos CHCam y CHCar.
- Comparar cualitativamente las propiedades del biodiesel obtenido con catalizadores heterogéneos promovidos (KF) de CHCam y CHCar con respecto a los catalizadores homogéneos (NaOH y KOH).

Capítulo

2

6. Metodología y diagrama

A continuación, se describen cada uno de los procesos que se llevaron a cabo para el aprovechamiento de residuos de camarón y caracol para su uso como catalizadores heterogéneos en la producción de biodiesel.

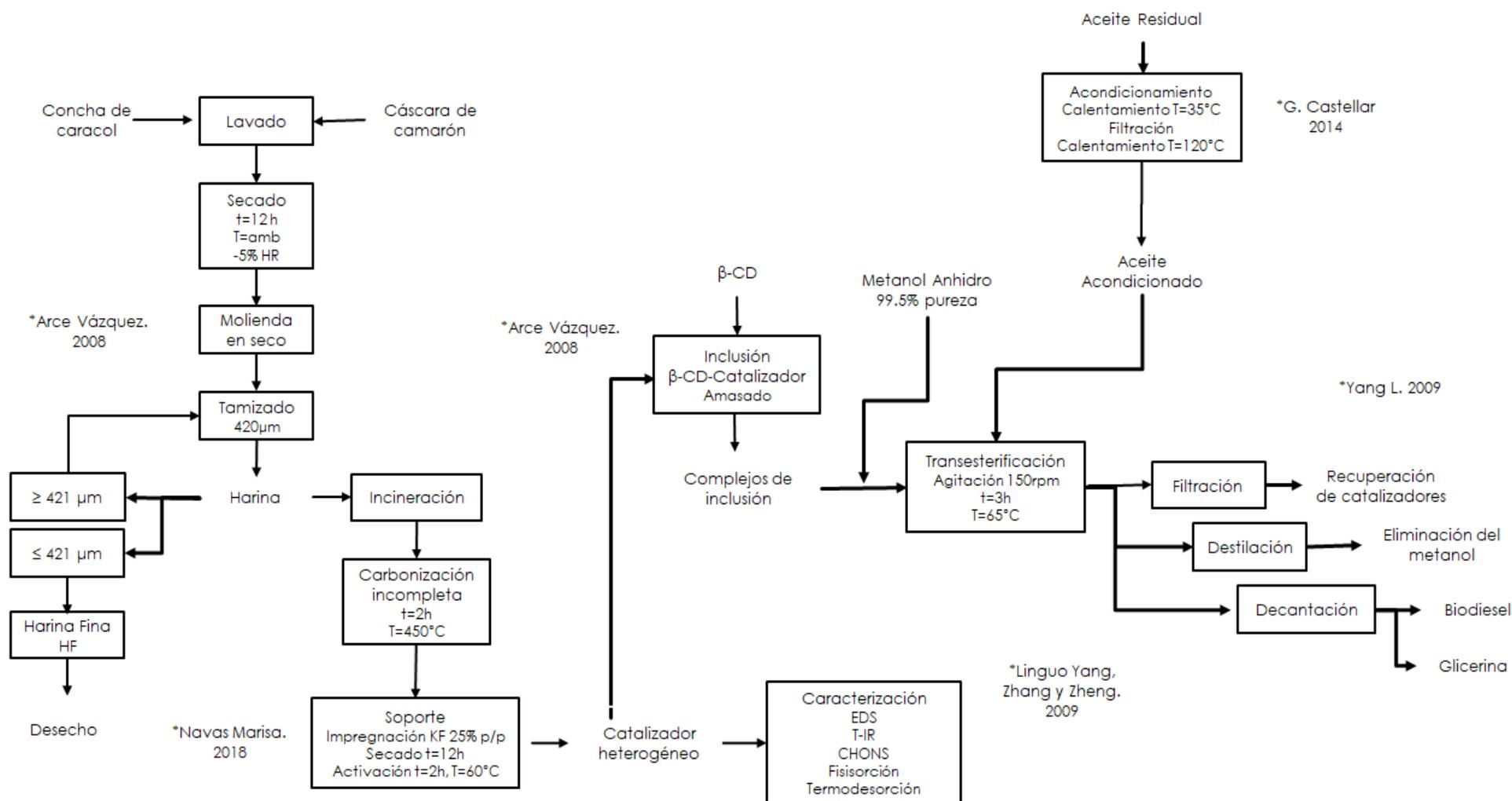


Figura 6. Diagrama para el aprovechamiento de residuos de camarón y caracol para su uso como catalizadores heterogéneos en la producción de biodiesel Creación propia

6.1 Acondicionamiento y pretratamiento de las materias primas

La cascara de camarón fue recolectada del restaurante de mariscos “El camarón Huasaveño” y la concha de caracol fue adquirida de un invernadero. Los reactivos empleados son de grado analítico. En ambos casos de la materia prima, se realizó un lavado con agua corriente para eliminar los residuos no deseados de comida (cabe mencionar que no se utilizó detergente o desinfectante para no alterar su composición). Para su secado, se extendieron en charolas y se dejaron al aire libre por 24 horas.

6.2 Obtención de harinas

Una vez seca las materias primas, se realizó una molienda en seco (en un molino de alimentos) para reducir su tamaño. Pasaron por un tamiz de malla N°80 y N°100, esto para tener un tamaño de partícula homogénea de 420µm, la harina con partícula menor (fina) fue desechada y si tenía un tamaño mayor se regresaba a la molienda. La harina estándar igual a 420µm fue almacenada y etiquetada.

