



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



TECNOLOGÍA Y FORMACIÓN

TESIS

**HIDROCONVERSIÓN DEL ACEITE DE *ELAEIS GUINEENSIS* EN GREEN DIÉSEL MEDIANTE
NANOCATALIZADORES DE α -Fe₂O₃, NiO Y NiFe₂O₄**

Que para obtener el grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta

Ing. Clara Esther Guerrero Corona

G16070295

No. CVU de CONACyT 1152833

Director de tesis

Dr. José Aarón Melo Banda

No. CVU de CONACyT 21838

Co-directora de tesis

Dra. Mayda Lam Maldonado

Cd. Madero, Tamaulipas

noviembre 2023

Ciudad Madero, Tamaulipas, **14/noviembre/2023**

Oficio No.: U.131/2023

Asunto: Autorización de impresión de tesis

C. CLARA ESTHER GUERRERO CORONA
No. DE CONTROL G16070295
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"HIDROCONVERSIÓN DEL ACEITE DE *Elaeis Guineensis* en GREEN DIESEL MEDIANTE
NANOCATALIZADORES DE α -Fe₂O₃, NiO y NiFe₂O₄"**

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

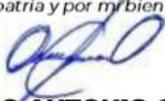
PRESIDENTE:	DR.	JOSÉ AARÓN MELO BANDA
SECRETARIO:	DRA.	MAYDA LAM MALDONADO
VOCAL:	DRA.	REBECA SILVA RODRIGO
SUPLENTE:	DRA.	NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
DIRECTOR DE TESIS:	DR.	JOSÉ AARÓN MELO BANDA
CO-DIRECTORA:	DRA.	MAYDA LAM MALDONADO

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

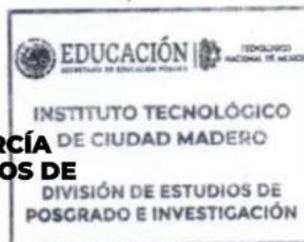
ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica

"Por mi patria y por mi bien"



MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



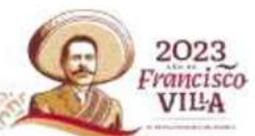
c.c.p.- Archivo
MACG 'NPDZ'



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.

Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 311 0, e-mail: depi_cdmadero@tecnm.mx

tecnm.mx | cdmadero.tecnm.mx



Agradecimientos

Al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero por darme la magnífica oportunidad de cursar la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo concedido mediante la beca no. 1152833.

Al Dr. José Aarón Melo Banda y la Dra. Mayda Lam Maldonado por aceptarme como su estudiante y brindarme su apoyo durante el desarrollo del proyecto.

A mis padres, hermana y mi solecito Hally, por enseñarme a no rendirme y siempre luchar por mis ideales. Los amo.

Adrián, mi ser especial, por tu paciencia, comprensión y, por enseñarme que todo proceso requiere dedicación, amor y tiempo. Gracias por darme tu mano en momentos complicados, pero sobre todo, alentarme a seguir no importando la adversidad.

A mis suegros por su apoyo incondicional en todo momento.

A mi comité: Dr. José Aarón Melo Banda, Dra. Mayda Lam Maldonado, Dra. Rebeca Silva Rodrigo y Dra. Nancy Patricia Diaz Zavala, por su gran apoyo y asesoría en todo momento.

Mis profesores, quien me aportaron su conocimiento durante toda mi formación: Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala, Dr. José Aarón Melo Banda, Dra. Rebeca Silva Rodrigo, Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda y Dr. Ricardo García Alamilla.

Índice general

	Página
Resumen	xiii
Abstract	xv
Introducción	1
Planteamiento del problema	3
Justificación	3
1. Generalidades	4
1.1 Nanotecnología	4
1.2 Nanopartículas	4
1.3 Nucleación y crecimiento de nanopartículas	5
1.3.1 Mecanismo de Lamer	5
1.3.2 Maduración de Ostwald	6
1.4 Método de síntesis de nanopartículas	7
1.4.1 Procesos de arriba hacia abajo	8
1.4.2 Procesos de abajo hacia arriba	8
1.5 Método de inyección en caliente	9
1.6 Biomasa	10
1.6.1 Tipos de bioenergía	10
1.6.2 Ventajas de la biomasa	13
1.7 Ácidos grasos	14
1.8 Aceite de <i>Elaeis Guineensis</i>	15
1.8.1 Ventajas y propiedades físicas del aceite de palma	17
1.9 Green diésel	18
1.10 Catálisis	19
1.10.1 Catálisis enzimática	19
1.10.2 Catálisis homogénea	20
1.10.3 Catálisis heterogénea	21
1.11 Nanocatalizadores	23

1.12	Hidrodesintegración catalítica para obtención de green diésel	24
1.13	Análisis comparativo entre green diésel, biodiesel y diésel	26
1.14	Métodos de obtención del biodiésel y green diésel	26
1.14.1	Primera generación de biocombustibles	27
1.14.2	Segunda generación de biocombustibles	28
1.14.3	Tercera generación de biocombustibles	28
1.14.4	Cuarta generación de biocombustibles	30
1.14.5	Normas	31
1.15	Impacto ambiental	31
1.15.1	Impactos negativos los recursos hidrológicos	31
1.15.2	Impactos negativos sobre el recurso suelo	32
1.15.3	Impactos negativos sobre el recurso aire	32
1.15.4	Medidas de control y mitigación para la producción de green diésel	32
1.16	Antecedentes	33
2.	Metodología	39
2.1	Reactivos para síntesis de catalizadores	40
2.2	Síntesis de nanocatalizadores de α -Fe ₂ O ₃ , NiO y NiFe ₂ O ₄	40
2.3	Caracterización de nanocatalizadores	42
2.3.1	Difracción de Rayos X (DRX)	42
2.3.2	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	43
2.3.3	Dispersión de luz dinámica (DLS)	43
2.3.4	Microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM)	43
2.4	Caracterización de materia prima	43
2.4.1	Viscosidad	43
2.4.2	Densidad	44
2.5	Titulación de aceite de palma	45
2.5.1	Índice de acidez	46
2.5.3	Determinación del índice de acidez	47
2.6	Evaluación de los nanocatalizadores en el proceso de obtención de green diésel	47

2.7	Caracterización del producto de la reacción para identificación de n-C ₁₆	48
3.	Resultados y discusiones	50
3.1	Nanocatalizadores de α -Fe ₂ O ₃ , NiO y NiFe ₂ O ₄	49
3.1.1	Difracción de Rayos X (DXR)	50
3.1.2	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	53
3.1.3	Dispersión de luz dinámica (DLS)	55
3.1.4	Microscopia electrónica de transmisión de barrido (STEM)	57
3.2	Propiedades del aceite <i>Elaeis Guineensis</i>	60
3.2.1	Viscosidad	60
3.2.2	Densidad	61
3.2.3	Índice de acidez	61
3.3	Evaluación de los nanocatalizadores de α -Fe ₂ O ₃ , NiFe ₂ O ₄ y NiO en el proceso de hidroconversión	61
4.	Conclusiones y recomendaciones	69
	Referencias bibliográficas	71
	Anexo	81

Índice de figuras

Fig.	Descripción	Página
1.1	Secuencia de formación de nanopartículas	4
1.2	Modelo propuesto por LaMer	6
1.3	Representación del método <i>top-down</i> y <i>bottom-up</i> en la síntesis de nanopartículas	7
1.4	Procesos de arriba hacia abajo	8
1.5	Procesos de abajo hacia arriba	8
1.6	Ilustración esquemática del método de inyección en caliente	9
1.7	Representación de biomasa natural	11
1.8	Representación de biomasa residual	12
1.9	Representación de biomasa producida por cultivos energéticos	13
1.10	Estructura de un triglicérido y un ácido graso presente en aceites vegetales	15
1.11	Palma de aceite, especie <i>Elaeis Guineensis</i>	16
1.12	Contexto internacional del mercado de oleaginosa	16
1.13	Panorama de los 4 principales estados palmeros en México	17
1.14	Diferentes tipos de catálisis	19
1.15	Representación de la catálisis enzimática	20
1.16	Catálisis homogénea en fase líquida	20
1.17	Catalizadores heterogéneos en distintas fases.	21
1.18	Representación de los tres componentes que conforman un catalizador soportado	23
1.19	Esquema de las diferentes energías de activación	23

1.20	Representación de área/volumen en compuestos nanométricos	24
1.21	Proceso de hidrodésintegración catalítica	25
1.22	Diagrama de rutas de obtención de biodiesel y green diésel	27
1.23	Producción simultánea de la creación de biomasa de algas para producción de biocombustibles de tercera generación	29
1.24	Tipos de algas modificadas genéticamente	30
2.1	Esquema de la metodología general	39
2.2	Metodología de síntesis de nanopartículas de α -Fe ₂ O ₃	40
2.3	Metodología de síntesis de nanopartículas de NiO	41
2.4	Metodología de síntesis de nanopartículas de NiFe ₂ O ₃	41
2.5	Metodología para síntesis de los nanocatalizadores	42
2.6	Determinación de viscosidad con el equipo Brookfield modelo DV II +Pro	44
2.7	Metodología para medir la densidad del aceite de palma	44
2.8	Metodología para la preparación de fenolftaleína	45
2.9	Metodología para la preparación de la solución de KOH	46
2.10	Titulación del aceite palma para determinación del índice de acidez	46
2.11	Metodología para la hidroconversión catalítica	48
2.12	Metodología para identificación de n-C ₁₆	49
3.1	Difractograma de las nanopartículas de α -Fe ₂ O ₃	50
3.2	Difractograma de las nanopartículas de NiFe ₂ O ₄	51
3.3	Difractograma de las nanopartículas de NiO	52
3.4	Espectro infrarrojo de nanocatalizadores de α -Fe ₂ O ₃ , NiFe ₂ O ₄ y NiO	53
3.5	Espectro del nanocatalizador de α -Fe ₂ O ₃ calcinado mediante un flujo de aire	54

3.6	Espectro del nanocatalizador de NiFe_2O_4 calcinado mediante un flujo de aire	55
3.7	Distribución del diámetro de partícula para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	56
3.8	Distribución del diámetro de partícula para NiFe_2O_4	56
3.9	Distribución del diámetro de partícula para y NiO	57
3.10	Micrografía de nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	58
3.11	Micrografía de nanopartículas de NiO	59
3.12	Micrografía de nanopartículas de NiFe_2O_4	60
3.13	Posibles vías de reacción para la producción de green diésel	62
3.14	Curvas de calibración para identificación del producto de la reacción $n\text{-C}_{16}$ a 500 ppm	63
3.15	Curvas de calibración para identificación del producto de la reacción $n\text{-C}_{16}$ a 1000 ppm	64
3.13	$n\text{-C}_{16}$ generado con nanocatalizadores a 500 ppm a partir de $1 \mu\text{L}$ extraído del producto de la reacción	65
3.14	$n\text{-C}_{16}$ generado con nanocatalizadores a 1000 ppm a partir de $1 \mu\text{L}$ extraído del producto de la reacción	66
3.15	Comparativa del $n\text{-C}_{16}$ obtenido mediante diferentes concentraciones de catalizador	67
B1	Diferencias entre un material policristalino y cristalino	82

Índice de tablas

Fig.	Descripción	Página
1.1	Propiedades fisicoquímicas del aceite de palma	18
1.2	Características típicas del diésel, biodiesel y diésel verde	26
1.3	Propiedades del green diésel mediante la norma estándar ASTM D975	31
2.1	Función de los reactivos empleados en la síntesis de nanocatalizadores	40
3.1	Perfil de difracción de rayos X de los nanocatalizadores sintetizados	52
3.2	Determinación de viscosidad a temperatura ambiente	61
3.3	Nomenclatura de los experimentos utilizados en la hidroconversión	62
A1	Cálculos realizados para determinación del tamaño de cristal para NiFe_2O_4 y Fe_2O_3 .	81

Nomenclatura

Abreviatura	Descripción
HDO	Hidrodesoxigenación
DCO	Descarbonilación
DCO ₂	Descarboxilación
OPEP	Organización de países exportadores de petróleo
MMb/d	Miles de millones de barriles diarios
CO ₂	Dióxido de carbono
SO ₂	Dióxido de azufre
NO _x	Óxido nitroso
CH ₄	Metano
DLS	Dispersión de luz dinámica
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
DRX	Difracción de Rayos X
STEM	Microscopia electrónica de transmisión de barrido
UV-vis	Espectroscopia ultravioleta visible
NNI	Iniciativa Nacional de Nanotecnología
α -Fe ₂ O ₃	Hematita
NiO	Óxido de níquel
NiFe ₂ O ₄	Níquel ferrita
SIAP	Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera
HVO	<i>Hidrotreated Vegetable Oil</i>
ULSD	Diésel de azufre ultra bajo
FAME	Éster metílico de ácido graso
Ea	Energía de activación
ppm	Partes por millón
Nps	Nanopartículas
KHO	Hidróxido de potasio
nm	Nanómetros

ASTM	American Society for Testing and Materials
RPM	Revoluciones por minuto
cP	Centipoises
FCC	Cúbica centrada en las caras
mg/L	Miligramo por litro
μL	Microlitro

Resumen

El siguiente trabajo de investigación presenta la hidrodesoxigenación del aceite de palma *Elaeis Guineensis* mediante diferentes nanocatalizadores de óxidos de metales de transición, α -Fe₂O₃, NiO y NiFe₂O₄, sintetizados por el método de inyección en caliente.

La primera etapa comprendió la síntesis de nanopartículas a partir de acetilacetato de hierro y níquel, usando como surfactante, disolvente y agente reductor solamente oleilamina. Los nanocatalizadores sintetizados fueron caracterizados por dispersión de luz dinámica (DLS), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de transmisión de barrido (STEM). Mediante el análisis de DLS se obtuvieron tamaños promedio de partícula para la hematita de 11.74 nm, trevorita 12.28 nm y para NiO 100 – 280 nm. Posteriormente en DRX se determinó el tamaño del cristal para todas las muestras sintetizadas, teniendo 15.98 nm, 13.93 nm y 5.5 nm para α -Fe₂O₃, NiFe₂O₄ y NiO, aunado a esto, el análisis STEM confirmó los tamaños obtenidos mediante DLS.

En una segunda etapa se determinaron las propiedades del aceite de palma. Siendo de gran importancia la viscosidad, densidad e índice de acidez. En primera instancia la viscosidad de la materia prima demostró que, con las condiciones adecuadas de reacción, la dispersión de los nanocatalizadores en el aceite es favorable, mientras que la densidad de acuerdo a la norma estándar ASTM D975 y el índice de acidez está dentro de lo requerido, además de confirmar que no es tóxico, por lo tanto, no requiere un tratamiento adicional para que se pueda llevar a cabo la hidroconversión catalítica.

La tercera etapa comprendió de la evaluación catalítica implementando los distintos nanocatalizadores. El producto líquido obtenido de la reacción de desoxigenación de ácidos grasos, se analizó mediante espectroscopía de luz ultravioleta-visible (UV-Vis) para la identificación del n-C₁₆ generado durante la reacción. Los resultados obtenidos muestran la actividad catalítica en el siguiente orden α -Fe₂O₃ < NiFe₂O₄ < NiO. Confirmando la obtención de green diésel mediante los tres nanocatalizadores, sin embargo, el NiO promueve en mayor grado la desoxigenación del aceite de palma.

Finalmente, la investigación para la producción de green diésel utilizando metales de transición de bajo costo resulta ser una ruta viable para su posible aplicación a escala industrial, aminorando la dependencia de los combustibles fósiles y al cuidado de la madre naturaleza, sin duda este biocombustible tiene un futuro prometedor.

Abstract

The present work investigated the hydrodeoxygenation of *Elaeis Guineensis* palm oil by means of different nanocatalysts of transition metal oxides, α -Fe₂O₃, NiO and NiFe₂O₄ synthesized by the hot injection method.

The first stage included the synthesis of nanoparticles from iron and nickel acetylacetonate, using only oylamine as a surfactant, solvent and reducing agent. The synthesized nanocatalysts were characterized by dynamic light scattering (DLS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (DRX) and scanning electron microscopy (STEM). Through the analysis of DLS, average particle sizes were obtained for hematite of 11.74 nm, trevorite 12.28 nm and for NiO 100 - 280 nm. Subsequently, in DRX, the crystal size was determined for all the synthesized samples, having 15.98 nm, 13.93 nm and 5.5 nm for α -Fe₂O₃, NiFe₂O₄ and NiO, in addition to this, the STEM analysis confirmed the sizes obtained by DLS.

In a second stage, the properties of palm oil were determined. Viscosity, density and acidity index are of great importance. In the first instance, the viscosity of the raw material showed that, with the appropriate reaction conditions, the dispersion of the nanocatalysts in the oil is favorable, while the density according to the standard ASTM D975 and the acidity index is within what is required, in addition to confirming that it is not toxic, therefore, it does not require additional treatment so that the catalytic hydroconversion can be carried out.

The third stage included the catalytic evaluation by implementing the different nanocatalysts. The liquid product obtained from the fatty acid deoxygenation reaction was analyzed by ultraviolet-visible light spectroscopy (UV-Vis) for the identification of the n-C₁₆ generated during the reaction. The results obtained show the catalytic activity in the following order α -Fe₂O₃ < NiFe₂O₄ < NiO. Confirming the obtaining of green diesel through the three nanocatalysts, however, the NiO promotes to a greater degree the deoxygenation of palm oil.

Finally, research for the production of green diesel using low-cost transition metals turns out to be a viable route for its possible application on an industrial scale, reducing dependence on fossil fuels and caring for mother nature, without a doubt this biofuel has a promising future.

Introducción

Actualmente, satisfacer la demanda de combustibles es un desafío que se presenta en todo el mundo [1]. De acuerdo a la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP) [2] reporta que a nuestro país le quedan menos de 22 años de reservas probadas de petróleo, considerando el ritmo de producción actual. Aunado, el consumo de crudo en el mundo es de 76 MMb/d, siendo alarmante esta cifra, ya que de acuerdo a las necesidades energéticas mundiales más del 50% se derivan del petróleo [3, 4]. Sin embargo, aunque el crudo convencional se puede obtener a una tasa relativamente alta con bajos costos [5], este tipo de reservas en el mundo vienen en declive.

Estudios realizados demuestran problemas medioambientales graves, tales como la acumulación de gases nocivos en la atmosfera, emisiones de CO₂, SO₂ y NO_x [6], los cuales son generados como resultado del uso extensivo de estos combustibles fósiles, dando lugar al aumento de la temperatura de la tierra y, por consiguiente, al calentamiento global, razones por las cuales surge la necesidad de investigar fuentes alternativas de combustibles que suplan el uso de este.

Para lograr emisiones más favorables, es importante el uso de la biomasa. El aceite de palma de la especie *Elaeis Guineensis* no solo se le reconoce por sus innumerables atributos en la industria agroalimentaria, también es conocido por su excelente desempeño como biomasa para la obtención de combustibles verdes. Este aceite vegetal se puede producir hasta diez veces más en comparativa de otros cultivos, obteniéndose alrededor de 3.7 toneladas por hectárea, lo cual lo hace atractivo para la generación de biocombustibles. En particular, la composición molecular de este aceite contiene principalmente ácidos grasos entre C₁₆ y C₁₈, lo que lo convierte en una materia prima prometedora porque contiene concentraciones relativamente bajas de oxígeno, lo que lo hace muy deseable para la producción de diésel verde [7].

El green diésel ha ganado más interés gracias al hecho de que se considera superior al diésel fósil y al biodiesel. Se encuentra en la segunda generación de biocombustibles, es considerado renovable, y por su composición molecular no afecta el medio ambiente. Es de gran importancia saber que México cuenta con la tecnología y materia prima para su obtención, permitiendo que se incorpore en América Latina en un futuro [3].

Recientemente, se ha demostrado que el uso de nanocatalizadores permite llevar un proceso catalítico más eficiente, rápido y accesible en comparativa de los catalizadores convencionales. El proceso para obtener el green diésel es a partir de la desoxigenación, hidrodeseoxigenación (HDO), descarbonilación (DCO) y descarboxilación (DCO₂) del aceite en presencia de hidrógeno, altas temperaturas, presión y por supuesto de nanocatalizadores eficientes para promover este tipo de reacciones. Por lo tanto, el objetivo principal de este trabajo fue sintetizar nanocatalizadores de α -Fe₂O₃, NiFe₂O₄ y NiO utilizando el proceso de inyección en caliente. Además de la evaluación catalítica en la desoxigenación del aceite de palma *Elaeis Guineensis* para la producción de moléculas en la gama diésel.

Planteamiento del problema

En las últimas décadas el desarrollo económico y el rápido aumento global de la población, han incentivado a la disminución de las reservas petroleras y a una alta concentración de gases nocivos tales como como CO₂, CH₄ y N₂O, incrementando el costo y demanda de combustibles fósiles. Ante esta problemática, emerge la iniciativa de crear combustibles limpios, los cuáles no contaminen al medio ambiente.

El green diésel es una excelente alternativa para sustituir el uso de los combustibles convencionales, esto con el fin de satisfacer las necesidades que se presentan actualmente. Aunado a esto, la palma de aceite *Elaeis Guineensis* tiene una gran relevancia en la producción de este biocombustible prometedor, en virtud que genera nulas emisiones de contaminantes de alto impacto, siendo este uno de los más comercializados alrededor del mundo y como consecuencia de esto, el costo accesible de la materia prima.

Justificación

Los combustibles fósiles presentan un reto enorme por sus características de alto impacto en el medio ambiente, también por sus elevados precios los cuales afectan a la economía mundial. Debido a las características negativas de estos, es importante desarrollar alternativas que promuevan el uso de combustibles de segunda generación.

De acuerdo a la literatura, se informa que una forma de sustituir los combustibles fósiles es la utilización de biomasa para producir biocombustibles renovables, ya que el proceso de obtención es económico, accesible, eficiente y relativamente limpio con el medio ambiente. Por lo tanto, es necesario profundizar nuestro conocimiento en esta alternativa sumamente positiva para la población mundial y el medio que nos rodea.

1. Generalidades

1.1 Nanotecnología

De acuerdo con la Iniciativa Nacional de Nanotecnología (NNI) de los EE UU, la nanotecnología es la comprensión y el control de la materia en dimensiones aproximadamente entre 1 y 100 nm que permiten propiedades únicas dependientes del tamaño [8]. Este rango de tamaño puede corresponder a moléculas individuales, polímeros u otras macromoléculas, pero también puede incluir ensamblajes de orden superior en nanopartículas. Para átomos y moléculas más pequeños que el tamaño de Armstrong, este rango de tamaño consiste en pequeños grupos o nanopartículas [9].

Sin embargo, manipular deliberadamente la materia a nanoescala es un concepto relativamente reciente, dado a conocer por Richard Feynman en una conferencia impartida en la American Physical Society en 1959 [10].

1.2 Nanopartículas

Para la formación de nanopartículas se puede partir de los átomos que son la unidad más pequeña que participa en las reacciones químicas. Se transforman en grupos que van de (0.1 - 1.0 nm) de diámetro que poseen características elementales, seguido de nanopartículas (1 -100 nm), como se muestra en la figura 1.1.

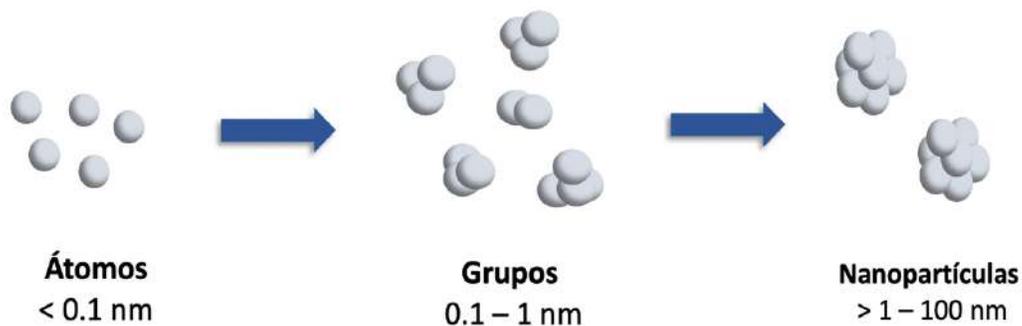


Figura 1.1. Secuencia de formación de nanopartículas [Elaboración propia].

A medida que los grupos crecen de 1 a 100 nm, se transforman en nanopartículas que poseen propiedades fisicoquímicas distintas. Por último, es importante mencionar que, se pueden clasificar según sus dimensiones, origen y aplicaciones [11].

1.3 Nucleación y crecimiento de nanopartículas

Durante muchos años, el proceso de nucleación y crecimiento de nanopartículas se ha descrito mediante la nucleación de LaMer y seguido de la maduración de Ostwald para predecir el cambio en el tamaño de las partículas.

Este proceso fue originalmente modelado por Reiss y desarrollado por Lifshitz-Slyozov-Wagner, mejor conocida como teoría LSW [12].

1.3.1 Mecanismo LaMer

El mecanismo de LaMer se divide en tres etapas [13].

- Etapa I (Inducción): En esta etapa la concentración de iones precipitantes aumenta gradualmente hasta la sobresaturación y luego se alcanza un valor que se denomina nucleación de concentración mínima (C_{min}).
- Etapa II (Nucleación): cuando la concentración de la solución excede la C_{min} , se forman los primeros sólidos estables llamados núcleos.
- Etapa III (Crecimiento): de acuerdo a la etapa II, la concentración de solutos desciende de la C_{min} y a partir de este momento se ocasiona el crecimiento de los núcleos mediante la introducción de partículas solubles en su superficie. Las tres etapas se muestran en la Figura 1.2, donde la concentración de los monómeros se representa esquemáticamente en función del tiempo.

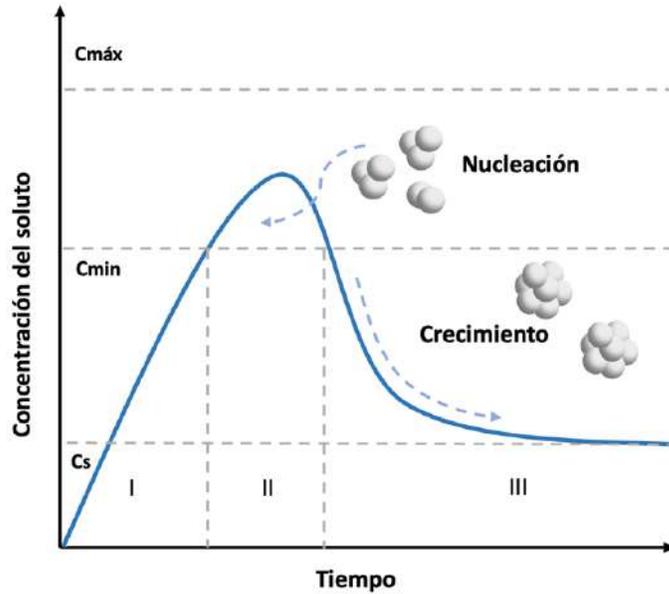


Figura 1.2. Modelo propuesto por LaMer [Elaboración propia].

