

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, INGENIERÍA Y MEDICINA
PROGRAMAS MULTIDISCIPLINARIOS DE POSGRADO EN CIENCIAS
AMBIENTALES

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES

**Producción y caracterización de biodiesel mediante catálisis heterogénea
empleando hidróxidos dobles laminares**

PRESENTA:

I.Q. Luis Rubén Reyna Villanueva

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Nahúm Andrés Medellín Castillo

CO-DIRECTOR DE TESIS:

Dra. Joana Maia Moreira Dias

ASESORES:

Dr. Gregorio Álvarez Fuentes

Dr. Raúl Ocampo Pérez

02 de diciembre del 2015

CRÉDITOS INSTITUCIONALES

PROYECTO REALIZADO EN:

Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Universidad de Guanajuato

Universidade do Porto

CON FINANCIAMIENTO DE:

**CONACyT, ECOES y Programa de movilidad internacional de estudiantes de posgrado
2014**

A TRAVÉS DEL PROYECTO DENOMINADO:

**Producción y caracterización de biodiesel mediante catálisis heterogénea
empleando hidróxidos dobles laminares**

AGRADEZCO A CONACyT EL OTORGAMIENTO DE LA BECA-TESIS

Becario No. 297715

**LA MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES RECIBE APOYO ATRAVÉS
DEL PROGRAMA NACIONAL DE POSGRADOS DE CALIDAD (PNPC)**

Agradecimientos

A mi Familia por todo el apoyo que me han brindado a lo largo de mi vida, en especial ante cada uno de los retos que he enfrentado. Gracias a mis padres por darme todas las herramientas que me han ayudado a alcanzar esta meta, por siempre estar presentes y creer en mí en todo momento. Gracias a mis hermanos por su afecto, apoyo y por motivarme a ser mejor persona al tratar de ser el mejor ejemplo para ustedes.

A mi novia y mejor amiga Ana Laura por su amor y apoyo a lo largo de este proyecto, por siempre creer en mí y ayudarme a enfrentar cualquier reto. Gracias por todos tus consejos y por tu paciencia en especial en los momentos más difíciles de esta etapa. También agradezco a su familia por su apoyo y por ser una parte importante de mi vida.

A mi asesor el Dr. Nahúm Andrés Medellín Castillo por darme la oportunidad de realizar y cumplir esta meta. Gracias por el apoyo técnico y científico proporcionado en todo momento a lo largo del desarrollo de mi trabajo. Gracias por todos sus consejos los cuales me han ayudado a desarrollarme tanto en lo profesional como en lo personal.

A mis mejores amigos por su amistad y apoyo durante esta etapa así como por los momentos tan agradables que hemos pasado.

A mis profesores por las experiencias y conocimiento compartidos los cuales me han dado las herramientas académicas necesarias para cumplir esta meta.

A quienes ocupan un lugar en mi vida y que han contribuido a la culminación de esta meta.

Agradecimientos por apoyo técnico:

A la Dra. Joana Maia Moreira Dias y a su grupo de investigación por ayudarme en el desarrollo de mi proyecto durante mi estancia de investigación en la Universidad de Oporto. Gracias por todo el apoyo y paciencia principalmente en la capacitación para llevar a cabo la metodología experimental en las diversas técnicas analíticas así como también durante la realización de todos los trámites necesarios para mi instalación en la Universidad.

Al Dr. Merced Martínez Rosales y a la M.C. Tania Peñaflor Galindo por haberme ayudado en la elaboración de mis muestras que sirvieron como catalizadores en la reacción de transesterificación realizadas en la Universidad de Guanajuato. Gracias por el apoyo y por su tiempo en la capacitación en la metodología experimental para llevar a cabo mis actividades.

Al Dr. Roberto Leyva Ramos y al I.Q. Pedro Coronado por su apoyo en el uso de sus instalaciones y el análisis termogravimétrico de las muestras.

A la Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo y a la I.Q. Yatzil Alejandra Avalos Quiroz por su apoyo en el análisis para la determinación del potencial zeta.

Al Dr. Antonio Aragón Piña por su cooperación en la realización de los análisis de microscopía electrónica de barrido.

Al Q.F.B. Saúl Enrique Escoto Chávez por su ayuda en el análisis de las pruebas de espectroscopia infrarroja.

A la Dra. Erika Padilla Ortega por su apoyo en la realización de los análisis de difracción de rayos X.

Al Dr. Alejandro Rocha y a su equipo por su apoyo en los análisis de viscosidad cinemática así como por permitirme utilizar el rotavapor a vacío para la extracción del exceso de metanol en mis muestras finales.

A las siguientes instituciones:

Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Programas Multidisciplinarios de Posgrado en Ciencias Ambientales (PMPCA)

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP)
Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia (LEPABE)
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Universidad de Guanajuato
Departamento de Química
División de Ciencias Naturales y Exactas

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)
Beca No. 297715
Beca Mixta No. 297715

Espacio Común de Educación Superior (ECOES)
Programa Nacional de Movilidad Estudiantil

Programa de movilidad internacional de estudiantes de posgrado 2014

Fondo de Apoyo a la investigación (FAI) C15-FAI-04-64.64

Inmersión a la Ciencia C15-PIFI-06-03.03

Apoyo a profesores con perfil PROMEP DSA/103.5/15/9267

Índice

| | Página |
|---|---------------|
| Agradecimientos | i |
| Índice de Tablas | vii |
| Índice de Figuras | ix |
| Resumen | xii |
| 1. Introducción | 1 |
| 2. Antecedentes | 3 |
| 2.2 Situación energética en el mundo | 3 |
| 2.2 Situación energética en México | 7 |
| 2.3 Biocombustibles | 9 |
| 2.3.1 Biocombustibles de primera generación | 13 |
| 2.3.2 Biocombustibles de segunda generación | 13 |
| 2.3.3 Biocombustibles de tercera generación | 14 |
| 2.3.4 Biodiesel | 15 |
| 2.3.5 Bioetanol | 16 |
| 2.4 Generalidades del biodiesel | 17 |
| 2.4.1 Antecedentes de la producción del biodiesel | 20 |
| 2.4.2 Normatividad Internacional | 22 |
| 2.4.3 Normatividad Mexicana | 27 |
| 2.4.4 Métodos de producción de Biodiesel | 29 |
| 2.4.4.1 Producción de biodiesel por pirolisis | 30 |
| 2.4.4.2 Producción de biodiesel por microemulsificación | 30 |
| 2.4.4.3 Producción de biodiesel por transesterificación alcalina | 30 |
| 2.4.4.3.1 Aceites vegetales o grasas animales empleados en la transesterificación | 32 |
| 2.4.4.3.2 Catalizadores empleados en la transesterificación | 34 |
| 2.4.4.3.3 Parámetros más importantes en la transesterificación | 35 |
| 2.5 Generalidades de los hidróxidos doble laminares (HDL) | 36 |
| 2.5.1 Antecedentes | 36 |
| 2.5.2 Composición y estructura de los HDL | 37 |
| 2.5.3 Métodos para la síntesis de los HDL | 39 |

| | |
|--|-----------|
| 2.5.3.1 Método de co-precipitación | 39 |
| 2.5.3.2 Método de nucleación | 40 |
| 2.5.3.3 Método de hidrólisis de la urea | 41 |
| 2.5.3.4 Método de intercambio de iones | 41 |
| 2.5.3.5 Método hidrotermal | 41 |
| 2.5.3.6 Efecto de memoria estructural | 41 |
| 2.5.4 Antecedentes del uso de los HDL en la producción de biodiesel | 42 |
| 3. Justificación del estudio | 45 |
| 4. Objetivos | 48 |
| 4.1 Objetivo general | 48 |
| 4.2 Objetivos específicos | 48 |
| 5. Metodología | 50 |
| 5.1 Método de preparación de los hidróxidos dobles laminares (HDL) | 50 |
| 5.2 Caracterización de los HDL | 54 |
| 5.2.1 Análisis por difracción de rayos X | 54 |
| 5.2.2 Análisis de fisisorción de N ₂ | 54 |
| 5.2.3 Análisis por espectroscopia infrarroja | 55 |
| 5.2.4 Análisis termogravimétrico | 55 |
| 5.2.5 Determinación del potencial Zeta | 55 |
| 5.2.6 Determinación del punto de carga cero | 56 |
| 5.2.7 Microscopia electrónica de barrido | 57 |
| 5.3 Método de preparación del biodiesel | 57 |
| 5.3.1. Materiales | 57 |
| 5.3.2 Producción de biodiesel. Síntesis alcalina heterogénea | 58 |
| 5.3.2.1 Diseño de experimentos para la producción de biodiesel | 59 |
| 5.3.2.2 Transesterificación básica | 61 |
| 5.3.2.3 Cinética de transesterificación heterogénea | 62 |
| 5.3.2.4 Purificación | 63 |
| 5.3.2.5 Lixiviación del catalizador | 64 |
| 5.4 Caracterización del aceite y biodiesel | 65 |
| 5.4.1 Contenido de metil ésteres de ácidos grasos (FAME) | 65 |
| 5.4.1.1 Análisis del contenido de FAME en biodiesel por cromatografía de gases | 65 |
| 5.4.1.2 Análisis de espectroscopia de infrarrojo para la determinación del contenido de FAME con transformada de Fourier (FT-IR) | 68 |
| 5.4.1.2.1 Análisis cualitativo de los espectros infrarrojo | 69 |
| 5.4.1.2.1 Curvas de calibración para la cuantificación de FAME por espectroscopia infrarroja | 70 |
| 5.4.2 Índice de acidez | 71 |

| | |
|---|------------|
| 5.4.3 Viscosidad cinemática | 72 |
| 6. Discusión de resultados | 73 |
| 6.1 Estudios preliminares | 73 |
| 6.2 Caracterización de los materiales | 76 |
| 6.2.1 Análisis por difracción de rayos X | 76 |
| 6.2.2 Análisis de fisisorción de N ₂ | 81 |
| 6.2.3 Análisis por espectroscopia infrarroja | 86 |
| 6.2.4 Análisis termogravimétrico | 91 |
| 6.2.5 Determinación del potencial Zeta | 92 |
| 6.2.6 Determinación del punto de carga cero (pH _{PCC}) | 94 |
| 6.2.7 Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) | 95 |
| 6.3 Relación de las propiedades de textura y fisicoquímicas con la actividad catalítica de los materiales empleados | 98 |
| 6.4 Producción del biodiesel | 100 |
| 6.4.1 Selección del método de análisis de FAME en las muestras de biodiesel. | 100 |
| 6.4.2 Diseño de experimentos | 103 |
| 6.4.3 Influencia de las condiciones de reacción en el contenido de FAME | 105 |
| 6.4.3.1 Influencia de la cantidad de catalizador | 105 |
| 6.4.3.2 Influencia de la relación molar de alcohol:aceite | 107 |
| 6.4.4 Ajuste del modelo | 109 |
| 6.4.5 Pruebas de transesterificación a las condiciones óptimas de reacción | 110 |
| 6.4.6 Efecto de reuso del catalizador | 112 |
| 6.4.7 Lixiviación del catalizador | 117 |
| 6.5 Caracterización del aceite y del biodiesel | 118 |
| 6.5.1 Índice de acidez | 118 |
| 6.5.2 Viscosidad cinemática | 118 |
| 6.5.3 Contenido de metil éster | 119 |
| 7. Conclusiones generales | 120 |
| Referencias | 122 |

Índice de Tablas

| | Página |
|------------------|--|
| Tabla 2.1 | Definiciones de los biocombustibles 11 |
| Tabla 2.2 | Características del biodiesel y diésel de petróleo 18 |
| Tabla 2.3 | Producción mundial de Biodiesel del año 2011 y 2012 21 |
| Tabla 2.4 | Especificaciones del biodiesel según la Norma Europea EN14214 24 |
| Tabla 2.5 | Especificaciones del biodiesel según la Norma Americana ASTM D6751 25 |
| Tabla 2.6 | Especificaciones del biodiesel según la Norma Americana ASTM D7467 26 |
| Tabla 2.7 | Aceites vegetales y grasas animales empleados en la producción de biodiesel 33 |
| Tabla 2.8 | Parámetros más importantes en la producción de biodiesel 36 |
| Tabla 2.9 | Estudios previos de la reacción de transesterificación utilizando HDL como catalizadores 44 |
| Tabla 5.1 | Relaciones molares de los HDL preparados 52 |
| Tabla 5.2 | Parámetros de la síntesis de las 14 muestras de catalizadores preparados y probados en este estudio para la síntesis de biodiesel 53 |
| Tabla 5.3 | Parámetros que se utilizaron en el difractor de rayos X 54 |
| Tabla 5.4 | Composición de metil éster y peso molecular promedio del aceite de girasol 58 |
| Tabla 5.5 | Diseño de experimentos para la determinación de las condiciones óptimas de operación a $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $t = 6\text{ h}$ 60 |
| Tabla 5.6 | Parámetros de análisis empleados para la determinación de FAME 67 |
| Tabla 5.7 | Ésteres metílicos presentes en el biodiesel obtenido del aceite de girasol 67 |
| Tabla 6.1 | Pruebas preliminares de la evaluación de los catalizadores para la producción heterogénea de biodiesel 74 |
| Tabla 6.2 | Parámetros estructurales de los HDL sin calcinar 80 |
| Tabla 6.3 | Propiedades de textura de los materiales empleados como catalizadores 85 |
| Tabla 6.4 | Distribución del volumen de los poros de las muestras empleadas como catalizadores 85 |
| Tabla 6.5 | Distribución de la carga superficial de los catalizadores empleados en este estudio 93 |
| Tabla 6.6 | Valores del pH_{PCC} de las muestras empleadas en la síntesis de biodiesel 95 |
| Tabla 6.7 | Análisis del contenido de FAME por cromatografía de gases (CG) y FT-IR a partir del monitoreo de la variación de la altura del pico a la longitud de onda 1097 cm^{-1} con respecto al pico de referencia a la longitud de onda 1742 cm^{-1} considerando dos bases de referencia. 101 |
| Tabla 6.8 | Diseño de experimentos para la producción de biodiesel 104 |

| | | |
|-------------------|--|-----|
| Tabla 6.9 | Contenido de FAME de la reacción de transesterificación a las condiciones óptimas de operación | 110 |
| Tabla 6.10 | Contenido de FAME en las reacciones de transesterificación utilizando como catalizador a la muestra #2, #6, #10 y #11 a las condiciones óptimas de operación | 112 |
| Tabla 6.11 | Contenido de FAME en las pruebas de reutilización de catalizadores tratados con heptano | 113 |
| Tabla 6.12 | Contenido de FAME en las pruebas de reutilización de catalizadores recalcinados | 114 |
| Tabla 6.13 | Contenido de FAME de las reacciones de transesterificación sin catalizador con metanol limpio y tratado | 118 |

Índice de Figuras

| | Página | |
|--------------------|---|----|
| Figura 2.1 | Consumo final total mundial de combustible desde 1971 hasta 2012 | 3 |
| Figura 2.2 | Consumo final total mundial de combustible del año 1973 y del año 2012 | 4 |
| Figura 2.3 | Consumo total final del petróleo desde 1971 hasta 2012 por sector | 4 |
| Figura 2.4 | Precios clave del petróleo crudo en USD/barril | 5 |
| Figura 2.5 | Emisiones mundiales de CO ₂ del año 1973 y del 2012 en millones de toneladas | 6 |
| Figura 2.6 | Emisiones mundiales de CO ₂ desde 1971 hasta 2012 por combustible en millones de toneladas de CO ₂ | 6 |
| Figura 2.7 | Consumo final energético total de México desde 1990 hasta 2012 en miles de toneladas equivalentes de petróleo | 7 |
| Figura 2.8 | Consumo final energético total de México del año 1990 y del 2012 en miles de toneladas equivalentes de petróleo | 8 |
| Figura 2.9 | Emisiones de CO ₂ de México desde 1990 al 2012 en miles de toneladas de CO ₂ | 9 |
| Figura 2.10 | Producción mundial de bioetanol desde el año 1980 al año 2012 en miles de barriles/día | 12 |
| Figura 2.11 | Producción mundial de biodiesel desde el año 2000 al año 2011 en miles de barriles/día | 12 |
| Figura 2.12 | Producción mundial de biodiesel del año 2012 en miles de barriles/día | 16 |
| Figura 2.13 | Producción mundial de bioetanol del año 2012 en miles de barriles/día | 17 |
| Figura 2.14 | Reacción de transesterificación para la producción de biodiesel | 31 |
| Figura 2.15 | Representación de la estructura de un HDL | 38 |
| Figura 5.1 | Diagrama del proceso de la síntesis de los HDL | 50 |
| Figura 5.2 | Sistema utilizado para la síntesis de los HDL con Na ₂ CO ₃ ó NH ₃ como agentes hidrolizantes | 51 |
| Figura 5.3 | Diagrama de flujo de la producción de biodiesel a partir de aceite de girasol | 59 |
| Figura 5.4 | Reactor de cinco bocas y sistema equipados utilizados en la síntesis de biodiesel | 61 |
| Figura 5.5 | Matraces de evaporación para colocar las muestras de 3 mL extraídas a los diferentes tiempos y utilizadas en el rotavapor a vacío | 62 |
| Figura 5.6 | Rotavapor a vacío | 63 |
| Figura 5.7 | Mezcla de reacción antes y después de remover el exceso de alcohol | 64 |
| Figura 5.8 | Cromatógrafo de gases | 66 |
| Figura 5.9 | Ejemplo de un cromatograma típico de biodiesel | 67 |
| Figura 5.10 | Espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier | 68 |