6.3 Incineración

Se pesaron 15g de la harina de camarón y 15g de la harina de caracol, cada una por triplicado y se vertieron en crisoles, y se colocó en una parrilla de calentamiento para eliminar la materia orgánica que contiene la harina, se detuvo la reacción una vez que dejó de salir humo aproximadamente después de 50-60 minutos. M

6.4 Carbonización incompleta

Posterior al proceso de incineración, cada uno de los crisoles con las cenizas obtenidas de la incineración de harina de camarón y caracol,

fueron colocados en una mufla; (Polimex) a una temperatura de 450°C por un tiempo de 2 horas.

6.5 Promoción (impregnación, secado y activación)

Una vez transcurridas el tiempo de carbonización incompleta de cada muestra, se realizó una impregnación húmeda incipiente con KF a 25% p/p hasta la saturación.

Para la etapa de secado cada una de las muestras se colocaron en un desecador durante 12 horas, para eliminar el exceso de la impregnación de KF.

En la activación; se realizó una segunda calcinación a cada una de las muestras, a una temperatura de 60°C por un tiempo de 2 horas. Como producto se obtuvieron los catalizadores heterogéneos de camarón CHCam y catalizador heterogéneo de caracol CHCar.

6.6 Transesterificación

Para la reacción de transesterificación se recolecto el aceite de cocina residual (ACR) del departamento de dietología del hospital general de chalco. el cual fue acondicionado; se calentó a una temperatura de 35°C para su mejor manipulación, se filtró para eliminar los alimentos sobrenadantes, aumento la temperatura a 120°C para la eliminación de agua, se agito por 10 minutos, se midió y se ajustó a pH básico en caso de ser necesario.

El aceite acondicionado se mezcló dentro de un reactor con metanol anhidro con 99.5% de pureza en una relación de 1:9 respectivamente y 2.5% de catalizador en relación con la masa del aceite, la reacción fue llevada a cabo por un tiempo de 2 horas y a una temperatura de 60±5°C. El producto final de la reacción se filtró para la recuperación del catalizador y por último fueron separadas las fases por decantación en un embudo de separación, para la obtención de biodiesel y glicerina.

6.7 Caracterización parcial del catalizador

Para su caracterización se realizaron pruebas por microscopia electrónica de barrido (SEM) en un microscopio marca JOEL modelo JSM-59000LV, análisis elemental (EDS) y T-IR. Las propiedades texturales de los catalizadores fueron determinadas por fisisorción de N₂ a 77 K en un equipo Autosorb 1 de Quantachrom,

6.8 Caracterización del biodiesel

Para la caracterización del biodiesel se llevó a cabo de acuerdo a las normas establecidas ASTM.

Capítulo

3

7 Resultados y discusiones

Se describen los resultados obtenidos durante la metodología

7.1 Acondicionamiento y pretratamiento de las materias primas

Durante el pretratamiento de la materia prima de camarón se nota una disminución del 7% en el lavado, del 16% en el secado y molienda, del 36% en el tamizado y 10% en el proceso de obtención de harinas.

Para el pretratamiento del caracol se nota una disminución del 2% en el lavado, del 16% en el secado y molienda, del 36% en el tamizado y 10% en el proceso de obtención de harinas.

En el proceso de tamizado, se estableció un tamaño de partícula a 420µm, y debido a que el tamaño de partícula de la harina fina era menor fue desechada. Las harinas obtenidas de ambas materias primas fueron almacenadas y etiquetadas.

7.2 Incineración y Carbonización incompleta

Debido a la pérdida de materia orgánica contenida en cada muestra. En el proceso de incineración, se nota una disminución del 33% de peso para el camarón y del 1% para el caracol. En la tabla 1. Peso de incineración y carbonización incompleta, se muestra los gramos de cada muestra del camarón y del caracol realizada por triplicado. Posteriormente se llevaron a la carbonización incompleta a las condiciones antes mencionadas (450°C y 2 h), después de la carbonización de nota una pérdida de peso del 50% para el camarón y del 2% para el caracol.

Tabla 1. Peso de incineración y carbonización incompleta.

Muestra	Peso inicial (g)	Peso después de la incineración (g)	Después de la carbonización (g)
Camarón	5	3.4	2.7

	5	3.4	21.5
	5	3.2	3.3
Caracol	5	5	5
	5	5	4.9
	5	4.9	4.8

7.3 Soporte (impregnación, secado y activación)

Se realizó una impregnación húmeda incipiente hasta la saturación de cada una de las muestras. La impregnación se realiza para superar la transferencia de masa, es también llamada “soporte”. Se utiliza KF para proporcionar un área más específica y poros activos donde pueden anclar y reaccionar con las moléculas de los triglicéridos.

En la tabla 2., se muestran la relación molar de mL de KF utilizado por cada gramo de muestra.

Tabla 2. Relación molar mL-g de KF

Muestra	Relación mL-g
Camarón	3:1
Caracol	2:1

Se nota un incremento en el peso del 0.5% para el CHCam y del 1.8% para el CHCar durante la impregnación debido a la saturación de los poros. En la etapa del secado y activación una disminución del 2% para el CHCam y del 1% para CHCar.

7.4 Obtención de catalizadores

Al concluir con cada una de las etapas necesarias para la obtención de los catalizadores, se conocen los valores de catalizador heterogéneo y catalizador heterogéneo promovido. En la tabla 3, se muestran los porcentajes.

Tabla 3. Porcentaje de catalizador obtenido

Muestra	Temperatura (°C)	Impregnación	Catalizador Heterogéneo (%)
Camarón	450	-	20
		KF	19
Caracol		-	67
		KF	57

Para las muestras a 450°C sin impregnación se obtiene; 20% de CHCam y 67% de CHCar el 67% y para las muestras a 450°C con impregnación se obtuvo; el 19% CHCamKF y 57%CHCarKF.