1.3.2 Maduración de Ostwald

La maduración de Ostwald se describió por primera vez en 1900. El mecanismo de crecimiento se debe a el cambio en la solubilidad de las nanopartículas de acuerdo a su tamaño, que se describe en la relación de Gibbs-Thomson, Ecuación 1. Debido a la alta solubilidad y energía superficial de las partículas más pequeñas en solución, se disuelven nuevamente y, a su vez, permiten un crecimiento aún mayor de partículas más grandes. Lifshitz, Slyozov y Wagner describen la teoría matemática de la maduración de Ostwald dentro de un sistema cerrado [12].

$$C_r = C_b \exp\left(\frac{2\gamma v}{rk_B T}\right) \quad \text{Ecuación (1)}$$

Según este modelo, se puede concluir que para obtener partículas homogéneas en forma y tamaño es necesario que la fase de nucleación sea única y corta, ya que la aparición de núcleos sucesivos conduciría al surgimiento de un sistema de tamaño no homogéneo. Esto último requiere un ajuste de la cinética de precipitación para obtener partículas uniformes [13].

La formación de nanopartículas dispersas en un solvente es el enfoque más común y ofrece varias ventajas [14], que incluyen la facilidad de:

- Estabilización de nanopartículas por aglomeración.
- Extracción de nanopartículas del solvente.
- Modificación y aplicación de la superficie.
- Control de procesamiento.
- Producción en masa.

1.4 Métodos de síntesis de nanopartículas

Existen dos métodos para la síntesis de nanopartículas y se dividen en dos grupos, uno nombrado como *top-down* (métodos físicos) y el segundo llamado *bottom-up* (métodos químicos), como se observa en la figura 1.3. Este último enfoque tiene una mayor popularidad en la síntesis de nanopartículas [11, 15].

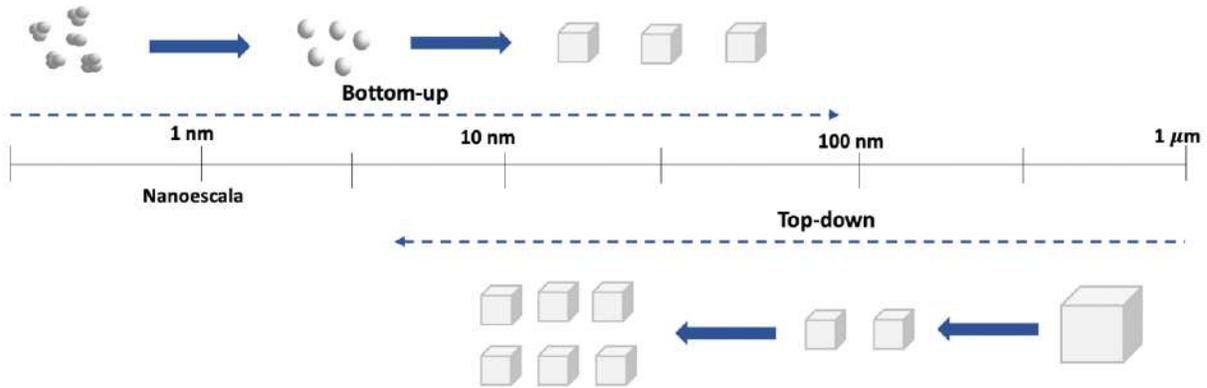


Figura 1.3. Representación del *top-down* y *bottom-up* en la síntesis de nanopartículas [Elaboración propia].

El primer método consiste en que sólidos másicos se dividen en pequeñas porciones. Este incluye molienda, métodos químicos y volatilización de un sólido. Por otro lado, en los métodos químicos, las nanopartículas se producen por condensación de átomos o unidades moleculares en una fase o solución gaseosa [16].

1.4.1 Procesos de arriba hacia abajo

Existe una gran variedad de procesos de esta aproximación que se pueden utilizar para obtener nanopartículas, los más utilizados son los que se muestran a continuación en la figura 1.4 [15-18].

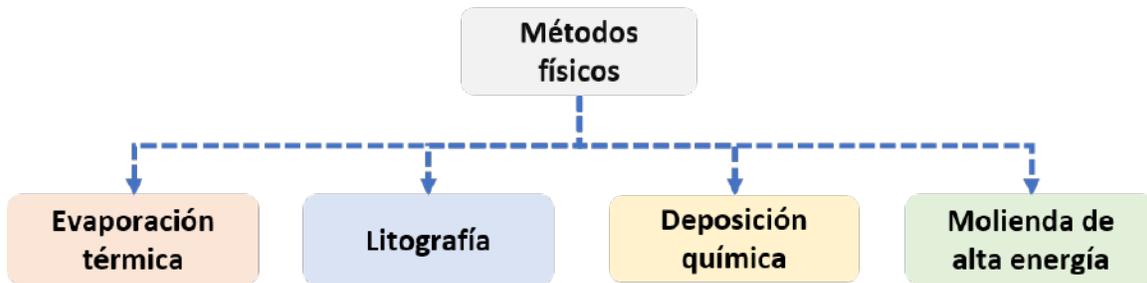


Figura 1.4. Procesos de arriba hacia abajo [Elaboración propia].

1.4.2 Procesos de abajo hacia arriba

Algunos procesos que utilizan un enfoque de “arriba hacia abajo”, requieren de instrumentación compleja y complicada, incrementando sus costos y, en ocasiones poco accesibles, por lo que se prefieren los métodos que utilizan la aproximación “de abajo hacia arriba”, siendo los más convenientes para la obtención de partículas homogéneas y con menor tamaño. Algunos de los más populares se observan a continuación en la figura 1.5 [15-19].

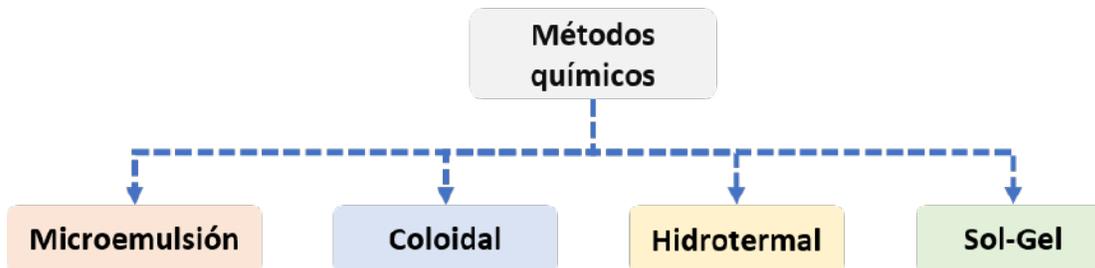


Figura 1.5. Procesos de abajo hacia arriba [Elaboración propia].

1.5 Método de inyección en caliente

El método utilizado para la síntesis de nanopartículas tiene un gran impacto en el tamaño y la morfología de las partículas. El proceso de descomposición térmica puede ocurrir a través de dos métodos diferenciados, proceso de inyección en caliente y proceso de calentamiento [20]. El primero consiste en agregar los precursores organometálicos a un disolvente previamente calentado, produciendo una rápida descomposición de los precursores y una rápida generación de los núcleos de las mismas.

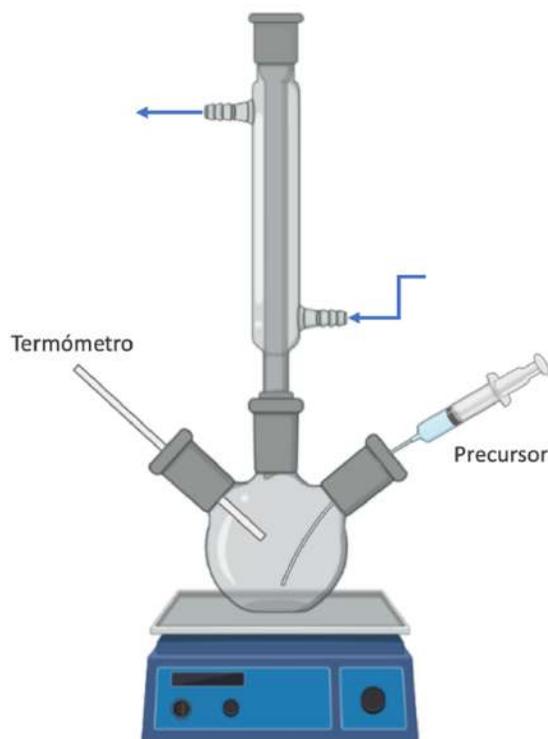


Figura 1.6. Ilustración esquemática del método de inyección en caliente [Elaboración propia].

El segundo método de descomposición se basa en un calentamiento controlado de la solución precursora hasta que alcanza la temperatura de descomposición, lo que genera una nucleación más lenta que en el método anterior. El foco de la investigación se basa en el proceso de inyección en caliente, un nuevo proceso para producir partículas monodispersas estables.

En comparación con los métodos convencionales, [21]. Además, responde al mayor desafío de obtener un tamaño y forma nanométricos controlados, permitiendo producir una gran cantidad de nanopartículas a diferencia de otros métodos [22, 23].

1.6 Biomasa

La biomasa también se denomina bioenergía la cual puede presentarse en diversas formas de energía, como productos de desecho de la agricultura, silvicultura, industria alimentaria, así como la propia materia orgánica que el ser humano produce como residuo [24].

Este recurso es un extenso natural existente en el planeta con aproximadamente 100 mil millones y 50 mil millones de toneladas de biomasa terrestre y acuática, respectivamente [25]. Esta se ha incursionado a una nueva perspectiva de desarrollo [26] la cual se aprovecha para producir generación de calor, electricidad o biocombustibles, por lo que su adaptabilidad permite implementarla tanto a pequeña o gran escala.

Para producir energía a partir de la biomasa se agrupan en dos tipos de métodos, los métodos químicos hacen su transformación a partir del calor, utilizándolos en compuestos con menor humedad. Por otro lado, están los métodos bioquímicos los cuales parten de algunos microorganismos, los cuales desintegran las moléculas de la materia orgánica, aplicándolos en materiales con más contenido en humedad.

1.6.1 Tipos de bioenergía

Existen diferentes tipos de biomasa las cuales se pueden clasificar en biomasa natural, residual y producida por cultivos energéticos. A continuación, se describe cada clasificación.

Biomasa natural: De acuerdo a datos de la FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura) [27], poco más del 32 % de la superficie del planeta está cubierta por vegetación donde se crea de forma espontánea, la cual consiste en materia orgánica, misma que tiene su origen en la naturaleza y por tanto no se necesita de la mano de obra del hombre para producirla.

Los recursos vegetales como ramas, hojas secas y astillas de madera son sólo algunos ejemplos. Estas materias primas representan una fuente de energía renovable y abundante debido a que los materiales orgánicos utilizados pueden cultivarse y cosecharse nuevamente para su uso [24]. La producción y uso de estos recursos no causan emisiones nocivas al medio ambiente y participan en el ciclo del carbono. El reino plantae absorbe CO₂ de la atmósfera y cuando se quema, el carbono se libera nuevamente, completando el ciclo. Algunos ejemplos de biomasa natural incluyen leña, pellets, briquetas, cáscaras de frutos secos, entre otros [28].



Figura 1.7. Representación de biomasa natural [29].

Biomasa residual: La biomasa residual es la que resulta de cualquier proceso y actividad humana. Se produce en agricultura, silvicultura o la ganadería, así como a de partir residuos de generados en plantas industriales y cotidianamente entre la población. Dentro de esta materia residual existen dos clasificaciones, las cuales se describen a continuación [28].

- **Cultivos energéticos.** El único propósito de estos cultivos es producir biomasa que pueda transformarse en combustible. Estas plantas se caracterizan por su resiliencia y gran adaptabilidad a terrenos que no ofrecen las condiciones necesarias para la supervivencia.

Este grupo incluye, entre otros, el sorgo, la caña de azúcar, cáscaras de plátano, huevo etc. [28].

- **Excedentes agrícolas.** Los granos que no están destinados como fuente de alimentación animal o humana se usan para la creación de biocombustibles o para la generar electricidad. Algunos ejemplos de sobrantes que se utilizan son caña de azúcar, maíz, aceite de palma, soya, colza entre otros y grasas de origen animal [28].



Figura 1.8. Representación de biomasa residual [29].

Biomasa producida por cultivos energéticos: Este tipo de biomasa procede de cultivos agrícolas, produciéndose el material biodegradable a gran escala para su uso en el sector energético [30]. Es decir, estos cultivos se transforman tanto química y biológicamente para que sirvan como combustible. Algunos ejemplos de este tipo de biomasa son el algodón, palma de aceite, tabaco, café entre otros.



Figura 1.9. Representación de biomasa producida por cultivos energéticos [29].

1.6.2 Ventajas de la biomasa

Algunas ventajas de la biomasa son las siguientes [24, 29]:

- Respetuoso con el medio ambiente: no se liberan gases nocivos a la atmósfera durante la producción y el uso de la misma. Además, por ser de fuentes naturales no resulta una amenaza negativa debido a que los sistemas para poder manejarla son seguros.
- Resulta más accesible que otras fuentes de energía, debido a que el costo de la materia es relativamente bajo y la inversión inicial se amortiza en el corto plazo.
- Contribuye a mantener en buen estado los sembradíos, al utilizar recursos naturales, este tipo de biomasa ayuda a mantener en buen estado la vegetación debido a que esta puede llegar a ser potencialmente peligrosa en caso de incendios.

- Crea fuentes de empleo en zonas rurales, principalmente por la necesidad de gestionar los residuos los cuales acaban en plantas de biomasa, la FAO, estima que se crean 135 nuevos puestos de trabajo por cada 10.000 habitantes, a diferencia de los combustibles convencionales, que sólo crean de 7 – 9 puestos de trabajo.
- Su mantenimiento es fácil en los sistemas de calefacción, su uso más común y habitual, el mantenimiento es sencillo. Además, los más modernos pueden programarse e, incluso, regular la generación de calor.
- El balance de emisiones de CO₂ al medio ambiente es neutro porque utiliza carbono que se encuentra originalmente en las plantas y, por tanto, forma parte del ciclo natural.
- Es una energía útil para aprovecharla, porque constantemente se produce biomasa por las actividades vegetales y animales. Por ello, es prácticamente inagotable.
- Ayuda a reducir la dependencia de los combustibles derivados del petróleo.

1.7 Ácidos grasos

En los últimos años, la aplicación industrial de materias primas procedentes de biomasa se ha convertido en un foco de atención a medida que la sostenibilidad se ha vuelto cada vez más importante [31]. Entre ellos, los ácidos grasos y los aceites podrían convertirse en uno de los principales demandantes en un futuro próximo. Su costo competitivo, disponibilidad mundial y funcionalidad los hacen atractivos para numerosas aplicaciones comerciales [32].

Estos, se obtienen de fuentes vegetales y animales, por tanto, se denominan del tipo triglicérido y ácidos grasos en términos de saturados e insaturados y de formas isoméricas. Su estructura se compone principalmente por cadenas largas de ésteres y sus cadenas laterales pueden ser saturadas, monoinsaturadas o poliinsaturadas, de modo que, se pueden clasificar por la longitud y el grado de saturación de sus cadenas [33], como se observa en la figura 1.10.

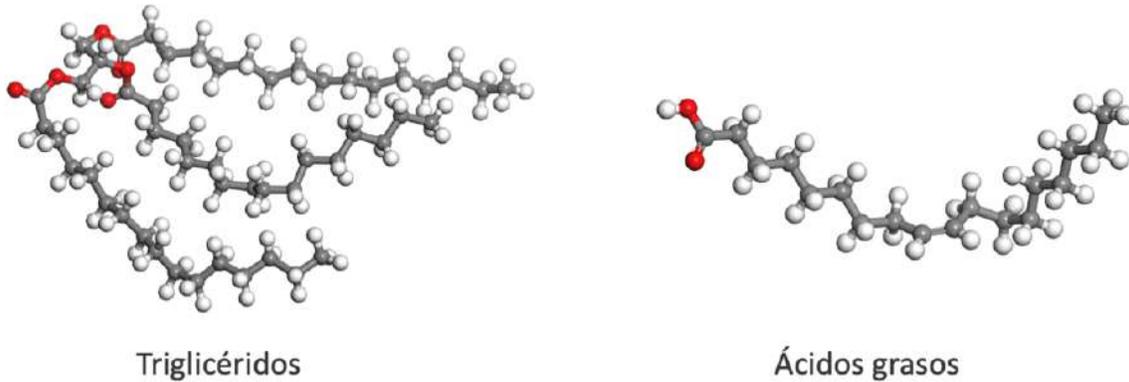


Figura 1.10. Estructura un triglicéridos y ácido graso presentes en aceites vegetales [Elaboración propia].

La diferencia entre triglicéridos y ácidos grasos radica en su punto de fusión. Por lo tanto, los ácidos insaturados tienen mayor estabilidad a la oxidación, así como puntos de fusión más altos, lo que significa mayor reactividad en las pruebas catalíticas. [34].

1.8 Aceite *Elaeis Guineensis*

La especie *Elaeis Guineensis*, es perteneciente a la familia de la *Arecaceae*, siendo originaria de la costa de Guinea en África, ahí fue introducida a otras partes de África, sudeste de Asia y Latinoamérica, considerándose un cultivo con excelente prospectiva para la producción de biocombustibles [35].

De acuerdo a la figura 1.11, esta planta es del tipo *perenne* que produce frutos oleaginosos del cual se extrae el aceite crudo de palma [35, 36], siendo esta materia prima la más versátil en el mundo por sus innumerables cualidades en comparación con otras semillas oleaginosas [37].

Al ser una planta cultivada de origen tropical, un clima tropical húmedo y una altitud inferior a los 500 metros sobre el nivel del mar son condiciones óptimas para su crecimiento [38]. Con ayuda del riego, se adapta bien a los trópicos subhúmedos, aumentando la capacidad de producción y requiriendo menos uso de fertilizantes, agua y pesticidas para la siembra [39].



Figura 1.11. Palma de aceite, especie *Elaeis Guineensis* [40].

Una de las principales ventajas del aceite de palma, es que es uno de los principales aceites más comercializados en el mundo como se puede observar en la imagen 1.12. Por lo tanto, la demanda aumenta y en consecuencia su costo es sumamente accesible.

Proyección mundial de aceites vegetales 2021/2022

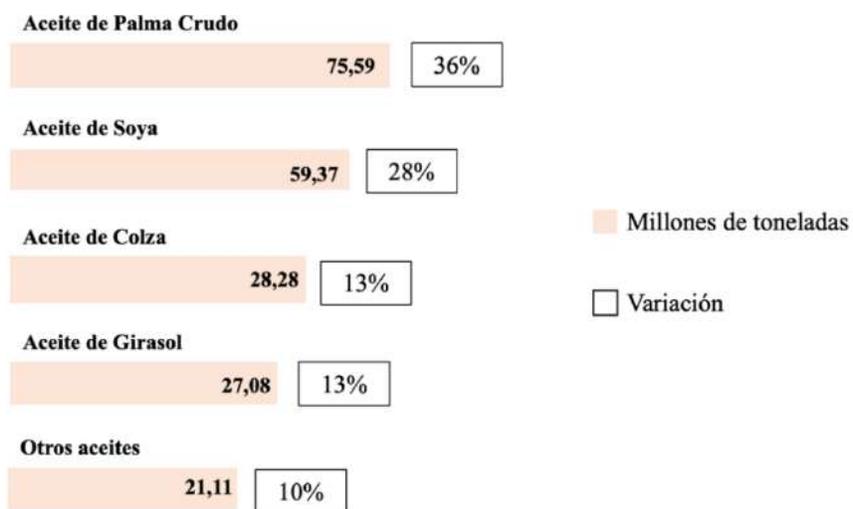


Figura 1.12. Contexto internacional del mercado de oleaginosa [41].

México es una importante potencia agrícola y alimentaria en América Latina y el mundo. La producción de aceite de palma ha aumentado significativamente desde que surgieron las primeras plantaciones en el país en la década de 1950 [42].

Según el Servicio de Información Agrícola, Alimentaria y Pesquera (SIAP) de 2019 [43], incluye los cuatro estados palmeros Veracruz, Tabasco, Campeche y Chiapas, los cuales tienen un límite agrícola de más de 14 millones de hectáreas y un entorno propicio para una agricultura responsable [44]. La siguiente Figura 1.13 muestra las características principales de las regiones anteriormente mencionadas.



Figura 1.13. Panorama de los 4 principales estados palmeros en México [44].

1.8.1 Ventajas y propiedades físicas del aceite de palma

Dentro de las ventajas que posee este aceite es el precio accesible en comparativa de otros aceites de costo elevado como el de colza, canola, jatrofa y soya, por lo que no son convenientes

para la generación de biocombustibles. Desde el punto de vista ecológico, la palma de aceite ayuda a prevenir la erosión del suelo, reduciendo el uso de pesticidas, productos químicos y es biodegradable y seguros de manejar [45].

Añadiendo a lo anterior, este aceite posee diferentes propiedades fisicoquímicas como se observan en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Propiedades fisicoquímicas del aceite de palma [46].

Propiedad	Rango
Olor	Neutro
Color	Amarillo
Punto de ebullición (°C)	>350
Punto de inflamación (°C)	>300
Densidad	60°C/0.88 ml
Presión de vapor	20°C <1 mbar
Viscosidad	50°C 30 cP
Punto de fusión (°C)	21-29
Potencial del aceite (%)	28.80
Impureza del aceite (%)	0.07
Ácidos grasos libres (%)	4.23

1.9 Green diésel

El green diésel también conocido como diésel renovable, diésel verde o HVO (del inglés *Hidrotreated Vegetable Oil*), consiste en una mezcla química de hidrocarburos, pero sin algunas impurezas nocivas como son los compuestos orgánicos e inorgánicos con azufre [47].

En primer lugar, se encuentra que las propiedades del producto son obtenidas de la mayoría de aceites vegetales lo que garantiza la disponibilidad continua de la materia prima [48]. En segundo lugar, las propiedades son excelentes en comparación a las del diésel convencional y

biodiesel y por último es un impulso para la economía en zonas rurales, así como un beneficio social para la población.

Diversificar la oferta energética en México es importante, por ello ha reconocido la necesidad de producir un biocombustible amigable con el medio ambiente a partir de biomasa [28], por lo que se espera que próximamente se aprueben las regulaciones correspondientes para la producción del mismo.

1.10 Catálisis

Es una herramienta importante y, en relación a la química, es un proceso que permite reducir los requerimientos energéticos y los subproductos que se forman en una reacción química [50]. Por tanto, la catálisis es la clave de la sostenibilidad. Sin embargo, se trata de un cambio en la velocidad de las reacciones químicas debido a la presencia de sustancias que no se encuentran entre los productos finales de la reacción, todo esto debido a la intervención de los catalizadores.

Las reacciones catalíticas las podemos dividir en 3 categorías [49, 50] como se observa en la siguiente figura 1.14.

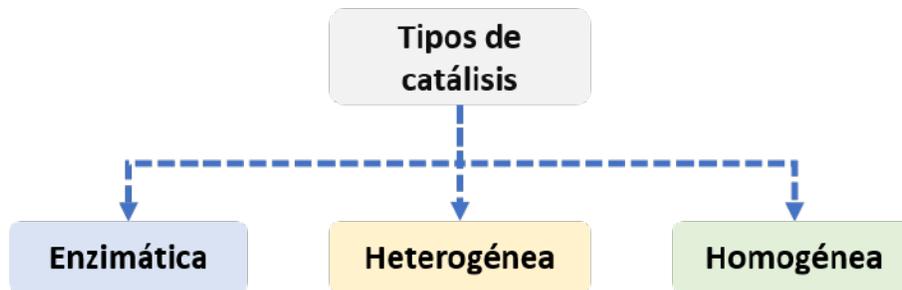


Figura 1.14. Diferentes tipos de catálisis [Elaboración propia].

1.10.1 Catálisis enzimática

Este tipo de catálisis es un caso especial, entre la catálisis homogénea y heterogénea. En la mayoría de los casos, el catalizador es una enzima, una proteína compleja que cataliza las

reacciones en las células vivas, la transesterificación de los triglicéridos, tal como se aprecia en la figura 1.15. Sin embargo, los costos de producción son muy altos [50].

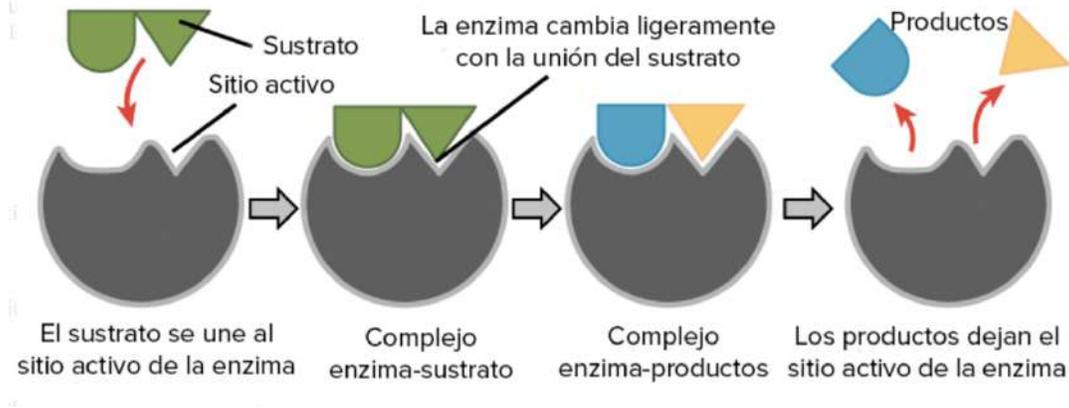


Figura 1.15. Representación de la catálisis enzimática [51].

1.10.2 Catálisis homogénea

En este tipo de catálisis, el catalizador se encuentra en fase líquida, misma en la que se encuentran los reactivos y productos, tal como se ilustra en la figura 1.16.



Figura 1.16. Catálisis homogénea en fase líquida [Elaboración propia].

Los catalizadores alcalinos homogéneos, como los hidróxidos de sodio y potasio, requieren poco contenido de triglicéridos, impurezas y agua, de lo contrario, requieren un pretratamiento

para continuar con la transesterificación y un postratamiento para eliminar los residuos del catalizador.

Los catalizadores ácidos como el H_2SO_4 se utilizan para realizar la transesterificación de aceites ricos en ácidos grasos con pretratamiento y posteriormente catálisis alcalina, la cual puede realizar directamente, pero esta reacción es extremadamente lenta [49, 50, 52].

1.10.3 Catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea se refiere a todos los casos en los que el catalizador y el sustrato se encuentran en fases diferentes. Sin embargo, cuando hablamos de catálisis heterogénea, normalmente nos referimos a un sistema en el que el catalizador es sólido y los reactivos son (en la mayoría de los casos) gases o líquidos, como se observa en la figura 1.17.

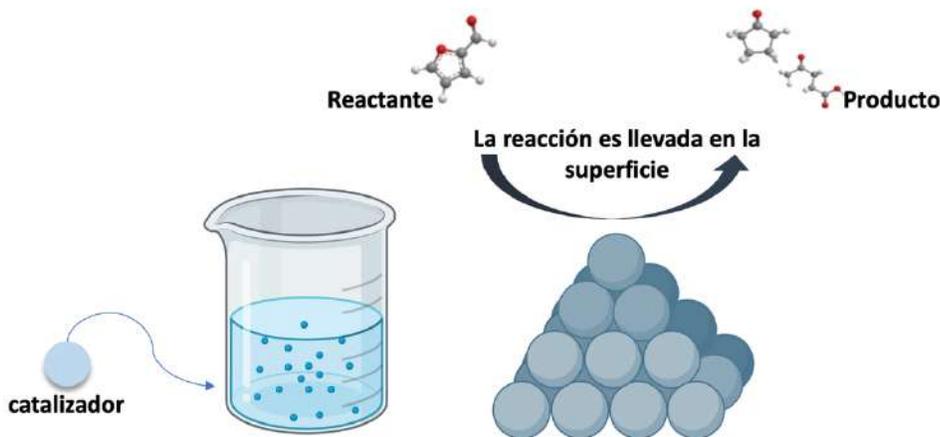


Figura 1.17. Catalizadores heterogéneos en distintas fases [Elaboración propia].