| | | |
|--------------------|--|-----|
| Figura 5.11 | Celda de ATR-FT-IR | 69 |
| Figura 5.12 | Espectro del aceite y el pico seleccionado para la cuantificación del contenido de FAME del biodiesel obtenido por FT-IR | 70 |
| Figura 5.13 | Espectro del aceite y del biodiesel sobrepuestos obtenidos por FT-IR | 71 |
| Figura 6.1 | Resultado de la síntesis de biodiesel usando como catalizador a la muestra #6 y muestra #10 | 76 |
| Figura 6.2 | Difractograma del HDL calcinado y sin calcinar donde se utilizó Na_2CO_3 y NH_3 como agente hidrolizante con una $x = 0.27$ | 78 |
| Figura 6.3 | Difractograma del HDL calcinado y sin calcinar donde se utilizó Na_2CO_3 y NH_3 como agente hidrolizante con una $x = 0.42$ | 78 |
| Figura 6.4 | Difractograma del HDL calcinado y sin calcinar donde se utilizó Na_2CO_3 y NH_3 como agente hidrolizante con una $x = 0.59$ | 79 |
| Figura 6.5 | Isoterma de adsorción de N_2 sobre la muestra #2 y #3 del HDL | 82 |
| Figura 6.6 | Isoterma de adsorción de N_2 sobre la muestra #4 y #5 del HDL | 82 |
| Figura 6.7 | Isoterma de adsorción de N_2 sobre la muestra #6 y #7 del HDL | 82 |
| Figura 6.8 | Isoterma de adsorción de N_2 sobre la muestra #8 y #9 del HDL | 83 |
| Figura 6.9 | Isoterma de adsorción de N_2 sobre la muestra #10 y #11 del HDL | 83 |
| Figura 6.10 | Isoterma de adsorción de N_2 sobre la muestra #12 y #13 del HDL | 83 |
| Figura 6.11 | Isoterma de adsorción de N_2 sobre la muestra #1 y #14 del HDL | 84 |
| Figura 6.12 | Espectro al infrarrojo de las muestras #3, #7 y #11 sin calcinar que se sintetizaron empleando Na_2CO_3 como agente hidrolizante | 88 |
| Figura 6.13 | Espectros al infrarrojo de las muestras #5, #9 y #13 sin calcinar que se sintetizaron empleando NH_3 como agente hidrolizante | 88 |
| Figura 6.14 | Espectros al infrarrojo de las muestras #2, #6 y #10 sin calcinar que se sintetizaron empleando Na_2CO_3 como agente hidrolizante | 89 |
| Figura 6.15 | Espectros al infrarrojo de las muestras #4, #8 y #12 sin calcinar que se sintetizaron empleando NH_3 como agente hidrolizante | 89 |
| Figura 6.16 | Espectro al infrarrojo de la Muestra #1 donde se utilizó NH_3 como agente hidrolizante | 90 |
| Figura 6.17 | Espectro al infrarrojo de la Muestra #14 donde se utilizó NH_3 como agente hidrolizante | 90 |
| Figura 6.18 | Curva de TG y DTA del HDL muestra #3 | 92 |
| Figura 6.19 | Carga superficial de los materiales empleados en este estudio | 94 |
| Figura 6.20 | Fotomicrografías de las muestras #3, #2, #7, #6, #11 y #10 | 97 |
| Figura 6.21 | Relación entre los valores obtenidos por cromatografía gaseosa y espectroscopia de infrarrojo obtenidos por la variación del pico en la longitud de onda 1097 cm^{-1} considerando dos bases de referencia | 102 |
| Figura 6.22 | Influencia de la cantidad de catalizador a $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ con una relación molar alcohol:aceite de 4:1 y de 24:1 | 106 |
| Figura 6.23 | Influencia de la cantidad de catalizador a $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ con una cantidad de catalizador de 2.5 % wt. y 4.0 % wt. | 108 |
| Figura 6.24 | Reacción de transesterificación utilizando como catalizador a la muestra #6 bajo las condiciones óptimas de operación | 112 |
| Figura 6.25 | Difractograma del HDL muestra #6 sin utilizar, después del lavado con heptano y recalcinado | 115 |

| | | |
|--------------------|---|-----|
| Figura 6.26 | Difractograma del HDL muestra #10 sin utilizar, después del lavado con heptano y recalcinado | 115 |
| Figura 6.27 | Espectro de infrarrojo del HDL muestra #6 sin utilizar, después del lavado con heptano y recalcinado | 116 |
| Figura 6.28 | Espectro de infrarrojo del HDL muestra #10 sin utilizar, después del lavado con heptano y recalcinado | 116 |

Resumen

En este estudio se evaluó la producción de biodiesel a partir de una reacción de transesterificación empleando como catalizadores a los hidróxidos dobles laminares (HDL) con el objetivo de relacionar las propiedades fisicoquímicas y de textura de estos materiales con la conversión de la reacción.

En el presente trabajo se probaron catorce muestras que fueron empleadas como catalizadores en la producción de biodiesel entre las que se incluyeron a los HDL, óxidos mixtos y óxidos de aluminio y magnesio. En la síntesis de los catalizadores se variaron distintos parámetros entre los que se encuentran la relación molar de los cationes (Mg^{2+} y Al^{3+}), el tipo de agente hidrolizante utilizado (Na_2CO_3 ó NH_3) y la calcinación o no de algunas de las muestras. Estos parámetros fueron tomados en cuenta ya que se ha reportado que tiene un efecto directo en la actividad catalítica de este tipo de materiales sobre la producción de biodiesel.

Además, los materiales fueron caracterizados por medio de un análisis de difracción de rayos X, fisisorción de N_2 , espectroscopia de infrarrojo, termogravimétrico, microscopia electrónica de barrido (SEM) y además se realizó la determinación del potencial zeta y punto de carga cero (pH_{PCC}).

También, cada una de estas muestras fue probada como catalizador en la reacción de transesterificación utilizando aceite girasol comercial para comprobar su actividad catalítica y la relación de sus propiedades fisicoquímicas y de textura con la conversión de biodiesel en la reacción.

Finalmente, se determinaron las condiciones óptimas de operación en la reacción de transesterificación utilizando como catalizador la muestra que presentó mayor actividad catalítica en las pruebas preliminares y se verificó que el producto final cumpliera con algunos de los parámetros de calidad establecidos en la norma Europea EN14214 y Americana ASTM D6751.

1. Introducción

En la actualidad, la demanda de combustibles aumenta día con día debido al incremento en su consumo para la producción de energía. Por lo tanto, existen y se utilizan diferentes tipos de combustibles, destacando los combustibles fósiles como el petróleo y sus derivados y el carbón. Desafortunadamente, el uso de los combustibles fósiles produce serios problemas ambientales como el cambio climático y en particular, el calentamiento global provocado por la acumulación de gases de efecto invernadero. Además, la disminución en las reservas mundiales, ha tenido como consecuencia que los combustibles sean cada vez más costosos.

Consecuentemente, el crecimiento económico del mundo se ve afectado por el cambio climático, aumento del precio de los combustibles y el agotamiento gradual de las reservas de combustibles fósiles (Atadashi y cols., 2012). Asimismo, la búsqueda de métodos para producir energías alternas que satisfagan la demanda de energía se ha incrementado en los últimos años y además, se busca que estas alternativas sean benéficas con el medio ambiente y asequibles a la sociedad.

El biodiesel es un biocombustible renovable, biodegradable, y en su uso se emiten bajas cantidades de gases de efecto invernadero. Por lo tanto, es una opción como sustituto para los combustibles fósiles utilizados actualmente ya que presenta algunas ventajas como la reducción de emisiones contaminantes (CO₂, hidrocarburos no quemados, CO y partículas), mayor lubricación en el motor, el rendimiento energético es similar al obtenido con un combustible fósil, es seguro para usar en cualquier motor diésel, presenta ausencia de toxicidad y la inflamabilidad se reduce (Dias, 2010).

Aunque se han reportado diversos métodos para la síntesis de biodiesel, su producción y comercialización aún es limitada. Las principales líneas de investigación relacionadas con la producción de biodiesel se enfocan al desarrollo de métodos de bajo costo en donde se minimicen los impactos ambientales.

Así, de los diferentes métodos que existen para su producción, el más utilizado es el que se lleva a cabo por medio de una reacción de transesterificación, donde los catalizadores

más empleados son los catalizadores básicos homogéneos que producen residuos acuosos que deben tratarse para su eliminación, mientras que, en el caso de las síntesis heterogéneas aún existen diversos catalizadores que no han sido empleados en la síntesis y por lo tanto no se conocen las condiciones óptimas de reacción.

Por lo anterior, el objetivo del presente trabajo es evaluar la producción de biodiesel por medio de una reacción de transesterificación utilizando como catalizadores heterogéneos a los hidróxidos dobles laminares (HDL). Las condiciones de síntesis de estos materiales así como las propiedades de textura y fisicoquímicas se relacionarán con las condiciones de operación óptimas en la reacción de transesterificación, que permitan obtener un biodiesel con una elevada pureza y cuyas propiedades cumplan con los estándares de calidad de los parámetros medidos de acuerdo a las normas Europea (EN14214) y Americana (ASTM D6751).

2. Antecedentes

2.1 Situación energética en el mundo

La situación energética se ha convertido en uno de los temas de interés a nivel mundial y se debe principalmente a la estrecha relación que tiene con el crecimiento y desarrollo del mundo. Desafortunadamente, la energía que se consume actualmente proviene en su mayor parte de los combustibles fósiles; siendo las principales fuentes el petróleo, el gas natural y el carbón.

En las Figuras 2.1 y 2.2 se aprecia como el consumo mundial de energía primaria ha aumentado casi el doble, pasando de 4672 millones de toneladas de petróleo equivalente (Mtoe) a 8979 Mtoe desde el año de 1971 hasta el 2012 y además se observa que el petróleo, gas y carbón son las fuentes de energía más importantes que se utilizan principalmente en el sector del transporte (Figura 2.3) ya que abarcan aproximadamente más del 66.0 % del consumo del 2012.

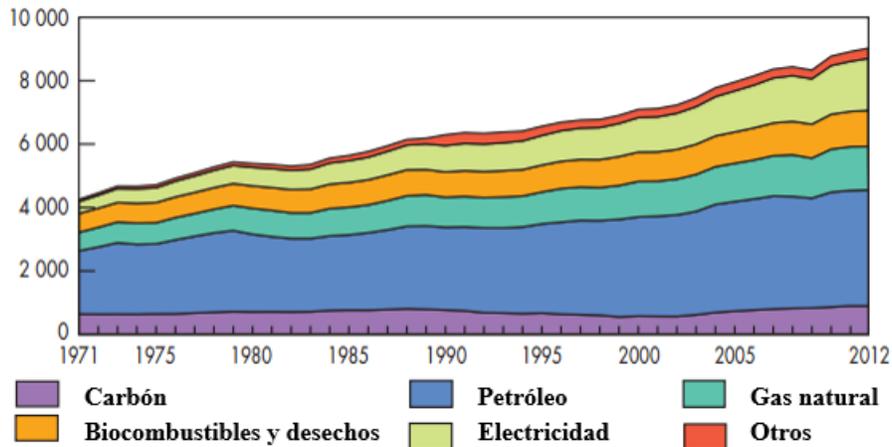


Figura 2.1. Consumo final total mundial de combustible desde 1971 hasta 2012 (Adaptado de IEA, 2014).

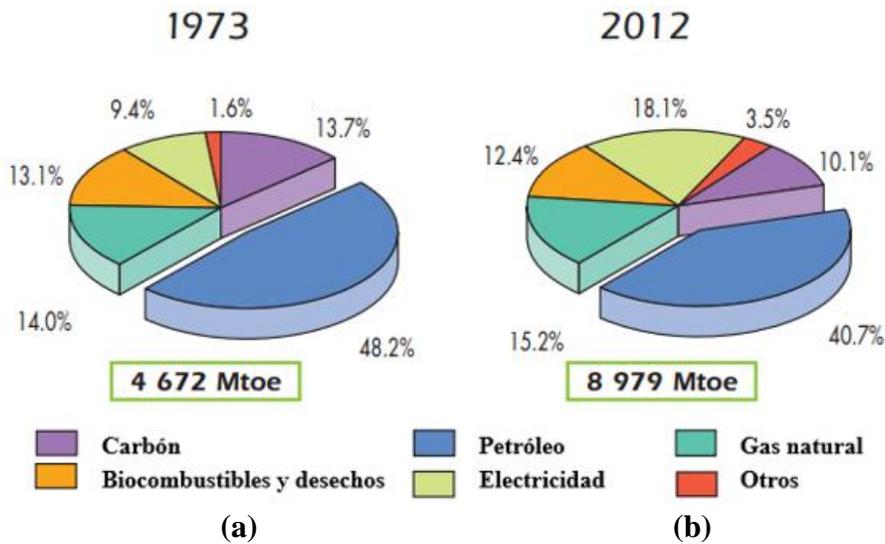


Figura 2.2. (a) Consumo final total mundial de combustible del año 1973 y (b) Consumo final total mundial de combustible del año 2012 (Adaptado de IEA, 2014).

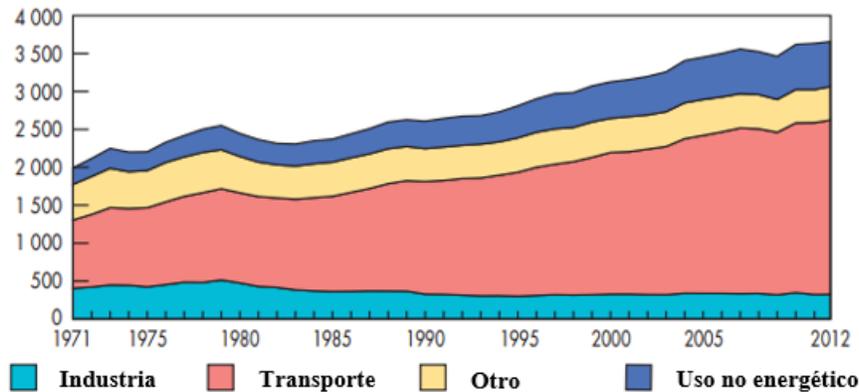


Figura 2.3. Consumo total final del petróleo desde 1971 hasta 2012 por sector (Adaptado de IEA, 2014).

Sin embargo, mientras el consumo de los combustibles fósiles aumenta, las reservas mundiales con las que se cuentan disminuyen y esto se ve reflejado en el aumento de sus precios. En la Figura 2.4 se puede apreciar el incremento del consumo del petróleo en el periodo del año de 1990 al año 2014 con relación al costo por barril de petróleo crudo. Se puede observar que a pesar de que de 1991 al 2004 el precio por barril se mantuvo estable, fue a partir del año 2008 que empezó a crecer de manera más acelerada alcanzando en ese año un precio aproximado de 140 \$USD/barril. Actualmente, el precio del barril se mantiene aproximadamente a 110 \$USD/barril que es seis veces más alto que el precio a inicios del

año de 1990, lo cual está directamente relacionado con el incremento en el consumo actual así como con la disminución en las reservas mundiales (IEA, 2014).

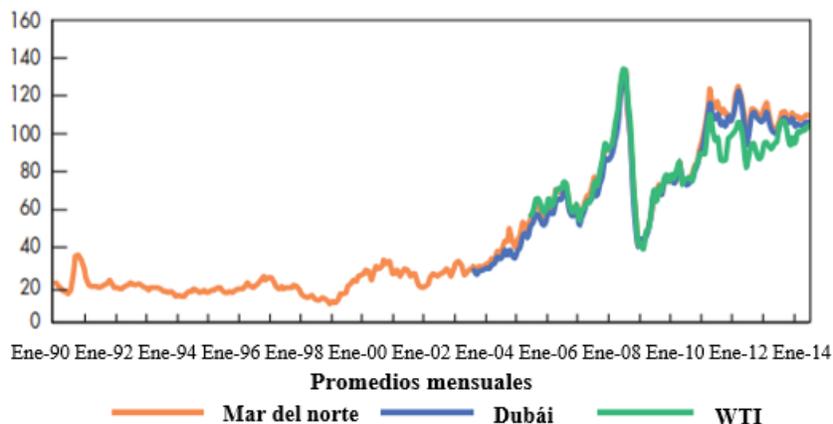


Figura 2.4. Precios clave del petróleo crudo en USD/barril (Adaptado de IEA, 2014).

Por ello es evidente que la dependencia de este tipo de combustibles presenta un serio problema ya que, las limitadas reservas mundiales con las que se cuenta implica que no podemos depender completamente de ellos, ya que, en algún momento estos se terminarán y por lo tanto se tendría que reestructurar el modelo energético actual para adaptarse hacia otras fuentes de energía. Además, se puede generar un incremento en los precios de los combustibles, al existir cada vez menos y como consecuencia volviéndose exclusivos solo de quienes puedan costear estos combustibles cada vez más caros. Un problema adicional que implica la dependencia de los combustibles fósiles, es el impacto negativo que tienen sobre el medio ambiente debido a la producción de gases de efecto invernadero como el CO_2 , CH_4 , N_2O y los gases fluorados. El dióxido de carbono (CO_2) es el gas de efecto invernadero más importante en la actualidad ya que es el que más se genera en la combustión de combustibles fósiles y sus derivados. Por otro lado, el metano (CH_4) y el óxido de nitrógeno (N_2O) son el resultado principalmente de la agricultura y de las actividades del manejo de desechos. Finalmente, los gases fluorados resultantes de la industria, de entre los cuales los principales son los hidrofluorocarbonos, perfluorocarbonos y el hexafluoruro de azufre, también contribuyen al incremento en el calentamiento global (Dias, 2010).