Se realizaron mezclas mecánicas; La tabla 4 muestra los porcentajes en las que fueron propuestas y mezcladas

Tabla 4. Mezclas mecánicas de Catalizadores Heterogéneos

Mezcla		
Muestra	Camarón	Caracol
a	100	0
b	75	25
c	50	50
d	25	75
e	0	100

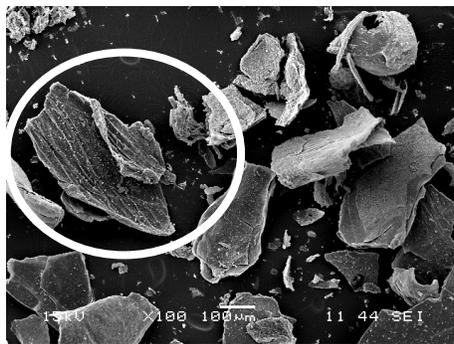
7.5 Transesterificación

Terminada la reacción, se detuvo la agitación y se midió el volumen de biodiesel obtenido, la mezcla fue vertida en un embudo de separación, en donde se formaron dos fases: la superior (biodiesel) y la inferior (glicerina). El proceso de separación de estas fases se llevó 24 horas. Se separo y descarto la fase de la glicerina, y se etiqueto y almaceno el biodiesel.

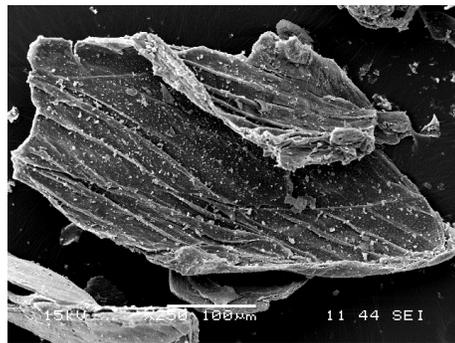
7.6 Caracterización del catalizador

Se realizó una caracterización textural de los catalizadores; CHCam, CHCar, CHCamKF y CHCarKF por la técnica de SEM a los catalizadores obtenidos, en donde se obtuvieron las siguientes micrografías a diferentes magnificaciones: 100X, 250X, 500X y 1000X.