Hay dos tipos de catalizadores, másicos y soportados. Los másicos están exclusivamente constituidos exclusivamente de sustancias activas, esto no significa que tengan centros activos en algún punto de su masa. Ejemplos de estos catalizadores, son la cromita de zinc, el molibdato de cobalto, las zeolitas, etc.

Con catalizadores soportados, las partículas activas se depositan sobre un material que inicialmente se considera inerte. Ejemplos de estos son: Pt/Al₂O₃ y Pd/C etc. Algunos de ellos se emplean como soportes de sustancias activas, por ejemplo, alúminas de transición, aluminosilicatos amorfos y zeolitas [50, 52, 53]. La ventaja de este tipo de catálisis es la fácil separación de los catalizadores. En los sistemas gas/sólido, estos se separan y limpian fácilmente, y en los sistemas líquido/sólido simplemente se filtra. Una vez más, los reactivos entran en el ciclo catalítico y los productos salen, mientras que el catalizador cambia durante el ciclo, pero recupera su forma original al finalizar este [50].

Los catalizadores heterogéneos suelen formarse por tres componentes, como se observa en la figura 1.18.

- **Fase activa:** esta fase es la encargada de la actividad catalítica de los tres componentes que pueden estar presentes en un catalizador, siendo esta la única en estar siempre presente. Hay catalizadores que sólo constan de la fase activa [54].
- **Promotor:** este término hace referencia a las sustancias que a veces se añaden en la preparación del catalizador y que en sí mismas no tienen actividad catalítica. Su tarea principal es aumentar la actividad o selectividad de la fase activa para una reacción particular o estabilizarla; muchos promotores aumentan el número de sitios activos para que la actividad catalítica sea mayor. Según su finalidad, se clasifican en dos grupos: texturales y químicos. Los texturales inhiben el crecimiento de las pequeñas partículas de la fase activa durante la utilización de un catalizador, evitando una reducción en la superficie de este [54]. Los promotores químicos son aditivos que mejoran la actividad y selectividad de la fase catalítica [55].
- **Soporte:** este es el encargo de elevar el área superficial, promueve y facilita la estabilidad y dispersión de la fase activa la cual se encarga de la actividad catalítica. Los soportes más utilizados son metales nobles como Pt y Pd, óxidos metálicos MoO₂, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, zeolitas, carbón activo, etc. [54, 56].

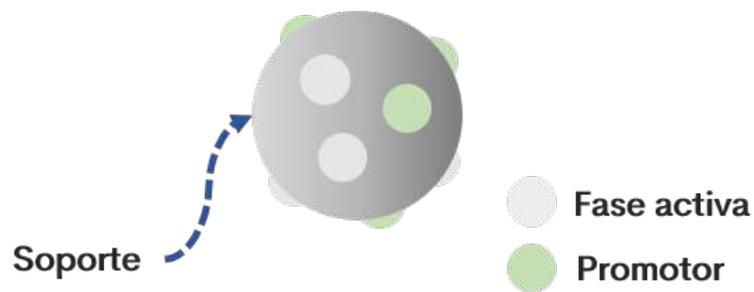


Figura 1.18. Representación de los tres componentes que conforman un catalizador soportado [Elaboración propia].

1.11 Nanocatalizadores

El principio de funcionamiento de los nanocatalizadores se basa en el supuesto de que los materiales catalíticos a nanoescala tienen mejores propiedades en comparación a los convencionales. Los catalizadores de metales de transición proveen un sitio donde el paso limitante de la velocidad de reacción se puede llevar fácilmente [57].

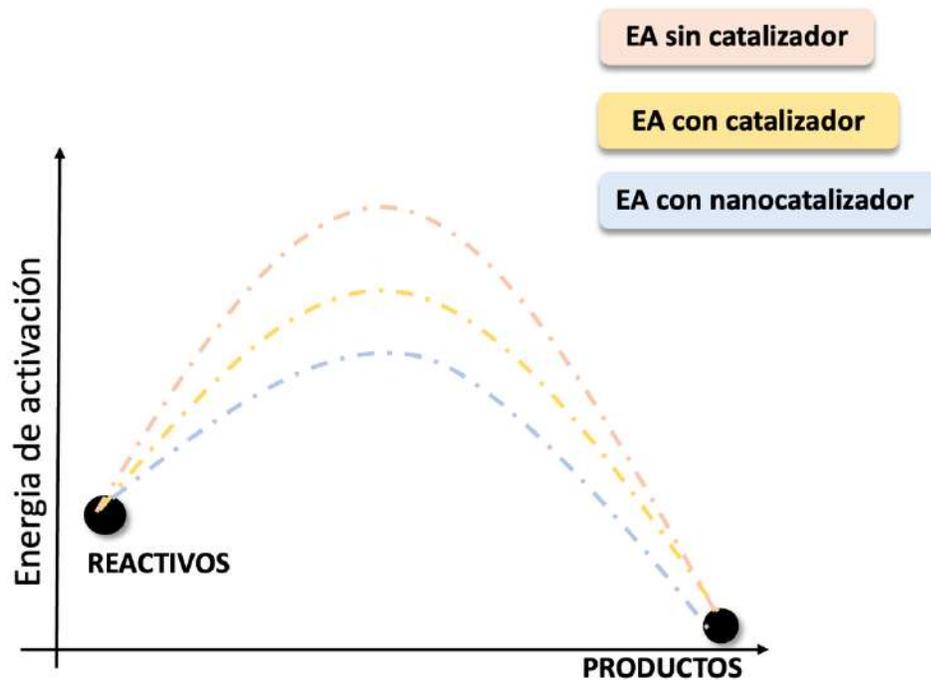


Figura 1.19. Esquema de las diferentes energías de activación [Elaboración propia].

De acuerdo a la figura 1.19, se observa que la energía de activación incrementa cuando se realiza el proceso sin catalizador, en cambio sí se añade catalizador a escala nanométrica, la energía de activación disminuye, disminuyendo los tiempos de reacción. Sin duda, estos ofrecen más oportunidades para llevar a cabo reacciones con menor cantidad de catalizador, dando mejores resultados y siendo un proceso más óptimo [58].

El estudio de los nanocatalizadores se vuelve vital e interesante porque se pueden ser económicos, amigables con el medio ambiente y con la esperanza de que tengan mejor desempeño en comparación con los catalizadores convencionales debido a su excepcional reactividad y capacidad de almacenamiento [59]. Una característica prominente que poseen los nanocatalizadores es la relación área superficial/volumen, como se muestra en la figura 1.20, da más oportunidades para llevar a cabo reacciones con menor cantidad de catalizador y con iguales o mejores resultados reduciendo los costos de producción [58, 59].

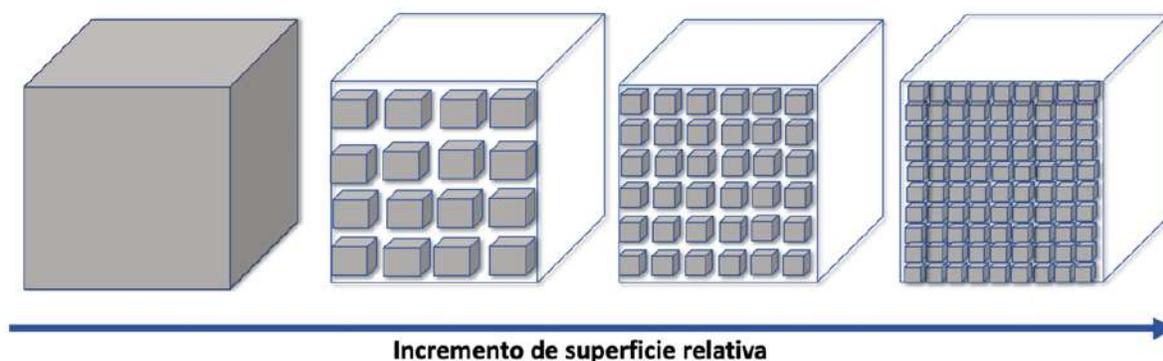


Figura 1.20. Representación de área/volumen en compuestos nanométricos [Elaboración propia].

1.12 Hidrodesintegración catalítica para obtención de Green diésel

El proceso de hidrodesintegración catalítica, es una tecnología en la cual se utiliza hidrógeno a altas presiones, involucrando altas temperaturas con catalizadores específicos, tiempos de contacto severos [60], así como una serie de pasos que ocurren durante el proceso de conversión de reactantes a productos.

De acuerdo a los conceptos de Langmuir Hougen y Watson [61], la reacción transcurre mediante una serie de procesos físicos y químicos, a continuación, se describen los cinco pasos los cuales están presentes durante el proceso de reacción, los cuales también se ilustran en la figura 1.21;

- **Acercamiento de los reactantes:** durante el acercamiento de los reactantes hay una transferencia externa de masa, en este caso sería el hidrógeno más los triglicéridos contenidos en el aceite de palma.
- **Adsorción de los reactantes:** en este paso, el H_2 unido a los triglicéridos se adsorben en la superficie del nanocatalizador.
- **Reacción:** en la reacción es cuando ocurre la transformación química de los reactantes absorbidos por los catalizadores.
- **Desorción de productos:** durante la desorción de los productos es cuando ya se liberan los productos formados durante toda la reacción.
- **Difusión de los productos hacia el medio:** en este último paso, es cuando la desorción de los productos de la reacción, los cuales pasan por el lecho fluidizado y finalmente son obtenidos.

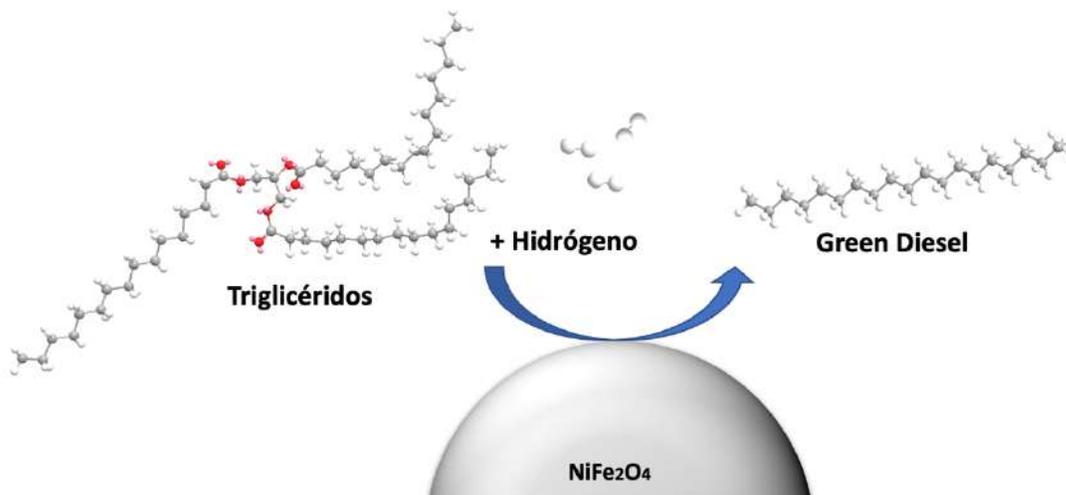


Figura 1.21. Proceso de hidrogenación catalítica [Elaboración propia].

1.13 Análisis comparativo entre Green diésel, biodiesel y diésel

Características principales

Él término green diésel ha sido confundido con el biodiesel, por ello en la siguiente la tabla 1.2 se observan los diferentes parámetros entre el biodiesel, diésel fósil y green diésel [62].

Tabla 1.2. Características del diésel convencional, biodiesel y diésel verde [63].

Parámetros	Unidades	Diésel (ULSD)	Biodiésel (FAME)	Green diésel
Densidad	% Kg/m ³	840	880	780
Contenido en oxígeno	% m/m	0	11	0
Contenido de parafinas	% m/m	67.8	0	100
Contenido de azufre	mg/kg	<10	<1	<1
Poder calorífico	MJ/kg	43	38	44
Índice de cetano	%	40	50-65	70-90
Punto de enturbiamiento	°C	-5	-5 al 15	-20 a 20
Emisiones de NOx	Frente al diesel	-	+ 10 %	-10 %
Emisiones de CO ₂	Kg/MJ	0.08	0.06	0.04

ULSD= Diésel de azufre ultra bajo. FAME=Éster metílico de ácido graso.

Entre numerosas características positivas de este biocombustible destaca su nula cantidad de oxígeno y parafinas, permitiendo que la potencia del motor no se vea afectada. En comparativa con el diésel fósil y el biodiesel, su número de cetano es elevado, favoreciendo a no tener desgaste en los componentes internos. Además, presenta un mayor poder calorífico, lo que no provoca emisiones de CO₂ durante la reacción de oxidación química [7, 63].

1.14 Método de obtención del biodiesel y green diésel

Como se mencionaba anteriormente el método de obtención entre el diésel verde y biodiesel puede llevar a la confusión que es lo mismo, pero hay diferencias muy marcadas en estos

productos, desde la ruta de obtención, productos formados durante la reacción hasta la composición molecular, sin olvidar sus propiedades físicas.

Como anteriormente se menciona, la obtención es llevada a cabo mediante distintas rutas, de acuerdo a la figura 1.22, se observa que el biodiesel es obtenido mediante el uso de triglicéridos en conjunto con un solvente, en este caso metanol, usando la ruta de transesterificación y se obtiene glicerina como subproducto final de la reacción.

En cambio, para la obtención del diésel verde se usa la misma materia prima sin embargo a diferencia del biodiesel en el cual se emplea un solvente, se emplea hidrógeno a altas presiones, para posteriormente realizar un hidrot ratamiento, como subproducto de reacción se obtiene propano, un gas el cual se puede recuperar y reutilizar en otro proceso.

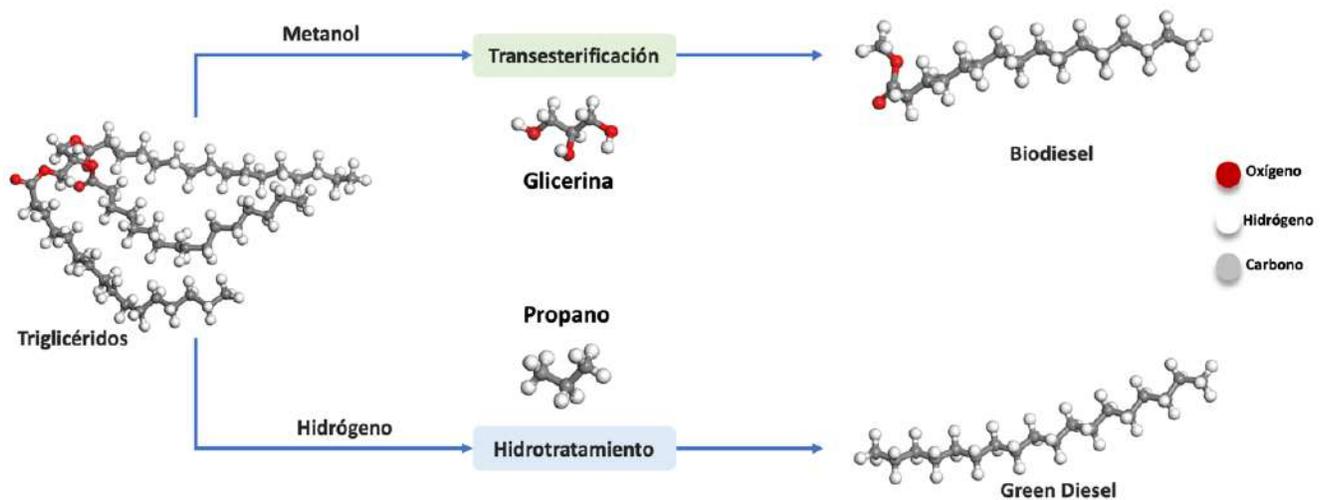


Figura 1.22. Diagrama de rutas de obtención de biodiesel y green diésel [Elaboración propia].

1.14.1 Primera generación de biocombustibles

Los biocombustibles se han clasificado en generaciones para distinguir las diferencias. Los de primera generación son producidos principalmente de provenientes agrícolas como la caña, melaza, cereales, cebada, maíz, granos, entre otros más. Sin embargo, existe una oposición sobre

esta generación debido a el conflicto con la seguridad alimentaria siendo la mayor preocupación planteada sobre el uso de cultivos alimentarios aunados aumentos de los precios [64].

También en impactos ambientales como la conservación de la flora y del agua se presentan como grandes desafíos con ramificaciones sociales de largo alcance. Otros impactos como la masificación de los cultivos energéticos se han relacionado con la pérdida de fauna a largo plazo y la producción local de alimentos/energía a través del desplazamiento de los agricultores locales de subsistencia [65] y los impactos ecológicos negativos [66].

1.14.2 Segunda generación de biocombustibles

Los biocombustibles de segunda generación se componen de biomasa procedente de residuos agroindustriales, de leña y aceites de cocina. También puede incluirse aceites tóxicos o comestibles. Esta generación ofrece las siguientes ventajas sobre la primera generación [67]:

- Reducción del impacto ambiental, debido a que el mismo cultivo puede destinarse al grano alimentario y desechos de biomasa.
- Alta productividad y rendimiento en combustible, debido a que se puede utilizar el total de la biomasa.
- Posibilidad de desarrollar combustibles sintéticos para optimizar su eficiencia energética.
- Nulas emisiones de gases contaminantes.

1.14.3 Tercera generación de biocombustibles

Los biocombustibles de tercera generación surgen a partir de biomasa fermentada para creación de algas los cuales tienen capacidades de resistencia para sobrevivir en condiciones severas mejor conocido como plasticidad metabólica [68].

Algunos tipos de condiciones a las cuales sobreviven son en agua salobre, de mar y residuales, teniendo rendimientos significativamente más altos que los biocombustibles de primera y segunda generación, con la capacidad de crecer durante todo el año, una alta tolerancia a un mayor contenido de CO₂ y una tasa relativamente baja de consumo de agua, no requiere pesticidas

ni fertilizantes y, por lo tanto, una vez que dichos biocombustibles estén disponibles comercialmente, se prevé que contribuirán sustancialmente al cuidado del medio ambiente entre otras cosas positivas [69].

Ahora bien, la producción de esta materia prima como se puede ver en la figura 1.23, será similar a la de la industria agrícola existente por lo que creará empleos en zonas rurales donde se tengan instalaciones de cría de las mimas. Sin duda este panorama parece sumamente favorecedor en comparativa a la primera y segunda generación de biocombustibles, pero no es como parece, ya que estos biocombustibles tienen desafíos por superarse.

Aunque la creación de microalgas crece en condiciones antes mencionadas, también necesitan de nutrientes como N_2 y P. Los fertilizantes utilizados en proporciones mayores suelen presentar efectos negativos en el medio que nos rodea, aunado a los altos costos de inversión y mantenimiento de estos cultivos [70].

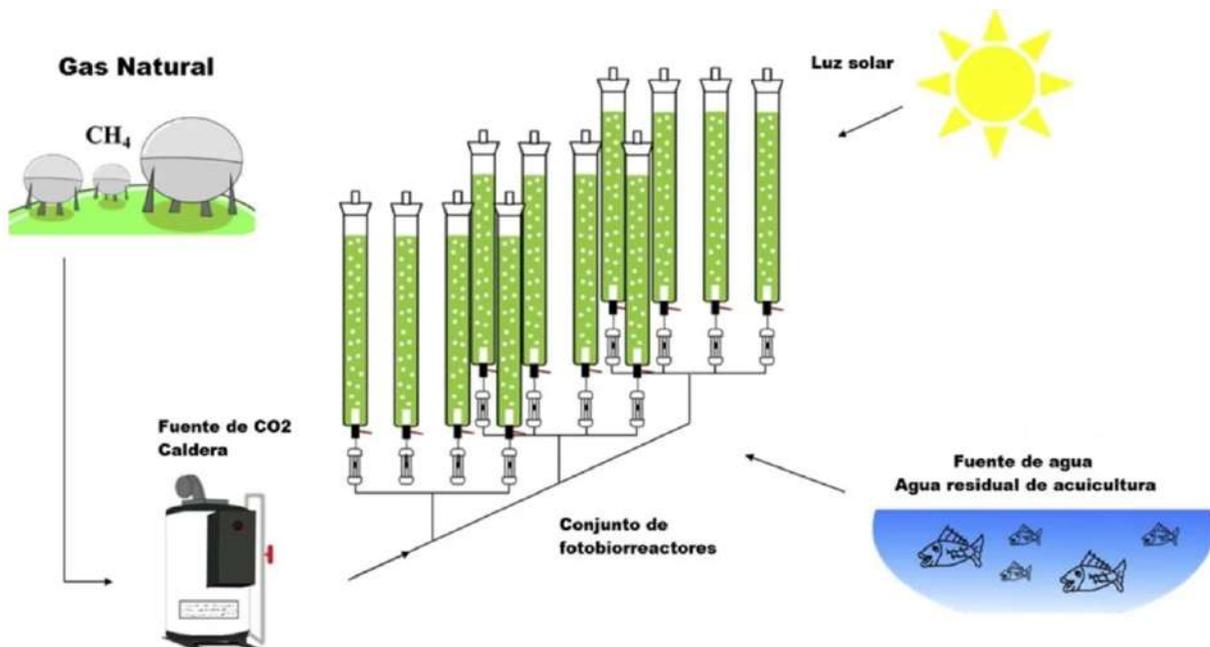


Figura 1.23. Producción simultánea de la creación de biomasa de algas para producción de biocombustibles de tercera generación [71].

1.14.4 Cuarta generación de biocombustibles

Existe una cuarta generación para la creación de biocombustibles la cual no es muy conocida. Esta consiste en la utilización de alga genéticamente modificadas, algunas de ellas se observan en la figura 1.24. Aunque esto parece ser una alternativa positiva, está asociada con los riesgos para la salud ambiental que siguen siendo preocupantes, los más importantes son los subproductos generados durante la producción de energía y las aguas residuales del proceso de recolección, pueden contener ADN plásmido o cromosómico [72]

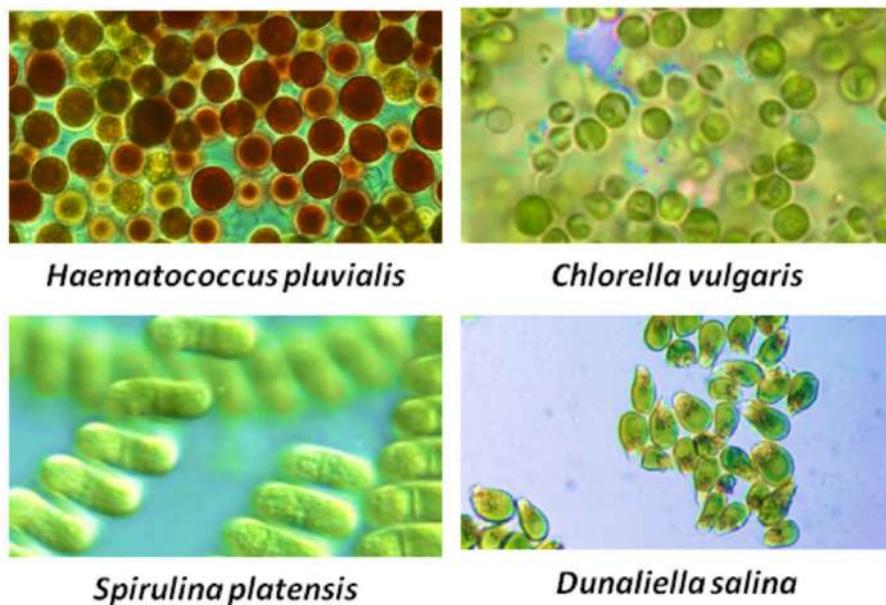


Figura 1.24. Tipos de algas modificadas genéticamente [73].

Por lo tanto, se deben tomar medidas de mitigación adecuadas para reemplazar los desechos y subproductos peligrosos con alternativas más respetuosas con el medio ambiente. Los resultados de varios proyectos de prueba de campo sobre el uso público de algas genéticamente modificadas han demostrado que, en las diversas condiciones utilizadas, no había evidencia clara de la posibilidad de una transferencia horizontal de genes durante la liberación de algas genéticamente modificadas.

1.14.5 Normas

El green diésel debe cumplir con características particulares de acuerdo a la norma estándar ASTM D975 [74] como se muestra a continuación en la tabla 1.3:

Tabla 1.3. Propiedades del green diésel mediante la norma estándar ASTM D975.

Propiedades	Método ASTM	Rango o límites
Punto de inflamabilidad	D93	52 min
Agua y sedimentación	D2709	0.050 % volumen, máx.
Viscosidad cinemática a 40 °C	D445	1.9-4.1 mm ² /seg
Azufre	D2622	0.05 máx. % masa
Corrosión	D130	No. 3 máx.
Número de cetano	D613	70 a 90 % máx
Punto de enturbiamiento	D2500	Varia
Temperatura de destilación a 90 °C	D86	282-338 % volumen de recuperación

1.15 Impacto ambiental

Para determinar el impacto ambiental causado por la generación de green diésel, es necesario visualizar los impactos ambientales más comunes. El objetivo es controlar y/o reducir posibles impactos.

1.15.1 Impactos negativos sobre los recursos hidrológicos

El recurso hidrológico puede ser afectado por los siguientes impactos [75]:

- El consumo de agua para los cultivos, en el caso del riego, conlleva a disminuir las reservas y los caudales de los ríos o fuentes de abastecimiento.
- El uso de fertilizantes y/o pesticidas puede provocar la intrusión y contaminación a los cuerpos de agua.
- La producción de biocombustibles produce aguas residuales que, si no se gestionan adecuadamente, pueden provocar una grave contaminación de las aguas receptoras.

1.15.2 Impactos negativos sobre el recurso suelo

Este recurso puede ser afectado por los siguientes impactos [75]:

- El cultivo en determinadas zonas puede modificar las propiedades del suelo y generar erosión de este recurso.
- El uso de fertilizantes puede degradar el suelo acidificándolo.

1.15.3 Impactos negativos sobre el recurso aire

Este recurso puede ser afectado por los siguientes impactos [75]:

- El uso de biocombustibles reduce la utilización de los combustibles convencionales, responsables de la contaminación y degradación de la atmosfera.
- El transportar la materia prima; el procesado y distribución del combustible a los consumidores da como resultado la emisión de gases de efecto invernadero.

1.15.4 Medidas de control y mitigación para la producción de green diésel

- Proporcionar agua a través de estructuras diseñadas para la captación adecuada, así como gestión eficaz de las aguas superficiales.
- Restauración de los suelos por el uso constante de fertilizantes y pesticidas.
- Gestión eficaz de las aguas superficiales.
- Desarrollo de cultivos agrícolas teniendo en cuenta los principios de conservación ambiental y de recursos.

1.16 Antecedentes

En esta sección se adjuntan las investigaciones consultadas en el desarrollo de este proyecto, el orden de citación es de acuerdo al año de publicación comenzando con los trabajos que describen la síntesis de nanocatalizadores, posteriormente, las investigaciones relacionadas con la obtención de green diésel mediante la hidroconversión catalítica del aceite de *Elaeis Guineensis* empleando nanocatalizadores.

Investigaciones relacionadas con la síntesis de nanocatalizadores de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por el método de descomposición térmica.