En las Figura 2.5 se aprecia como las emisiones del CO_2 aumentaron casi el doble de 1971 al 2012 de igual manera que el consumo de energía primaria. En la Figura 2.6 también se aprecia que el principal aportador de las emisiones actuales de CO_2 corresponde al uso del

petróleo, seguido por el uso del carbón y finalmente por el uso del gas natural. Por lo que está claro que el uso de combustibles fósiles tiene impactos negativos en el medio ambiente debido al incremento de los gases de efecto invernadero, principalmente por las emisiones del CO₂.

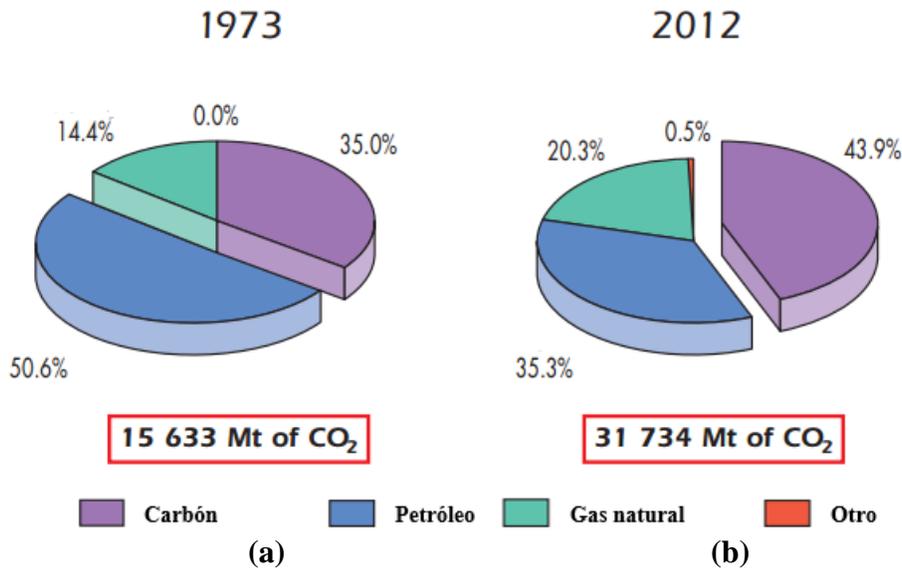


Figura 2.5. (a) Emisiones mundiales de CO₂ del año 1973 en millones de toneladas y (b) Emisiones mundiales de CO₂ del año 2012 en millones de toneladas (Adaptado de IEA, 2012).

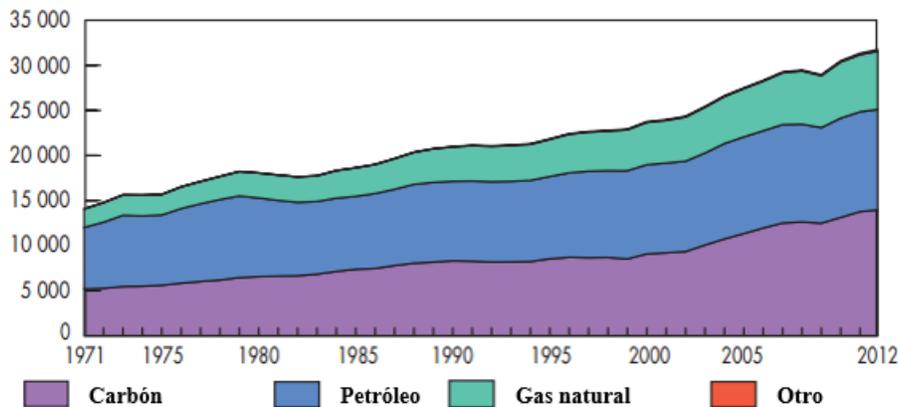


Figura 2.6. Emisiones mundiales de CO₂ desde 1971 hasta 2012 por combustible en millones de toneladas de CO₂; Mt de CO₂ (Adaptado de IEA, 2014).

2.2 Situación energética en México

Al igual que en el panorama mundial, México enfrenta la misma situación en su modelo energético respecto a la dependencia que existe con los combustibles fósiles, los cuales son cada vez menos eficientes debido a su limitada cantidad y a los daños que provocan al medio ambiente.

En las Figuras 2.7 y 2.8 se puede apreciar que en el periodo de 1990 al 2012, México ha seguido la misma tendencia mundial y por lo tanto el uso de los combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón) se ha incrementado de 84316 a 117010 ktoe del año de 1990 al 2012, respectivamente. En su mayor parte los consumos anteriores corresponden al petróleo. Para este combustible, el consumo se incrementó de 51211 a 73797 ktoe de 1990 a 2012, mientras que el carbón y gas natural han presentado un incremento muy pequeño a comparación de este último. En general, el consumo energético en México ha aumentado de 1990 a 2012 en un 27.9%.

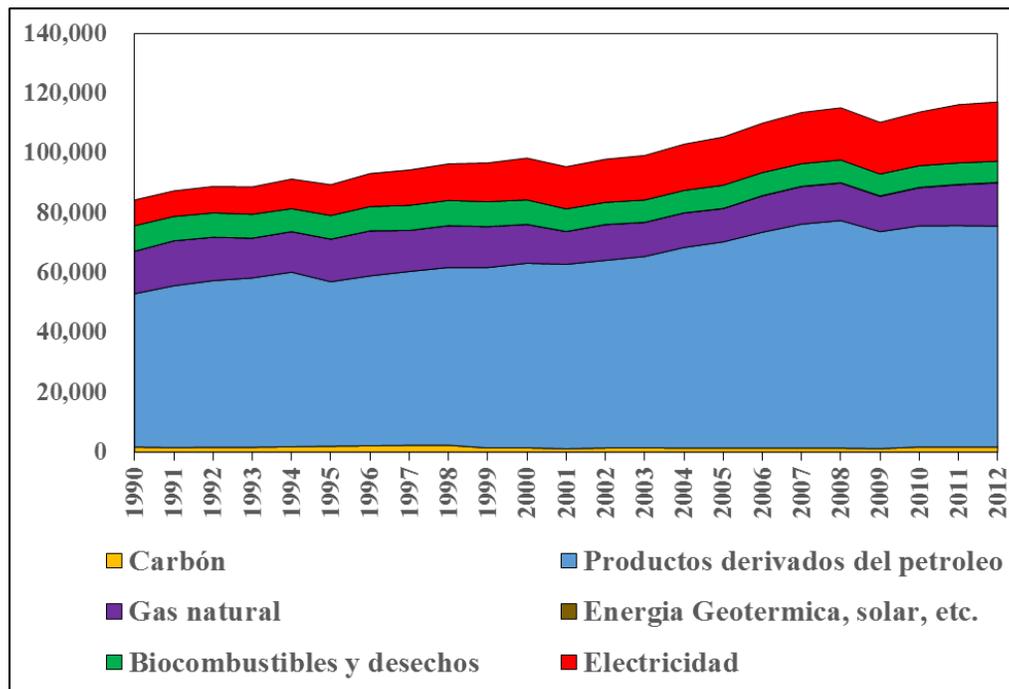


Figura 2.7. Consumo final energético total de México desde 1990 hasta 2012 en miles de toneladas equivalentes de petróleo; ktoe (IEA, 2014).

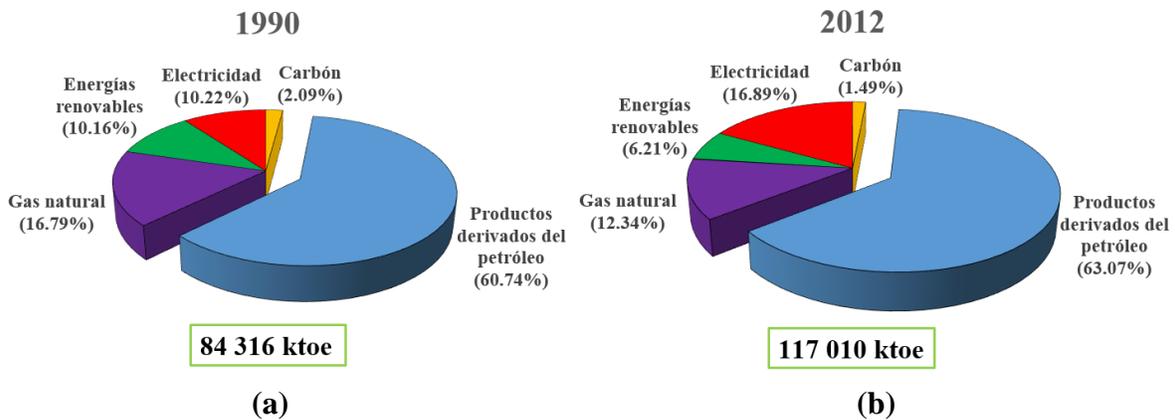


Figura 2.8. (a) Consumo final energético total de México del año 1990 en miles de toneladas equivalentes de petróleo; ktoe y (b) Consumo final energético total de México del año 2012 en miles de toneladas equivalentes de petróleo; ktoe (IEA, 2014).

En la Figura 2.9 se muestran las emisiones de CO₂ de México registradas en el periodo de 1990-2012, y se observa que se incrementaron en un 39.1% aproximadamente que equivale a un incremento de 265.26 a 435.79 Mt de CO₂. Cabe mencionar que estos datos se obtuvieron de los balances de energía hechos por la IEA y las directrices revisadas del Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) del año de 1996, que solo corresponden a las producidas por la quema de combustibles (IEA, 2014).

El incremento en el uso de los combustibles fósiles de igual manera que en el panorama mundial, va acompañado por la disminución en las reservas con las que cuenta el país. En el periodo de 1999 al 2013 las reservas probadas de petróleo (denominadas como 1P en el documento de PEMEX) han disminuido a casi la mitad de las que se tenía en 1999. Aunque las reservas posibles (denominadas como 3P en el documento de PEMEX) han aumentado de 1999 a 2013, la tendencia del número total de las reservas probadas, probables y posibles continua disminuyendo de un total aproximadamente de 57.8 miles de millones de barriles de petróleo crudo equivalente (MMMbpce) en el año de 1999 a 44.6 MMMbpce en el año 2013 (PEMEX, 2013).

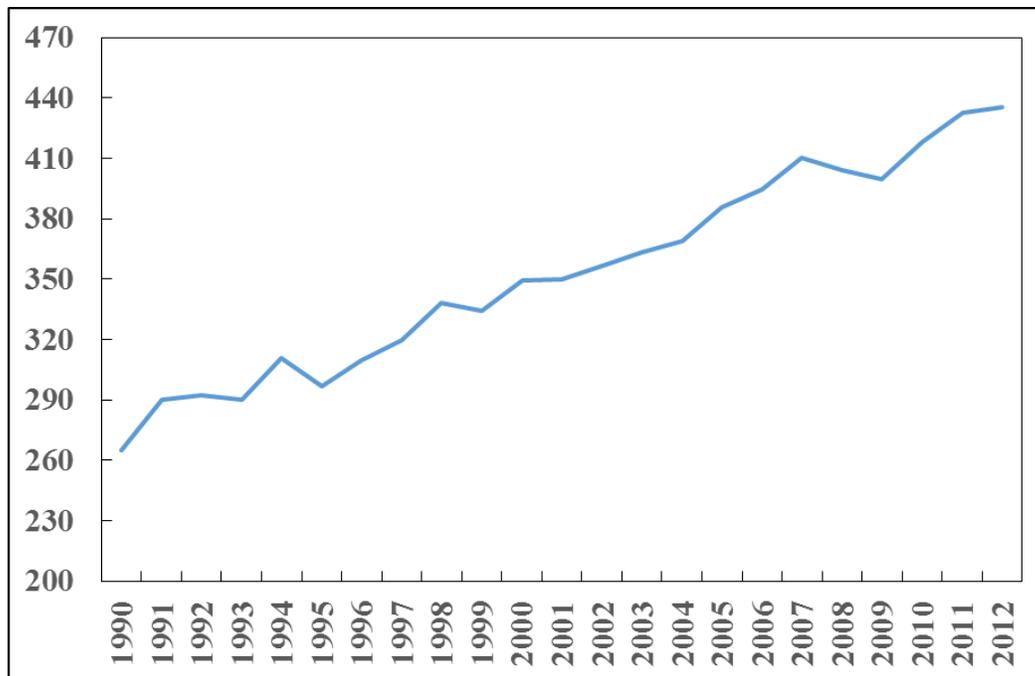


Figura 2.9. Emisiones de CO₂ de México desde 1990 al 2012 en miles de toneladas de CO₂; Mt de CO₂ (IEA, 2014).

En consecuencia, la búsqueda por fuentes alternativas de energía para sustituir el uso de los combustibles fósiles es necesaria debido primero al inminente agotamiento de las reservas mundiales y segundo al daño que el uso de estos combustibles causa al medio ambiente. Una opción a la solución a este problema son los biocombustibles los cuales son renovables y amigables con el medio ambiente, solucionando de esta manera los dos mayores problemas del modelo energético actual.

2.3 Biocombustibles

Actualmente, la necesidad por la búsqueda de métodos alternativos de producción de energía ha tomado un papel muy importante en todo el mundo y por lo tanto las investigaciones relacionadas con ese tema han crecido durante los últimos años.

Los biocombustibles se han considerado como una alternativa de energía debido a que son de origen biológico y por lo tanto renovables y benéficos con el medio ambiente, por lo que su uso representa una potencial solución al deficiente modelo energético mundial actual. Además, el uso de los biocombustibles ayuda a la reducción de las emisiones de gases

de efecto invernadero, debido a que su uso produce una cantidad reducida de CO₂ a comparación de los combustibles fósiles y las concentraciones del mismo en la atmósfera son absorbidas por los cultivos ya que son necesarios para su producción.

Los biocombustibles se definen de acuerdo a la Directiva 2009/28/CE como combustible líquido o gaseoso utilizado para el transporte, producido a partir de la biomasa; mientras que el concepto de biomasa se define como la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos de origen biológico procedentes de actividades agrarias (incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, incluidas la pesca y la acuicultura, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales (Diario Oficial de la Unión Europea, 2009). De la misma manera de acuerdo a la Directiva 2009/28/CE son considerados como biocombustibles el bioetanol, biodiesel, biogás, biometanol, biodimetiléter, bioETBE (etil ter-butil éter), bioMTBE (metil ter-butil éter), biocarburantes sintéticos, biohidrógeno y aceite vegetal puro, cuyas definiciones de acuerdo a la Directiva 2009/28/CE se muestran en la Tabla 2.1.

Cabe destacar que los biocombustibles más utilizados en el mundo actualmente son el bioetanol y el biodiesel. En las Figuras 2.10 y 2.11 se puede apreciar el incremento de su uso a nivel mundial en cada uno de los respectivos periodos señalados para el bioetanol y biodiesel. Respecto al bioetanol, de acuerdo a cifras del año 2012, Norteamérica es el principal productor con aproximadamente 908 miles de barriles por día donde el líder productor es Estados Unidos, seguido por Centro y Sudamérica con aproximadamente 429 miles de barriles por día donde el líder es Brasil y finalmente Europa con aproximadamente 68 mil barriles por día donde el líder es Francia (EIA, 2012).

Con respecto al biodiesel de acuerdo a cifras del 2012, Europa es el principal productor con aproximadamente 171 miles de barriles por día donde el líder es Alemania, seguido por Centro y Sudamérica con aproximadamente 104 miles de barriles por día con Argentina como el líder y finalmente Norteamérica con aproximadamente 67 mil barriles por día donde el líder es Estados Unidos (EIA, 2011).

Finalmente como se describirá más adelante, de acuerdo al tipo de materia prima y a la tecnología utilizada para su producción, estos se pueden clasificar en biocombustibles de

primera, segunda y tercer generación de acuerdo a lo reportado en diversas fuentes, ya que no existe una clasificación oficial (Goldstein, 2010; James, 2009; Alvarez-Guerrero, 2009).