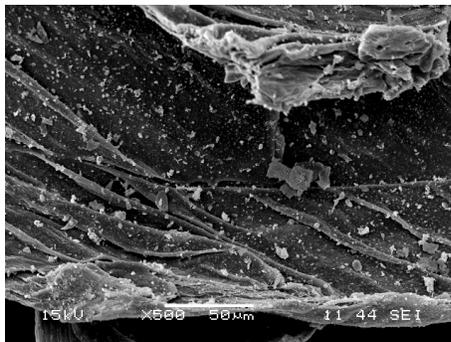
Micrografia CHCam



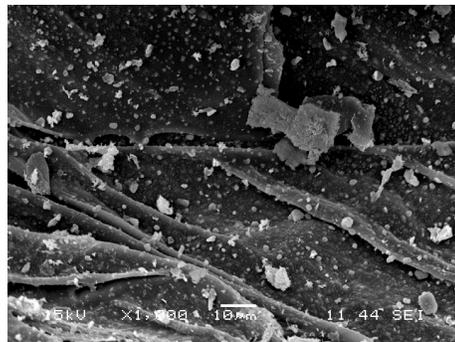
X100



X250

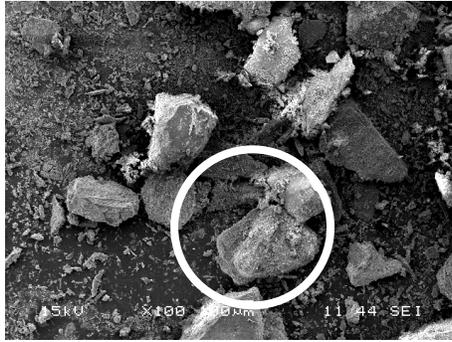


X500

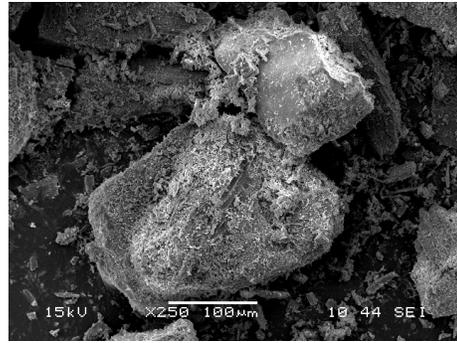


X1000

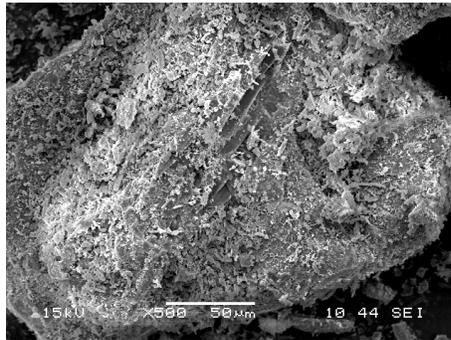
Micrografias para CHCamKF



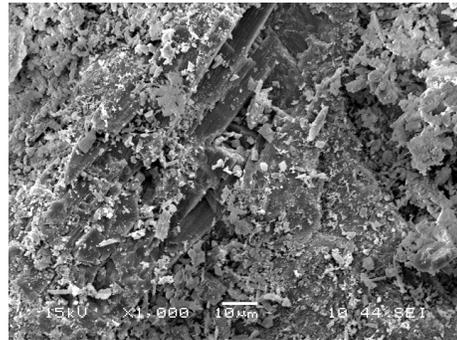
X100



X250

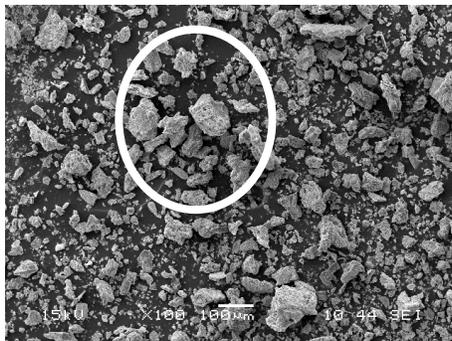


X500

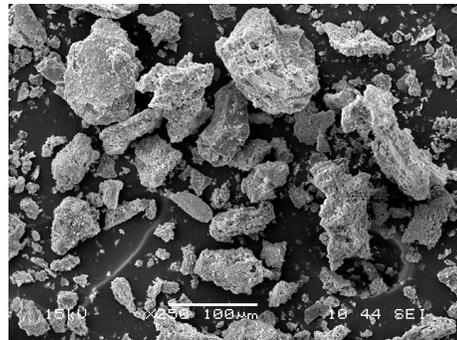


X1000

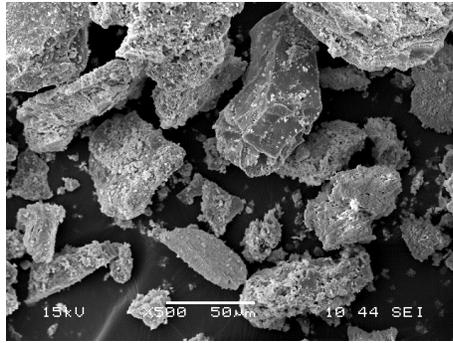
Micrografias CHCar



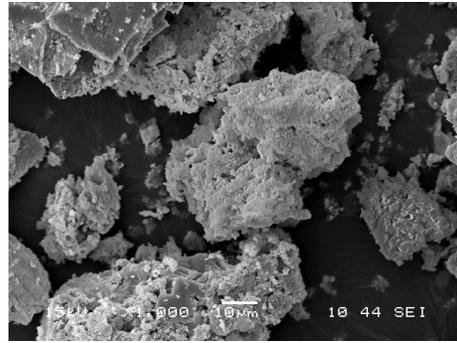
X100



X250

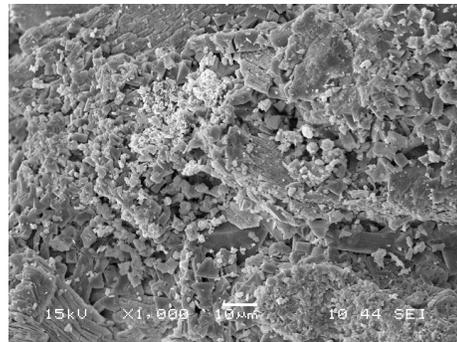
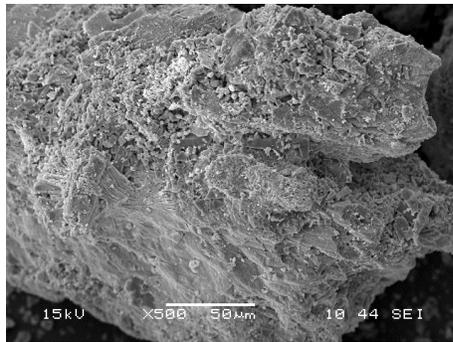
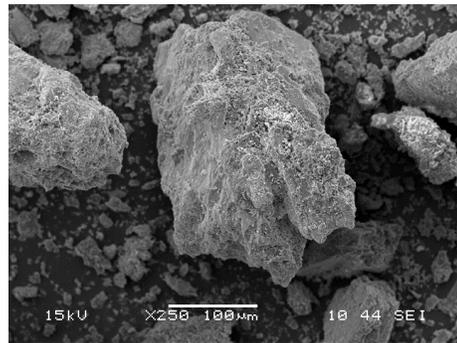
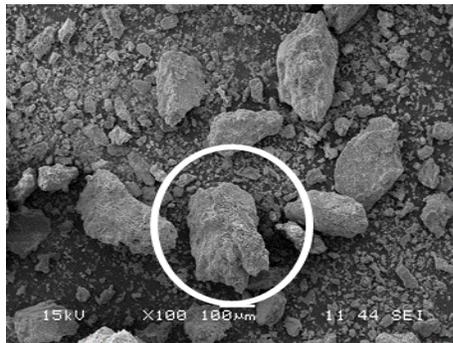