Esmaeel Darezereshki en 2011, reporto un método sencillo y en un solo paso para obtener nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mediante descomposición térmica. Estas exhibieron un comportamiento super-paramagnético. Los resultados de DRX indicaron que el producto consiste en fase pura de un nanocrystal de hematita. Se calculó el tamaño medio del cristal empleando la ecuación de Scherrer, con un tamaño aproximadamente de 13 nm [76].

C. Cavelius y col., en 2012, sintetizaron nanopartículas de óxido de hierro por descomposición térmica en solventes de alto punto de ebullición (tri-n-octilamina o tri-n-doecilamina), en presencia de oleilamina como estabilizante, resultando nanopartículas con tamaños entre 6 - 25 nm cuya fase (Fe, FeO, FeO₄, o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) puede controlarse ajustando las condiciones de síntesis o con la adición de un oxidante [77].

Esmaeel Darezereshki y col., en 2012 investigaron las peculiaridades de la síntesis de Fe₃O₄ la cual se enfoca en el método de descomposición térmica. Se descubrió que los parámetros de dicha síntesis están determinados por la temperatura y la duración del proceso, esto para la obtención de tamaños nanométricos. Posteriormente los resultados del análisis de DRX mostró que las nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tienen un sistema cristalino romboédrico y una distribución de tamaños de aproximadamente 12 - 14 nm [78].

R. Al-Gaashani y col., en 2013 reportaron las nanoestructuras de hematita, las cuales se prepararon mediante descomposición térmica. Como resultado, las observaciones de los patrones de difracción mostraron que la fase de hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con una estructura romboédrica, mientras que las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) revelaron un tamaño bastante uniforme con un tamaño promedio de 20 nm [79].

K. Ngoi y col., en 2020, sintetizaron NPs de óxido de hierro a partir de la descomposición térmica de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en 1-octadeceno y oleilamina como surfactante. Los resultados por DRX presento morfología mayormente elipsoidal que esférica y compuestas principalmente por $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con tamaños de partícula entre 7.3 ± 2.6 y 7.6 ± 2.5 nm [80].

Camilah D. Powell y col., en 2021 informaron que el método de descomposición térmica es excelente para sintetiza nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Las caracterizaciones como DRX confirmo una estructura cristalina romboédrica y por SEM se observó tamaños de aproximadamente 4 – 150 nm [81].

Investigaciones relacionadas con la síntesis de nanocatalizadores de NiO por el método de descomposición térmica.

Sophie Carencó y col., en 2010 reportaron el estudio de síntesis de nanopartículas de NiO utilizando oleilamina y trioctilfosfina para la nucleación y crecimiento de las mismas, las cuales sintetizadas por el método de descomposición térmica. Los resultados mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) mostros tamaños de 50 – 80 nm [82].

Hongyan Duany col., en 2013 informaron que el método de descomposición térmica, es simple y novedoso para sintetizar nanopartículas de NiO y, no obstante, el uso de oleilamina aunado al TOP, produjo una mejor dispersión, tamaño y morfología de estas. Como resultado en DRX, los picos de difracción se pueden indexar como estructura estándar de níquel cúbico centrado en la cara con un diámetro promedio de 12.3 ± 0.69 nm [83].

Yuan Pan y col., en 2014 reportaron la obtención de nanopartículas de níquel monodispersas de diferentes tamaños, sintetizadas a través del método descomposición térmica. Los resultados de microscopía electrónica de transmisión (TEM) mostraron que el tamaño promedio de las nanopartículas sintetizadas fue de 18.97 ± 3.33 nm [84].

Chanyeon Kim y col., en 2014 investigaron la descomposición térmica para sintetizar nanopartículas de NiO añadiendo oleilamina y TOP a la síntesis para obtener tamaños nanométricos. Los resultados por microscopía electrónica de transmisión (TEM) mostro tamaños promedio de nanopartículas de 22 ± 2 nm. [85].

Maria Heilmann y col., en 2020 reportaron la síntesis de NiO mediante el método de descomposición térmica, el cual es simple y eficiente. Los resultados de DRX mostraron la obtención de una estructura tipo FCC, mientras que por microscopía electrónica de transmisión (TEM) mostró tamaños de aproximadamente 12.5 ± 0.5 nm [86].

Shengqing Liu y col., en 2018 reportaron una revisión exhaustiva desde el método de descomposición térmica. Durante el proceso se sintetizaron nanopartículas de NiO en oleilamina. Los resultados de (DRX) mostraron la obtención de una estructura tipo FCC, mientras que por microscopía electrónica de transmisión (TEM) mostro un tamaño aproximado de 150 nm [87].

Investigaciones relacionadas con la síntesis de nanocatalizadores de NiFe_2O_4 por el método de descomposición térmica.

Karpova T y col., en 2012, investigaron las peculiaridades de la síntesis de MFe_2O_4 (M = Mn, Co, Ni y Zn), la cual se basa en el método de descomposición térmica. Se descubrió que los parámetros de dicha síntesis están determinados por la temperatura y la duración del proceso, esto para la obtención de tamaños nanométricos. Como resultado, las imágenes SEM muestran nanopartículas de ferrita tipo espinela con tamaños de 50-120 nm que se distribuyen aleatoriamente y forman gránulos de mayores dimensiones [88].

Marcela Stoia y col., en 2012 desarrollaron nanopartículas de ferrita tipo espinela utilizando el método de descomposición térmica. Reportando las propiedades químicas, estructurales y magnéticas de dichas nanopartículas con la estructura espinela, MFe_2O_4 (donde $M = Ni, Zn, Mn, Co, Cd$). Como resultado, las imágenes de SEM, evidencian formación de polvos de níquel ferrita nanocristalino, mostrando tamaños de 5.2 - 5.3 nm [89].

Leonardo Pérez y col., en 2013, desarrollaron una metodología de síntesis fácil, eficiente, reproducible y escalable para obtener nanopartículas de ferrita tipo espinela. Se basa en la descomposición térmica de $Fe(acac)_3$ y $M(acac)_2$ ($M = Co, Mn, Cu$ y Ni) en oleilamina. Sintetizaron nanopartículas de MFe_2O_4 y el análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) revela la presencia de partículas semiesféricas dispersas con tamaños entre 5.1 y 15.5 nm, los patrones de difracción muestran los picos característicos de una estructura tipo espinela [90].

U. Kurtan y col., en 2016, reportaron un método fácil para sintetizar un nanocompuesto monodisperso de $NiFe_2O_4$ basándose en el método de descomposición térmica de $NiFe_2O_4$ en oleilamina y éter de bencilo. Posteriormente los resultados del análisis de DRX mostró la identificación de la estructura monofásica tipo espinela, la cual tiene una distribución de tamaño estrecha y monodispersa con tamaños de 7.7 nm [91].

L. Kiran Babu y col., en 2020 informaron que el método de descomposición térmica, es simple y novedoso. Sintetizaron nanopartículas de $NiFe_2O_4$ y, no obstante, el uso de etilenglicol como disolvente produjo una mejor dispersión de estas. Como resultado por medio de TEM indicaron que las nanopartículas sintetizadas están en una sola fase cúbica nanocristalina y las partículas tienen forma esférica con un diámetro promedio de 12.3 ± 0.69 nm [92].

Thomas Dippong y col., en 2021 reportaron avances recientes en la síntesis por el método de descomposición térmica y aplicaciones de nanopartículas MFe_2O_4 ($M = Co, Cu, Mn, Ni, Zn$), haciéndolo un método versátil y flexible. En este método, los precursores metálicos se calientan a diferentes temperaturas para controlar la nucleación y el crecimiento de nanopartículas, mejorando así las propiedades físicas, el tamaño de los cristales, porosidad y la superficie específica del material utilizando oleilamina o ácido oleico. Teniendo como resultados nanopartículas de ferrita

con estructura tipo espinela de acuerdo a las caracterizaciones posteriores a la síntesis llevada a cabo con tamaños de 12 - 22 nm [93].

Investigaciones relacionadas con la obtención de green diésel mediante la hidroconversión catalítica del aceite de *Elaeis Guineensis* empleando nanocatalizadores.

Rogelio Sotelo-Boyás y col., en 2012 llevaron a cabo experimentos en un reactor por lotes en un rango de temperatura de 300 a 400 °C y presiones iniciales de hidrógeno de 5 a 11 MPa. El tiempo de reacción se limitó a 3 h para evitar un alto grado de agrietamiento. Los catalizadores de Pt-zeolita y Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ mostraron una fuerte actividad catalítica para las reacciones de hidrogenación y, por lo tanto, se requirió una mayor gravedad para alcanzar una conversión de aceite relativamente alta en hidrocarburos líquidos. El catalizador Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ dio el mayor rendimiento de hidrocarburos líquidos en el rango de ebullición de la fracción de Green diésel, que contiene principalmente n-parafinas de C₁₅ a C₁₈ y, por lo tanto, con un alto número de cetano [94].

Atthapon Srifa y col., en 2018 reportaron la desoxigenación catalítica del aceite de palma con catalizadores de NiAl₂O₄. Se hizo uso de un reactor de cama de goteo de flujo hacia abajo en presencia de hidrógeno. La reacción se estudió a 500, 650 y 800 °C, mientras que los tiempos de reacción fueron de 3 horas para cada temperatura. Se utilizó 5.5 g de catalizador con una presión de H₂ de 5 MPa y una relación de alimentación de H₂/aceite de 1000 N (cm³ cm⁻³). Como resultado se obtuvo green diésel con una conversión de 94.3% y una selectividad de C₁₅- C₁₇ [95].

Thikhamporn Burimsitthigul y col., en 2020 reportaron la obtención de alcanos renovables del tipo green diésel mediante HDO de aceite de palma a las siguientes condiciones: reactor Parr de 250 ml, aceite de palma (1.5 g), decano (28.5 g) y catalizador (0.125 g o 0.375 % en peso basado en la solución). El sistema se presurizó a una presión inicial de H₂ a 30 bar y se calentó a la temperatura y tiempo deseado con una agitación constante a 150 rpm. Posteriormente el sistema se enfrió a temperatura ambiente. Se encontró que los catalizadores Ni-Mo son efectivos para el hidrotratamiento de aceite de palma y, se logró una conversión del 75.3% y una selectividad de C₁₄ a C₁₈ [96].

Mantha Gousi y col., en 2020 investigaron la producción de green diésel mediante nanocatalizadores de NiO utilizando como materia prima el aceite de palma. Las reacciones de hidroconversión se realizaron en un semi reactor tipo batch a 310 °C, 40 bar de hidrógeno y 100 mL/1g de nanocatalizadores, empleando un tiempo de 9 h. Después de finalizar la reacción, se dejó enfriar el reactor y se procedió a analizar los productos obtenidos mediante un cromatógrafo de gases. Estos nanocatalizadores mostraron un rendimiento de 71.5 % dentro de la selectividad de C₁₅ a C₁₈ [97].

Ahmad Zikri y col., en 2020 investigaron una alternativa ante los problemas existentes con combustibles derivados del petróleo. Realizaron pruebas de hidrotratamiento con catalizadores de NiMo/Al₂O₃ utilizando un reactor tipo batch a 280 °C – 380 °C, con presión de 4 – 9 MPa durante 5 h de reacción. Posteriormente se analizó el producto de la reacción, obteniendo a 315 °C una conversión de 68.2 %, con un índice de cetano de 70 – 90 [98].

Peng Liu y col., en 2021 investigaron el hidrotratamiento catalítico de triglicéridos sobre catalizadores a base de Ni. Las reacciones del hidrotratamiento de triglicéridos se formaron en una autoclave Parr de 50 ml. Las condiciones de hidrogenación fueron a temperatura de 320 °C, triglicéridos 2 g, catalizador 0.4 g, ciclohexano 20 g, presión de hidrógeno 3 MPa y tiempo de reacción de 4 h. Después de finalizar la reacción, la mezcla fue recogida, filtrada y analizada por un cromatógrafo de gases. Dichos catalizadores dieron el mayor rendimiento de hidrocarburos líquidos en el rango de ebullición, dentro de la selectividad del green diésel, que contiene principalmente n-parafinas de C₁₅ a C₁₈ y, por lo tanto, con un alto número de cetano [99].

2. Metodología experimental

En la primera etapa del proyecto de investigación se sintetizaron nanopartículas de α - Fe_2O_3 , NiO y NiFe_2O_4 mediante el método de síntesis hot injection process, usando oleilamina como medio para la reacción. Como segunda etapa, las nanopartículas sintetizadas se caracterizaron por diferentes técnicas: Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Dispersión de Luz Dinámica (DLS) y Microscopia electrónica de transmisión de barrido (STEM).

En la tercera etapa, el aceite de palma se caracterizó mediante un densímetro y viscosímetro, así como la titulación de la materia prima con el fin de conocer el índice de acidez. Posteriormente, se realizó la evaluación catalítica en un reactor batch tipo Parr implementando los tres nanocatalizadores sintetizados para el proceso de obtención de green diésel. Finalmente se caracterizó el producto de la reacción mediante un espectrofotómetro UV-vis para la identificación de n-C₁₆. En la figura 2.1 se muestra el esquema de la metodología general que se llevó a cabo para el desarrollo de este proyecto.

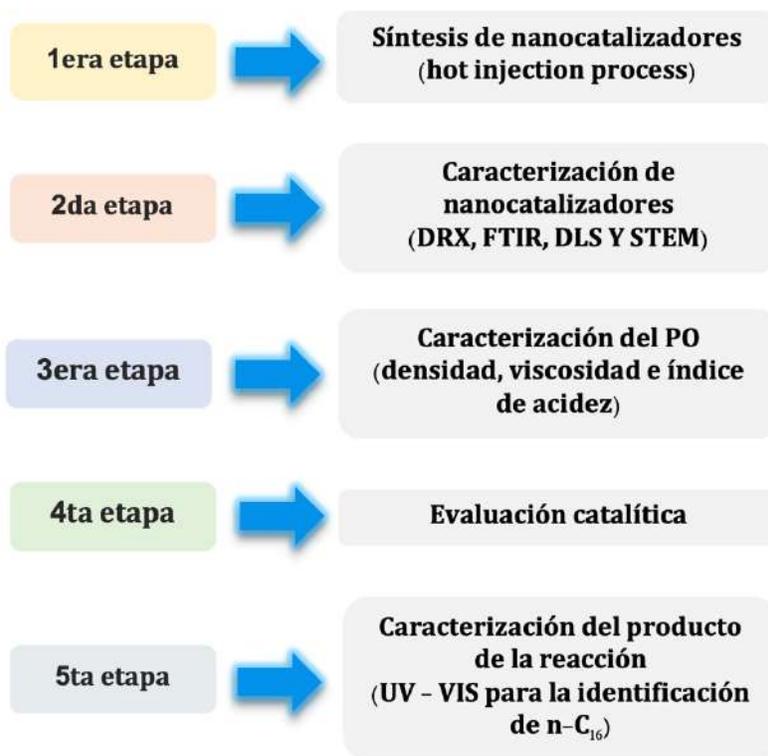


Figura 2.1. Esquema de la metodología general.

2.1 Reactivos para síntesis de catalizadores

Acetilacetato de hierro (III) ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, Sigma-Aldrich, 97 %), acetilacetato de níquel (II) ($\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, Sigma-Aldrich, 95 %), oleilamina ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$, Sigma Aldrich grado técnico, 70 %) y etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, Fermont, 99.9 %). La tabla que se muestra a continuación proporciona la información que desempeño cada reactivo utilizado en el desarrollo de nanocatalizadores.

Tabla 2.1. Función de los reactivos empleados en la síntesis de los materiales.

Nombre	Fórmula	Uso
Acetilacetato de hierro (III)	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	Precursor
Acetilacetato de níquel (II)	$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	Precursor
Oleilamina	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$	Agente reductor y estabilizante
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Solvente
cloroformo	CHCl_3	Solvente

2.2 Síntesis de nanocatalizadores de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, NiO y NiFe_2O_4

Los nanomateriales fueron sintetizados utilizando el proceso de inyección en caliente. El método consiste en precalentar el solvente oleilamina por debajo de su punto de ebullición con una rampa de calentamiento de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ para posteriormente añadir los precursores organometálicos. Por lo general, para los catalizadores de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se adicionaron 2 mmol del precursor $\text{Fe}(\text{acac})_3$ al solvente previamente calentado y la solución se mantuvo bajo agitación continua durante 2 h.

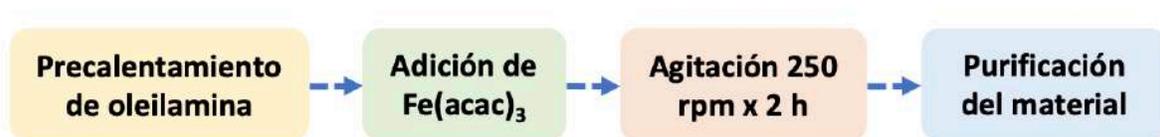


Figura 2.2. Metodología de síntesis de nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Seguido, para las partículas de NiO se utilizaron 2 mmol del precursor $\text{Ni}(\text{acac})_2$ en oleilamina y un tiempo de reacción de 2 h.

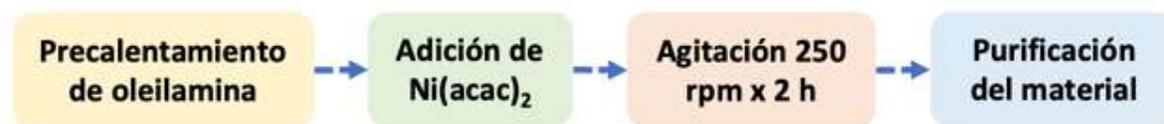


Figura 2.3. Metodología de síntesis de nanopartículas de NiO.

Por último, para sintetizar los nanocatalizadores de NiFe_2O_4 se utilizó el mismo método con una ligera diferencia. Se adicionaron los precursores en una relación molar 2:1 de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y $\text{Ni}(\text{acac})_2$ al solvente para formar una mezcla y mantuvo bajo agitación por 3 h. La solución resultante de cada reacción fue retirará de la fuente de calor y dejó enfriar a temperatura ambiente antes de cualquier paso adicional.

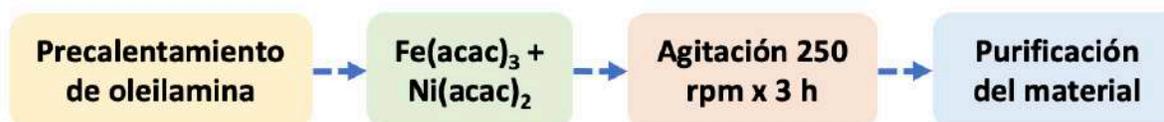


Figura 2.4. Metodología de síntesis de nanopartículas de NiFe_2O_3 .

Finalmente, el producto fue dividió en tres partes iguales y deposito en tubos para centrifuga de 50 ml. Se adicionó etanol a cada muestra y centrifugó a 6,000 rpm durante 25 minutos. Al terminar el proceso de centrifugación, se recolectó el precipitado y lavó en repetidas ocasiones con solvente para retirar los residuos de la reacción.

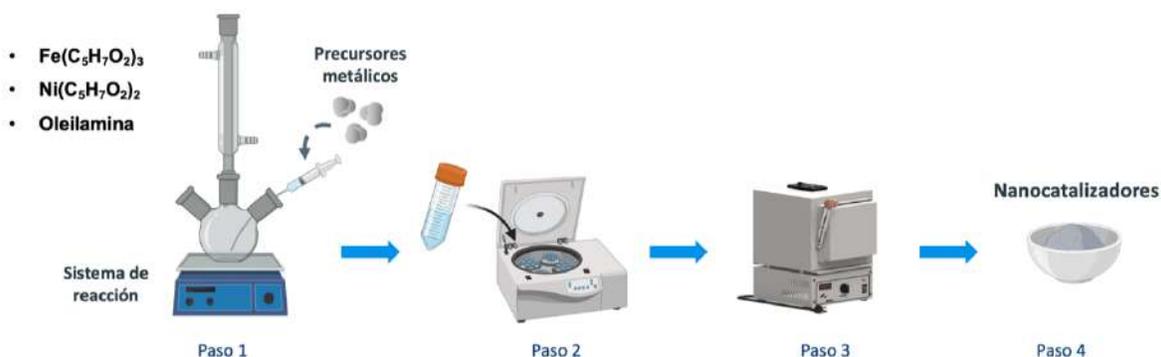


Figura 2.5. Resumen de metodología general para síntesis de nanocatalizadores.

2.3 Caracterización de nanocatalizadores

Los nanocatalizadores sintetizados fueron analizados para determinar sus propiedades fisicoquímicas mediante las siguientes técnicas: dispersión de luz dinámica (DLS) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), se llevó a cabo en el Centro de Investigación en Petroquímica del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Mientras que difracción de rayos X (DRX), se realizó en el Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA-IPN) Unidad Altamira y, por último, Microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) en el Instituto Tecnológico de Cancún.

2.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

La estructura cristalina de los materiales sintetizados se obtuvo por difracción de rayos X (XRD) con un difractómetro Bruker D8 Advance en las siguientes condiciones experimentales: radiación $\text{CuK}\alpha$, 40 kV y 30 mA, en un rango de 2θ entre 10 y 70°. La identificación de la fase y estructura cristalina de cada muestra se determinó mediante el software Highscore Plus de Malvern Panalytical versión 3.0.5 con la base de datos PDF-2.

2.3.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Este análisis mide un espectro de absorción infrarroja, el cual proporciona información sobre los grupos funcionales presentes y las interacciones entre los enlaces de las moléculas estabilizantes y las nanopartículas. La preparación previa es la calcinación de las muestras mediante un flujo de aire, posteriormente la muestra se colocó el lector del equipo haciendo presión para controlar la calidad del espectro. Este análisis se realizó con un espectrómetro marca Perkin Elmer Spectrum 100.

2.3.3 Dispersión de luz dinámica (DLS)

Se determinó la distribución del tamaño promedio de las partículas en suspensión mediante la técnica de Dispersión de Luz Dinámica utilizando un equipo Anton Paar Litesizer 500. Para esta técnica las muestras se prepararon a una concentración de 0.1 mg/ml utilizando tolueno como medio dispersante.

2.3.4 Microscopia electrónica de transmisión de barrido (STEM)

Esta caracterización permitirá obtener información sobre la muestra, incluida la morfología y distribución de tamaños de partícula. Antes de proceder al análisis, las muestras se calcinaron bajo un flujo de aire. La preparación de las muestras consistió en dispersarlas en hexano, posteriormente se tomó una gota de la solución dispersada, depositándola sobre una rejilla de cobre, secada a temperatura ambiente para ser analizadas mediante un equipo Jeol, modelo 7600 - F operando a 30 kV y 25 kV, a alta y baja resolución. Finalmente, la interpretación de las micrografías se realizó mediante el software ImageJ.

2.4 Caracterización de materia prima

2.4.1 Viscosidad

La viscosidad dinámica del aceite de palma se determinó con un viscosímetro de la marca Brookfield modelo DV II +Pro haciendo uso de la geometría (S27), compatible con la norma ASTM D445 [74]. Se realizaron 6 análisis durante 5 min a temperatura ambiente.

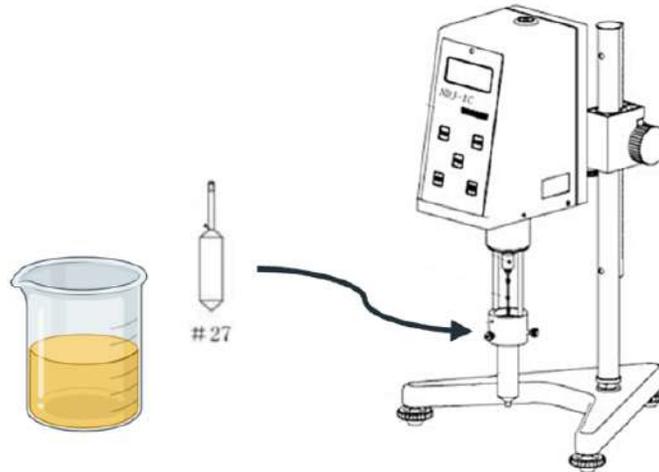


Figura 2.6. Determinación de viscosidad con el equipo Brookfield modelo DV II +Pro.

2.4.2 Densidad

La densidad del aceite se determinó en un equipo de la marca Anton Paar, modelo DMA-4200M, el cual es compatible con la norma ASTM D287 [74]. Se hizo un precalentamiento de la muestra de aceite a 40 °C para facilitar la inyección del mismo. Posteriormente se configuro el equipo para realizar 5 mediciones de la muestra inyectada, con un tiempo de análisis de 20 minutos.

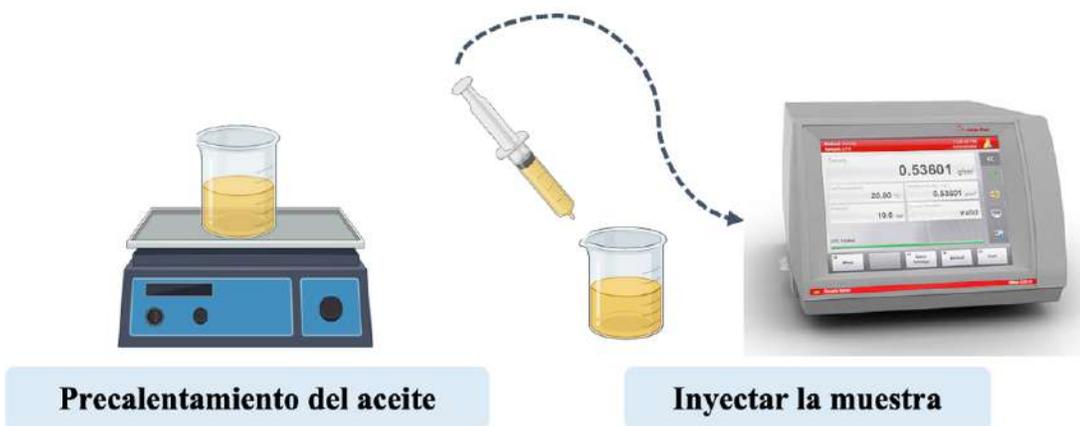


Figura 2.7. Metodología para medir la densidad del aceite de palma.

2.5 Titulación del aceite de palma

Para la determinación del índice de acidez del aceite de palma, previamente se preparó fenolftaleína e KOH, tal como se describe a continuación.

Fenolftaleína

Para la preparación de la solución de fenolftaleína ($C_{20}H_{14}O_4$, Sigma-Aldrich), se pesaron 0.5 g y 1% (m/v) de etanol (C_2H_6O , Fermont, 99.9 %). Se mezclaron en un vaso precipitado durante 5 minutos para la dispersión del mismo. Posteriormente se guardó en un vial.



Figura 2.8. Metodología para la preparación de fenolftaleína.

Hidróxido de potasio

Para la solución de KOH (Sigma-Aldrich, 90%), se pesaron 0.56 g y se diluyeron en una pequeña cantidad en un vaso de precipitado junto con agua destilada, hasta terminar la cantidad inicial. Posteriormente, se estandarizó la mezcla en un matraz de medición estándar de 100 mL con agua destilada. Finalmente, se guardó en un vial para realizar la titulación del aceite.



Figura 2.9. Metodología para la preparación de la solución de KOH.

2.5.1 Índice de acidez

Se realizó la titulación del aceite para conocer el índice de acidez. Se pesaron 5 g de muestra de aceite, después se agregaron 25 mL de alcohol etílico. La mezcla se calentó a baño maría durante 5 min, después de este tiempo se enfría a temperatura ambiente. Posteriormente se agregaron unas gotas de fenolftaleína, agitándose vigorosamente después de cada adición de álcali para asegurar la completa neutralización de los ácidos grasos libres, hasta que la coloración persistiera durante unos segundos. Una vez que se tuvo el vire se anotaron los mL gastados.