Tabla 2.1. Definiciones de los biocombustibles (Diario Oficial de la Unión Europea, 2009).

| Biocombustible | Definición |
|--------------------------------------|--|
| Bioetanol | Etanol producido a partir de la biomasa. |
| Biodiesel | Éster metílico producido a partir de un aceite vegetal o animal de calidad similar al gasóleo, utilizado como biocarburante. |
| Biogás | Combustible gaseoso producido a partir de la biomasa y/o a partir de la fracción biodegradable de los residuos y que puede ser purificado hasta alcanzar una calidad similar a la del gas natural, para uso como biocarburante, o gas de madera. |
| Biometanol | Metanol producido a partir de la biomasa, utilizado como biocarburante. |
| Bio-DME | Dimetil-éter producido a partir de la biomasa, utilizado como biocarburante. |
| Bio-ETBE | Etil-ter-butil-éter producido a partir del bioetanol. |
| Bio-MTBE | Metil-ter-butil-éter producido a partir del bioetanol. |
| Bio-TAEE | Ter-amil-etil-éter, producido a partir del bioetanol. |
| Biobutanol | Butanol producido a partir de la biomasa, utilizado como biocarburante. |
| Aceite vegetal puro | Aceite obtenido a partir de plantas oleaginosas mediante presión, extracción o procedimientos comparables, crudo o refinado, pero sin modificación química, cuando su uso sea compatible con el tipo de motor y las exigencias correspondientes en materia de emisiones. |
| Aceite vegetal tratado con hidrógeno | Aceite vegetal tratado termoquímicamente con hidrógeno. |
| Gasóleo de Fischer-Tropsch | Hidrocarburo sintético o mezcla de hidrocarburos sintéticos producidos a partir de la biomasa. |

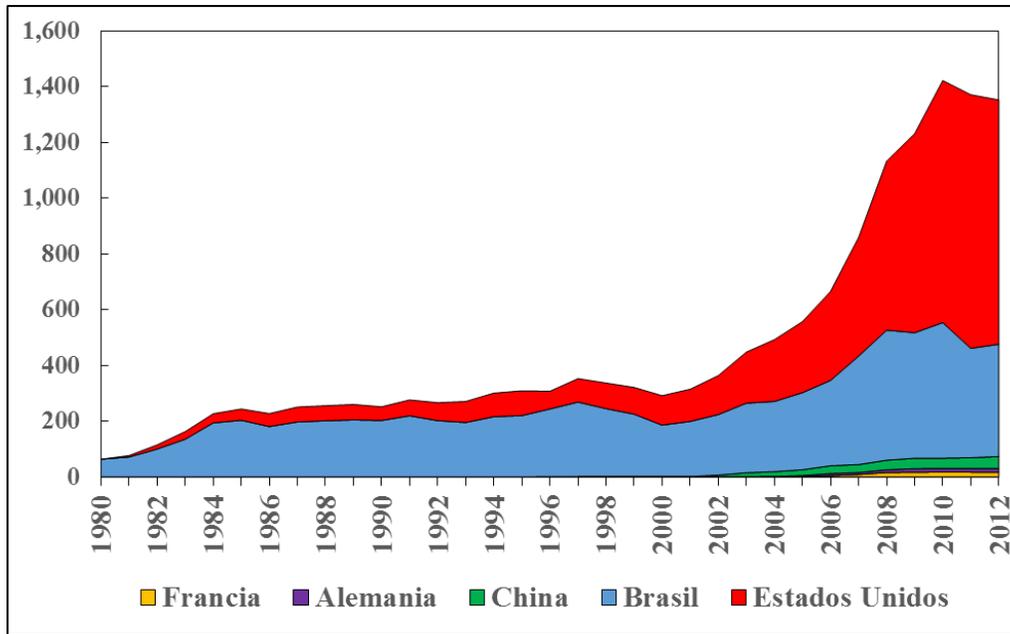


Figura 2.10. Producción mundial de bioetanol desde el año 1980 al año 2012 en miles de barriles/día (EIA, 2012).

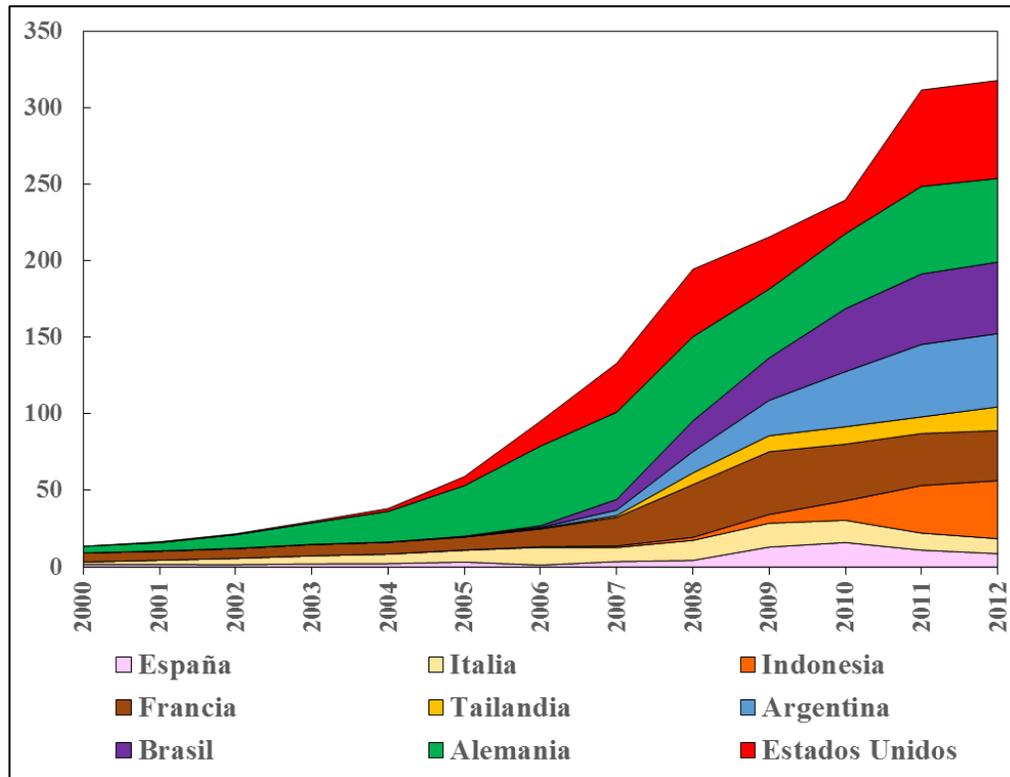


Figura 2.11. Producción mundial de biodiesel desde el año 2000 al año 2011 en miles de barriles/día (EIA, 2011).

2.3.1 Biocombustibles de primera generación

Los biocombustibles de primera generación son aquellos que se obtienen a partir de material vegetal proveniente de cultivos agrícolas o grasas animales destinados a la alimentación humana. En la actualidad, los biocombustibles más utilizados son el bioetanol y el biodiesel, cuyas tecnologías de producción son más simples y económicas al utilizar materias primas ricas en almidón y azúcar o en aceites. Los biocombustibles de primera generación son los que más se producen a nivel industrial. Sin embargo, el uso de este tipo de biocombustibles puede generar problemas como desabasto alimenticio o problemas en los precios de los alimentos para los sectores más pobres de la población al provenir de cultivos destinados a la producción para consumo humano, así como también problemas ambientales como el agotamiento del suelo, la deforestación, entre otros. Las materias primas más utilizadas para la producción de biocombustibles de primera generación son el maíz y la caña de azúcar, en el caso del bioetanol, mientras que para la producción de biodiesel los más usados son la soja, colza, girasol y grasas de animales obtenidas de aves, ganado vacuno y porcino (Goldstein, 2010; James, 2009; Alvarez-Guerrero, 2009).

2.3.2 Biocombustibles de segunda generación

Los biocombustibles de segunda generación son aquellos producidos a partir de biomasa lignocelulósica la cual puede ser obtenida a partir de residuos de cultivos, de subproductos de las industrias alimentaria y forestal como el bagazo de caña de azúcar o aserrín y finalmente de cultivos específicamente destinados a su obtención tales como las plantas *Jatropha curcas* o *Pongamia Pinnata* discutidas posteriormente en la sección 2.4.4.3.1. Entre las ventajas que presentan el uso de este tipo de biocombustibles se encuentran que se obtienen de materias primas que no son fuentes alimenticias y por lo tanto no afectan a los cultivos alimenticios así como también su uso tiene un menor nivel de impactos ambientales. Sin embargo, su procesamiento aún requiere de tecnologías avanzadas y complejas las cuales elevan sus costos de producción y por lo tanto no pueden ser competitivos económicamente con los precios de los combustibles fósiles actuales.

La producción de biocombustibles de segunda generación se lleva a cabo por métodos bioquímicos y termoquímicos, entre los cuales se incluyen diversas alternativas que varían desde la producción enzimática de etanol lignocelulósico, digestión anaeróbica de los microorganismos para producir biogás y biohidrógeno, biocombustibles de gas de síntesis, biocombustibles de pirolisis de oleaginosas hasta la gasificación (Goldstein, 2010; James, 2009; Alvarez- Guerrero, 2009).

2.3.3 Biocombustibles de tercera generación

Finalmente, los biocombustibles de tercera generación también proceden de la biomasa obtenida de especies no comestibles o desechos, aunque la diferencia con estos radica en el uso de la biología molecular así como de la ingeniería genética para mejorar los métodos de transformación de la biomasa en biocombustibles con un mejor rendimiento y características productivas. Algunos ejemplos son el desarrollo del maíz con celulosas integradas o árboles y cultivos bajos en lignina, esto significa más celulosa que puede ser convertida, permitiendo reducir los costos de pretratamiento y mejorar la producción de etanol (Goldstein, 2010; James, 2009; Alvarez-Guerrero, 2009).

Aunque cabe destacar que de los biocombustibles de tercera generación que existen los más prometedores son aquellos producidos a partir del aceite de microalgas, discutidos posteriormente también en la sección 2.4.4.3.1, los cuales poseen ventajas como un rápido crecimiento, pueden duplicar su biomasa en un lapso de 24 horas, los tiempos de duplicación de la biomasa durante el crecimiento exponencial son tan cortos de alrededor de 3.5 h, el contenido de aceite en las microalgas puede superar el 80% en peso de biomasa seca y para su producción no se requiere el uso de tierras cultivables ya que pueden crecer hasta en aguas negras y de mar y no necesitan más que agua, luz solar y CO₂ para crecer por lo que no competirían con los cultivos alimenticios (Chisti, 2007). Sin embargo, de la misma manera que los biocombustibles anteriores aún requieren de tecnologías avanzadas y complejas para su producción, las cuales elevan sus costos de producción y en consecuencia todavía no es posible producirlos a precios competitivos y por lo tanto se encuentran en desarrollo.

2.3.4 Biodiesel

En México, de acuerdo a la Ley de promoción y desarrollo de los bioenergéticos, el biodiesel se define como “*combustible que se obtiene por la transesterificación de aceites de origen animal o vegetal*” (DOF, 2008). El biodiesel es un biocombustible fabricado a partir de cualquier grasa de animal o aceites vegetales refinados o usados. Entre los aceites o grasas más comunes que se emplean para su fabricación, se encuentran el aceite de girasol, canola soja o jatropha, así como el sebo vacuno y la grasa de cerdo. Este combustible se puede usar puro o mezclado en determinadas proporciones con combustibles fósiles en motores diésel donde la notación indica el porcentaje por volumen de biodiesel que contiene la mezcla, por ejemplo B100 indica que la mezcla solo contiene biodiesel, mientras que B50 o B20 indican que la mezcla contiene 50 o 20% en volumen de biodiesel respectivamente, siendo la última la más utilizada (Knothe y cols., 2005).

De acuerdo a cifras de la U.S. Energy Information Administration (EIA), en el año del 2012, Estados Unidos se convirtió en el principal productor de biodiesel en el mundo desplazando a Alemania, que concentra aproximadamente el 15% de la producción mundial en barriles de biodiesel por día. En segundo lugar, en el año 2012, se encuentra Alemania con el 13 % de la producción mundial; después Argentina y Brasil con el 11% y finalmente Indonesia, Francia, Tailandia, +España e Italia con el 9, 8, 4 y 2% de la producción mundial de barriles de biodiesel por día, respectivamente (EIA, 2012). Esta información se encuentra representada en la Figura 2.12.

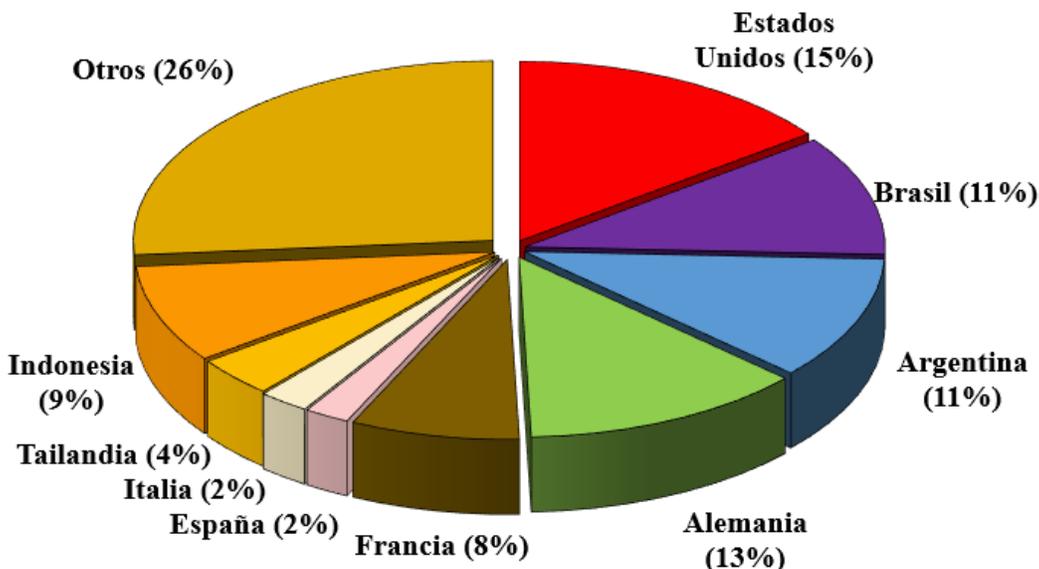


Figura 2.12. Producción mundial de biodiesel del año 2012 en miles de barriles/día (EIA, 2012).

2.3.5 Bioetanol

Por otro lado en México, de acuerdo a la Ley de promoción y desarrollo de los bioenergéticos, solo se muestra la definición del etanol anhidro como “*tipo de alcohol etílico que se caracteriza por tener muy bajo contenido de agua*” (DOF, 2008). Este combustible es un alcohol que se obtiene a partir de una fuente de azúcar. Los principales cultivos utilizados para la producción de bioetanol son el maíz, sorgo, caña de azúcar o remolacha. De igual manera, este combustible se puede utilizar puro o en determinadas proporciones para sustituir las gasolinas o naftas donde la notación indica el porcentaje por volumen de bioetanol que contiene la mezcla, siendo las más comunes E10 y E85 lo que indica que contiene 10 y 85% en volumen de bioetanol, respectivamente.

De la misma manera de acuerdo a cifras de la U.S. Energy Information Administration (EIA) para el año del 2012 el principal productor era Estados Unidos con aproximadamente el 60% de la producción mundial de barriles de bioetanol por día, empleando maíz como materia prima. Para el resto de los países, la distribución mundial de bioetanol se muestra en la Figura 2.13 (EIA, 2012).

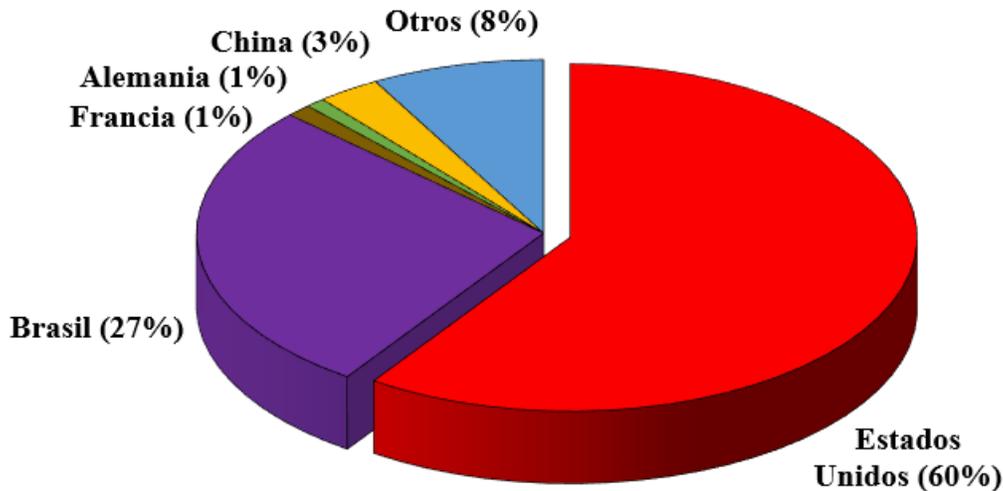


Figura 2.13. Producción mundial de bioetanol del año 2012 en miles de barriles/día (EIA, 2012).

2.4 Generalidades del biodiesel

Los alquil ésteres de ácidos grasos, en general, también conocidos como biodiesel, no son tóxicos, son renovables y son posibles alternativas de uso a los combustibles fósiles (Sankaranarayanan y cols., 2012). El biodiesel presenta algunas ventajas con respecto a otros tipos de combustibles; una de las ventajas es que este tipo de combustible se puede utilizar en los motores diésel actuales sin hacer prácticamente ninguna modificación, esto es debido a que las propiedades del biodiesel son muy parecidas a las del diésel de petróleo. En la Tabla 2.2, se muestra la comparación de las propiedades del diésel de petróleo con las de dos tipos de biodiesel provenientes de aceite de girasol y aceite de colza, mostrando que las propiedades del diésel de petróleo son muy similares a las propiedades del biodiesel ya sea que provenga de aceite de girasol o aceite de colza.

Ambos tipos de combustible poseen un valor similar en su densidad; sin embargo el biodiesel presenta algunas ventajas como un mayor número de cetano que indica un menor retraso de la ignición y por lo tanto una mejora en la calidad de combustión, también presenta un menor porcentaje de residuos carbonosos y de azufre lo cual ayuda a incrementar la eficiencia del funcionamiento del motor y la reducción en las emisiones de SO_x que contribuyen a la contaminación ambiental. Sin embargo, el diésel de petróleo presenta un

valor mayor en el poder calorífico superior e inferior (PCS y PCI, respectivamente) lo que indica una mayor cantidad de energía térmica liberada por la combustión de un kilogramo de combustible, así como también una menor viscosidad el cual es un parámetro clave del combustible para asegurar una buena atomización y además una completa combustión (Dias, 2010).