X500



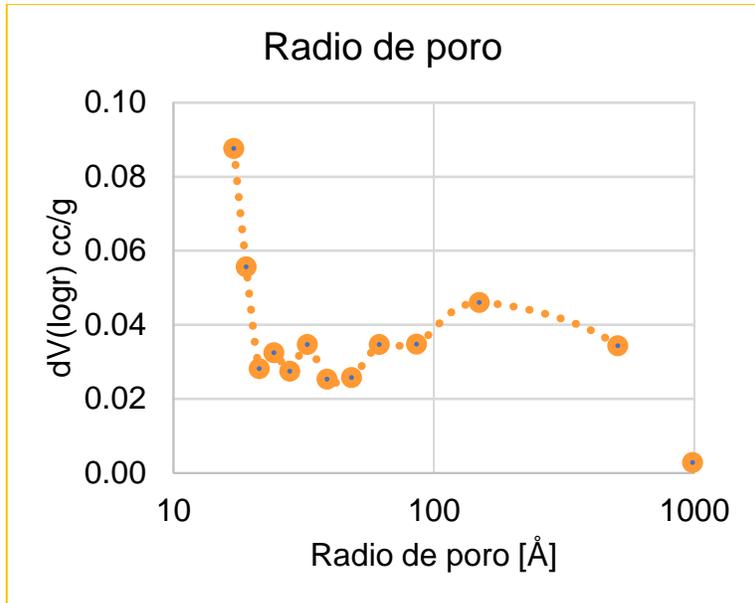
X1000

Micrografias CHCarKF

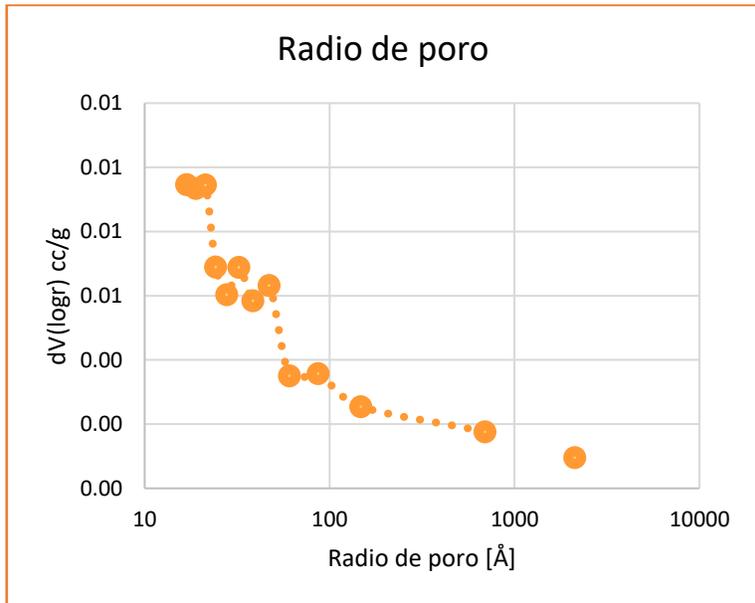


Se realizo la caracterización de fisiorción para cada Catalizadores heterogeneo;

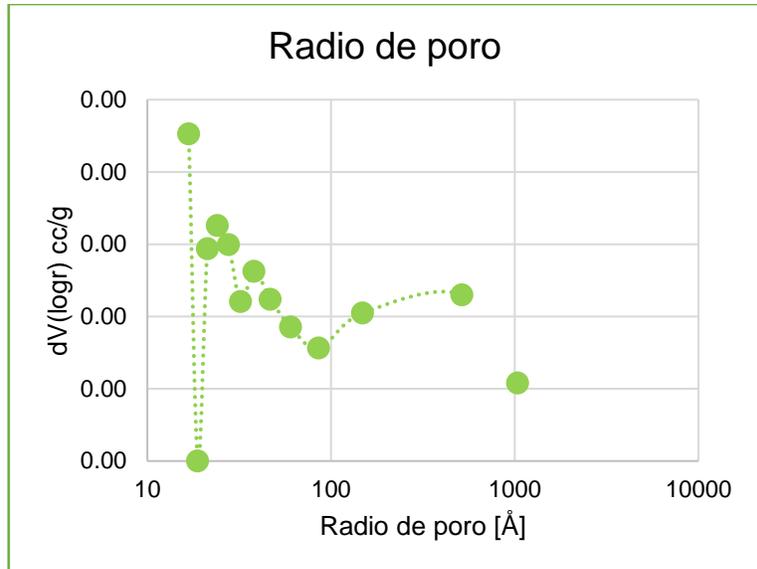
CHCam



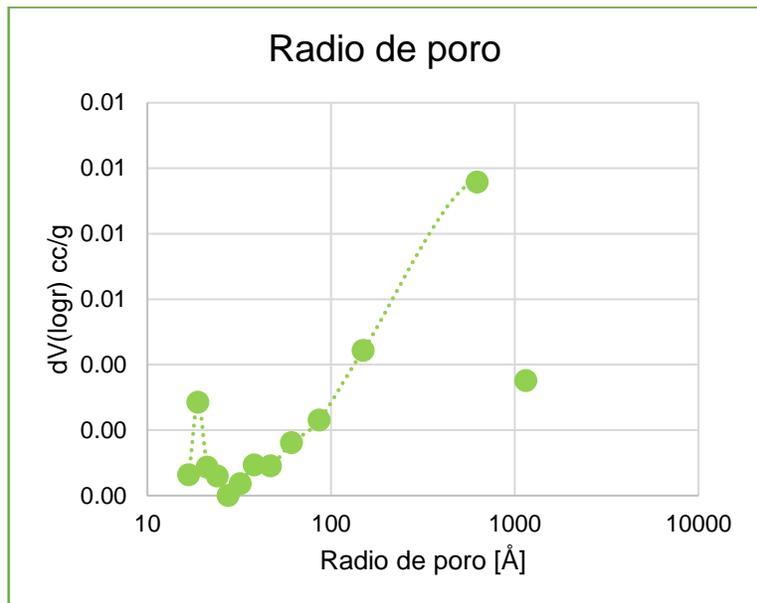
CHCamKF



CHCar



CHCarKF



7.7 Obtención del biodiesel

A partir de la reacción de transesterificación, con variaciones en las relaciones molares entre el metanol;aceite, el porcentaje de catalizador utilizado y la temperatura, se obtuvieron los siguientes resultados:

La tabla 5, muestra las pruebas realizadas para optimizar las condiciones de reacción.

Se establecieron; temperatura de $60\pm 5^{\circ}\text{C}$, tiempo 2 horas, porcentaje de catalizador 2.5% y relaciones molares de metanol: aceite, para conocer el porcentaje de biodiesel y subproducto glicerina

Tabla 5. Pruebas para optimización de Transesterificación

Prueba	Relación molar	Tipo de catalizador	Glicerina	Biodiesel %
1	3 : 1	NaOH	16	66
2	3 : 1	KOH	15	73
3	6 : 1	NaOH	12	79.5
4	6 : 1	KOH	12.8	71
5	9 : 1	NaOH	6	84
6	9 : 1	KOH	6	87
7	12 : 1	NaOH	7	80.5
8	12 : 1	KOH	6	82