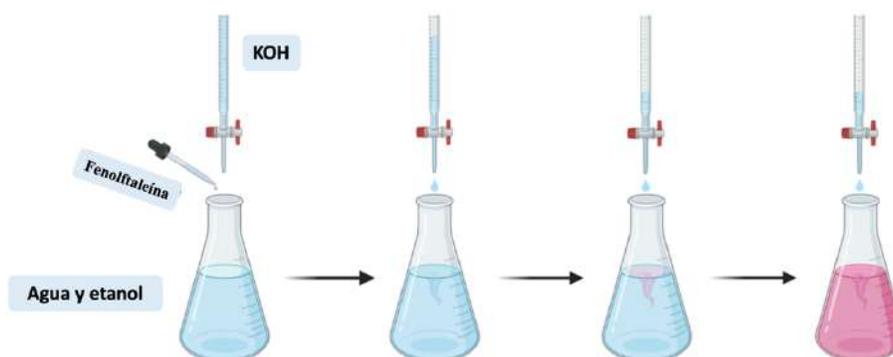


Figura 2.10. Titulación del aceite palma para determinación del índice de acidez.

2.5. Determinación del índice de acidez

De acuerdo a la Norma Mexicana NMX-F-101-SCFI-2012 se determinó el índice de acidez presente en el aceite de palma [100]. Se calculó cierta cantidad de mg de KOH para neutralizar los ácidos grasos presentes en 1 g de muestra a través de la siguiente ecuación (2):

$$\text{Índice de acidez} = \frac{56.1 * N * V}{P} \quad \text{Ecuación 2}$$

56.1 = Equivalente químico de la potasa

N = Normalidad de la solución de hidróxido de potasio

V = cm³ de solución valorada de KOH utilizados en la titulación de la muestra

P = Masa de muestra en g

2.6 Evaluación de los nanocatalizadores en el proceso de obtención de green diésel

La evaluación catalítica se llevó a cabo en un reactor batch tipo Parr modelo 4577. Cada experimento se realizó con 26 mL de aceite de palma, 80 mL de n-heptano con 1000 y 500 ppm de los tres diferentes catalizadores. El reactor fue purgado durante 10 min con nitrógeno para remover el aire y después se presurizo con hidrógeno. Las condiciones de reacción fueron de 350 °C durante 3 h y 3.5 MPa de presión de H₂. La agitación se mantuvo constante en 250 rpm para asegurar la total dispersión de los nanocatalizadores en el aceite.

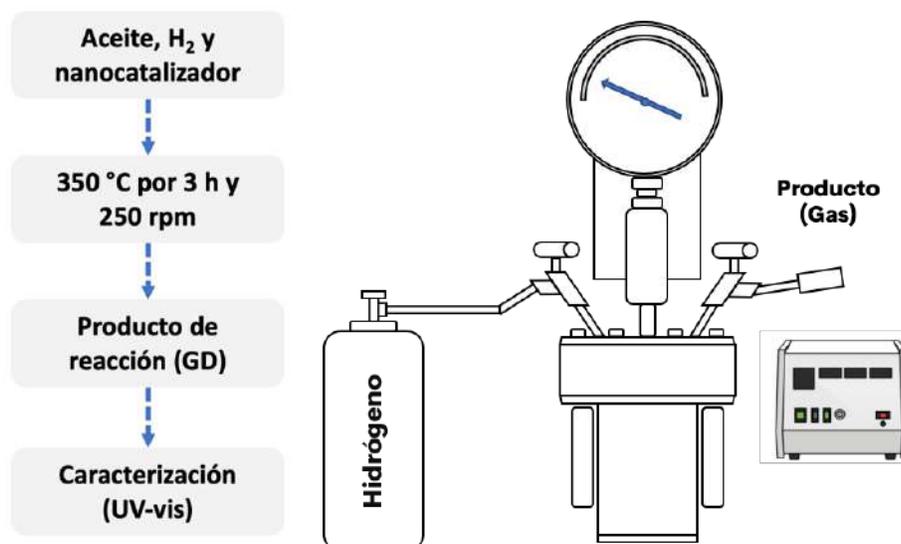


Figura 2.11. Metodología para hidroconversión catalítica.

2.7 Caracterización del producto de la reacción para identificación de n-C₁₆

Para la identificación del hidrocarburo n-C₁₆ generado durante la reacción se utilizó una curva de calibración. Previamente se preparó una solución madre de 1,000 mg·L⁻¹ de n-C₁₆ en tolueno y se disolvieron en diferentes concentraciones, tal como se observa en la figura 2.11.

Los cambios en la concentración se determinaron con el espectrofotómetro UV-vis de la marca Agilent Technologies – Cary 60. Las concentraciones iniciales para la curva de calibración fueron soluciones de 10 mg·L⁻¹ a 60 mg·L⁻¹. Brevemente, se diluyó 1 microlitro de la muestra en 100 mL de tolueno y se procedió a realizar las mediciones para determinar el n-alcano (n-C₁₆) generado durante la reacción.

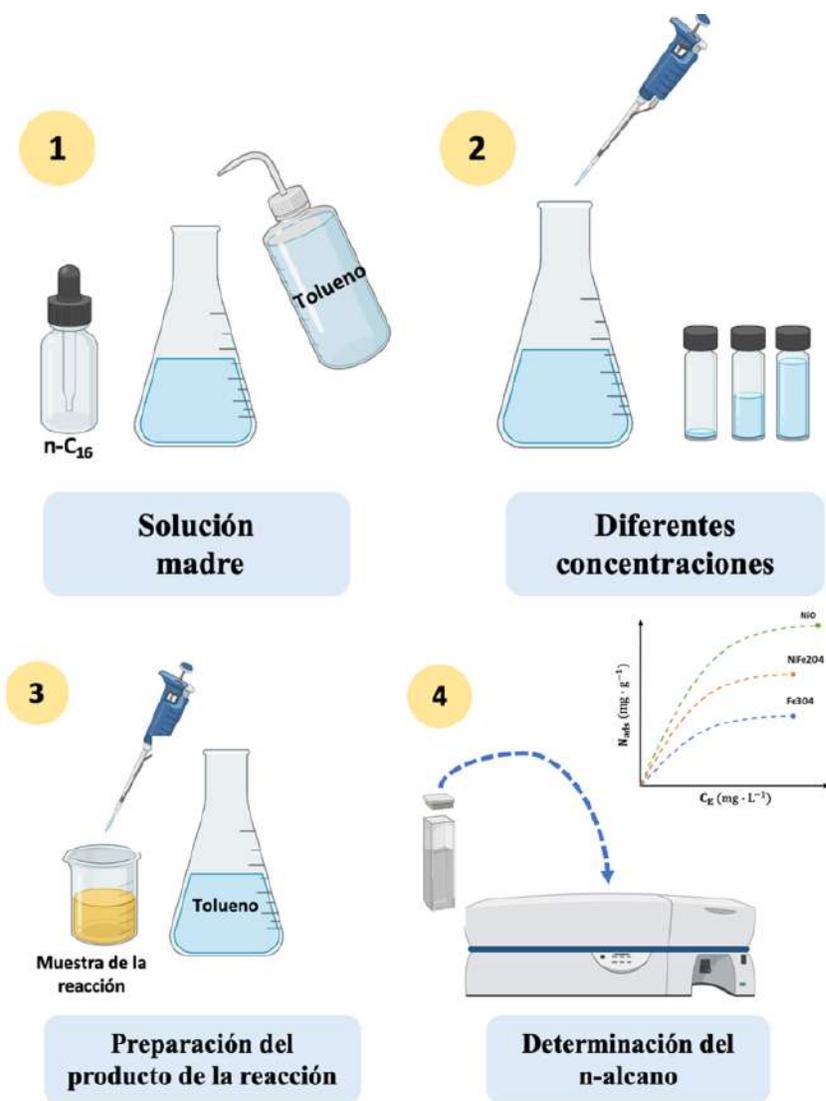


Figura 2.12. Metodología para identificación de $n-C_{16}$.

3. Resultados y discusiones

3.1 Nanocatalizadores de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, NiO y NiFe_2O_4

3.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Las propiedades cristalográficas de los materiales sintetizados a partir de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ se muestra en la Figura 3.1. El patrón de difracción indica una estructura romboédrica (grupo espacial R-3, número 148). Los picos en $2\theta = 24.125^\circ$, 33.115° , 35.612° , 40.836° , 49.417° , 54.005° , 62.385° y 63.966° asignados a los planos (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214) y (300) son característicos de la fase de hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [101] acorde a la tarjeta JPDFS # 00-024-0072 [Figura B2], tal como se muestra en la figura 3.1.

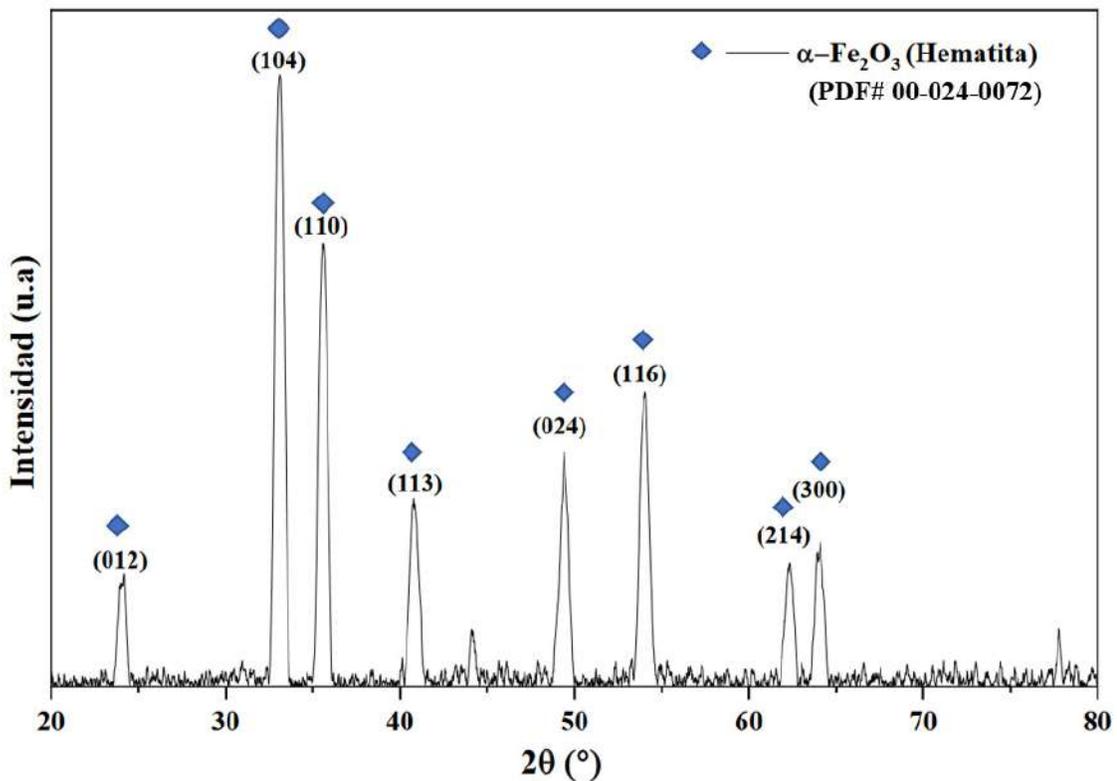


Figura 3.1. Difractograma de las nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Al mezclar los precursores anteriores de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y $\text{Ni}(\text{acac})_2$ en una proporción (2:1), se obtiene una estructura cúbica perteneciente al grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$, número 227. Según los picos de difracción localizados en el plano $2\theta = 30.29^\circ$, 35.68° , 43.36° , 53.81° , 57.37° y 63° correspondientes a los planos (220), (311), (400), (422), (511) y (440) son característicos de la fase trevorita NiFe_2O_4 acorde a la tarjeta JPDFS # 00-044-1485 [Figura B3], como se muestra en la figura 3.2. En ambos casos, los resultados fueron consistentes con investigaciones desarrolladas por *Thomas Dippong y col.*, en 2021, *Babu LK y col.*, en 2020 y *Kurtan U y col.*, en 2016 [102-104].

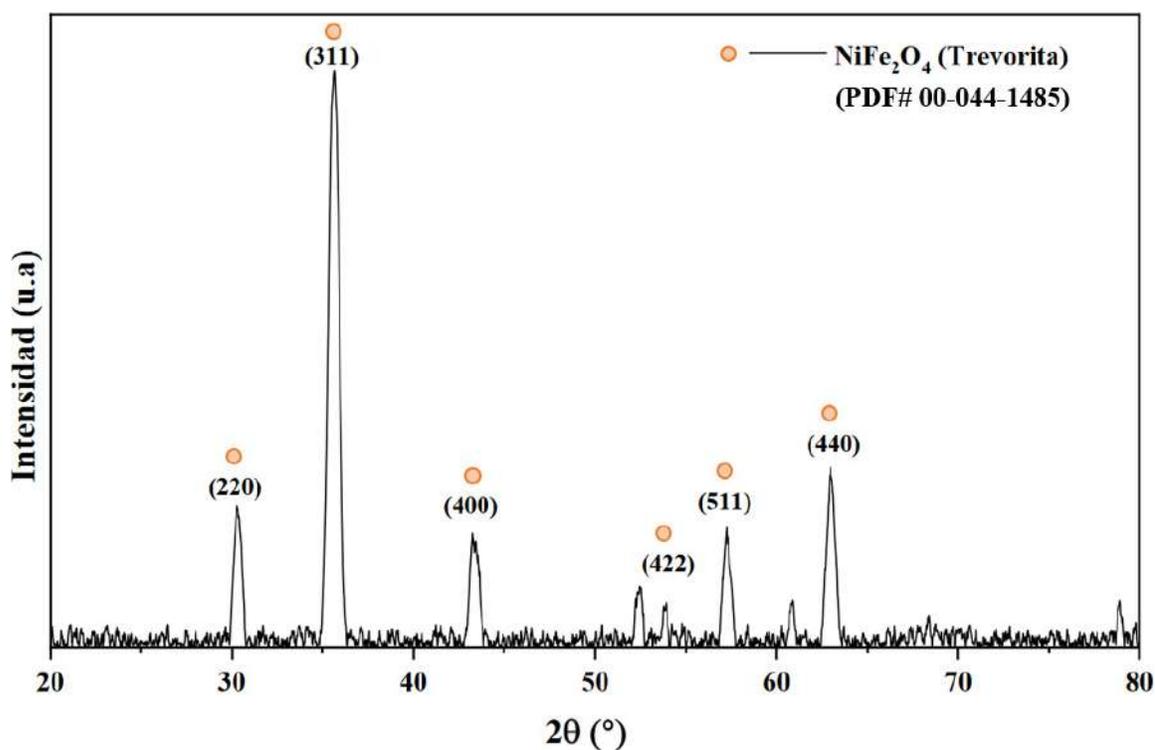


Figura 3.2. Difractograma de las nanopartículas de NiFe_2O_4 .

En el caso de la Figura 3.3, muestra el difractograma de los nanocatalizadores sintetizados a partir del precursor organometálico $\text{Ni}(\text{acac})_2$. El patrón de difracción indica una estructura cúbica centrada en las caras (fcc) (grupo espacial $\text{Fm}-3\text{m}$, número 225). Los picos en $2\theta = 37.22^\circ$, 43.25° , 62.83° , 75.35° y 79.34° asignados a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) corresponden a NiO acorde a la tarjeta ISCD # 01-073-1523 [Figura B4]. En investigaciones desarrolladas por *Kurtan U y col.*, en 2016, se informa de la misma estructura [104].

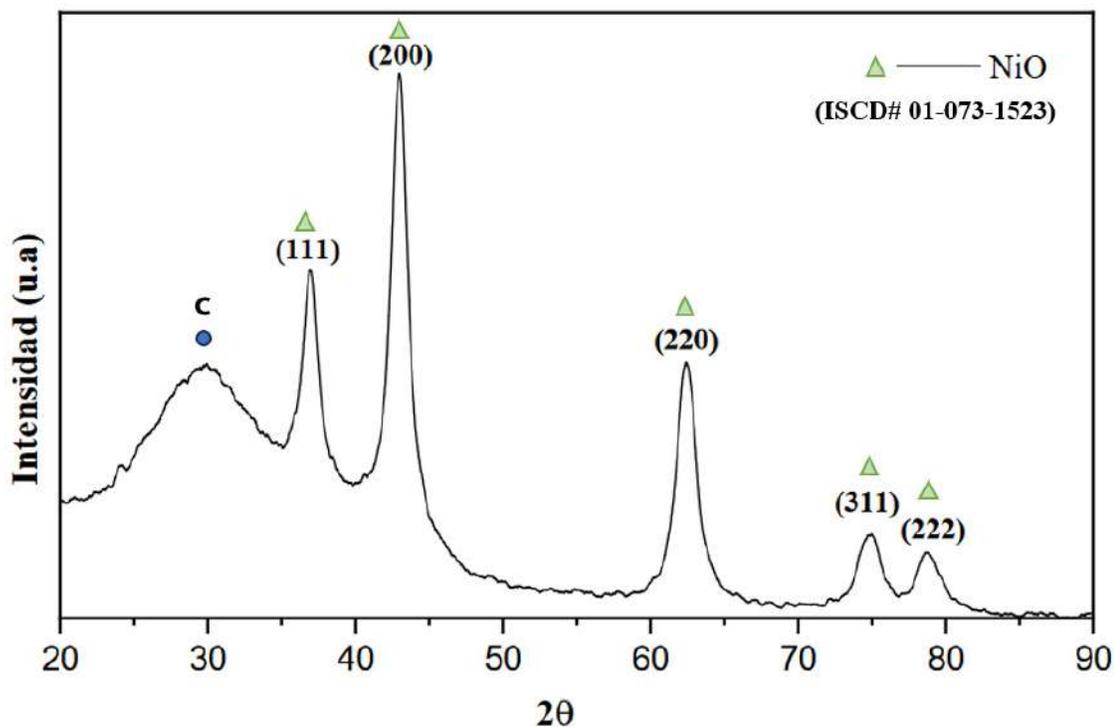


Figura 3.3. Difractograma de las nanopartículas de NiO.

Usando la ecuación de Debye-Scherrer [105], se determinó el tamaño del cristal para todas las muestras sintetizadas [Figura B1]. Se obtuvo a partir de la anchura máxima de media altura (FWHM) del plano (104) α -Fe₂O₃, (200) NiO y (311) NiFe₂O₄. Para muestras de hematita y trevorita, el tamaño del cristal es equivalente al tamaño de partícula debido a que son materiales monocristalinos. Los catalizadores de NiO están compuestos por nanocristales de 5.5 nm y al tener un tamaño de partícula promedio de 146 nm se puede determinar que es un material policristalino [Figura B1]. El resumen de los perfiles DRX se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Perfil de difracción de rayos X de los nanocatalizadores sintetizados.

Fase	α -Fe ₂ O ₃	NiO	NiFe ₂ O ₄
Sistema cristalino	Romboédrico	Cúbico	Cúbico
Tamaño de cristal	15.98 nm	5.5 nm	13.93 nm

3.1.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los nanomateriales fueron analizados mediante espectroscopia IR para determinar los grupos funcionales presentes en la superficie. En la figura 3.4 se observan los espectros de los nanocatalizadores de α -Fe₂O₃, NiO y NiFe₂O₄ en el rango de 4000 a 400 cm⁻¹. Todas las muestras analizadas exhiben las bandas entre 2922 cm⁻¹ y 2854 cm⁻¹ que corresponden a las vibraciones de estiramiento simétricas (*vs*) y asimétricas (*vas*) de los grupos (C-H) [106].

Estas asignaciones se atribuyen a la oleilamina utilizada en la síntesis del material, indican la presencia de grupos amino sobre la superficie de los catalizadores, los cuales proporcionan estabilidad y evitan la aglomeración de los mismos [107]. Las bandas entre los 500 a 400 cm⁻¹ corresponde a las fuertes vibraciones de los enlaces metal-oxígeno [108-109].

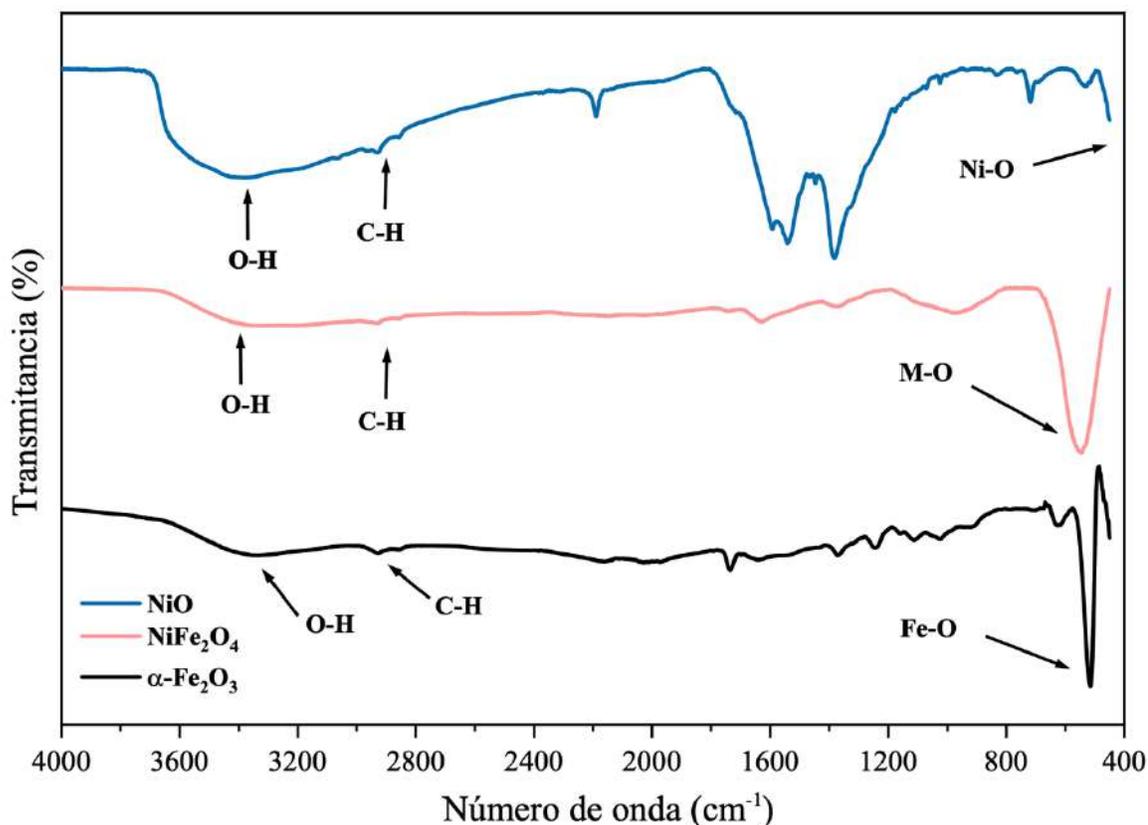


Figura 3.4. Espectro infrarrojo de nanocatalizadores de α -Fe₂O₃, NiFe₂O₄ y NiO.

De acuerdo a las figuras 3.5 y 3.6, se observa el cambio de intensidad de los picos, siendo estos más prominentes después de una calcinación mediante un flujo de aire [110]. Las vibraciones de estiramiento de O-H disminuye en comparativa de un secado estático, también las bandas del grupo amino se reduce, favoreciendo a tener mejores resultados en los patrones de difracción, por otro lado, la banda típica de 400 a 800 cm^{-1} de los enlaces metal – oxígeno se hacen más prominentes después de la calcinación dinámica.

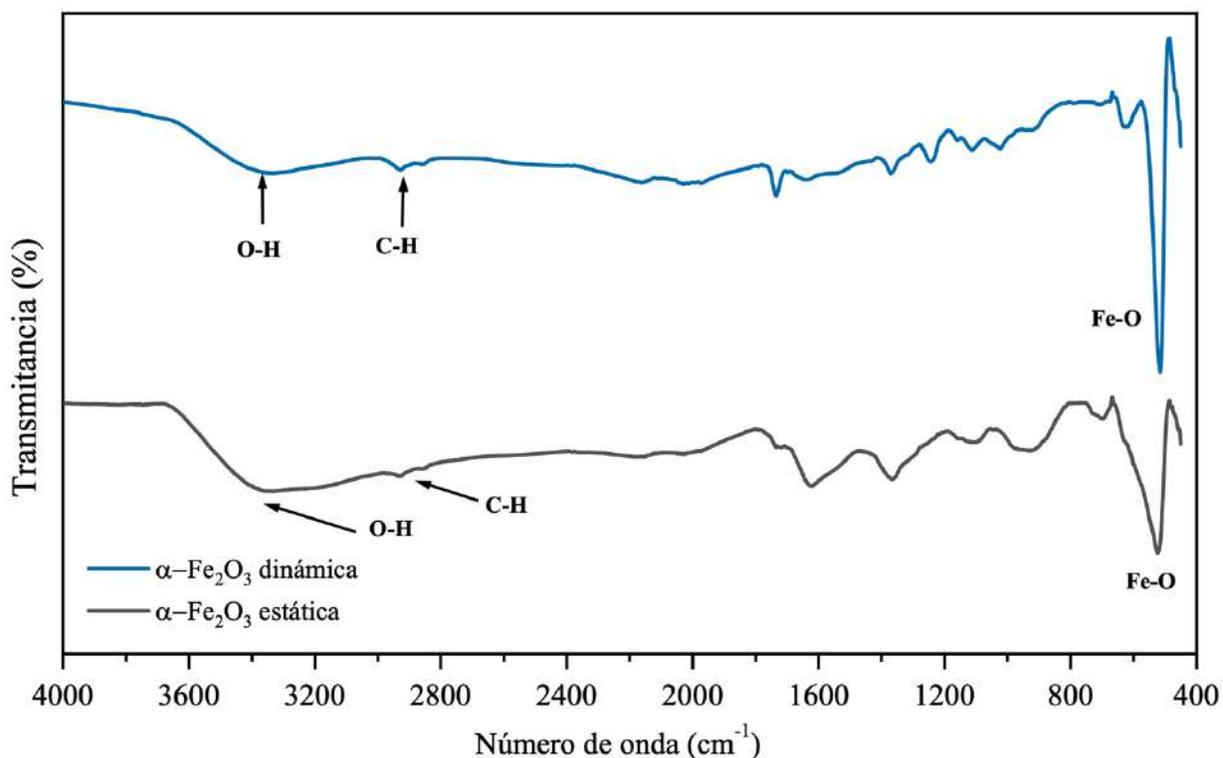


Figura 3.5. Espectro del nanocatalizador de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ calcinado mediante un flujo de aire.