Tabla 2.2. Características del biodiesel y diésel de petróleo (Lizana-Rojas, 2007)

| Propiedad | Diésel de petróleo | Biodiesel girasol | Biodiesel colza |
|---|---------------------------|--------------------------|------------------------|
| Densidad específica (Kg/m³) | 0.84 | 0.88 | 0.88 |
| Viscosidad (cSt) | | | |
| 20 °C | 5.1 | -- | 7.5 |
| 50 °C | 2.6 | 4.2 | 3.8 |
| PCS (kcal/l) | 9.22 | 8.47 | -- |
| PCI (kcal/l) | 8.5 | 7.9 | 7.9 |
| Numero de cetano | >45 | 45-51 | 52-56 |
| Residuo carbonoso (%) | 0.15 | 0.05 | 0.02 |
| Azufre (%) | 0.01 | 0.001 | 0.0 |

Otras de las de ventajas que presenta el biodiesel es que es biodegradable al ser un derivado de recursos renovables lo que ayuda a disminuir la dependencia del mundo actual de los combustibles fósiles (Cantrell y cols., 2005); al ser un combustible oxigenado se produce una combustión completa en comparación al diésel de petróleo y por lo tanto produce menos emisiones contaminantes (como por ejemplo monóxido de carbono, hidrocarburos no quemados y partículas de humo) con lo que ayuda a la reducción de gases de efecto invernadero con la excepción de los óxidos de nitrógeno (Cantrell y cols., 2005; Uribe-Gómez, 2010; Lizana-Rojas, 2007), cabe mencionar que al emplear biodiesel se puede alcanzar una reducción de las emisiones de azufre, aromáticos, partículas y gases que causan el efecto invernadero y la lluvia ácida de hasta el 98, 30, 50 y 78%, respectivamente (Siegel-Moecke y cols., 2012). El biodiesel también posee un punto de inflamación relativamente alto, como por ejemplo 150 °C, que lo hace menos volátil que el diésel de petróleo, por lo que es más seguro de transportar y almacenar (Cantrell y cols., 2005; Uribe-Gómez, 2010); tiene un excelente índice de lubricidad, un hecho que está cobrando cada vez mayor importancia con la llegada de los combustibles diésel de petróleo de bajo azufre, y con el cual el desempeño de los motores es mayor en relación a los combustibles fósiles, cabe

mencionar que como ya se dijo anteriormente el contenido de azufre del biodiesel es aproximadamente del 0.001 % (Cantrell y cols., 2005; Uribe-Gómez, 2010; Lizana-Rojas, 2007); finalmente su desarrollo puede contribuir al crecimiento en el área rural así como a la generación de nuevos empleos lo cual contribuye a un crecimiento en el sector económico, social y al ser un combustible limpio al sector ambiental.

Entre las principales desventajas de utilizar biodiesel se encuentran primero su alto costo de producción debido al alto precio de la materia prima utilizada, que en muchos países se compensa con los incentivos o subsidios legislativos y reglamentarios en la forma de reducción de los impuestos al consumo; segundo y como ya se mencionó anteriormente es el ligero aumento de las emisiones de escape de los óxidos de nitrógeno (Cantrell y cols., 2005; Uribe-Gómez, 2010; Lizana-Rojas, 2007), sin embargo, actualmente hay procesos que pueden ser utilizados para reducir las emisiones de los óxidos de nitrógeno ya sea mediante el uso de catalizadores DeNOx, metales recubiertos o dispositivos recubiertos de zeolita con el objetivo de participar en la reacción de los óxidos de nitrógeno con hidrocarburos no quemados para producir N₂ y H₂O. También existen catalizadores de absorción de NOx encargados de la oxidación de NO a NO₂, almacenándolo en forma de nitratos en la unidad de almacenamiento y reducción catalítica selectiva, que reducen NOx a N₂ usando amoníaco, usualmente a partir de urea (Dias, 2010).

Adicionalmente, posee una leve disminución en las prestaciones del motor, es decir propicia a un aumento en el consumo de combustible debido a la disminución del 10% de la potencia del motor, al tener un valor menor del poder calorífico superior e inferior (PCS y PCI, respectivamente) como ya se mencionó anteriormente (García-Penela, 2007); debido a las propiedades de flujo frío bajo los 0 °C pueden presentarse problemas de congelación del biodiesel y llevar a cabo la formación de cristales que tapan los conductos y filtros del motor, siendo algunos de los principales inconvenientes para lugares con climas fríos por ejemplo Norteamérica (Cantrell y cols., 2005; Lizana-Rojas, 2007; García-Penela, 2007); el biodiesel tiende a oxidarse más rápido que el diésel de petróleo volviéndose ácido, lo cual presenta un problema para el almacenamiento del biodiesel a periodos largos de tiempo así como también por la formación de sedimentos que harían que este saliera de sus estándares de calidad (Cantrell y cols., 2005; Lizana-Rojas, 2007). Finalmente al ser un buen solvente, puede disolver sedimentos presentes en el sistema de combustible del motor y causar obstrucción

de filtros en su primer uso, por lo que se recomienda hacer una limpieza del sistema de combustible al cambiar de diésel a biodiesel (Lizana-Rojas, 2007).

2.4.1 Antecedentes de la producción del biodiesel

El uso por primera vez de aceites vegetales como combustibles, se remonta al año de 1912, siendo Rudolph Diesel, quien utilizaría por primera vez aceite de cacahuete en su motor de ignición – compresión. Cabe mencionar que Diesel también predijo la importancia del uso de los biocombustibles en un futuro con las siguientes palabras: *“El uso de aceites vegetales para combustibles de motor puede verse insignificante hoy, pero los aceites, pueden en el transcurso del tiempo ser tan importantes como el petróleo y el carbón”* (Knothe y cols., 2005).

Después, durante la segunda guerra mundial como consecuencia de la escasez de los combustibles fósiles, se volvió a retomar la idea del uso de los biocombustibles. Para ello destacó la investigación realizada por Otto y Vivacqua en Brasil sobre el diésel de origen vegetal, pero no se le dio un seguimiento debido a la disponibilidad de las grandes cantidades de combustibles fósiles con los que el mundo contaba en ese entonces y por lo tanto no se continuaron con dichas investigaciones. Otro hecho importante relacionado al biodiesel durante esa época fue la concesión de la primera patente a un combustible obtenido a partir del aceite de palma, a G. Chavanne en Bélgica, sin embargo al no poder competir económicamente no continuó con el desarrollo del biodiesel (Knothe y cols., 2005).

Fue hasta el año de 1970 cuando el desarrollo del biodiesel creció de manera significativa a raíz de la crisis energética que comenzaba a amenazar al mundo en ese momento y que tuvo como consecuencia un incremento en los precios del petróleo como nunca antes había sucedido. De esta manera países como Austria y Alemania llevaron a cabo las primeras pruebas técnicas para la producción de biodiesel en el año de 1982. Cabe destacar que en el año de 1985 en Silberberg (Austria), se construyó la primera planta piloto productora de biodiesel a partir de semilla de colza (Rapeseed Methyl Ester - metil éster aceite de semilla de colza) (Castaño, 2010).

En la actualidad la investigación en la producción de biodiesel continúa creciendo y desarrollándose como una posible respuesta a la crisis energética que enfrenta el mundo. En la Tabla 2.3 se muestra la producción mundial de biodiesel separada por regiones y países

del año 2011 y 2012, aunque como ya se mencionó en la Sección 2.3.4, Europa es el líder actual en la producción mundial de biodiesel seguido por Centro y Sudamérica y finalmente con Norteamérica como tercer lugar. Cabe destacar que México aún posee una producción muy baja a comparación de otros países con aproximadamente 0.1 miles de barriles por día de biodiesel por lo que es necesario incrementar la participación en la producción de biocombustibles (EIA, 2012).

Tabla 2.3. Producción mundial de Biodiesel del año 2011 y 2012 (EIA, 2012).

| Producción de biodiesel (miles de barriles/día) | | |
|--|---------------|---------------|
| Región/País | 2011 | 2012 |
| Estados Unidos | 63.00 | 64.00 |
| Canadá | 2.70 | 3.60 |
| México | 0.10 | 0.10 |
| Norteamérica | 65.80 | 67.70 |
| Brasil | 46.06 | 46.70 |
| Argentina | 47.34 | 47.90 |
| Colombia | 9.00 | 8.50 |
| Otros | 0.85 | 0.72 |
| Centro y Sudamérica | 103.25 | 103.82 |
| Alemania | 57.24 | 54.70 |
| Francia | 34.00 | 32.70 |
| España | 11.00 | 8.70 |
| Italia | 11.20 | 9.80 |
| Países bajos | 9.60 | 6.40 |
| Bélgica | 8.70 | 8.70 |
| Polonia | 6.80 | 9.70 |
| Portugal | 5.50 | 5.20 |
| Austria | 6.20 | 7.00 |
| Finlandia | 4.00 | 5.20 |
| Suecia | 5.00 | 5.20 |
| Reino Unido | 4.00 | 1.50 |
| República Checa | 4.10 | 3.00 |
| Hungría | 2.80 | 2.80 |

Tabla 2.3 (Continuación). Producción mundial de Biodiesel del año 2011 y 2012 (EIA, 2012).

| Producción de biodiesel (miles de barriles/día) | | |
|--|---------------|---------------|
| Región/País | 2011 | 2012 |
| Grecia | 2.00 | 2.30 |
| Eslovaquia | 1.00 | 1.80 |
| Dinamarca | 2.70 | 1.80 |
| Rumania | 1.60 | 1.50 |
| Serbia | 1.50 | 0.00 |
| Otros | 2.29 | 2.92 |
| Europa | 181.23 | 170.92 |
| Lituania | 1.60 | 1.70 |
| Bielorrusia | 0.70 | 0.50 |
| Estonia | 0.05 | 0.05 |
| Letonia | 0.90 | 1.16 |
| Eurasia | 3.25 | 3.41 |
| Israel | 0.10 | 0.10 |
| Medio Oriente | 0.10 | 0.10 |
| África | 0.17 | 0.07 |
| Tailandia | 10.86 | 15.51 |
| Indonesia | 31.02 | 37.91 |
| China | 14.68 | 15.66 |
| Corea del Sur | 6.30 | 6.40 |
| Filipinas | 2.50 | 2.50 |
| India | 1.76 | 1.98 |
| Malasia | 1.03 | 2.86 |
| Australia | 1.46 | 1.38 |
| Otros | 1.88 | 1.03 |
| Asia y Oceanía | 71.49 | 85.24 |
| Mundo | 425.28 | 431.26 |

2.4.2 Normatividad Internacional

Cada día la producción de biodiesel es mayor y por lo tanto cada vez toma un papel más importante en el modelo energético mundial. Por esta razón es necesaria la elaboración de normas que regulen la calidad del biodiesel con el propósito de obtener un producto de alto rendimiento para evitar los problemas más comunes entre los que se encuentran la

corrosión de los motores, la formación de depósitos en los inyectores, cilindros y válvulas y la falta de estabilidad en el combustible, como resultado del uso de un producto de baja calidad.

Las normas de calidad del biodiesel más conocidas en la actualidad son la norma americana ASTM D6751 y la norma europea EN14214, las cuales han sido fundamentales para la comercialización del biodiesel a nivel mundial (Benjumea-Hernandez y cols., 2009). Cabe mencionar que la norma americana ASTM D6751 incluye las especificaciones que deben de cumplir las mezclas de biodiesel B100, es decir mezclas que están formadas por biodiesel puro; mientras que la norma americana ASTM D7467 incluye las especificaciones que deben de tener las mezclas de diésel que contienen 6 y 20 % de biodiesel, es decir B6 y B20.

La norma EN14214 consiste en un estándar europeo encargado de regular las especificaciones del biodiesel producido, fue elaborada por el Comité Europeo de Normalización (CEN) y su última actualización se remonta al 02 de julio del 2014 siendo esta la norma UNE-EN 14214:2013 V2+A1:2014 con el título “*Productos petrolíferos líquidos. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) para motores diésel y equipos de calefacción. Requisitos y métodos de ensayo*”. Cabe mencionar que esta norma solo es válida para el biodiesel producido con metanol, es decir solo se puede aplicar para la producción de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). También, es importante mencionar que la norma recomienda que las propiedades de flujo a baja temperatura se especifiquen de acuerdo con las condiciones meteorológicas de cada país miembro de la Unión Europea (Benjumea-Hernandez y cols., 2009). En la Tabla 2.4 se muestran las especificaciones de la norma EN14214.

La norma ASTM D6751 consiste en un estándar americano siendo el equivalente a la norma EN14214, fue elaborada por el Comité D02 en el 2001 y actualmente es regulada por el Subcomité D02.E0. Por otro lado la norma ASTM D7467 fue elaborada también por el Subcomité D02.E0 pero en el año 2008. En las Tablas 2.5 y 2.6 se muestran las especificaciones de las normas ASTM D6751 y ASTM D7467, respectivamente. Cabe mencionar que el grado del biodiesel se refiere al contenido de azufre donde, el grado S15 se refiere a un combustible con un máximo de 15 ppm de azufre, el grado S500 se refiere a un

combustible con un máximo de 500 ppm de azufre y el grado S5000 se refiere a un combustible con un máximo de 5000 ppm de azufre (ASTM, 2014).

Tabla 2.4. Especificaciones del biodiesel según la Norma Europea EN14214 (UNE EN 14214, 2013).

| Propiedades | Unidades | Límites | | Norma de ensayo |
|---|--------------------|---------|--------|--------------------------------------|
| | | Mínimo | Máximo | |
| Contenido en éster | % (m/m) | 96.5 | - | EN 14103 |
| Densidad a 15°C | kg/m ³ | 860 | 900 | EN ISO 3675 / EN ISO 12185 / EN12185 |
| Viscosidad a 40°C | mm ² /s | 3.5 | 5 | EN ISO 3104 / EN 14105 |
| Punto de inflamación | °C | > 101 | - | EN ISO 2719 / EN ISO 3679 |
| Contenido en azufre | mg/kg | - | 10 | EN ISO 20846 / EN ISO 20884 |
| Residuo carbonoso remanente (al 10% de destilación remanente) | % (m/m) | - | 0.3 | EN ISO 10370 |
| Numero de Cetano | - | 51 | - | EN ISO 5165 |
| Contenido en cenizas de sulfatos | % (m/m) | - | 0.02 | ISO 3987 |
| Contenido en agua | mg/kg | - | 500 | EN ISO 12937 |
| Contaminación total | mg/kg | - | 24 | EN 12662 |
| Corrosión en lámina de cobre (3 horas a 50 °C) | Clasificación | Clase 1 | | EN ISO 2160 |
| Estabilidad a la Oxidación, 110°C | horas | 6 | - | EN 15751 / EN 14112 |
| Índice de acidez | mg KOH/g | - | 0.5 | EN 14104 |
| Índice de yodo | - | - | 120 | EN 14111 |
| Metiléster linolénico | % (m/m) | - | 12 | EN 14103 |
| Metiléster poliinsaturados | % (m/m) | - | 1 | EN 14103 |
| Contenido en metanol | % (m/m) | - | 0.2 | EN 14110 |
| Contenido en monoglicéridos | % (m/m) | - | 0.8 | EN 14105 |
| Contenido en diglicéridos | % (m/m) | - | 0.2 | EN 14105 |
| Contenido en triglicéridos | % (m/m) | - | 0.2 | EN 14105 |

Tabla 2.4 (Continuación). Especificaciones del biodiesel según la Norma Europea EN14214 (UNE EN 14214, 2013).

| Propiedades | Unidades | Límites | | Norma de ensayo |
|---------------------------------|----------|--------------------|--------|--------------------------------|
| | | Mínimo | Máximo | |
| Glicerina total | % (m/m) | - | 0.25 | EN 14105 |
| Metales grupo I (Na+K) | mg/kg | - | 5 | EN 14108 / EN 14109 / EN 14538 |
| Metales grupo II (Ca+Mg) | mg/kg | - | 5 | EN 14538 |
| Contenido en fósforo | mg/kg | - | 4 | EN14107 |
| POFF | °C | Según época y País | | EN 116 |

Tabla 2.5. Especificaciones del biodiesel según la Norma Americana ASTM D6751 (ASTM, 2001).

| Propiedades | Unidades | Norma de ensayo | Valor |
|---|--------------------|-----------------|------------------------|
| Punto de inflamación | °C (mínimo) | D93 | 130 |
| Agua y sedimentos | % vol. (máximo) | D2709 | 0.05 |
| Viscosidad cinemática a 40 °C | mm ² /s | D445 | 1.9 – 6.0 |
| Cenizas sulfatadas | % masa (máximo) | D874 | 0.02 |
| Azufre (Grado S 15) | ppm (máximo) | D5453 | 0.0015 |
| Azufre (Grado S 500) | ppm (máximo) | D5453 | 0.05 |
| Corrosión en lámina de cobre | (máximo) | D130 | Nº 3 |
| Índice de cetano | (mínimo) | D613 | 47 |
| Punto de enturbiamiento | °C | D2500 | A informar por cliente |
| Residuo carbonoso | % masa (máximo) | D4530* | 0.05 |
| Índice de acidez | mg KOH/g (máximo) | D664 | 0.8 |
| Glicerina libre | % masa (máximo) | D6584 | 0.02 |
| Glicerina total | % masa (máximo) | D6584 | 0.24 |
| Contenido de fósforo | % masa (máximo) | D4951 | 0.001 |
| Temperatura de destilación, equivalente en temperatura atmosférica, 90% recuperado | °C (máximo) | | 360 |