Se eligió la relación molar 9:1 y 12:1, debido a que fueron las pruebas que arrojaron mayor volumen de biodiesel obtenido y menor cantidad de subproducto. Se realizaron pruebas con las mezclas mecánicas, condiciones de; temperatura de $60\pm 5^{\circ}\text{C}$, tiempo 2 horas, porcentaje de catalizador 2.5% y relaciones molares de metanol:aceite, para conocer el porcentaje de biodiesel y subproducto glicerina,

Tabla 6. Transesterificación con mezclas mecánicas

Mezclas Mecánicas	relación molar	glicerina (%)	biodiesel obtenido (%)
1a	9:1	7	82
1a	12:1	6	83
2b	9:1	8	84
2b	12:1	10	85
3c	9:1	7	86
3c	12:1	9	82
4d	9:1	5	89
4d	12:1	8	85
5e	9:1	7	84
5e	12:1	9	89

La tabla 6, muestra los resultados de la reacción de transesterificación con las diferentes mezclas mecánicas propuestas. Los mejores resultados fueron de las relaciones; d y e, con mayor porcentaje obtenido y menor cantidad de glicerina como subproducto

Capítulo

4

8. Conclusiones

Se obtuvo el 20% de catalizador CHCam y del 67% de CHCar después del acondicionamiento y pretratamiento de la materia prima, en los tratamientos térmicos se pierde una cantidad considerable de materia orgánica. Se debe tener en cuenta que la carbonización fue la responsable de una reducción de más del 50% de los sitios básicos presentes al inicio en la harina de cada una de las muestras, esto debido a la eliminación de los grupos hidroxilo por el proceso de deshidratación. La carbonización a altas temperaturas es necesaria para la activación del catalizador básico de calcio. Favorece la alta basicidad, mejora la dispersión de sitios activos y ocurre una cristalización de la estructura.

Durante la promoción con KF hay un aumento de peso debido a la saturación de los poros de 0.5% para CHCam y del 1.8% para el CHCar.

Los catalizadores obtenidos fueron caracterizados mediante las técnicas de SEM y Fisisorción N₂. Se realiza el análisis SEM para demostrar la morfología, textura y tamaño de los catalizadores heterogéneos; SEM muestra una abundancia de Ca, O, K y F después de la promoción (Impregnación, secado y activación) con KF la cual se realiza para aumentar la basicidad del catalizador anclándose los iones de fluoruro en la superficie del catalizador. El SEM para CHCam y CHCar confirman que el polvo calcinado no es particularmente poroso.

La Técnica de Fisisorción N₂: área superficial para CHCam fue de 17.067 m²/g, para CHCamKF de 8.4 m²/g, para CHCar de 0.968 m²/g y para CHCarKF de 0.787 m²/g. Diámetros de poro de 34.116 Å para CHCam, 33.82 Å para CHCamKF, 33.626 Å para CHCar y 37.73 Å para CHCarKF. Y volúmenes de poro 0.063 cm³/g para CHCam, 0.007 cm³/g para CHCamKF, 0.002 cm³/g para CHCar y 0.01 cm³/g para CHCarKF.

Fisisorción N₂; midió el tamaño de poro y el área de superficie, el tamaño de los poros son diversas y no uniformes, y demuestra que el tamaño de la partícula es entre 32 Å y 38 Å.

Los resultados son prometedores, debido a que los residuos de camarón y caracol son un buen candidato para la síntesis de catalizador por tratamientos térmicos para la producción de biodiesel.

Otra ventaja del catalizador heterogéneo es que la estabilidad química del material permite ser reutilizado en sucesivos ciclos de reacción con una mínima pérdida de actividad catalítica.

La metodología propuesta y empleada para obtener el catalizador puede ser considerada como sencilla, no tardada y de bajo costo, las ventajas que ofrece utilizar catalizadores heterogéneos en el proceso de producción de biodiesel, además de la alta velocidad de reacción, se deben a las características que ofrece en catalizador; es la insolubilidad en el medio de reacción, larga vida superficial, mayor facilidad en las etapas de separación y purificación y la posibilidad de recuperación.

Se eligió al CaO, debido a que no es tóxico, su facilidad para su producción y su nula formación de jabones, lo cual evita el proceso de lavado de los ésteres metílicos además de la amplia disponibilidad que existe de los desechos.

9 Trabajo a futuro

Conociendo la relación más óptima entre las mezclas mecánicas de los catalizadores heterogéneos CHCam y CHCar obtener por la técnica de amasado; complejos de inclusión, entrando al reactor como reactivos la β -ciclodextrina y 2.5% de p/p de catalizador, en una relación de 1:3 y utilizarlos en la reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel y caracterizar el producto obtenido.

10 Referencias

- Abebe K. Endalew, Yohannes Kiros, Rolando Zanzi., (2011). Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils, Biomass and Bioenergy.
- Acosta-Mendoza, P. A., Ávila, J. M. R., & Flores-Patiño, E. E. (2017). Obtención y caracterización de biodiesel a partir de aceite vegetal usado.
- Agencia Europea del Medio Ambiente. (2015). El suelo y el cambio climático.
- Alejos, C., & Calvo, E. (2015). Biocombustibles de primera generación. Revista Peruana de Química e Ingeniería Química, 18(2), 19-30.
- Sulaiman, S., & Rohana, S. (2016). Effect of Calcination Temperature and Time on Waste Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production.
- Alva Caudillo, G. (2020). Mercado de biodiésel en México.
- Álvarez Maciel Carlos, (2009), Biocombustibles: Desarrollo histórico-tecnológico, mercados actuales y comercio internacional.
- Baddi, M. H., A. Guillen & J.L. Abreu, (2016), Renewable energies and energy conservation, UANL, N.L, México.
- Barón, M., Huertas, I., & Orjuela, J. (2013). Gestión de la cadena de abastecimiento del biodiésel: una revisión de la literatura.
- Bhattacharya, M. et al. The effect of renewable energy consumption on economic growth: evidence from top 38 countries.
- Biondo, CE, Biondo, PB, Visentainer, JV, Muñiz, GI, Neves, AC, Ballester, EL, ... y Alves, HJ (2015). Conchas de camarón carbonizadas tratadas con fluoruro de potasio utilizado como catalizador para la transesterificación de aceite de soja con metanol. Revista de energía renovable y sostenible.
- Cabello, C., Rincón, S., & Zepeda, A. (2017). Catalizadores heterogéneos utilizados para la obtención de biodiesel.
- Cadet, G. (2003), El tema energético en México: ¿Dónde está la reforma eléctrica? Observatorio de las Américas. Montreal, Quebec, Canadá.