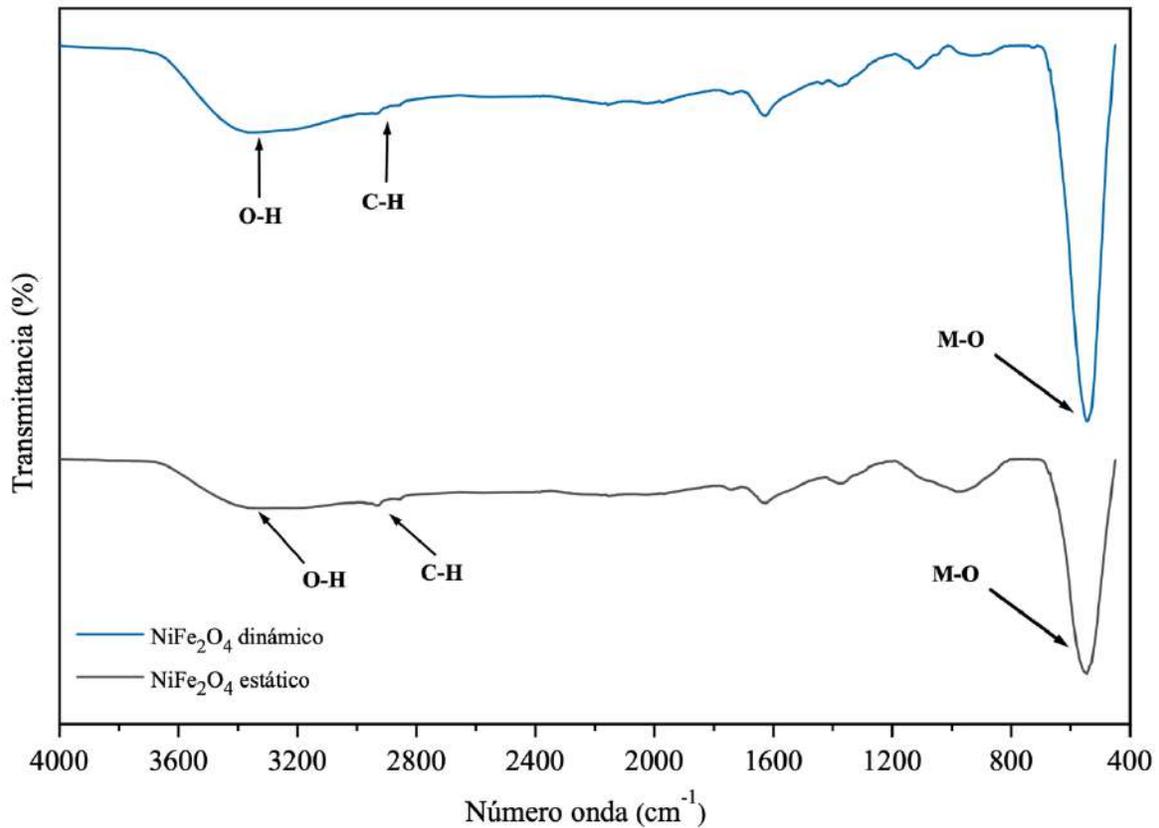


Figura 3.6. Espectro del nanocatalizador de NiFe_2O_4 calcinado mediante un flujo de aire.

3.1.3 Dispersión de luz dinámica (DLS)

A continuación, se describe la distribución del tamaño de partícula de los catalizadores de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, NiFe_2O_4 y NiO obtenidos por la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS).

El histograma rosa de la figura 3.7 muestra tamaños de partícula para hematita entre 8 - 15 nm, con un tamaño promedio de 11.74 nm. Para los catalizadores de trevorita, los cuales tienen tamaños de partícula similares que van de 8 a 17 nm y un tamaño promedio de 12.28 nm, se puede ver en el histograma azul de la figura 3.8.

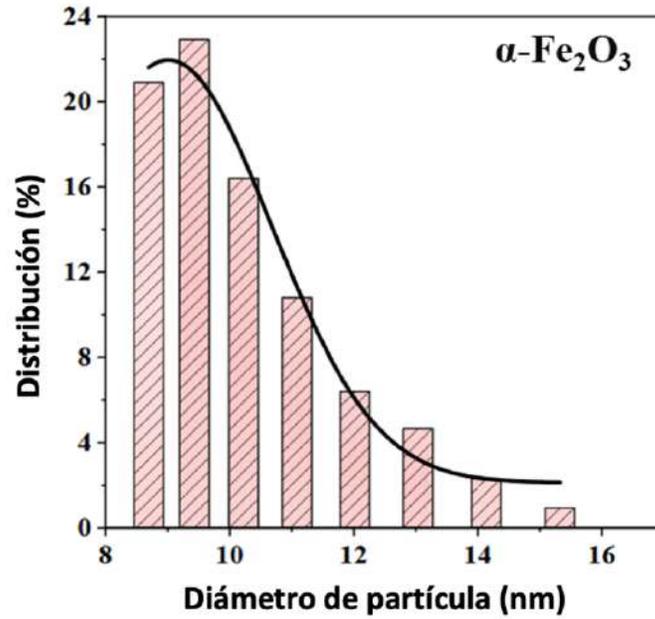


Figura 3.7. Distribución del diámetro de partícula para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

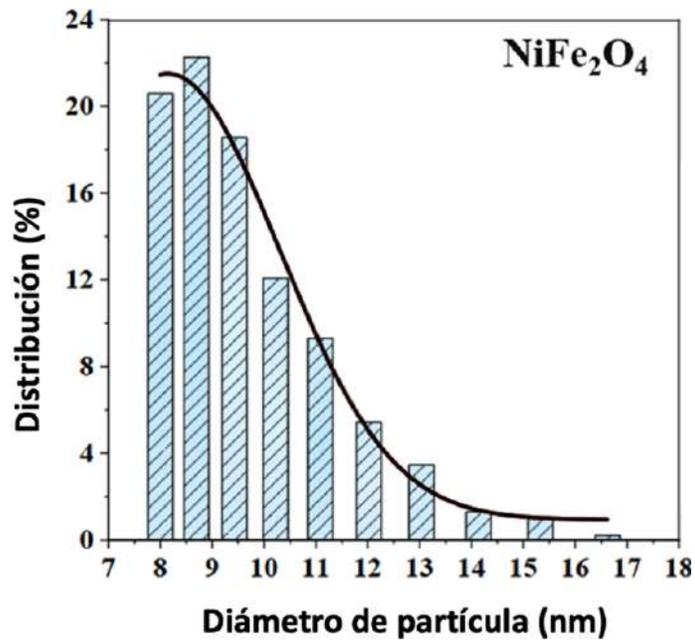


Figura 3.8. Distribución del diámetro de partícula para NiFe_2O_4 .

Por último los catalizadores de NiO, a diferencia de los dos materiales anteriores, tienen tamaños entre 100 - 280 nm, causados por la posible aglomeración de los mismos como se observa en la figura 3.9. Lo anterior mencionado se puede corroborar mediante las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM).

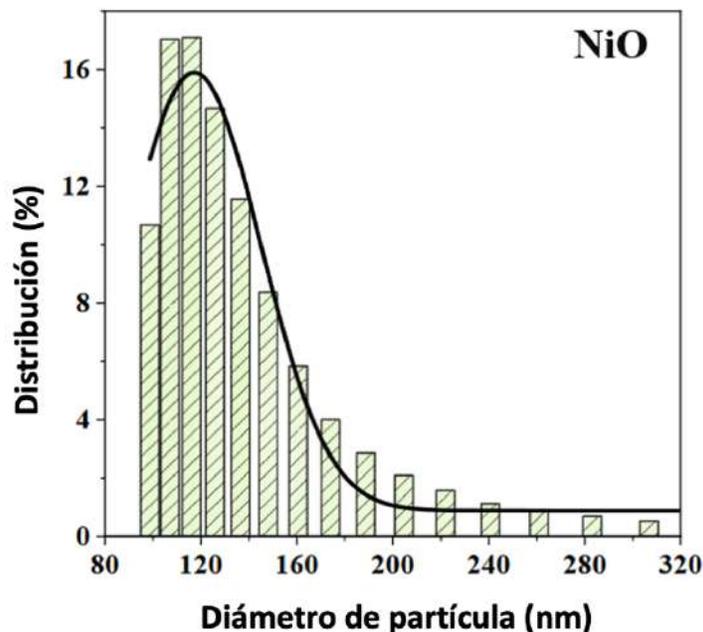


Figura 3.9. Distribución del diámetro de partícula para NiO.

3.1.4 Microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM)

La determinación de la forma y tamaño de las nanopartículas se llevó a cabo mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM), obtenidas a partir de acetilacetato de hierro (III) y acetilacetato de níquel (II). De acuerdo a la figura 3.10, 3.11 y 3.12 se observan las micrografías de los materiales sintetizados.

En primera instancia, para las nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de acuerdo a la figura 3.10 se observan partículas esféricas, presentando una completa homogeneidad en la forma y tamaño de las mismas. Las nanopartículas exhiben tamaños de 4 – 14 nm, lo cual se corrobora con los resultados obtenidos por DLS con un diámetro de partícula de 12 nm aproximadamente.

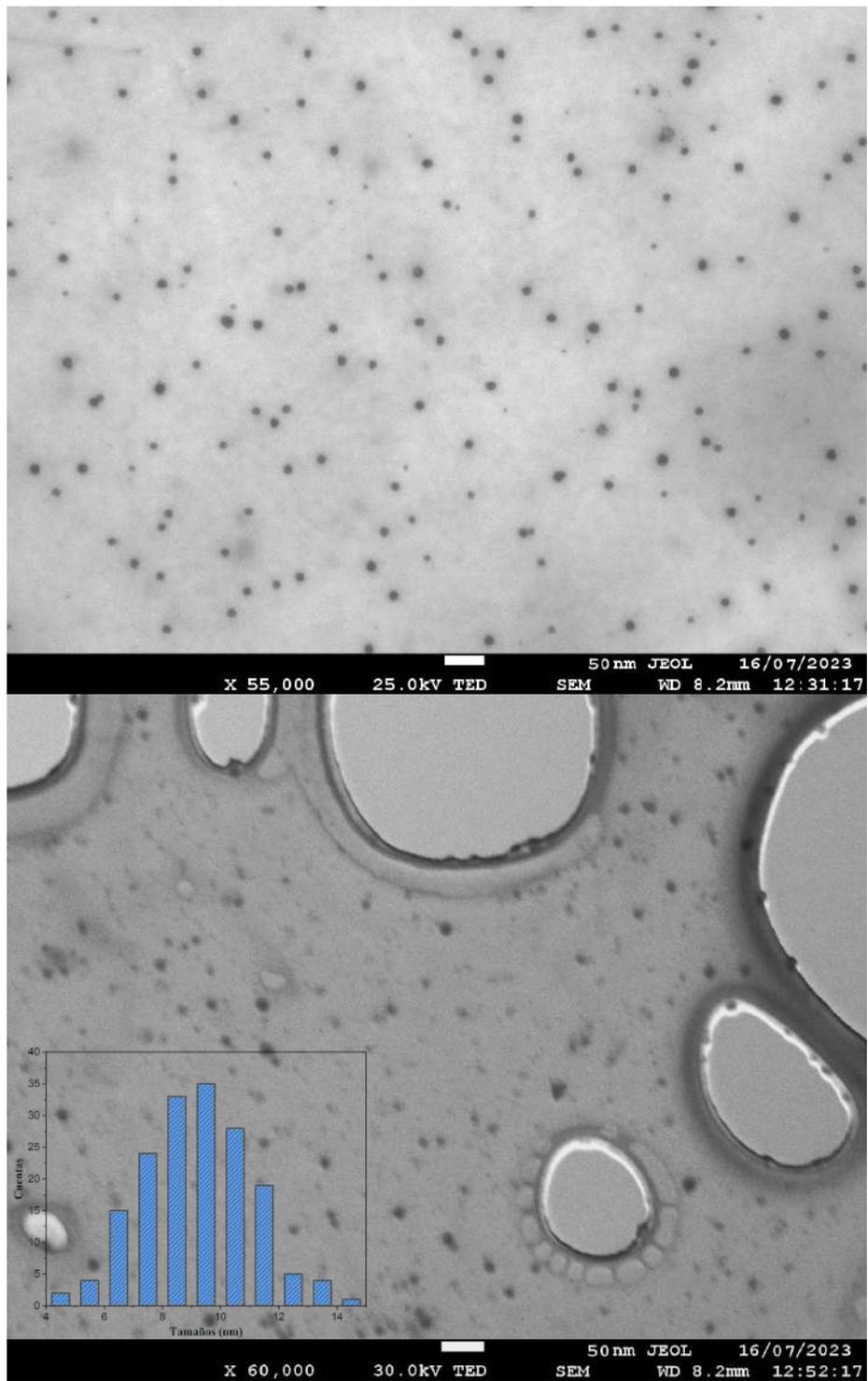


Figura 3.10. Micrografía de nanopartículas de α -Fe₂O₃.

Seguido de las nanopartículas de NiO, donde se observa en la figura 3.11 una morfología esférica irregular y diámetros que van desde 20 - 110 nm, esto se debe a las aglomeraciones de las mismas. Esto fue repetido por *Hongyan Duany col.*, en 2013 [83], *Yuan Pan y col.*, en 2014 [84] y *Shengqing Liu y col.*, en 2018 [87].

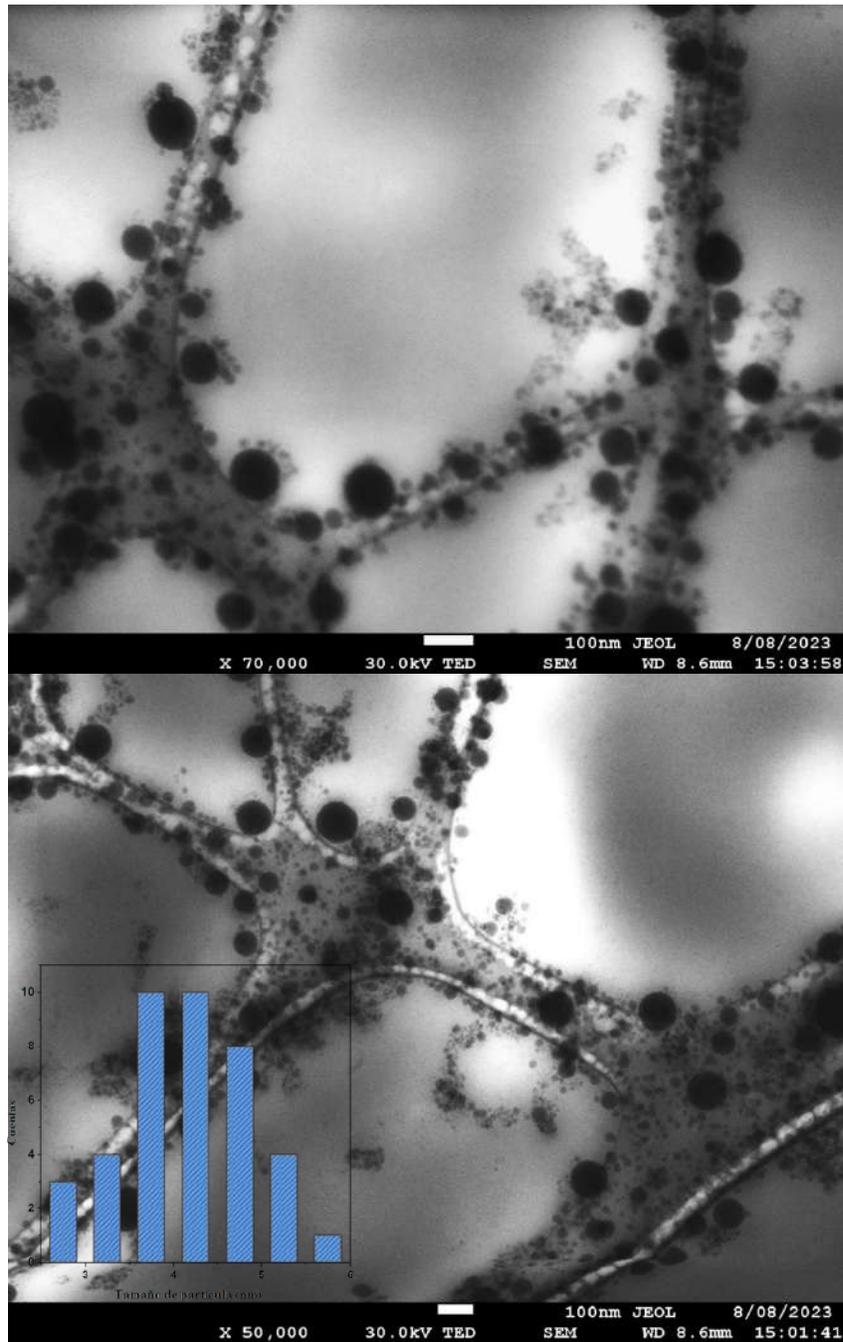


Figura 3.11. Micrografía de nanopartículas de NiO.

Finalmente, la micrografía de las nanopartículas de NiFe_2O_4 de acuerdo a la figura 3.12 muestra tamaños promedio de 4 a 6 nm con morfología esférica irregular. Estos se confirman por los resultados obtenidos en DLS, así como también investigaciones por *Marcela Stoia y col.*, en 2012 [89], *Leonardo Pérez y col.*, en 2016 [90] y *Thomas Dippong y col.*, en 2021 [93].

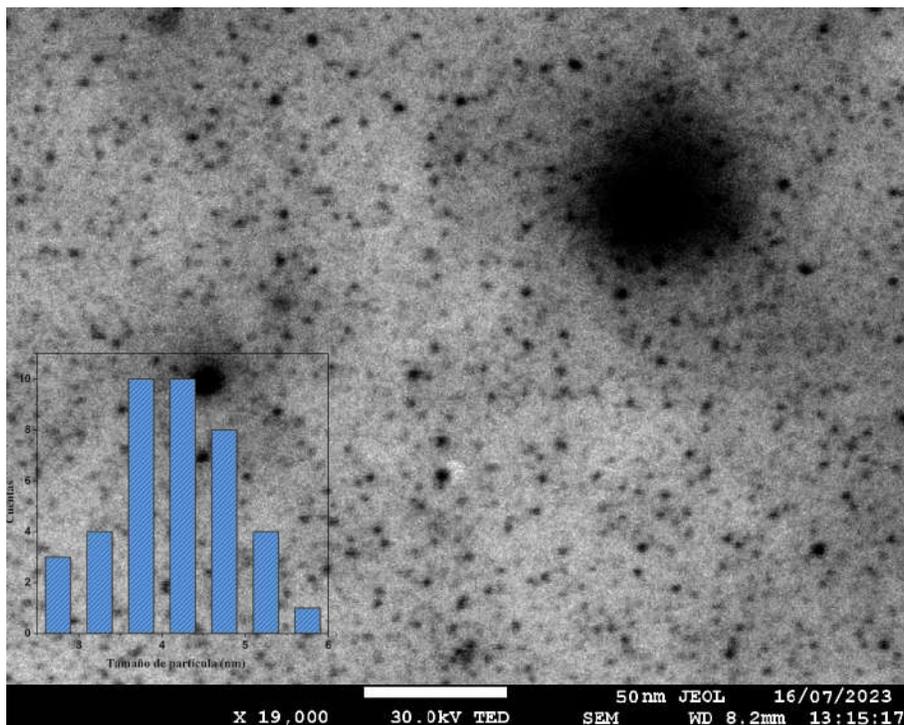


Figura 3.12. Micrografía de nanopartículas de NiFe_2O_4 .

3.2 Propiedades del aceite *Elaeis Guineensis*

3.2.1 Viscosidad

La viscosidad del aceite se determinó de acuerdo con la norma estándar ASTM D445 [74]. De acuerdo a la tabla 3.2, se observa que la viscosidad disminuye a medida que la velocidad del torque aumenta. Esto como consecuencia por el espesor del aceite, el cual se mide por el tiempo y temperatura, fluyendo a una cantidad determinada. Por tanto, la dispersión del aceite en conjunto del nanocatalizador en el proceso catalítico es favorable debido a las condiciones de reacción.

Tabla 3.2 Determinación de viscosidad a temperatura ambiente.

cP	RPM
9500	1.5
3292	6
2146	12
825	20
545	50

3.2.2 Densidad

La densidad del aceite se determinó de acuerdo con la norma estándar ASTM D287 [74]. Como resultado, se obtuvo una densidad de 1.0463 g/cm³ antes de la hidroconversión catalítica. El producto líquido de la reacción tuvo un cambio relevante en comparativa con la densidad inicial, obteniéndose 0.8585 g/cm³.

3.2.3 Índice de acidez

El aceite de palma para uso comestible cumple con lo estipulado de acuerdo a la norma mexicana NMX-F-590- SCFI-2009 [100]. Se determinó que el índice de acidez del aceite *Elaeis Guineensis* es de 0.8976 mg KOH/g. Este resultado es favorable ya que no se requiere un tratamiento adicional para que se pueda llevar a cabo la hidroconversión, debido a que, en determinados casos, cuando este no cumple con el índice de acidez adecuado, promueve a la formación de parafina.

3.3 Evaluación de los nanocatalizadores de α -Fe₂O₃, NiFe₂O₄ y NiO en el proceso de hidroconversión

En esta etapa se realizaron pruebas de hidroconversión con todos los nanocatalizadores sintetizados. En la evaluación catalítica se varió la concentración de los catalizadores en 500 y 1000 ppm para comparar el efecto de la actividad catalítica. El diseño experimental para la obtención de green diésel implementando los diferentes nanocatalizadores se observa a continuación en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Nomenclatura de los experimentos utilizados en la hidroconversión.

Experimento	Catalizador	Concentración (ppm)
1	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	500
2		1000
3	NiFe_2O_4	500
4		1000
5	NiO	500
6		1000

*Condiciones de reacción: 350 °C, 3 h, 250 rpm, 3.5 MPa H_2 , solvente 80 mL y 26 mL de aceite.

La conversión del aceite de palma se compone de diversos pasos tal como se aprecia en la figura 3.13, primero, los dobles enlaces en los triglicéridos del mismo se hidrogenan mediante un catalizador para formar triglicéridos saturados. Después, el enlace C-O en los triglicéridos saturados se escinde mediante hidrogenólisis para generar ácidos grasos y propano [111]. Seguido, ocurrirá la hidrodeshidrogenación de los ácidos grasos libres eliminando oxígeno en forma de H_2O mediante la escisión del enlace C-O en presencia de hidrogeno. De igual manera, se puede eliminar mediante la formación de CO y/o CO_2 a través de la escisión del enlace C-C [112].

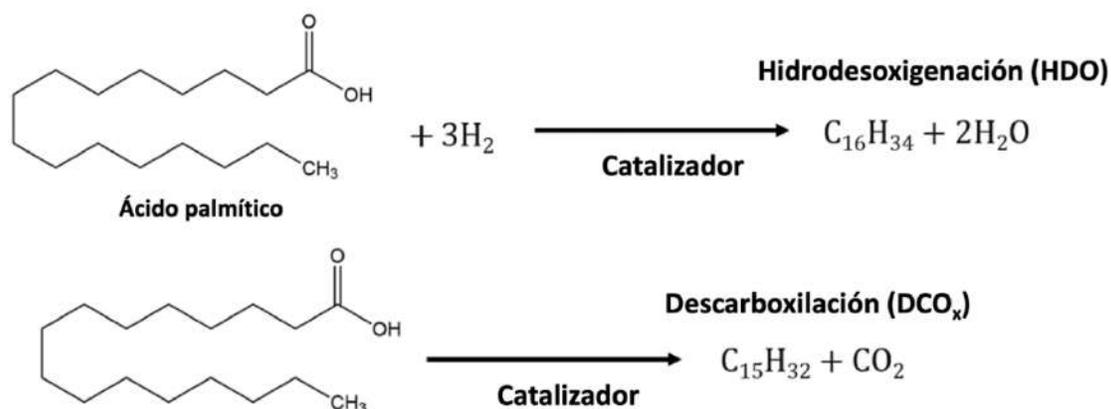


Figura 3.13. Posibles vías de reacción para la producción de green diésel.

Los experimentos se promueven en presencia de catalizador y para mejorar el rendimiento de la reacción se utilizó un disolvente, entre más bajo el punto de ebullición se garantiza mejor actividad catalítica [113]. La presencia de un disolvente también afecta el rendimiento de la reacción, permite una alta difusividad, reduciendo las resistencias a la transferencia de masa de los reactivos al facilitar el contacto del H_2 y reactivos con el catalizador [114].

De acuerdo a las figuras 3.14 y 3.15 se muestra la identificación del hidrocarburo n-C₁₆. Primero se realizaron dos curvas de calibración bajo diferentes estándares de n- hexadecano en tolueno, las cuales van de 10 mg·L⁻¹ a 60 mg·L⁻¹. El ajuste lineal para la identificación del producto de la reacción a 500 ppm es de 0.9621 y, para 1000 ppm el error cuadrático es de 0.985.

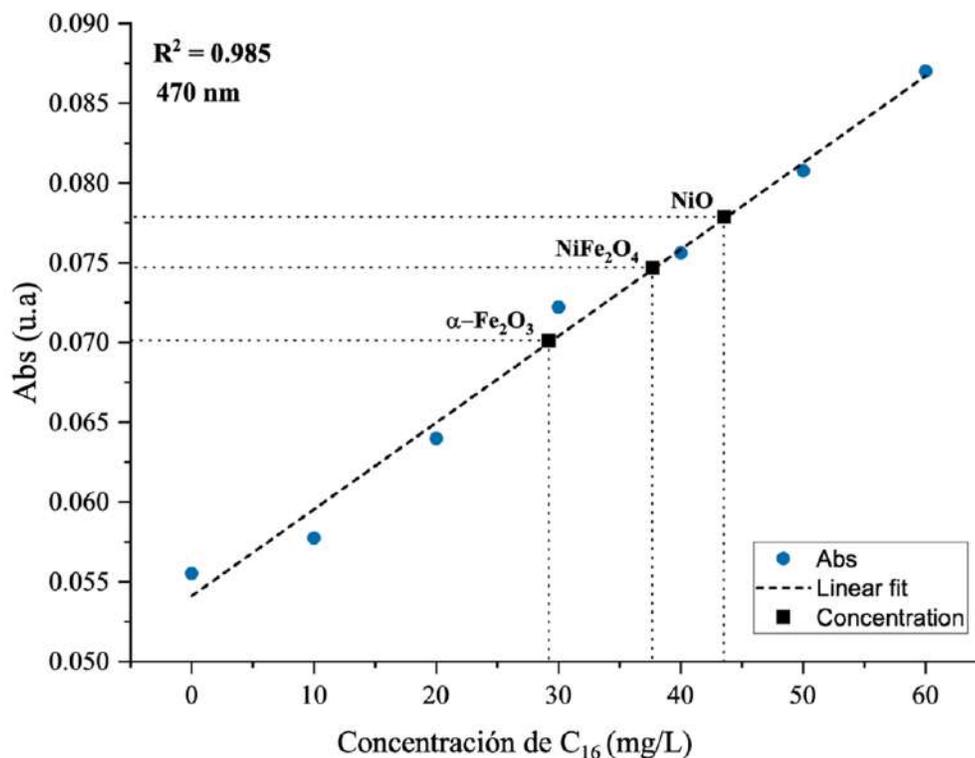


Figura 3.14. Curvas de calibración para identificación del producto de la reacción n-C₁₆ a 500 ppm.