Tabla 2.6. Especificaciones del biodiesel según la Norma Americana ASTM D7467 (Fuente: ASTM, 2014).

| Propiedades | Unidades | Norma de ensayo | Grado | | |
|--|-------------------------------------|---------------------|---|---------------|----------------|
| | | | B6 a B20 S15 | B6 a B20 S500 | B6 a B20 S5000 |
| Índice de acidez | mg KOH/g (máximo) | D664 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| Viscosidad a 40°C | mm ² /s | D445 | 1.9-4.1 | 1.9-4.1 | 1.9- 4.1 |
| Punto de inflamación | °C (mínimo) | D93 | 52 | 52 | 52 |
| Punto de enturbiamiento | °C (máximo) o LTFT/CFPP °C (máximo) | D2500, D4539, D6371 | No ha sido definido pero depende del diseño del equipo, las condiciones de operación y el uso de aditivos mejoradores del flujo | | |
| Contenido de azufre | (µg/g) | D5453 | 15 | - | - |
| % en masa (máximo) | | D2622 | - | 0.05 | - |
| % en masa (máximo) | | D129 | - | - | 0.5 |
| Temperatura de destilación | °C, 90% vol recuperado (máximo) | D86 | 343 | 343 | 343 |
| Residuo de carbón ramsbottom en 10% de los fondos | % en masa (máximo) | D524 | 0.35 | 0.35 | 0.35 |
| Número de cetano | (mínimo) | D613F | 40 | 40 | 40 |
| Uno de los siguientes se debe cumplir: | | | | | |
| (1) Índice de cetano | min. | D976-80H | 40 | 40 | 40 |
| (2) Aromaticidad | %vol. (máximo) | D1319-03H | 35 | 35 | ... |

Tabla 2.6 (Continuación). Especificaciones del biodiesel según la Norma Americana ASTM D7467 (Fuente: ASTM, 2014).

| Propiedades | Unidades | Norma de ensayo | Grado | | |
|--|-----------------------|-----------------|--------------|---------------|----------------|
| | | | B6 a B20 S15 | B6 a B20 S500 | B6 a B20 S5000 |
| Contenido de ceniza | % en masa (máximo) | D482 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| Agua y sedimentos | % en volumen (máximo) | D2709 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| Corrosión de cobre (3 horas a 50°C) | (máximo) | D130 | No. 3 | No. 3 | No. 3 |
| Contenido de biodiesel | % (V/V) | D7371 | 6. - 20. | 6. - 20. | 6. - 20. |
| Estabilidad a la oxidación | horas (mínimo) | EN 15751 | 6 | 6 | 6 |
| Lubricidad, HFRR a 60°C | micrón (µm) (máximo) | D6079 | 520 | 520 | 520 |

2.4.3 Normatividad Mexicana

En la actualidad en México todavía no existe una legislación donde se establezcan las normas de calidad del biodiesel como las normas Americana ASTM D6751 y Europea EN14214 para el empleo del biodiesel como combustible así como también para el manejo de su comercialización.

Sin embargo, lo único que existe en relación a un marco legal es la Ley para el Desarrollo y Promoción de los Bioenergéticos y su reglamento publicados en el Diario Oficial de la Federación el 1^o de febrero del 2008 y el 18 de junio del 2009 respectivamente, con el objetivo de fomentar la introducción de los biocombustibles, específicamente bioetanol y biodiesel, como una alternativa a los combustibles fósiles por sus diferentes beneficios como una menor emisión de gases de efecto invernadero en el aspecto ambiental, por promover a la agroindustria al participar en el cultivo de la materia prima para producir dichos combustibles y finalmente por ser una alternativa que permita obtener la autosuficiencia energética a través de estas fuentes combustibles renovables. En este documento se define a los bioenergéticos como combustibles obtenidos de la biomasa provenientes de materia orgánica de las actividades, agrícola, pecuaria, silvícola, acuicultura,

algacultura, residuos de la pesca, domésticas, comerciales, industriales, de microorganismos, y de enzimas, así como sus derivados, producidos, por procesos tecnológicos sostenibles que cumplan con las especificaciones y normas de calidad establecidas por la autoridad competente en los términos de esta Ley (DOF, 2008).

Entre las autoridades involucradas en esta Ley se encuentran la Secretaría de Energía (SENER) cuya función es la de gestionar la producción, almacenamiento, comercialización y transporte o distribución por ductos de los biocombustibles; la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) cuya función es la evaluación de las actividades involucradas en la producción y comercialización de los biocombustibles teniendo en cuenta el cuidado del medio ambiente, en donde se hace especial énfasis en vigilar que no se lleven a cabo cambios en el uso de suelo para la producción de los mismos; y, finalmente, la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA) y cuya función es la otorgación de permisos para la producción de biocombustibles utilizando como materia prima el maíz, donde en concreto solo se otorgaran permisos cuando existan excedentes del mismo para asegurar el consumo nacional o se podrá hacer uso de maíz importando con la única condición de informar a este organismo para que verifique la congruencia entre las importaciones de maíz y la producción de los biocombustibles (DOF, 2008; DOF, 2009).

Finalmente, es importante mencionar que el Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias (INIFAP) en el documento *“Calidad fisicoquímica de insumos bioenergéticos para la producción de biodiesel en México”* menciona que se estableció en el Campo Experimental Rosario Izapa municipio de Tuxtla Chico, Chiapas un laboratorio de bioenergía con el objetivo de realizar análisis de calidad del aceite y biodiesel, donde se pueden evaluar 10 parámetros para calidad de aceite y 14 parámetros para calidad de biodiesel de acuerdo a los parámetros que establece la Norma Europea EN14214 (INIFAP, 2011).

2.4.4 Métodos de producción de Biodiesel

Existen diferentes métodos para llevar a cabo la producción de biodiesel los cuales tienen como propósito cambiar las propiedades físicas de los aceites vegetales o grasas animales para aproximarlos a las propiedades físicas de los combustibles fósiles tipo diésel. Cabe mencionar que la propiedad física más importante es la viscosidad. Para ello los métodos más utilizados teniendo como objetivo la reducción de la viscosidad de los aceites vegetales o grasas animales para la producción de dichos combustibles son la microemulsificación, la pirolisis y la transesterificación; siendo este último el más utilizado para la producción de biodiesel en la actualidad (Dias, 2010).

El método de la transesterificación que consiste en una reacción reversible de tres pasos entre un triglicérido y un alcohol de cadena corta se lleva a cabo en presencia de un catalizador. Por lo que dependiendo de la naturaleza del catalizador utilizado para este método, la transesterificación se divide en ácida, enzimática y alcalina, siendo esta última la transesterificación más utilizada a una escala comercial.

En la catálisis ácida se utilizan ácidos de Bronsted como el ácido sulfónico o el sulfúrico. A pesar de que los rendimientos obtenidos son altos, las condiciones de operación son muy rigurosas con altos tiempos de reacción y altas temperaturas, además los equipos utilizados deben de ser resistentes debido a la corrosión (Lizana-Rojas, 2007).

Mientras que en la catálisis enzimática se utilizan enzimas denominadas lipasas, de las cuales las más utilizadas en numeroso estudios son la *Cándida*, *Penicilinum* y las *Pseudomonas* (Uribe-Gómez, 2010). A pesar de que este método presenta diversas ventajas como un menor gasto de agua, una fácil separación de los productos y un menor consumo de energía, el costo para producir dichas enzimas es muy alto por lo que este método aun no es viable comercialmente.

Finalmente, la catálisis alcalina es la más utilizada actualmente a escala comercial, siendo los catalizadores más comunes el hidróxido de sodio (NaOH) e hidróxido de potasio (KOH), debido las ventajas que presenta como altos rendimientos, bajos tiempos de reacción y temperaturas más bajas que la catálisis ácida. Sin embargo, su principal desventaja consiste en las materias primas deben de tener ausencia total de agua, puesto que ésta induce una hidrólisis con formación de jabones y pérdidas de éster (Lizana-Rojas, 2007).

2.4.4.1 Producción de biodiesel por pirolisis

La pirolisis es una tecnología térmica usada para descomponer materiales o romper enlaces químicos en ausencia de oxígeno para formar moléculas más pequeñas. Se lleva a cabo a temperaturas por encima de los 400 °C en presencia de un catalizador sólido y produce una mezcla de productos como los alcanos, alcadienos, aromáticos y ácidos carboxílicos similares a las bases de hidrocarburos del diésel (Dias, 2010). Se puede utilizar para la producción de biocombustibles líquidos por ejemplo a partir de la lignocelulosa debido a que es un proceso bastante simple y fiable, que permite el desarrollo de unidades de producción rentable en pequeña escala, capaces de procesar eficientemente unas pocas toneladas de biomasa por día (Lin y cols., 2009). En este proceso, la biomasa es tratada en condiciones anóxicas (sin oxígeno) a temperaturas de entre 400 a 650 °C, con una velocidad de calentamiento muy elevada (entre 103 a 104 °C. s⁻¹) seguido por la rápida condensación de los vapores. Los principales productos del proceso son carbón (biochar) y bio-aceites (hasta un 80% de rendimiento) (Peacocke y cols., 1994). Sin embargo, con este método no se reduce lo suficiente la viscosidad lo que provoca la formación de depósitos en los inyectores provocando que no exista una buena atomización y por lo tanto una combustión incompleta.

2.4.4.2 Producción de biodiesel por microemulsificación

La microemulsificación consiste en la formación de una dispersión estable de dos líquidos que no son miscibles usualmente. Una micro-emulsión se puede formar usando aceites vegetales, un éster y un co-solvente o aceites vegetales, un alcohol y un surfactante. También, se le puede añadir combustible diésel a la emulsión. Sin embargo, el uso de las micro-emulsiones de aceite y alcohol han demostrado conducir a una combustión incompleta debido a la reducción mínima de la viscosidad por lo que esto provoca la formación de depósitos de carbón en los inyectores, en las válvulas de admisión y en la parte superior de los cilindros (Dias, 2010).

2.4.4.3 Producción de biodiesel por transesterificación alcalina

El biodiesel puede ser producido por una reacción de transesterificación (también llamado alcoholisis) que consiste en una reacción reversible de tres pasos en donde se

transforma el triglicérido en una mezcla de alquil ésteres de ácidos grasos (biodiesel) y glicerol (glicerina), en presencia de un catalizador ya sea homogéneo o heterogéneo. Durante la reacción, el triglicérido es convertido paso por paso en un diglicérido, después en un monoglicérido y finalmente en una molécula de glicerol; y en cada etapa se produce una molécula de éster. En la Figura 2.14 se ilustra la reacción de transesterificación, donde para la producción de 3 moles de biodiesel es necesario 1 mol del triglicérido por 3 moles del alcohol de cadena corta, aunque cabe mencionar que generalmente se utiliza una mayor cantidad del alcohol para garantizar que la reacción se lleve a cabo de manera completa y en la dirección hacia la producción de los alquil ésteres de ácidos grasos por ser una reacción reversible, todo con el objetivo de asegurar el mayor rendimiento posible. La cantidad del exceso que se utiliza del alcohol va a depender del tipo de catalizador con el que se lleve a cabo la reacción.

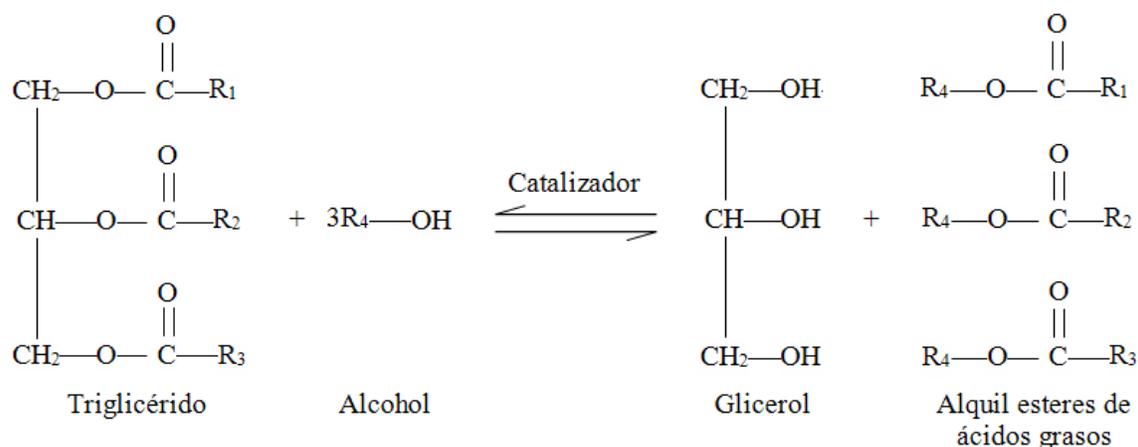


Figura 2.14. Reacción de transesterificación para la producción de biodiesel.

Esta es la manera más común para producir biodiesel, en la cual las materias primas necesarias son un aceite el cual puede ser un aceite vegetal refinado, de desecho o grasa animal como fuente de los triglicéridos, un alcohol de cadena corta con el cual los triglicéridos llevarán a cabo la reacción y todo esto en presencia de un catalizador ácido o básico que va a ayudar a completar la reacción. La naturaleza del catalizador empleado en la reacción de transesterificación es crucial en la conversión de los triglicéridos en biodiesel. La naturaleza de la materia prima utilizada es dependiente de la posición geográfica y el clima del lugar. Por ejemplo, en Europa se emplean los aceites de girasol y de colza, el aceite de palma predomina en los países tropicales, la soja en Estados Unidos y el aceite de canola

en Canadá (Atadashi y cols., 2012). Por lo tanto, los aceites más utilizados para la producción de biodiesel son la soja, girasol, palma, colza, canola, las semillas de algodón y la jatropha. Mientras que las grasas animales más utilizadas son la manteca de cerdo, sebo, grasa de aves y aceite de pescado, aunque no son tan utilizadas como los aceites debido que contienen mayor nivel de ácidos grasos saturados y por tanto son sólidos a temperatura ambiente (Singh y cols., 2010).

Cabe mencionar que con respecto al alcohol de cadena corta que más se utiliza para la transesterificación es el metanol (metanolisis), debido a que el biodiesel y la glicerina producidos se pueden separar de manera más fácil al final de la reacción y además por su bajo costo. Pero también se puede usar el etanol (etanolisis) debido a que es menos tóxico que el metanol pero la separación de las fases de los productos finales son más difíciles a comparación de los metil-ésteres en glicerol producidos con el uso del metanol; también por qué cantidades residuales de agua afectan el rendimiento haciendo este proceso más caro que la metanolisis (Dias, 2010).

2.4.4.3.1 Aceites vegetales o grasas animales empleados en la transesterificación

A lo largo del tiempo, se han empleado diferentes materiales como fuente de triglicéridos para llevar a cabo la reacción de transesterificación entre los que se encuentran aceites vegetales, refinados o de residuo y grasas animales. Algunos de los aceites vegetales y grasas de animales que se han empleado como materia prima para la producción de biodiesel se encuentran reportados en la Tabla 2.7.

Cabe mencionar que con respecto al uso de los aceites no comestibles provenientes de plantas como la *Pongamia Pinnata* y el de *Jatropha curcas*, además de ser una fuente de materia prima para la producción de biocombustibles que no compiten con los cultivos de semillas aptas para el consumo humano, son plantas que pueden adaptarse a situaciones adversas como tierras degradadas, climas secos o tierras marginales, por lo que también ayudan a recuperar ecosistemas degradados debido a que inyectan o fijan nitrógeno a dichas tierras por lo que no necesitan fertilizantes a base de nitratos como la mayoría de los cultivos energéticos, resultando así en una materia prima menos nociva.

Finalmente, es importante mencionar que también se ha empleado aceite de microalgas (Miao y cols., 2006; Chisti, 2007), las cuales absorben el dióxido de carbono del

aire y nutrientes del agua y acumulan en su interior importante cantidad de aceite y liberan oxígeno a la atmósfera, aportando dos beneficios importantes al medio ambiente que son la disminución del CO₂ en la atmósfera y la generación de materia prima para la producción de biocombustibles.