- Cámara de Diputados-CEFP Centro de Estudios de las Finanzas Públicas, (2001) Evolución y perspectiva del sector energético en México, 1970-2010.
- Carballo Suarez Luis M., (2012), introducción a la catálisis heterogénea, departamento de ingeniería química, Bogotá.
- Castellar Ortega Grey C., Angulo Mercado Edgardo R., Cardozo Arrieta Beatriz M., (2014), Transesterificación de aceites vegetales empleando catalizadores heterogéneos.
- Cedeño, E. A. L., Rocha-Hoyos, J., Alvear, P. S., & Barboza, J. M. (2017). Producción e impacto del biodiesel: una revisión.
- Cheng, J., & Timilsina, G. (2011). Status and barriers of advanced biofuel technologies: a review. *Renewable energy*.
- Copaja, M., (2018), Metanol: Toxicidad, regulación y análisis.
- Cuicapusa Quispe, P. (2019). "Efecto de la temperatura, concentración del catalizador, relación molar alcohol:aceite y tiempo de transesterificación en el rendimiento y poder calorífico del biodiesel obtenido a partir de semilla de chirimoya (*Annona cherimola*).
- Da Costa Evangelista, J. P., Gondim, A. D., Souza, L. D. & Araujo, A. S. (2016). Aluminasupported potassium compounds as heterogeneous catalysts for biodiesel production: A review. *Renewable and sustainable energy reviews*.
- DOF, (2008), Diario oficial de la federación. De ley de desarrollo y promoción de los bioenergéticos.
- Domínguez Carpio, Y. (2017). Elaboración de tostadas a base de residuos del camarón (Doctoral dissertation, Facultad en Ciencias de la Nutrición y Alimentos-Licenciatura en Gastronomía-UNICACH).
- Domínguez Carpio, Y. (2017). Elaboración de tostadas a base de residuos del camarón (Doctoral dissertation, Facultad en Ciencias de la Nutrición y Alimentos-Licenciatura en Gastronomía-UNICACH).
- Energía y Sociedad, (2014), Cambio Climático. España.

- Farace, M. L., Percibaldi, M., & Eyhérbide, G. Efectos genéticos en caracteres asociados a la producción de biocombustibles de primera y segunda generación a partir de maíz.
- G. Castellar, E. R. Angulo, B. M. Cardozo, (2014), Transesterification vegetable oils using Heterogeneous catalysts.
- Gala N Vioque, R., & Gonzales Rios, I. (2020). Derecho de las energías renovables y la eficiencia energética en el horizonte 2020.
- Gómez-Castro Fernando Israel, Gutiérrez-Antonio Claudia, Hernández Salvador, Conde-Mejía Carolina, López-Molina Antioco, Morales-Rodríguez Ricardo. (2019), Producción de biocombustibles en México. Parte 1. Materias primas.
- Helena C.F. Carneiro, Renata V. Tonon, Carlos R.F. Grosso, Míriam D. Hubinger, (2013), Encapsulation efficiency and oxidativestability of flaxseed oil microencapsulated by spray drying using different combinations of wall materials, Journal of Food Engineering.
- Helwani, Z., Othman, M. R., Aziz, N., Fernando, W. J. N., & Kim, J. (2009). Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: a review. Fuel Processing Technology, 90(12), 1502-1514.
- Helwani, Z., Othman, MR, Aziz, N., Kim, J. y Fernando, WJN (2009). Catalizadores sólidos heterogéneos para la transesterificación de triglicéridos con metanol: una revisión.
- Henao, N. P. (2016), Evaluación de la calidad, valor nutricional y aprovechamiento nutritivo de harina de desechos de camarón en peces y cerdos.
- Hernández, M., y Hernández, J. (2008), Verdades y mitos de los biocombustibles.
- Hogan, S.A., Mcnamee, B.F., O'Riordan, E.D., O'Sullivan, M., (2001). Emulsification and microencapsulation properties of sodium caseinate/carbohydrate blends. International Dairy Journal.

- Huacuz, J. M. (2015). The road to green power in Mexico—reactions on the prospects for the large-scale and sustainable implementation of renewable energy.
- International Energy Agency, (2009), world energy.
- IPCC Core Writing Team et al. Climate Change 2007. Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.
- Issariyakul, T., & Dalai, A. K. (2014). Biodiesel from vegetable oils. Renewable and Sustainable Energy Reviews.
- Knothe, G., Krahl, J., & Van Gerpen, J. (Edits.). (2010). The Biodiesel Handbook. Urbana, Illinois: AOCS Press.
- Leung Dennis Y.C., Xuan Wu, M.K.H. Leung, (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, Applied Energy.
- Lobos Rubilar, G. A. (2016). Estudio de prefactibilidad técnica y económica para la producción y comercialización de biodiesel.
- M. E. Borges, L. Díaz, (2012). Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews.
- M. Mofijur, M.G. Rasul, J. Hyde, M.M.K. Bhuyia, (2015). Role of Biofuels on IC Engines Emission Reduction, Energy Procedia.
- Mardhiah, H. Haziratul & Ong, Hwai Chyuan & Masjuki, H.H. & Lim, Steven & Lee, H.V., (2017). A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. Renewable and Sustainable Energy Reviews.
- Martínez-León, R., García-López, R., Guerra-Liera, J. E., & Gutiérrez-González, D. (2019). Utilización de harina de residuo de camarón (*Litopenaeus vannamei*) en novillas.
- Marwaha, A., Rosha, P., Mohapatra, SK, Mahla, SK y Dhir, A. (2018). Materiales de desecho como catalizadores potenciales para la

producción de biodiesel: estado actual y alcance futuro. Tecnología de procesamiento de combustible.