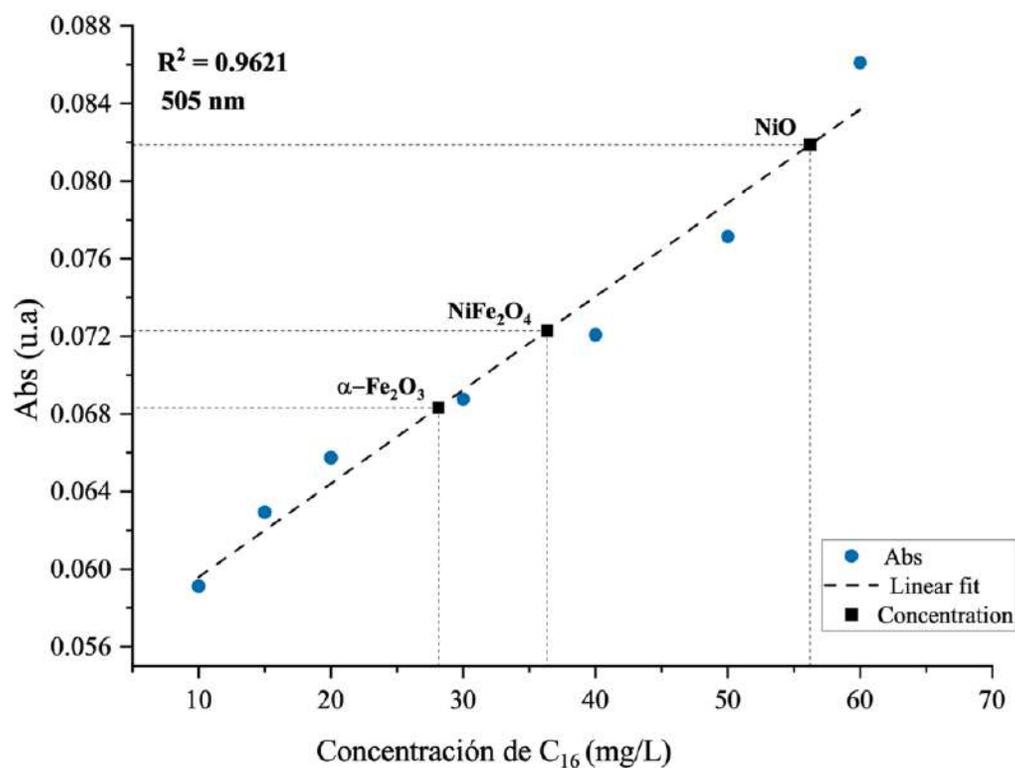


Figura 3.15. Curvas de calibración para identificación del producto de la reacción n-C₁₆ a 1000 ppm.

A continuación, se muestran las gráficas de las figuras 3.16 – 3.18 de los resultados experimentales de la evaluación catalítica de los nanomateriales, las cuales se obtuvieron a partir de las curvas de calibración realizadas para la identificación del n-C₁₆.

De acuerdo con la figura 3.16 se pueden observar los catalizadores a 500 ppm, donde el NiO da rendimientos de n-C₁₆ de 43.52 mg·L⁻¹, seguido de los nanocatalizadores bimetalicos de NiFe₂O₄ donde se obtuvo 37.66 mg·L⁻¹ y para los de α-Fe₂O₃ demostraron una disminución en la actividad catalítica en gran medida en comparación a los catalizadores de NiO y NiFe₂O₄ teniendo un rendimiento de 29.9 mg·L⁻¹.

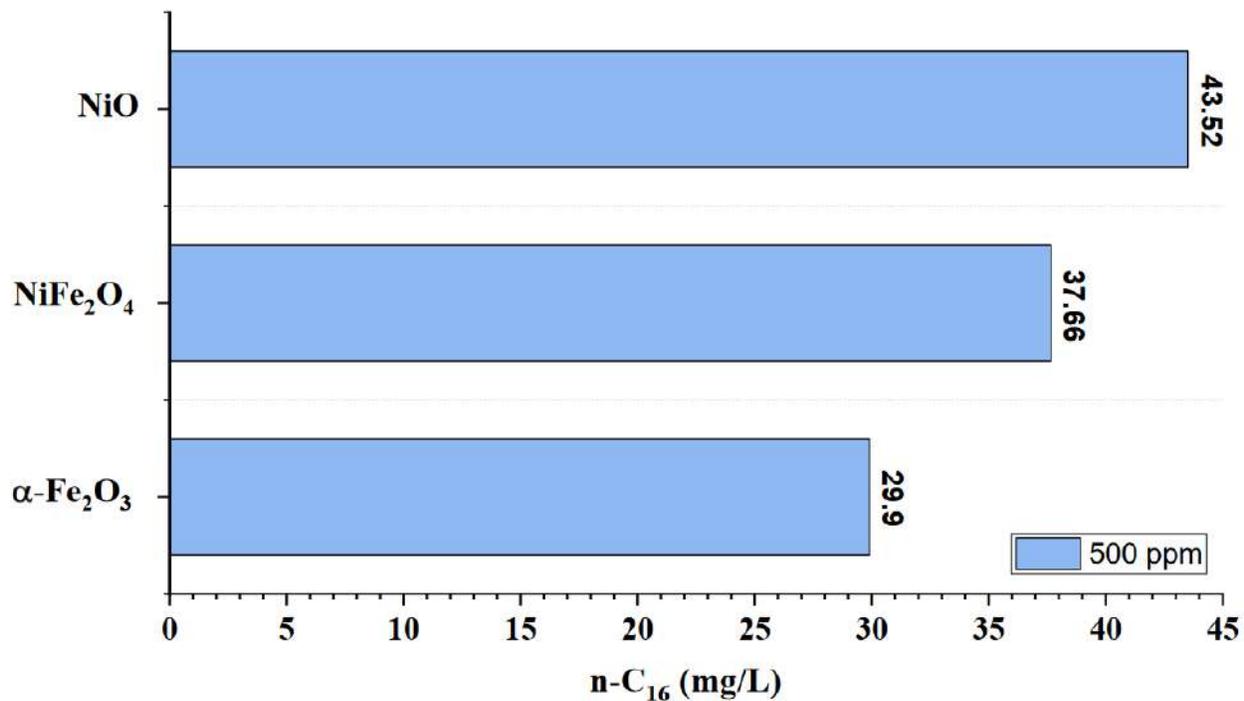


Figura 3.16. Identificación del n-C₁₆ generado con nanocatalizadores a 500 ppm a partir de 1 μL extraído del producto de la reacción.

En segunda instancia, las altas concentraciones de catalizador (1000 ppm) como se observa en la figura 3.17, la producción de n-C₁₆ aumenta significativamente hasta 56.21 mg·L⁻¹ para los de NiO por ultimo los nanocatalizadores bimetalicos de NiFe₂O₄ demuestra 36.34 mg·L⁻¹ y para los de α-Fe₂O₃ un rendimiento de 28.11 mg·L⁻¹.

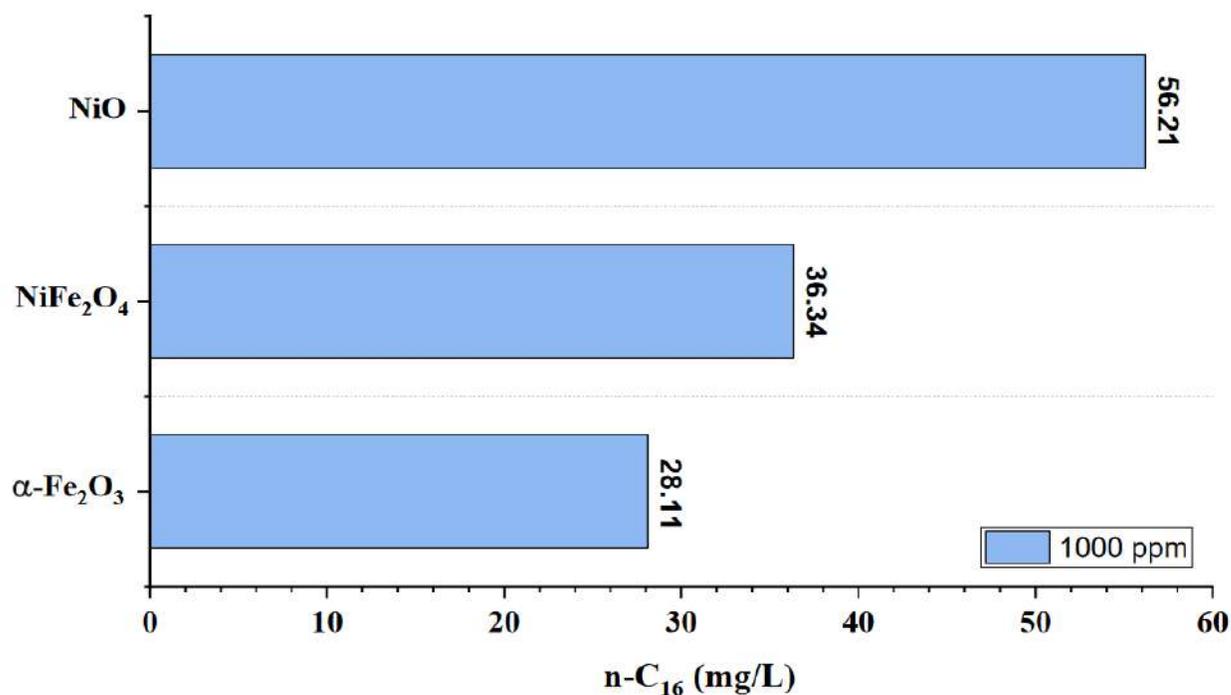


Figura 3.17. Identificación del n-C₁₆ generado con nanocatalizadores a 1000 ppm a partir de 1 μ L extraído del producto de la reacción.

En la figura 3.18 se observa una comparativa de los resultados mostrados anteriormente. El material más activo en la formación de hidrocarburos en el rango n-C₁₆ fue el NiO, debido a una alta activación del hidrógeno y a la fragmentación de las cadenas laterales de los triglicéridos [115].

En altas concentraciones de catalizador (1000 ppm), la producción de n-C₁₆ aumenta hasta 56.21 mg·L⁻¹. Sin embargo, para concentraciones menores (500 ppm) disminuye 18 %. Seguido de los nanocatalizadores bimetalicos de NiFe₂O₄, esto se atribuye a la sinergia de los sitios metálicos de níquel y hierro. Estos materiales en altas (1000 ppm) o bajas (500 ppm) concentraciones muestran resultados similares entre sí. Por lo tanto, se pueden implementar una menor cantidad de catalizador y así disminuir costos en la reacción.

Los nanocatalizadores de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ demostraron una disminución en la actividad catalítica en gran medida en comparación a los catalizadores de NiO y NiFe_2O_4 , debido a que el hierro sin un sitio activo, no promueve completamente la hidrogenación [103]. Se puede observar que usando una menor cantidad de catalizador el resultado es favorable, logrando una conversión de $29\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (500 ppm) y $26\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en (1000 ppm).

La eficiencia en la desoxigenación catalítica de los ácidos grasos para producir hidrocarburos $n\text{-C}_{16}$ tiene el siguiente orden $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 < \text{NiFe}_2\text{O}_4 < \text{NiO}$. Finalmente, en todos los casos la presión aumento considerablemente de 3.5 MPa a 6.8 MPa debido a una expansión isotérmica durante la reacción.

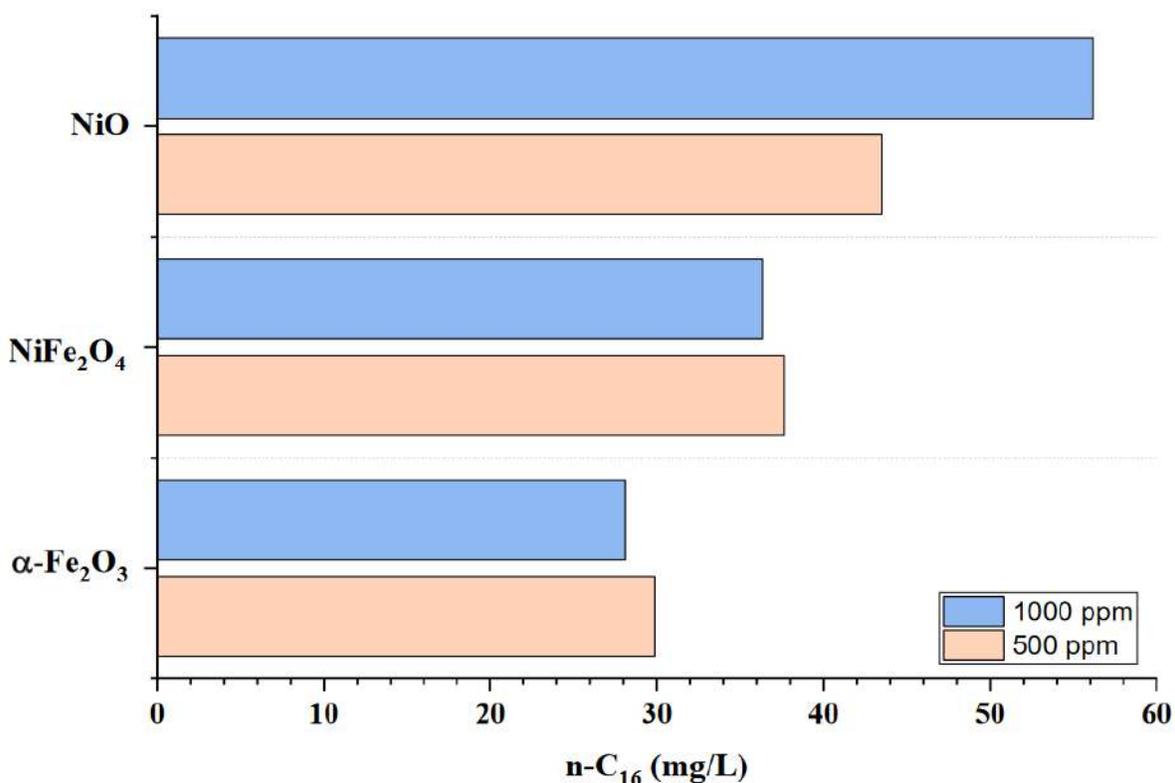


Figura 3.18. Comparativa del $n\text{-C}_{16}$ obtenido mediante diferentes concentraciones de catalizador.

De manera general, es importante destacar que en esta investigación los tamaños de partícula no influyeron para llevar a cabo un mejor rendimiento en la actividad catalítica. El aumento gradual de los n-alcanos generados en los productos de la reacción se debe a la composición química de los materiales, influyendo principalmente en el contenido de níquel.

Observando los resultados previos, el catalizador de NiFe_2O_4 debido a que el hierro no posee un sitio activo, es imposible que promueva la hidrogenación en gran medida, esto mismo sucede con el material $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ el cual demostró una disminución pronunciada en la actividad catalítica. Sin embargo, el NiO fue el que proporciono mejor formación de hidrocarburos en el rango de $n\text{-C}_{16}$, aunado a que posee propiedades hidrogenantes este catalizador [115].

4. Conclusiones y recomendaciones

Los materiales sintetizados mediante el precursor organometálico acetilacetonato de hierro (III) permitió obtener nanocatalizadores con tamaños promedio de partícula de 11.74 nm. Mediante DRX se identificó una estructura romboédrica perteneciente a la fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

La mezcla de los precursores acetilacetonato de hierro (III) y acetilacetonato de níquel (II) en relación (2:1), favoreció la formación de nanocatalizadores con tamaño promedio de partícula de 12.98 nm. El análisis de DRX mostro picos característicos de una estructura cúbica perteneciente a la fase trevorita (NiFe_2O_4).

A diferencia de la hematita y trevorita los catalizadores de óxido de níquel obtenidos por la descomposición del precursor acetilacetonato de níquel (II) presentaron tamaños de partícula mayores a los 100 nm, causados por posibles aglomeraciones. La estructura cubica se determinó por la técnica de DRX.

Por medio del análisis de FTIR se puede observar una notable diferencia en las interacciones metal – oxígeno de los nanomateriales. Se atribuye al secado estático y dinámico de las muestras, causado por la disminución de los restos de oleilamina en la superficie de las nanopartículas.

Mediante el análisis de STEM se corroboran los tamaños nanométricos mostrados mediante la técnica de DLS de las nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con un tamaño promedio de 10 - 12 nm, NiO con diámetros que van desde 20 - 110 nm y solo una ligera diferencia de NiFe_2O_4 con tamaños de 4 – 6 nm.

Los nanocatalizadores de NiO presentaron mayor actividad en la producción de n-alcanos ($n\text{-C}_{16}$) en altas concentraciones (1000 ppm), a diferencia de los de NiFe_2O_4 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que se obtuvieron mejores resultados a menor cantidad (500 ppm). La eficiencia en la desoxigenación catalítica para producir hidrocarburos $n\text{-C}_{16}$ tiene el siguiente orden $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 < \text{NiFe}_2\text{O}_4 < \text{NiO}$.

Mediante la evaluación catalítica se confirma firmemente que un catalizador promovido por Ni facilita un mayor grado de desoxigenación del aceite. Así mismo, los resultados obtenidos establecen que los nanocatalizadores de óxidos de metales de transición pueden utilizarse en la conversión del aceite de palma en green diésel.

Como recomendación para este trabajo de investigación, es importante realizar algunas de las caracterizaciones que se mencionan a continuación, Cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) o Cromatografía de gases/espectrometría de masas (CG/MS), con el fin de identificar y cuantificar el producto líquido de la reacción. De igual manera para reducir los tamaños de partícula en los catalizadores de NiO es recomendado utilizar un agente estabilizante específico como trioctilfosfina (TOP).

4. Referencias bibliográficas

- [1] Demirbas, A., & Dincer, K. (2008). Sustainable green diesel: a futuristic view. *Energy Sources, Part A*, 30(13), 1233-1241.
- [2] OPEC Secretariat, *World Oil Outlook*, (2019) M. Vienna, Austria.
- [3] León, E. C. y. expectativas del sector de la bioenergía (2008).
- [4] Vázquez, J. F. (2008). El mundo actual del petróleo. *Boletín de Información*, (303), 57-72.
- [5] Li, Y., Wang, Z., Hu, Z., Xu, B., Li, Y., Pu, W., & Zhao, J. (2020). A review of in situ upgrading technology for heavy crude oil. *Petroleum*.
- [6] De Figueroa, E., & Sánchez, E. F. (2006). El comportamiento económico del mercado del petróleo. Ediciones Díaz de Santos.
- [7] Sharma, S., Singh, S., Sarma, S. J., & Brar, S. K. (2022). Feedstocks for Green Diesel. In *Green Diesel: An Alternative to Biodiesel and Petrodiesel* (pp. 41-53). Singapore: Springer Nature Singapore.
- [8] Roco, M. C. (2011). The long view of nanotechnology development: the National Nanotechnology Initiative at 10 years. In *Nanotechnology research directions for societal needs in 2020* (pp. 1-28). Springer, Dordrecht.
- [9] Chung, E. J., Leon, L., & Rinaldi, C. (Eds.). (2019). *Nanoparticles for Biomedical Applications: Fundamental Concepts, Biological Interactions and Clinical Applications*. Elsevier.
- [10] Feynman, R. (1960). *Engineering & Science Magazine*. California Institute of Technology, USA.
- [11] Singh, A. K. (2015). *Engineered nanoparticles: structure, properties and mechanisms of toxicity*. Academic Press.
- [12] Thanh, N. T., Maclean, N., & Mahiddine, S. (2014). Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chemical reviews*, 114(15), 7610-7630.
- [13] Pérula Jiménez, A. (2017). Síntesis, caracterización y funcionalización de nanopartículas de DyVO₄ y HoVO₄.

- [14] Cao, G. (2004). *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications*. Imperial college press.
- [15] Hannink, R. H., & Hill, A. J. (Eds.). (2006). *Nanostructure control of materials*. Woodhead Publishing.
- [16] Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, 5(1).
- [17] Kelsall, R. W., Hamley, I. W., & Geoghegan, M. (Eds.). (2005). *Nanoscale science and technology* (p. 108). New York: Wiley.
- [18] Cao, G. (2004). *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications*. Imperial college press.
- [19] Lungu, M., Neculae, A., Bunoiu, M., & Biris, C. (Eds.). (2014). *Nanoparticles' promises and risks: characterization, manipulation, and potential hazards to humanity and the environment*. Springer.
- [20] Al-Gaashani, R., Radiman, S., Tabet, N., & Daud, A. R. (2013). Rapid synthesis and optical properties of hematite (α -Fe₂O₃) nanostructures using a simple thermal decomposition method. *Journal of alloys and compounds*, 550, 395-401.
- [21] Salavati-Niasari, M., Davar, F., & Mazaheri, M. (2008). Synthesis of Mn₃O₄ nanoparticles by thermal decomposition of a [bis (salicylidiminato) manganese (II)] complex. *Polyhedron*, 27(17), 3467-3471.
- [22] Kino, T., Kuzuya, T., Itoh, K., Sumiyama, K., Wakamatsu, T., & Ichidate, M. (2008). Synthesis of chalcopyrite nanoparticles via thermal decomposition of metal-thiolate. *Materials Transactions*, 49(3), 435-438.
- [23] Ye, H., Shi, J., Wu, Y., Yuan, Y., Gan, L., Wu, Y., ... & Xia, C. (2024). Research progress of nano-catalysts in the catalytic conversion of biomass to biofuels: Synthesis and application. *Fuel*, 356, 129594.
- [24] Cerdá, E. (2012). Energía obtenida a partir de biomasa. *Cuadernos económicos de ICE*, (83).
- [25] Pérez, C. I. T., & López, L. A. Q. (2019). Análisis de residuos sólidos de palma africana, como alternativa de aprovechamiento de energías renovables en el departamento del Cesar. *Ingenierías USBMed*, 10(1), 8-18.

- [26] Arévalo, W. (2015). La biomasa: una alternativa energética proveniente de la vida misma. Las energías sustentables y sostenibles en el departamento de Nariño, 1, 80-90.
- [27] Montes, D. D. (2014). FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura).
- [28] Nogués, F. S. (2010). Energía de la Biomasa (volumen I) (Vol. 173). Universidad de Zaragoza.
- [29] www.repsol.com/es/energia-futuro/movilidad-sostenible/biomasa.
- [30] Arteaga-Pérez, L. E., Casas-Ledón, Y., Cabrera-Hernández, J., & Machín, L. R. (2015). Gasificación de biomasa para la producción sostenible de energía. Revisión de las tecnologías y barreras para su aplicación. *Afinidad*, 72(570).
- [31] Biermann, U.; Friedt, W.; Lang, S.; Luhs, W.; Machmuller, G.; Metzger, J. O.; Klaas, M. R.; Schafer, H. J.; Schneider, M. P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 2000, 39, 2206.
- [32] Jenck, J. F., Agterberg, F., & Droescher, M. J. (2004). Products and processes for a sustainable chemical industry: a review of achievements and prospects. *Green Chemistry*, 6(11), 544-556.
- [33] Kent J, editor. *Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*. New York, USA: Springer - Verlag, 2007.
- [34] Ali MF, El Ali BM, Speight JG. *Handbook of Industrial Chemistry*: McGraw-Hill, 2005.
- [35] John Martin, J. J., Yarra, R., Wei, L., & Cao, H. (2022). Oil palm breeding in the modern era: Challenges and opportunities. *Plants*, 11(11), 1395.
- [36] Montoya, C., Lopes, R., Flori, A., Cros, D., Cuellar, T., Summo, M., ... & Billotte, N. (2013). Quantitative trait loci (QTLs) analysis of palm oil fatty acid composition in an interspecific pseudo-backcross from *Elaeis oleifera* (HBK) Cortés and oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.). *Tree genetics & genomes*, 9, 1207-1225.
- [37] Amaral, A. R., Bernar, L. P., Ferreira, C. C., Lhamas, D. E. L., Pereira, A. M., Dos Santos, W. G., ... & Machado, N. T. (2022). Economic Analysis of Thermal Catalytic Process of Palm oil (*Elaeis Guineensis*, Jacq) and Palm Oil Neutralizing Sludge.
- [38] Yasin, M. H. M., Mamat, R., Najafi, G., Ali, O. M., Yusop, A. F., & Ali, M. H. (2017). Potentials of palm oil as new feedstock oil for a global alternative fuel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 1034-1049.

- [39] Rincón, S. M., & Martínez, D. M. (2009). Análisis de las propiedades del aceite de palma en el desarrollo de su industria. *Palmas*, 30(2), 11-24.
- [40] <https://delamazonas.com/plantas/palmas/palma-africana-elaeis-guineensis-jacq>
- [41] Brown, L. R. (2017). Un planeta sobrepoblado y platos vacíos: la nueva geopolítica de la escasez de alimentos. Editorial Universidad del Rosario.
- [42] Mekhilef, S., Siga, S., & Saidur, R. (2011). A review on palm oil biodiesel as a source of renewable fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(4), 1937-1949.
- [43] Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP). (2019). Expectativas Agroalimentarias 2019.
- [44] Cater, N. B., Heller, H. J., & Denke, M. A. (1997). Comparison of the effects of medium-chain triacylglycerols, palm oil, and high oleic acid sunflower oil on plasma triacylglycerol fatty acids and lipid and lipoprotein concentrations in humans. *The American journal of clinical nutrition*, 65(1), 41-45.
- [45] Zikri, A., & Aznury, M. (2020, April). Green diesel production from Crude Palm Oil (CPO) using catalytic hydrogenation method. In *IOP conference series: materials science and engineering* (Vol. 823, No. 1, p. 012026). IOP Publishing.
- [46] Edem, D. O. (2002). Palm oil: Biochemical, physiological, nutritional, hematological and toxicological aspects: A review. *Plant Foods for Human Nutrition*, 57, 319-341.
- [47] Redón de la Fuente, M. D. R. (2015). Nanopartículas catalíticas...¿polvo mágico?. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 8(15), 53-90.
- [48] Vélez Manco, J. F. (2014). Conceptual design of a palm oil hydrotreatment reactor for commercial diesel production (Doctoral dissertation).
- [49] Bertrán, J.; Núñez, J. *Química Física* (Vol. 2); Ariel Ciencia; Ariel: Barcelona, 2002.
- [50] Rothenberg, G. (2017). *Catalysis: concepts and green applications*. John Wiley & Sons.
- [51] www.es.khanacademy.org/science/ap-biology/cellular-energetics/enzyme-structure-and-catalysis/a/activation-energy

- [52] Castro, P., Coello, J., & Castillo, L. (2007). Opciones para la producción y uso de Biodiesel en el Perú. Lima: Soluciones Prácticas-ITDG.
- [53] Jean Miquel, Martín Hernández Luna, José Herce Virgil. “Bases para la preparación y empleo de catalizadores sólidos”. Universidad Nacional Autónoma de México. (1983).
- [54] Briones Báez, M. F. (2019). Preparación de catalizadores ácidos y/o básicos heterogéneos para la producción de biodiésel a partir de aceite de *Jatropha curcas*.
- [55] Rosa María Claramunt Vallespi, Soledad Esteban Santos (2017). “Catálisis en química orgánica”. UNED.
- [56] Juan R. González Velasco, José A. González Marcos (2019). “Cinética Química aplicada”. Editorial Síntesis.
- [57] Martín, N., Viniegra, M., Vargas, R., & Garza, J. (2021). Nanostructured oxides of transition metals with applications in catalysis. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 14(26).
- [58] Sun, Z., Wang, Y., Niu, M., Yi, H., Jiang, J., & Jin, Z. (2012). Poly (ethylene glycol)-stabilized Rh nanoparticles as efficient and recyclable catalysts for hydroformylation of olefins. *Catalysis Communications*, 27, 78-82.
- [59] Roldan-Cuenya, B., Behafarid, F. (2015). Nanocatalysis: Size- and shape-dependent chemisorption and catalytic reactivity. *Surface Science Reports*, 70: 135-187.
- [60] Legorreta-Trejo, N. A., Elizalde-Martínez, I., del Carmen Monterrubio-Badillo, M., & Mederos-Nieto, F. S. (2019). Modelación matemática de la hidrodeseintegración de fracciones de petróleo utilizando uno a seis lumps. *Investigación y Ciencia*, 27(78), 55-63.
- [61] Robles, R. T., Corona, L. B., Espinosa, A. H., & del Angel, J. D. J. N (2021). Velocidad de reacción intrínseca-modelación vía el método secuencial.
- [62] Vonortas, A., & Papayannakos, N. (2014). Comparative analysis of biodiesel versus green diesel. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 3(1), 3-23.
- [63] Londoño, J. P. A., Avendaño, A. J. A., Llanos, J. W. P., & Ordoñez, D. C. R (2017). Aprovechamiento de aceites vegetales usados para la obtención de biodiésel de segunda generación: una revisión.