Tabla 2.7. Aceites vegetales y grasas animales empleados en la producción de biodiesel (Fuente: Basha y cols., 2009; Atadashi y cols., 2012).

| Aceite vegetal / Grasa animal | | % Ácidos grasos libres | Referencia |
|-------------------------------|---|------------------------|--|
| Aceites vegetales | Aceite de canola | - | Ahn (2005) |
| | Aceite de linaza | - | Ahn (2005) |
| | Aceite de girasol | - | Ahn (2005) |
| | Aceite de colza | 2.00 | Saka y Kusdiana (2001); Ahn (2005); Balat y Balat (2010) |
| | Aceite de soya | - | Shieh (2003); Cao (2005); Li (2007) |
| | Aceite de palma | 5.30 | Rathore y Giridhar (2007); Balat y Balat (2010) |
| | Aceite de cacahuete | - | Rathore y Giridhar (2007) |
| | Aceites de semilla de plantas de caucho | 17.00 | Ikwuagwu (2000); Ramadhas (2005) |
| | Cera de aceite de jojoba | - | Canoira (2006) |
| | Aceite de semilla de tabaco crudo | 35.00 | Veljković (2006) |
| | Aceite de semilla de algodón | 0.11 | Royon (2007); Sahoo (2007) |
| | Aceite de tung | 9.55 | Bryan (2009) |
| | Ácido graso de palma destilado (PFAD) | 93.00 | Chongkhong (2007) |
| Aceites no comestibles | Pongamia Pinnata | ≤20.00 | Karmee y Chadha (2005); Rathore y Giridhar (2007); Naik (2007) |
| | Jatropha | 14.00 | Zhu (2006); Rathore y Giridhar (2007) |
| | Microalgas | - | Miao y Wu (2006) |

Tabla 2.7 (Continuación). Aceites vegetales y grasas animales empleados en la producción de biodiesel (Fuente: Basha y cols., 2009; Atadashi y cols., 2012).

| Aceite vegetal / Grasa animal | | % Ácidos grasos libres | Referencia |
|-------------------------------|----------------------------|------------------------|--|
| Aceites de residuo | Aceite de cocina usado | 2.00 - 7.00 | Zhang (2003); Van Gerpen (2005) |
| | Residuos de grasa animal | - | Tashtoush (2004) |
| | Aceite para freír usado | 46.75 | Felizardo (2006); Encinar (2007); Nie (2006) |
| | Residuos de grasa freidora | 0.70 - 41.80 | Issariyakul (2007); Canakci (1999) |
| Grasas animales | Sebo vacuno | 5.00 - 30.00 | Ahn (2005) |
| | Grasa de cerdo | 5.00 - 30.00 | Dias (2012) |

2.4.4.3.2 Catalizadores empleados en la transesterificación

Como ya se mencionó anteriormente en la reacción de transesterificación es necesario el uso de catalizadores para que se pueda llevar a cabo, en la cual se prefiere el uso de catalizadores básicos debido que presentan una mejor actividad catalítica a comparación de los catalizadores ácidos que además tienden a ser más corrosivos.

Dentro de la catálisis básica los catalizadores empleados para la reacción de transesterificación se dividen en catalizadores homogéneos y heterogéneos (Atadashi y cols., 2012). De los catalizadores homogéneos existentes los que más se han utilizado debido principalmente a su alto rendimiento en la obtención de biodiesel y por su bajo costo son el NaOH, KOH, CH₃ONa, y CH₃OK. Cabe mencionar que el CH₃ONa es el más activo de estos y se han alcanzado rendimientos de biodiesel por encima del 98 % en peso en un corto periodo de tiempo de reacción de 30 min. (Atadashi y cols., 2012).

Por otro lado, el uso de catalizadores heterogéneos en la reacción de transesterificación se ha incrementado recientemente. Algunos de los catalizadores heterogéneos que se han utilizado para la obtención de biodiesel son el óxido de calcio, tanto puro, derivado o soportado en diferentes materiales como sílice y alúmina, entre otros; catalizadores que contienen óxido de circonio (ZrO); catalizadores a base de dolomita (CaMg(CO₃)₂) o a base de sílice/silicatos; otros óxidos tales como los de zinc, manganeso,

aluminio, hierro y titanio; y por último las zeolitas y la hidrotalcita ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$) (Dias y cols., 2012). El incremento en el uso de este tipo de catalizadores se debe a las ventajas que presentan sobre aquellos de carácter homogéneo. Algunas de las ventajas que ofrecen estos catalizadores son la recuperación sencilla del catalizador, reutilización del catalizador, purificación simple del producto, gasto menor en el consumo de energía y agua, costo menor de purificación y una recuperación simple de glicerol (Atadashi y cols., 2012).

2.4.4.3.3 Parámetros más importantes en la transesterificación

De acuerdo a estudios previos de la producción de biodiesel por medio de una reacción de transesterificación, los parámetros más importantes y que tienen mayor influencia en el rendimiento del biodiesel producido son la temperatura a la que la reacción se lleva a cabo, el porcentaje utilizado del catalizador en base al peso del aceite, la relación molar entre el alcohol utilizado y el aceite vegetal o la grasa animal y finalmente la ausencia o presencia de una atmósfera inerte (atmósfera de N_2), los cuales de acuerdo a algunos estudios reportados en la Tabla 2.8 se concluye que tienen un efecto directo en el tiempo en el que la reacción de transesterificación alcanza su mayor rendimiento del biodiesel y que por lo tanto de acuerdo a los valores de estos parámetros este rendimiento puede ser mayor o menor así como obtenerse en periodos de tiempo cortos o largos. Por lo anterior, estos parámetros fueron seleccionados para el desarrollo de este trabajo buscando como objetivo obtener el mayor rendimiento de biodiesel.

Tabla 2.8. Parámetros más importantes en la producción de biodiesel.

| | Aceite vegetal/ Grasa animal | Catalizador | Parámetros | Rendimiento |
|--------------------------|---|--|--|---|
| Crabbe y cols., (2001) | Aceite de palma crudo | H ₂ SO ₄ | Examinó el efecto de la relación molar de metanol a aceite, cantidad de catalizador y la temperatura de reacción sobre el rendimiento de biodiesel. | *Condiciones óptimas de operación: relación molar 40:1 (mol/mol), 5 % (vol./wt.) H ₂ SO ₄ , 95°C y 9 h. *Rendimiento: 97%. |
| Ramadhya y cols., (2005) | Semillas de caucho | Reacción de dos pasos *Esterificación: H ₂ SO ₄ *Transesterificación: NaOH | Determinó que la relación molar, cantidad de catalizador, temperatura y el tiempo de reacción son los principales factores que afectan la eficiencia de la reacción. | *Condiciones óptimas de operación: relación molar 9:1 (mol/mol), 0.5 % (m/m) NaOH, 45°C y 30 min. *Rendimiento: <90%. |
| Dias (2012) | Grasa de cerdo | CaMnOx | Determinó que la relación molar, cantidad de catalizador, temperatura y la presencia de una atmosfera inerte de la reacción son los principales factores que afectan la eficiencia de la reacción. | *Condiciones óptimas de operación: relación molar 21:1 (mol/mol), 1 % wt. CaMnOx, 60°C y 8 h. *Rendimiento: 99.6 wt.% |

2.5 Generalidades de los hidróxidos doble laminares (HDL)

2.5.1 Antecedentes

Estos materiales fueron abordados originalmente desde dos direcciones diferentes: la mineralogía y la química inorgánica descriptiva, aunque la identidad de los materiales naturales y sintéticos no era inicialmente evidente. Los minerales de la familia de la hidrotalcita y piroaurita eran conocidos desde mediados del siglo XIX y fueron descritos en el año de 1910. Mientras que los primeros autores los consideraron como hidróxidos mixtos, hasta el año de 1920 fueron identificados como hidroxicarbonatos de aluminio magnesio y magnesio hierro. Después para el año de 1930, Treadwell y Bernasconi reportaron que el pH

de la precipitación de Mg^{2+} en presencia de $Al(OH)_3$ era inferior al requerido para la formación de $Mg(OH)_2$ y lo atribuyeron a la formación de un complejo de adsorción, pero no evidenciaron la relación con los materiales minerales (Auerbach y cols., 2004)

Por otro lado, Feitknecht a finales de los años de 1930 y 1940 publicó la información sobre la producción de estos materiales mediante la adición de una solución alcalina a otras soluciones con contenido de iones de metales divalentes y trivalentes pero erróneamente los considero como materiales dobles laminares, en los que por ejemplo se alternaban capas ricas en magnesio y aluminio. A pesar de que identificó de manera errónea estos materiales al decir que tenían una estructura doble laminar, describió de manera correcta el término que hoy se conoce como hidróxidos dobles laminares (HDL). Sin embargo, alrededor del año de 1967, varios grupos de personas identificaron correctamente tanto la estructura laminar como un material que contiene ambos tipos de iones metálicos así como la identidad esencial para diferenciar entre los materiales minerales y de laboratorio. Cabe mencionar que desde entonces existe mucha controversia sobre el grado de ordenamiento de los iones metálicos dentro de las capas siendo un tema de gran interés hasta la actualidad (Auerbach y cols., 2004).

A partir de su descubrimiento, estos materiales comenzaron a utilizarse para diferentes actividades como por ejemplo en la obtención de la espinela por medio de la degradación térmica de la hidrotalcita reportada en el año de 1944. Otras de las aplicaciones de los hidróxidos mixtos de Mg-Al en 1960 fue en el uso clínico como antiácidos. En 1973, Miyata publicó una encuesta innovadora de la formación y el intercambio de aniones en los HDL, el cual fue el evento que ayudó al crecimiento en el interés en la investigación de estos compuestos (Auerbach y cols., 2004). También, sirvieron como retardantes de llama en rellenos de hidrotalcita en 1975.

2.5.2 Composición y estructura de los HDL

Los hidróxidos doble laminares (HDL) son materiales que consisten en arcillas aniónicas los cuales poseen una gran capacidad de intercambio aniónico, razón por la cual su campo de aplicación es muy extenso. Estos materiales consisten en láminas similares a brucitas compuestas por estructuras octaédricas unidas mediante iones oxidrilos (OH^-) dentro

de las cuales contienen cationes divalentes y trivalentes, a su vez estos materiales contienen moléculas de agua las cuales forman puentes de hidrógeno que mantienen unidas cada una de estas láminas. Los cationes contenidos en estas láminas le proporcionan una carga positiva que es neutralizada por aquellos aniones que se posicionan o que son atrapados entre cada una de estas láminas. En la Figura 2.15 se ilustra la estructura general de un hidróxido doble laminar.

Los HDL se pueden representar por la fórmula general $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[A^{n-x/n}]^{x-} m\text{H}_2\text{O}$ donde M^{2+} y M^{3+} son cationes divalentes y trivalentes, respectivamente; el valor de x es igual a la relación molar de $M^{3+} / (M^{2+} + M^{3+})$, mientras que A es el anión entre láminas de valencia n . Se han observado diferentes arreglos de apilamiento de las hojas similares a brucitas. Las hojas similares a las brucitas se pueden apilar, ya sea con dos capas por unidad de celda en simetría hexagonal (manasseite) o los más comunes con tres capas por unidad de celda en la simetría romboédrica (hidrotalcita), o con menos arreglos simétricos (Goh y cols., 2008).

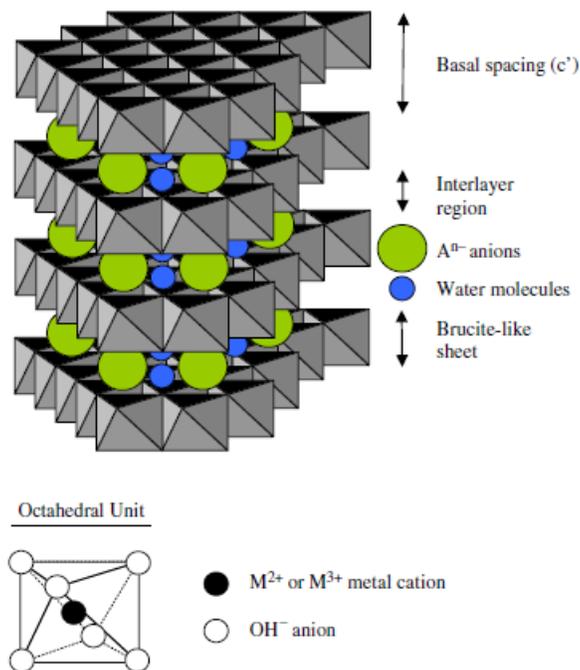


Figura 2.15. Representación de la estructura de un HDL (Goh y cols., 2008)

Cabe mencionar que los cationes divalentes y trivalentes así como en el anión entre las láminas pueden tratarse de iones diferentes los cuales pueden formar HDL con

propiedades diferentes de acuerdo a sus combinaciones y relaciones. Estos cationes pueden ser para M^{2+} (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , etc.) y para M^{3+} (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , etc.). Los iones que tienen radio iónico similar al de Mg^{2+} se pueden alojar en los agujeros de la configuración de empaquetamiento compacto de grupos OH^- en las láminas similares a las brucitas para formar HDL (Goh y cols., 2008).

Los HDL se han estudiado para su uso potencial en una amplia gama de áreas importantes, por ejemplo, la catálisis, la fotoquímica, la electroquímica, la polimerización, la magnetización, la ciencia biomédica, y aplicaciones al medio ambiente. Estos materiales se han aplicado en la catálisis de la producción de productos químicos básicos, para catalizar procesos redox y ácido-base con una actividad mejorada y una mejor recuperación de catalizadores inmovilizados (Goh y cols., 2008).

2.5.3 Métodos para la síntesis de los HDL

2.5.3.1 Método de co-precipitación

Es importante mencionar que este es el método más común para la síntesis de los HDL. El método consiste en la adición de soluciones que contengan los cationes M^{2+} y M^{3+} deseados, siendo los más comunes el Mg y Al respectivamente, a una solución que contenga el anión que se desea ubicar entre las láminas del HDL, todo esto en presencia de una solución alcalina encargada de regular el pH de la solución por medio de la velocidad de adición de esta solución a la mezcla a condiciones de sobresaturación. Cabe mencionar que de los aniones más comunes y en orden de preferencia de acuerdo a su carga, densidad de carga y enlaces de hidrógeno se encuentran NO_3^- , Br^- , Cl^- , F^- , OH^- , MoO_4^{2-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , $HAsO_4^{2-}$, HPO_4^{2-} , amarillo naftol²⁻ y CO_3^{2-} (Auerbach y cols., 2004; Goh y cols., 2008).

De acuerdo a la manera en la que se adicionan cada una de las soluciones ya mencionadas, el método de co-precipitación se divide en dos sub-métodos que son la co-precipitación a baja sobresaturación y la co-precipitación a alta sobresaturación. La co-precipitación a baja sobresaturación consiste en la adición lenta de cada una de las soluciones separadas que contienen a los cationes divalentes y trivalentes a un reactor que contiene a la solución responsable de aportar el anión de la capa intermedia deseado y que está en agitación constante. A su vez al reactor se le añade también una solución alcalina para regular el pH

de la solución como ya se mencionó anteriormente. Por otro lado la co-precipitación a alta sobresaturación consiste en la adición lenta de una solución que contiene tanto los cationes divalentes como trivalentes a un reactor que contiene la solución responsable de aportar el anión de la capa intermedia deseado. De igual manera que en el método anterior al reactor con agitación constante se le añade una solución alcalina responsable de regular el pH de la mezcla.

La principal diferencia entre ambos métodos de síntesis de los HDL radica en la formación de los cristales obtenidos, donde la co-precipitación a alta sobresaturación generalmente da lugar a materiales menos cristalinos en comparación con aquellos con baja sobresaturación, debido a la formación de un gran número de núcleos de cristalización (Goh y cols., 2008). Finalmente, se realiza un proceso de tratamiento térmico para aumentar los rendimientos y la cristalinidad de los materiales, seguido por un proceso de envejecimiento llevado a cabo durante un periodo que va desde unas pocas horas hasta varios días (Goh y cols., 2008).

Las variables de síntesis más importantes que determinan las propiedades de estos materiales son el tiempo de envejecimiento o de maduración, la temperatura de reacción y la concentración de los iones metálicos, los cuales son los parámetros que tienen mayor influencia en el tamaño de las partículas de los materiales (Oh y cols., 2002); mientras que la relación molar de los cationes divalentes y trivalentes así como el anión atrapado entre las láminas tienen mayor influencia en la basicidad del material y por consecuencia en la actividad catalítica del mismo (Cantrell y cols., 2005).

2.5.3.2 Método de nucleación

Zhao (2002) propuso otro método para la preparación de los HDL que involucra la nucleación separada y pasos de envejecimiento. Este método se realiza en una etapa de mezclado, nucleación rápida en un molino coloidal y envejecimiento por separado. En comparación con el proceso de co-precipitación convencional, este método da como resultado un grado ligeramente mayor de cristalinidad de los materiales, aunque con cristales más pequeños y una distribución más estrecha en los tamaños de estos, debido a las fuerzas extremas a las que son sometidas la mezcla de nucleación en el molino coloidal (Goh y cols., 2008).

2.5.3.3 Método de hidrólisis de la urea

El método de la hidrólisis de la urea para síntesis de HDL ha sido reportado por varios autores (Constantino y cols., 1998; Ogawa y cols., 1998; Oh y cols., 2002). El método consiste en utilizar a la urea como el agente hidrolizante debido a sus propiedades únicas que posee, ya que es una base débil, tiene alta solubilidad en agua y su velocidad de hidrólisis se puede controlar fácilmente lo que la convierte en un agente atractivo para precipitar varios iones metálicos como hidróxidos o sales insolubles en la presencia de un anión adecuado (Goh y cols., 2008). Cabe mencionar que la urea presenta una hidrólisis lenta que resulta en una precipitación lenta (Oh y cols., 2002).

2.5.3.4 Método de intercambio de iones

Los HDL también se pueden preparar por un método de intercambio de iones, el cual es muy útil cuando el método de co-precipitación no se puede aplicar, por ejemplo, cuando los cationes divalentes o trivalentes como los aniones involucrados son inestables en la solución alcalina o cuando la reacción directa entre los iones metálicos y los aniones ubicados entre las láminas es más favorable (Goh y cols., 2008).