- México News Network. (2015), Impulsa Peña Nieto en COP21 iniciativa para fijar precio a carbono.
- Naik, S. N., Goud, V. V., Rout , P. K., & Dalai, A. K. (2010). Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
- Navas Marisa Belén. (2018). Estudio de catalizadores solidos heterogéneos en la transesterificación de triglicéridos para obtener biodiesel de segunda generación. Universidad nacional de la plata, facultad de ciencias exactas departamento de química.
- Presidencia de la república, (2016), Declaración de Líderes de América del Norte sobre la Alianza del clima, energía limpia y medio ambiente. México: Presidencia de la República.
- Ramos, A. C. M., Figueroa, M. P., Gallardo, J. R. P., & Almaraz, S. D. L. (2017). Energías renovables y el hidrógeno: un par prometedor en la transición energética de México. *Investigación y Ciencia*, 25(70), 92-101.
- Rodríguez, R. P. (2018). Combustibles alternativos de segunda y tercera generación para motores de combustión interna.
- Romero Salvador Arturo, (2010), aprovechamiento de la biomasa como fuente de energía alterna a los combustibles fósiles. *Real academia de ciencias exactas, físicas y naturales*, Madrid.
- Roschat, W., Siritanon, T., Kaewpuang, T., Yoosuk, B., & Promarak, V. (2016). Economical and green biodiesel production process using river snail shells-derived heterogeneous catalyst and co-solvent method. *Bioresource Technology*.
- Rueda Chávez, B., Acosta Pintor, D. C., & Vidal Becerra, E. (2018). Estudio de las características físico-químicas de aceites y grasas de cocina usados. *Revista de divulgación científica y tecnológica*, (noviembre).

- Sadaf, S., Iqbal, J., Ullah, I., Bhatti, HN, Nouren, S., Nisar, J. e Iqbal, M. (2018). Producción de biodiésel a partir de aceite de cocina usado: una técnica eficaz para convertir los residuos en biodiésel. Ciudades y sociedad sostenibles.
- Salazar-Pereyra, Martín, Méndez-Cruz, Ladislao E., & Lugo-Leyte, Raúl. (2019). Análisis Termodinámico de las Turbinas de Vapor para los Ciclos Ultracríticos, Supercríticos, Subcríticos y Geotérmicos.
- Sandoval G. (2010). Biocombustibles avanzados en México. Red Mexicana Bioenergía.
- SE - Secretaría de economía (2013). Energías Renovables.
- SEGOB - Secretaría de Gobernación (2008). Decreto por el que se expide la Ley para el Aprovechamiento de las Energías Renovables y el Financiamiento de la Transición Energética. Diario Oficial de la Federación, 28 de noviembre de 2008.
- SEMARNAT (2018) ¿Qué es la energía de biomasa? Secretaria de medio ambiente y recursos naturales.
- SENER - Secretaria de Energía. (2013a). Inventario Nacional de Energías Renovables.
- SENER (2014a). Balance Nacional de Energía 2013.
- SENER (2014d). Recursos Renovables Para La Producción de Energía. En México.
- SENER (2015a). Informe Sobre La Participación de las Energías Renovables En La Generación de Electricidad En México Al 31 de diciembre de 2014.
- SENER (2015d). Prospectiva del Sector Eléctrico 2015-2029.
- SENER, (2012), Prospectiva de energías renovables 2012-2026.
- SENER, (2015b), Prospectiva de Energías Renovables 2015-2029.
- Shan, R., Zhao, C., Lv, P., Yuan, H., & Yao, J. (2016). Catalytic applications of calcium rich waste materials for biodiesel: Current state and perspectives. Energy Conversion and Management.

- Sifontes, M. C. (2019). La biomasa: fuente alternativa de combustibles y compuestos químicos. Real Sociedad Española de Química.
- Subía, S., & Rubio, J. (2018). Evaluación de biomasa de microalgas de la laguna Limoncocha como materia prima para la obtención de biocombustibles.
- United Nations (2015), United Nations Conference on Climate Change-COP 21.
- Yang, L., Zhang, A., & Zheng, X. (2009). Shrimp Shell Catalyst for Biodiesel Production.
- SEGOB -DOF, (2018), Lineamientos por los que establecen las especificaciones de calidad y características para bioetanol, biodiesel y turbosina.
- Szejtli, J. (1998). Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry. *Chemical reviews*, 98(5), 1743-1754.
- Liu, G., Yang, J. y Xu, X. (2020). Síntesis de biodiesel a partir de aceite de cocina usado catalizado por óxido compuesto de Mg – Al – La modificado con β -ciclodextrina.
- Cuicapusa Quispe, P. (2019), Efecto de la temperatura, concentración del catalizador, relación molar alcohol: aceite y tiempo de transesterificación en el rendimiento y poder calórico del biodiesel obtenido a partir del aceite de semilla de chirimoya (*Annona cherimola*).
- Torres Alvarez, C. (2018). Microencapsulación de aceite esencial de naranja y sus concentrados mediante emulsiones e inclusión molecular para la estabilización y preservación de su actividad antimicrobiana y antioxidante (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Nuevo León).
- Zhang C., Hui, Lin, Y., & Sung, C.-J. (2016). Recent development in studies of alternative jet fuel combustion: Progress, challenges, and opportunities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.shan