- [64] Mohr, A., & Raman, S. (2013). Lessons from first generation biofuels and implications for the sustainability appraisal of second-generation biofuels. *Energy policy*, 63, 114-122.
- [65] Pilgrim, S., & Harvey, M. (2010). Battles over biofuels in Europe: NGOs and the politics of markets. *Sociological Research Online*, 15(3), 45-60.
- [66] March, S., Alcamo, J., Flörke, M., & Märker, M. Ackerman, Frank (2007). Debating climate economics: the Stern Review vs. its critics. Report to Friends of the Earth-UK. Medford, Massachusetts: Global Development and Environment Institute, Tufts University. July. (2009). *Can We Afford the Future: The Economics of a Warming World*. London: ZED Books. *Progress in Development Studies*, 3(3), 179-195.
- [67] Faba, L., Díaz, E., & Ordóñez, S. (2014). From biomass to second generation biofuels. *Madera y bosques*, 20(3), 11-24.
- [68] Amaro HM, Macedo AC, Malcata FX. Microalgae: an alternative as sustainable source of biofuels? *Energy*. 2012; 44:158e166.
- [69] Debnath, D., & Das, A. (2022). Third-generation biofuels and food security. In *3rd Generation Biofuels* (pp. 757-768). Woodhead Publishing.
- [70] Burgess Jr, D. R., Hayes, C. J., & Manion, J. A. (2015). Combustion pathways of biofuel model compounds: A review of recent research and current challenges pertaining to first-, second, and third-generation biofuels.
- [71] C. M. Kuo et al., “Simultaneous microalgal biomass production and CO₂ fixation bycultivating *Chlorella* sp. GD with aquaculture wastewater and boiler flue gas,” *Bioresour.Technol.*, vol. 221, pp. 241–250, 2016.
- [72] Abdullah, B., Muhammad, S. A. F. A. S., Shokravi, Z., Ismail, S., Kassim, K. A., Mahmood, A. N., & Aziz, M. M. A. (2019). Fourth generation biofuel: A review on risks and mitigation strategies. *Renewable and sustainable energy reviews*, 107, 37-50.
- [73] Fradique, M., Batista, A. P., Nunes, M. C., Gouveia, L., Bandarrac, N. M. y Raymundo, A. “Incorporation of *Chlorella vulgaris* and *Spirulina maxima* biomass in pasta products. Part 1: Preparation and evaluation”. *Journal of Science Foog and Agriculture* 90. 2010. 1656–1664.
- [74] Norma ASTM D975. Estándar específico para los aceites de combustible diésel.
- [75] Quintero Ocampo, B. E. (2009). Impacto ambiental y general de los biocombustibles.

- [76] Darezereshki, E. (2011). One-step synthesis of hematite (α -Fe₂O₃) nano-particles by direct thermal-decomposition of maghemite. *Materials Letters*, 65(4), 642-645.
- [77] Cavelius, C., Moh, K., & Mathur, S. (2012). Chemically designed growth of monodisperse iron oxide nanocrystals. *Cryst. Growth Des.*, 12, 5948-5955.
- [78] Darezereshki, E., Bakhtiari, F., Alizadeh, M., & Ranjbar, M. (2012). Direct thermal decomposition synthesis and characterization of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 15(1), 91-97.
- [79] Al-Gaashani, R., Radiman, S., Tabet, N., & Daud, A. R. (2013). Rapid synthesis and optical properties of hematite (α -Fe₂O₃) nanostructures using a simple thermal decomposition method. *Journal of alloys and compounds*, 550, 395-401.
- [80] Ngoi, K., Wong, J., Chiu, W., Chia, C., Jin, K., Kim, H., Kim, H., Ree, M. (2021). Morphological structure details, size distributions and magnetic properties of iron oxide nanoparticles. *J. Ind. Eng. Chem.*, 95, 37-50.
- [81] Powell, C. D., Lounsbury, A. W., Fishman, Z. S., Coonrod, C. L., Gallagher, M. J., Villagran, D., ... & Wong, M. S. (2021). Nano-structural effects on Hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticle radiofrequency heating. *Nano convergence*, 8(1), 1-9.
- [82] Carencu, S., Boissiere, C., Nicole, L., Sanchez, C., Le Floch, P., & Mézailles, N. (2010). Controlled design of size-tunable monodisperse nickel nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 22(4), 1340-1349.
- [83] Duan, H., Li, F., Wu, W., & Wang, J. (2013). Synthesis and magnetic properties of nickel three-dimensional superlattice structure. *Micro & Nano Letters*, 8(5), 264-266.
- [84] Pan, Y., Jia, R., Zhao, J., Liang, J., Liu, Y., & Liu, C. (2014). Size-controlled synthesis of monodisperse nickel nanoparticles and investigation of their magnetic and catalytic properties. *Applied surface science*, 316, 276-285.
- [85] Kim, C., Kim, C., Lee, K., & Lee, H. (2014). Shaped Ni nanoparticles with an unconventional hcp crystalline structure. *Chemical Communications*, 50(48), 6353-6356.
- [86] Heilmann, M., Kulla, H., Prinz, C., Bienert, R., Reinholz, U., Guilherme Buzanich, A., & Emmerling, F. (2020). Advances in nickel nanoparticle synthesis via oleylamine route. *nanomaterials*, 10(4), 713.

- [87] Liu, S., Mei, J., Zhang, C., Zhang, J., & Shi, R. (2018). Synthesis and magnetic properties of shuriken-like nickel nanoparticles. *Journal of Materials Science & Technology*, 34(5), 836-841.
- [88] Karpova, T., Vassiliev, V., Vladimirova, E., Osotov, V., Ronkin, M., & Nosov, A. (2012). Synthesis of ultradisperse NiFe₂O₄ spinel by thermal decomposition of citrate precursors and its magnetic properties. *Ceramics International*, 38(1), 373-379.
- [89] Stoia, M., Barvinschi, P., Tudoran, L. B., Barbu, M., & Stefanescu, M. (2012). Synthesis of nanocrystalline nickel ferrite by thermal decomposition of organic precursors. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 108(3), 1033-1039.
- [90] Pérez-Mirabet, L., Solano, E., Martínez-Julián, F., Guzmán, R., Arbiol, J., Puig, T., ... & Ricart, S. (2013). One-pot synthesis of stable colloidal solutions of MFe₂O₄ nanoparticles using oleylamine as solvent and stabilizer. *Materials Research Bulletin*, 48(3), 966-972.
- [91] Kurtan, U., Güngüneş, H., Sözeri, H., & Baykal, A. (2016). Synthesis and characterization of monodisperse NiFe₂O₄ nanoparticles. *Ceramics International*, 42(7), 7987-7992.
- [92] Babu, L. K., & Reddy, Y. V. (2020). A novel thermal decomposition approach for the synthesis and properties of superparamagnetic nanocrystalline NiFe₂O₄ and Its antibacterial, electrocatalytic properties. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 33(4), 1013-1021.
- [93] Dippong, T., Levei, E. A., & Cadar, O. (2021). Recent advances in synthesis and applications of MFe₂O₄ (M= Co, Cu, Mn, Ni, Zn) nanoparticles. *Nanomaterials*, 11(6), 1560.
- [94] Sotelo-Boyás, R., Trejo-Zárraga, F., & Hernández-Loyo, F. D. J. (2012). Hydroconversion of triglycerides into green liquid fuels. *Hydrogenation*, 338, 338.
- [95] Srifa, A., Kaewmeesri, R., Fang, C., Itthibenchapong, V., & Faungnawakij, K. (2018). NiAl₂O₄ spinel-type catalysts for deoxygenation of palm oil to green diesel. *Chemical Engineering Journal*, 345, 107-113.
- [96] Burimsitthigul, T., Yoosuk, B., Ngamcharussrivichai, C., & Prasassarakich, P. (2021). Hydrocarbon biofuel from hydrotreating of palm oil over unsupported Ni–Mo sulfide catalysts. *Renewable Energy*, 163, 1648-1659.
- [97] Gousi, M., Kordouli, E., Bourikas, K., Symianakis, E., Ladas, S., Kordulis, C., & Lycourghiotis, A. (2020). Green diesel production over nickel-alumina nanostructured catalysts promoted by copper. *Energies*, 13(14), 3707.

- [98] Zikri, A., & Aznury, M. (2020, April). Green diesel production from Crude Palm Oil (CPO) using catalytic hydrogenation method. In IOP conference series: materials science and engineering (Vol. 823, No. 1, p. 012026). IOP Publishing.
- [99] Liu, P., Xu, J., Li, J., Zhou, M., Shang, S., Zhao, J., & Jiang, J. (2021). Catalytic hydrotreatment of triglycerides and various renewable oils into green diesel over metal–organic frameworks derived Ni@C catalyst. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-12.
- [100] NMX-F-101-SCFI-2012, Determinación del índice de acidez.
- [101] Belaïd S, Laurent S, Vermeesch M, Vander Elst L, Perez-Morga D, Muller RN. A new approach to follow the formation of iron oxide nanoparticles synthesized by thermal decomposition. *Nanotechnology*. 2013;24(5):055705.
- [102] Dippong, T., Levei, E. A., & Cadar, O. (2021). Recent advances in synthesis and applications of MFe₂O₄ (M= Co, Cu, Mn, Ni, Zn) nanoparticles. *Nanomaterials*, 11(6), 1560.
- [103] Babu LK, Reddy YVR. A novel thermal decomposition approach for the synthesis and properties of superparamagnetic nanocrystalline NiFe₂O₄ and its antibacterial, electrocatalytic properties. *J Supercond Nov Magn*. 2020;33(4):1013–21.
- [104] Kurtan U, Güngüneş H, Sözeri H, Baykal A. Synthesis and characterization of monodisperse NiFe₂O₄ nanoparticles. *Ceram Int*. 2016;42(7):7987–92.
- [105] Cullity BD, Stock SR. *Elements of X-ray diffraction: Pearson new international edition*. 3rd ed. London, England: Pearson Education; 2013.
- [106] Mourdikoudis S, Liz-Marzán LM. Oleylamine in nanoparticle synthesis. *Chem Mater*. 2013;25(9):1465–76.
- [107] Zhai X, Zhang X, Chen S, Yang W, Gong Z. Oleylamine as solvent and stabilizer to synthesize shape-controlled ZnS nanocrystals with good optical properties. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*. 2012; 409:126–9.
- [108] Maity D, Choo S-G, Yi J, Ding J, Xue JM. Synthesis of magnetite nanoparticles via a solvent-free thermal decomposition route. *J Magn Magn Mater*. 2009;321(9):1256–9.
- [109] Pan Y, Jia R, Zhao J, Liang J, Liu Y, Liu C. Size-controlled synthesis of monodisperse nickel nanoparticles and investigation of their magnetic and catalytic properties. *Appl Surf Sci*. 2014; 316:276–85.

- [110] Babu, L.K., Reddy, Y.V.R. A Novel Thermal Decomposition Approach for the Synthesis and Properties of Superparamagnetic Nanocrystalline NiFe₂O₄ and Its Antibacterial, Electrocatalytic Properties. *J Supercond Nov Magn*33, 1013–1021 (2020).
- [111] Ruangudomsakul M, Osakoo N, Wittayakun J, Keawkumay C, Butburee T, Youngjan S, et al. Hydrodeoxygenation of palm oil to green diesel products on mixed-phase nickel phosphides. *Mol Catal*. 2022;523(111422):111422.
- [112] Choi I-H, Lee J-S, Kim C-U, Kim T-W, Lee K-Y, Hwang K-R. Production of bio-jet fuel range alkanes from catalytic deoxygenation of Jatropha fatty acids on a WO_x/Pt/TiO₂ catalyst. *Fuel (Lond)*. 2018; 215:675–85.
- [113] Di Vito Nolfi G, Gallucci K, Rossi L. Green diesel production by catalytic hydrodeoxygenation of vegetables oils. *Int J Environ Res Public Health*. 2021;18(24):13041.
- [114] Lucantonio S, Di Giuliano A, Rossi L, Gallucci K. Green diesel production via deoxygenation process: A review. *Energies*. 2023;16(2):844.
- [115] Lycourghiotis, S., Kordouli, E., Bourikas, K., Kordulis, C., & Lycourghiotis, A. (2023). The role of promoters in metallic nickel catalysts used for green diesel production: A critical review. *Fuel Processing Technology*, 244, 107690.

Anexo

A. Difracción de Rayos X (DRX)

A1. Cálculos para la determinación del tamaño de cristal (DRX)

Usando la ecuación de Debye-Scherrer [105] se determinó el tamaño del cristal para todas las muestras de NiFe₂O₄ y Fe₂O₃, sin embargo, para las de NiO no aplica esta ecuación debido a que sus tamaños rondan arriba de los 100 nm. A continuación, se desarrollan los cálculos correspondientes.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

Donde:

D = tamaño del cristal

k = factor de forma (0.94)

λ = longitud de la fuente de radiación de rayos X (0.15604 nm) Cu

β = ancho total a la mitad del pico máximo de difracción (FWHM)

θ = ángulo de difracción

- (FWHM) = full width at half maximum intensity

$$D = \frac{0.94 \cdot 0.15406}{(0.010917209) \cdot \cos\left(\frac{35.624}{2}\right)} = 13.9 \text{ nm}$$

$$D = \frac{0.94 \cdot 0.15406}{(0.009452) \cdot \cos\left(\frac{33.094}{2}\right)} = 15.9 \text{ nm}$$

Tabla A1. Cálculos realizados para determinación del tamaño de cristal para NiFe₂O₄ y Fe₂O₃.

Parámetros		Cálculos		Tamaño de cristal	Muestra
k	λ (nm)	Posición de pico	FWHM β (°)	D (nm)	
0.94	0.15406	35.624	0.62551	13.93283084	NiFe ₂ O ₄
		33.094	0.54156	15.98315539	Fe ₂ O ₃

B1. Material policristalino

En la siguiente imagen se muestra las diferencias entre un material policristalino y monocristalino.

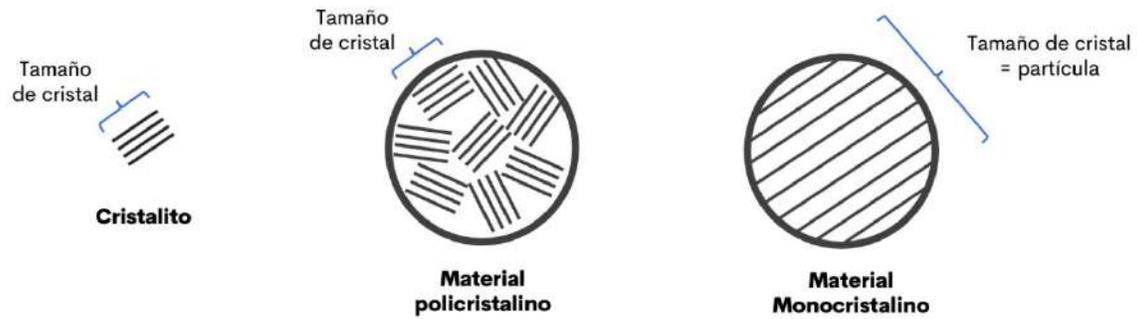


Figura B1. Diferencias entre un material policristalino y cristalino.

B2. PDF# 00-024-0072 para nanopartículas de α -Fe₂O₃

Name and formula

Reference code: 00-024-0072

Mineral name: Hematite
Compound name: Iron Oxide
PDF index name: Iron Oxide

Empirical formula: Fe₂O₃
Chemical formula: Fe₂O₃

Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral
Space group: R-3
Space group number: 148

a (Å): 5.0380
b (Å): 5.0380
c (Å): 13.7720
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 120.0000

Calculated density (g/cm³): 5.26
Volume of cell (10⁶ pm³): 302.72
Z: 6.00

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Inorganic
Mineral
Pharmaceutical
Quality: Calculated (C)

Comments

Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
Deleted Or Rejected By: Deleted by 33-664.

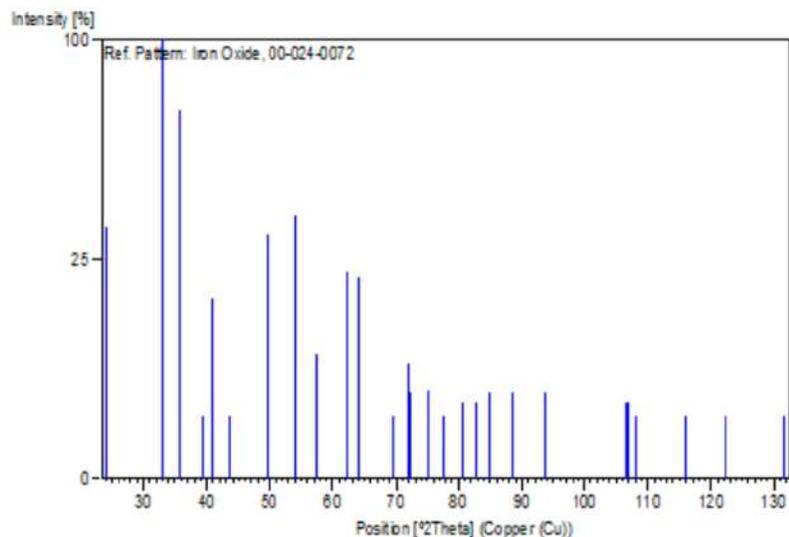
References

Primary reference: Blake et al., *Am. Mineral.*, **51**, 123, (1966)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	1	2	3.68600	24.125	33.0
2	1	0	4	2.70300	33.115	100.0
3	1	1	0	2.51900	35.612	70.0
4	0	0	6	2.29500	39.223	2.0
5	1	1	3	2.20800	40.836	17.0
6	2	0	2	2.08000	43.473	2.0
7	0	2	4	1.84280	49.417	31.0
8	1	1	6	1.69660	54.005	36.0
9	1	2	2	1.60130	57.508	8.0
10	2	1	4	1.48730	62.385	22.0
11	3	0	0	1.45430	63.966	21.0
12	2	0	8	1.35140	69.501	2.0
13	1	0	10	1.31330	71.823	7.0
14	1	1	9	1.30780	72.173	4.0
15	2	2	0	1.25950	75.409	4.0
16	3	0	6	1.22850	77.662	2.0
17	3	1	2	1.19080	80.613	3.0
18	0	2	10	1.16450	82.827	3.0
19	1	3	4	1.14160	84.870	4.0
20	2	2	6	1.10420	88.471	4.0
21	2	1	10	1.05710	93.554	4.0
22	3	2	4	0.96110	106.543	3.0
23	0	1	14	0.95960	106.783	3.0
24	4	1	0	0.95210	108.007	2.0
25	1	3	10	0.90900	115.863	2.0
26	4	1	6	0.87940	122.312	2.0
27	1	2	14	0.84480	131.514	2.0

Stick Pattern



B3. PDF# 00-044-1485 para nanopartículas de NiFe₂O₄

Name and formula

Reference code:	00-044-1485
Mineral name:	Trevorite, syn
Compound name:	Nickel Iron Oxide
PDF index name:	Nickel Iron Oxide
Empirical formula:	Fe ₂ NiO ₄
Chemical formula:	NiFe ₂ O ₄

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fd3m
Space group number:	227
a (Å):	8.3393
b (Å):	8.3393
c (Å):	8.3393
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm ³):	5.37
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	579.95
Z:	8.00
RIR:	3.50

Status, subfiles and quality

Status:	Marked as deleted by ICDD
Subfiles:	Common Phase Corrosion Forensic Inorganic Mineral
Quality:	Star (S)

Comments

Color:	Black
Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970
Color:	Black
Sample Preparation:	Sample was prepared by firing NiO and Fe ₂ O ₃ at 1200 C for 24 hours. Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 12.5%

Additional Patterns: Validated by calculated pattern
 Optical Data: B=2.3
 Deleted Or Rejected By: Deleted by 10-325 which is satisfactory.

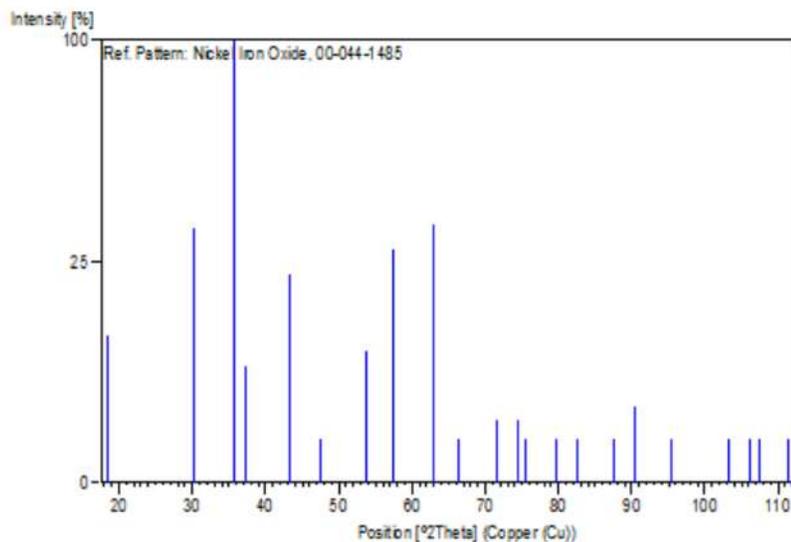
References

Primary reference: Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1992)
 Optical data: Winchell, A., Winchell, H., *Microscopic Character of Artificial Inorg. Solid Sub.*, 85, (1964)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	4.81300	18.419	11.0
2	2	2	0	2.94800	30.294	33.0
3	3	1	1	2.51400	35.685	100.0
4	2	2	2	2.40700	37.329	7.0
5	4	0	0	2.08500	43.363	22.0
6	3	3	1	1.91400	47.464	1.0
7	4	2	2	1.70200	53.819	9.0
8	5	1	1	1.60470	57.374	28.0
9	4	4	0	1.47420	63.003	34.0
10	5	3	1	1.40950	66.255	1.0
11	6	2	0	1.31860	71.490	2.0
12	5	3	3	1.27180	74.555	2.0
13	6	2	2	1.25700	75.586	1.0
14	4	4	4	1.20370	79.575	1.0
15	7	1	1	1.16780	82.541	1.0
16	6	4	2	1.11450	87.444	1.0
17	7	3	1	1.08560	90.399	3.0
18	8	0	0	1.04230	95.299	1.0
19	6	6	0	0.98280	103.216	1.0
20	7	5	1	0.96280	106.272	1.0
21	6	6	2	0.95640	107.301	1.0
22	8	4	0	0.93236	111.417	1.0

Stick Pattern



B4. PDF# 01-073-1523 para nanopartículas de NiO

Name and formula

Reference code:	01-073-1523
Compound name:	Nickel Oxide
ICSD name:	Nickel Oxide
Empirical formula:	NiO
Chemical formula:	NiO

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	4.1800
b (Å):	4.1800
c (Å):	4.1800
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm ³):	6.79
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	73.03
Z:	4.00
RIR:	4.74

Subfiles and Quality

Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic Corrosion Inorganic Modelled additional pattern
Quality:	Calculated (C)

Comments

ICSD collection code:	024018
Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970
ICSD Collection Code:	024018
Test from ICSD:	No R value given
Test from ICSD:	At least one TF missing.

References

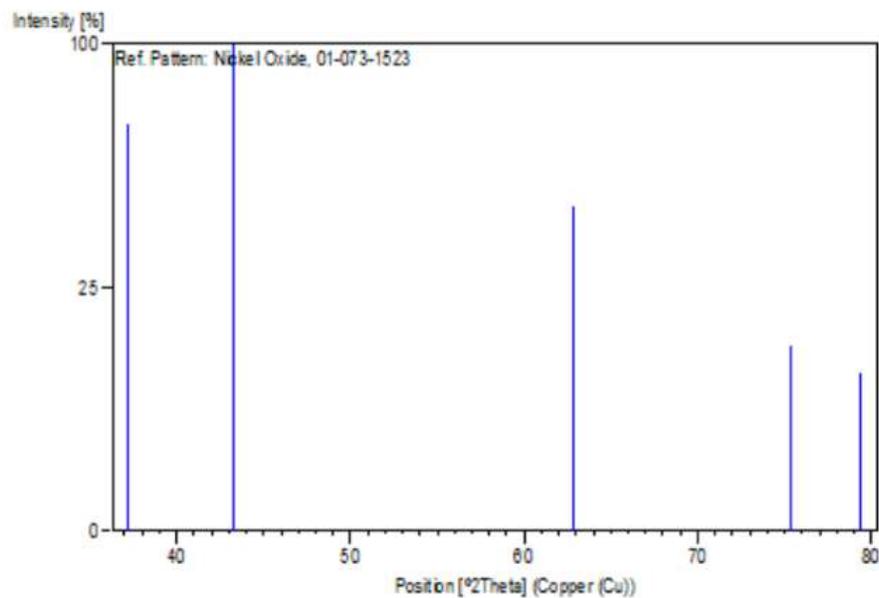
Primary reference:
Structure:

Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Smith, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 173, (1936)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	2.41332	37.228	69.0
2	2	0	0	2.09000	43.254	100.0
3	2	2	0	1.47785	62.830	44.1
4	3	1	1	1.26032	75.352	14.5
5	2	2	2	1.20666	79.341	10.5

Stick Pattern



C. Norma ASTM D975

Esta norma de especificación ASTM D975 cubre siete grados de fuelóleos diesel (de cualquier tipo) adecuados para varios tipos de motores. Estas calificaciones son: Grado No. 1-D S15; Grado No. 1-D S500; Grado No. 1-D S5000; Grado No. 2-D S15; Grado No. 2-D S500; Grado No. 2-D S5000; y grado No. 4-D.

Viscosidad - La medida de la resistencia al flujo de un líquido es importante para la consistencia, el flujo del inyector y la buena atomización. Un límite superior de viscosidad garantiza que el combustible fluya fácilmente durante el arranque en frío, y a menudo se especifica un límite mínimo para evitar la posibilidad de una pérdida grave de potencia a altas temperaturas. ASTM D445.

Densidad - Masa de una sustancia por unidad de volumen; importante para la consistencia y el buen ahorro de combustible. Una densidad más alta produce más potencia y más humo. ASTM D287 o ASTM D1298.

D. NMX-F-590- SCFI-2009

Esta norma mexicana NMX-F-590- SCFI-2009 [88] determina el índice de acidez de aceites y grasas vegetales, coincidiendo básicamente con la norma internacional ISO 660:2009.

CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES

La norma mexicana solamente cubre la determinación de ácidos grasos libres (acidity) por un método de titulación química, mientras que la norma ISO menciona tres métodos, dos por titulación y otro potenciométrico.

La norma mexicana coincide solo con los siguientes puntos de la norma internacional:

- Definición de “acidity” (% de ácidos grasos libres en la norma mexicana).

- Principio químico para la determinación.
- Uso de etanol como solvente, hidróxido de sodio como agente de titulación y de fenolftaleína como indicador.
- Aparatos (material común de laboratorio en la norma mexicana).
- Método titrimétrico de referencia.
- Cálculo del contenido de ácidos grasos libres.