2.5.3.5 Método hidrotermal

Este método se utiliza cuando el intercambio iónico o los métodos de co-precipitación no se pueden aplicar debido a que se requieren especies huéspedes orgánicas con baja afinidad por los HDL para ser intercaladas en las capas intermedias. El método hidrotermal ha demostrado ser eficaz porque sólo los aniones orgánicos deseados pueden ocupar el espacio interlaminar bajo la condición hidrotermal puesto que se utilizan hidróxidos de magnesio y aluminio insolubles como precursores y otros aniones están ausentes (Goh y cols., 2008).

2.5.3.6 Efecto de memoria estructural

La rehidratación y/o reconstrucción de los HDL se puede efectuar utilizando el efecto de memoria estructural. Este método consiste en la calcinación de HDL para eliminar el agua y los aniones de la capa intermedia así como los grupos hidroxilo (OH), dando lugar a óxidos

de metales mixtos. Es interesante observar que los HDL calcinados son capaces de regenerar su estructura laminar cuando se exponen al agua y aniones. Además, los aniones incluidos podrán ser o no la misma especie original presente entre las láminas de los HDL no calcinados, y por lo tanto este es un método importante para sintetizar HDL con aniones inorgánicos u orgánicos deseados para cumplir los requisitos de aplicación específicos (Goh y cols., 2008).

2.5.4 Antecedentes del uso de los HDL en la producción de biodiesel

Existen pocos estudios en los cuales se han empleado a los HDL como catalizadores en la reacción de transesterificación para producir biodiesel. El HDL más utilizado en esta reacción es la hidrotalcita, la cual está formada por los iones de Al^{3+} y Mg^{2+} como cationes divalentes y trivalentes, respectivamente y cuya relación molar de cationes ha sido variada de diferentes maneras con el fin de estudiar el efecto que tiene sobre la basicidad del material y por consecuencia en la actividad catalítica del mismo. De la misma manera, en diferentes estudios se han sintetizado estos materiales empleando diferentes aniones atrapados entre las láminas, el cual también tiene un efecto directo en la actividad catalítica del HDL.

Por ejemplo, Cantrell y cols. (2005) utilizaron una hidrotalcita como catalizador en la producción de biodiesel. Los autores evaluaron cuatro materiales diferentes sintetizados con relaciones molares de Mg:Al de 1:1, 2:1, 3:1 y 4:1 y emplearon $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ como agente hidrolizante, además se emplearon como condiciones de síntesis una temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$, 0.05 g de catalizador calcinado y un tiempo de reacción de 3 horas. Los resultados obtenidos en este estudio revelaron que al incrementar el contenido de Mg en los HDL, hay un aumento en los parámetros de la red cristalina que van acompañados en un incremento del espaciado basal que provoca una disminución en las energías de enlace de los fotoelectrones del Mg y Al, lo cual genera una disminución de la densidad de los electrones de la capa intermedia como resultado del cambio de los iones de Al^{3+} por los iones de Mg^{2+} por lo que los materiales con un mayor contenido de Mg permiten tener un mayor rendimiento de producción de biodiesel. Los autores determinaron que el material con relación molar de 4:1 genera un 74.8 % de rendimiento el cual es aproximadamente 10 veces mayor que el obtenido con el MgO mientras que el Al_2O_3 permaneció inactivo. Sin embargo,

en este estudio también se concluyó que el rendimiento en la producción de biodiesel también puede ser afectado por los electrones de la capa intermedia, los cuales pueden tener un efecto en la basicidad del material (Cantrell y cols., 2005).

También, Brito y cols. (2009) utilizaron una hidrotalcita como catalizador para la producción de biodiesel y compararon el rendimiento de una hidrotalcita comercial con una sintetizada en el laboratorio en donde se empleó Na_2CO_3 como el agente hidrolizante. En este estudio se concluyó que ambos catalizadores tuvieron un rendimiento similar en la producción del biodiesel debido a que el material sintetizado mostró el mismo patrón de difracción de rayos X que el material comercial lo que indicó que ambos materiales presentaban la misma estructura altamente cristalina. Asimismo, en este estudio se investigaron las mejores condiciones de la reacción de transesterificación para obtener el mayor rendimiento en la producción del biodiesel y se obtuvo que la reacción debía de llevarse a cabo a una temperatura de $120\text{ }^\circ\text{C}$, con una relación molar del metanol:aceite de 24:1, una cantidad del catalizador del 6 % y en un tiempo de 6 horas para obtener rendimientos mayores al 90 % y se concluyó que el uso de la hidrotalcita como catalizador requiere de condiciones superiores a las normales así como de tiempos de reacción altos comparados con los de las síntesis homogéneas (Brito y cols., 2009).

En la Tabla 2.9 se muestran diferentes estudios en donde se han utilizado los HDL como catalizadores para la reacción de transesterificación y los cuales sirvieron de base para establecer los rangos de las condiciones de reacción de este estudio.

Tabla 2.9. Estudios previos de la reacción de transesterificación utilizando HDL como catalizadores.

| | Cantidad de catalizador | T (°C) | t (h) | Relación molar alcohol:aceite | Contenido de FAME (%m/m) |
|--|--------------------------------|---------------|--------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| Cantrell y cols., 2005 Hidrotalcita Mg _{2.93} Al | 0.05 g | 60 | 3 | 30.36:1 | 74.80 |
| Liu y cols., 2007 Hidrotalcita CHT550 | 10 % wt. | 120 | 8 | 30:1 | 82.00 |
| Sankara-Narayanan y cols., 2012 Hidrocalumita CaAl ₂₇₀₀ -CLDH | 12 % wt. | 65 | 5 | 4:1 - 6:1 | >90.00 |
| Brito y cols., 2009 Hidrotalcita sintética | 6.0 % wt. | 120 | 6 | 24:1 | >90.00 |
| Shumaker y cols., 2008 HDL Li/Al-3 | 1 % wt. | 65 | 2 | 15:1 | 83.10 |
| Helwani y cols., 2013 Hidrotalcita radio molar Mg/Al de 3.0 | 4 % wt. | 65 | 6 | 12:1 | 75.20 |
| Silva y cols., 2010 Hidrotalcita relación molar (Al/[Mg+Al]) de 0.33 | 5 % wt. | 230 | 1 | 13:1 | 90.70 |
| Zeng y cols., 2008 HDL | 1.5 % wt. | 65 | 4 | 6:1 | 90.50 |
| Wenlei y cols., 2006 Hidrotalcita radio molar Mg/Al de 3.0 | 7.5 % wt. | - | 9 | 15:1 | 67.00 |

3. Justificación del estudio

La producción de energía ha sido uno de los temas más importantes a lo largo de la historia de la humanidad debido a la estrecha relación que existe entre su desarrollo y la evolución de la misma. Desafortunadamente en la actualidad, los combustibles más utilizados son aquellos provenientes de los combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural) lo cual representa un problema debido a dos aspectos fundamentales: a) Las limitadas reservas que existen en el mundo de este tipo de combustibles y b) los efectos negativos que tienen sobre el medio ambiente debido a la producción de gases de efecto invernadero como consecuencia de su uso. Por estas razones, el modelo energético actual presenta grandes deficiencias y en consecuencia es necesario buscar alternativas que permitan solucionar estos problemas.

Por lo tanto, una opción para la sustitución de los combustibles fósiles que se usan en la actualidad son los biocombustibles los cuales no son tóxicos, son renovables y por ende representan una alternativa como combustibles sustitutos. De los muchos biocombustibles que existen en la actualidad se encuentra el biodiesel, que es un biocombustible que se obtiene de una fuente de triglicéridos provenientes de aceites vegetales refinados o de residuo o de grasas animales. A pesar de que existen diferentes métodos para la producción de biodiesel, el más utilizado en la actualidad consiste en una reacción de transesterificación reversible de tres pasos entre un triglicérido y metanol para producir una mezcla de metil ésteres de ácidos grasos (por sus siglas FAME o también conocido como biodiesel) y glicerol (también conocido como glicerina), en presencia de un catalizador ya sea alcalino, ácido o enzimático.

De los diferentes catalizadores que se han utilizado en la reacción de transesterificación los más utilizados son los alcalinos y que a su vez se dividen en homogéneos y heterogéneos. Aunque los catalizadores alcalinos más utilizados para la producción del biodiesel a escala comercial son los catalizadores homogéneos (siendo los más utilizados el NaOH, KOH, CH₃ONa, y CH₃OK), actualmente ha aumentado la búsqueda por encontrar catalizadores heterogéneos que permitan obtener biodiesel que cumpla con todas las propiedades de calidad a condiciones de operación normales (es decir a bajos

tiempos y temperatura de reacción) debido a las ventajas que presentan sobre los primeros como la recuperación sencilla del catalizador, reutilización del catalizador, purificación simple del producto, gasto menor en el consumo de energía y agua, costo menor de purificación y una recuperación simple de glicerol (Atadashi y cols., 2012).

Por lo anterior, los hidróxidos doble laminares (HDL), que son materiales que están constituidos por arcillas con una gran capacidad de intercambio aniónico, pueden ser una alternativa de catalizador a emplear en la reacción de transesterificación alcalina. De esta manera en este trabajo se pretende utilizar a los HDL con el propósito de hacer una producción de biodiesel más amigable con el medio ambiente y barata, de acuerdo a las ventajas mencionadas anteriormente, representando gran atractivo para aplicaciones industriales. También, se pretende evaluar el efecto de las variables de síntesis de los HDL sobre las propiedades fisicoquímicas y de textura de estos materiales y la conversión del biodiesel así como encontrar las condiciones óptimas de operación en la reacción de transesterificación.

En la actualidad, existen pocos estudios donde se hayan utilizado estos materiales como catalizadores en la reacción de transesterificación y de los pocos que existen solo se han enfocado en la búsqueda de las condiciones óptimas de operación en la reacción de transesterificación dejando de lado el análisis de la relación de las diferentes propiedades de los materiales utilizados con su actividad catalítica en la producción del biodiesel y lo cual es importante para poder optimizar las condiciones de operación de la síntesis de los HDL para obtener el material con las mejores características de síntesis posibles que permitan obtener un alto rendimiento en la reacción de transesterificación. De los estudios que se han realizado, destacan los estudios llevados a cabo por Silva y cols. (2010) donde se logró obtener biodiesel con un rendimiento del 90.7 % a partir de aceite de soja comestible de grado comercial utilizando como condiciones óptimas de operación 5 % wt. para la cantidad de catalizador, una relación molar de alcohol:aceite de 13:1, una temperatura de 230 °C en una hora de reacción utilizando como catalizador a la hidrotalcita con una relación molar de $x=0.33$, utilizando Na_2CO_3 y NaOH como agentes hidrolizantes y calcinada a una temperatura de 400 °C. En otro estudio realizado por Zeng y cols. (2008) se obtuvo un rendimiento del 90.5% a partir de aceite de colza donde las condiciones óptimas de operación fueron una cantidad de catalizador del 1.5 % wt., una relación molar de 6:1, una temperatura

de 65 °C en un tiempo de 4 horas utilizando como catalizador a la hidrocalumita que consistió en un material formado por calcio y aluminio como cationes di y trivalentes respectivamente, utilizando Na_2CO_3 y NaOH y calcinado a una temperatura de 700°C.

4. Objetivos

4.1 Objetivo general

El objetivo general de esta tesis es evaluar la producción de biodiesel empleando como catalizadores heterogéneos a los hidróxidos dobles laminares (HDL). En este estudio se evaluará el efecto de las variables de síntesis de los HDL sobre las propiedades fisicoquímicas y de textura de estos materiales y su conversión en la producción de biodiesel. Además, se determinarán las condiciones óptimas de la reacción de transesterificación. Finalmente algunas de las propiedades del biodiesel producido serán caracterizadas para verificar que cumplan con los estándares de calidad establecidos por la norma Europea EN 14214 y la norma americana ASTM D6751.

4.2 Objetivos específicos

1) Sintetizar los hidróxidos dobles laminares mediante el método de coprecipitación utilizando como cationes divalentes y trivalentes Mg^{+2} y Al^{+3} respectivamente. Además, se variará la relación molar de los cationes, tipo de agente hidrolizante (Na_2CO_3 o NH_3) y la calcinación de algunos de los materiales. Estos parámetros fueron seleccionados ya que algunos autores como Brito y cols. (2009) y Cantrell y cols. (2005) reportan que estas variables tienen mayor influencia en el rendimiento de producción de biodiesel.

2) Caracterizar los HDL determinando propiedades de textura y fisicoquímicas entre las que se encuentran área específica, volumen de poros y diámetro promedio de poros; difracción de rayos X; análisis de espectroscopia infrarroja; estabilidad térmica, concentración de sitios activos, carga superficial y punto de carga cero; y finalmente examinar la morfología de las partículas del HDL por microscopía electrónica de barrido.

3) Determinar las condiciones óptimas en la reacción de transesterificación para obtener la mayor conversión del biodiesel, utilizando como catalizadores heterogéneos los hidróxidos dobles laminares (HDL). Los parámetros que se han considerado para la producción de biodiesel son la relación molar de alcohol-aceite, la temperatura de reacción

y el porcentaje utilizado del catalizador en base al peso del aceite. Asimismo, se estudiará la lixiviación y el efecto de reutilizar el catalizador sobre el rendimiento del biodiesel.

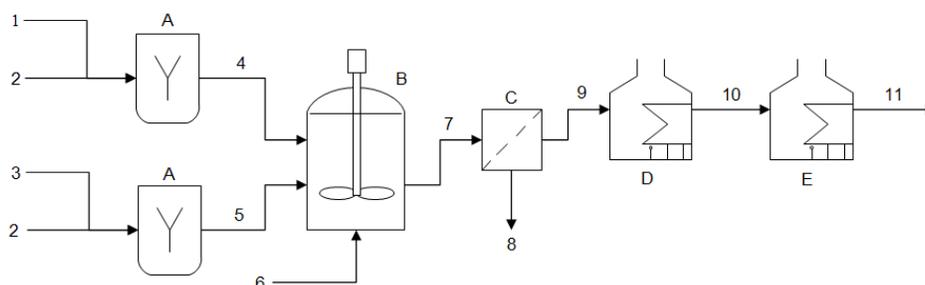
4) Evaluar la calidad de las materias primas y el biodiesel producido mediante determinación de algunas propiedades de la norma Europea EN14214. Las propiedades que se medirán para caracterizar el biodiesel y el aceite son el índice de acidez, viscosidad cinemática a 40 °C y contenido de metil éster.

5) Desarrollar un modelo que permita relacionar las diferentes condiciones de operación a las que se lleve a cabo la reacción de transesterificación con la conversión del biodiesel obtenido, con el propósito de determinar las condiciones óptimas de operación de la reacción utilizando como catalizador al HDL que permita obtener mejores resultados.

5. Metodología

5.1 Método de preparación de los hidróxidos dobles laminares (HDL)

Las síntesis de los hidróxidos dobles laminares (HDL) se realizó a través del método de co-precipitación empleando una solución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, y como agente hidrolizante una solución de Na_2CO_3 ó de NH_3 . El sistema experimental para la síntesis consta de un reactor de tres bocas de fondo plano de 5000 mL el cual se colocó sobre una placa de calentamiento para controlar la temperatura y la agitación. Al reactor de tres bocas se le agregó un agitador magnético en su interior y en sus bocas se colocó un termómetro así como también dos mangueras conectadas a bombas peristálticas en donde se dosificó las soluciones que contienen los cationes di y trivalentes como se muestra en el esquema de la Figura 5.1 y el sistema experimental de la Figura 5.2.



Donde:

1. Solución de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
2. Agua destilada
3. Solución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
4. Solución 0.41 M de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
5. Solución 0.15 M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
6. Agente hidrolizante (NH_3 ó Na_2CO_3)
7. HDL húmedo + residuos ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ó Na_2SO_4)
8. Residuos ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ó Na_2SO_4)
9. HDL húmedo
10. HDL seco
11. HDL calcinado (en caso de ser necesario)

I) Etapa de síntesis

- A. Preparación de las soluciones de los cationes
- B. Reactor de síntesis

II) Etapa de Purificación

- C. Unidad de filtración a vacío
- D. Horno
- E. Mufla

Figura 5.1. Diagrama del proceso de la síntesis de los HDL.



Figura 5.2. Sistema utilizado para la síntesis de los HDL con (a) Na_2CO_3 como agente hidrolizante; (b) NH_3 como agente hidrolizante.

La metodología de síntesis de los HDL se realizó de acuerdo al siguiente procedimiento: para el caso de la síntesis en donde se empleó Na_2CO_3 como agente hidrolizante, primero se calentó en el reactor de tres bocas 1000 mL de solución 1.0 M de Na_2CO_3 con agitación continua hasta alcanzar una temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$ y para la síntesis donde se empleó NH_3 como agente hidrolizante primero se agregan 200 mL de agua destilada y se suministra NH_3 con una presión de 32 psi y se calentó la solución hasta $60\text{ }^\circ\text{C}$. Una vez alcanzada la temperatura se encendieron las bombas peristálticas y se agregaron por separado y a flujo lento, según sea la relación molar de cationes deseada, 665, 1000 ó 1335 mL de una solución acuosa 0.41 M de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con 1335, 1000 ó 665 mL de una solución acuosa 0.15 M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Durante la síntesis fue importante mantener la temperatura en un intervalo entre $60\text{ }^\circ\text{C}$ y $70\text{ }^\circ\text{C}$ y el pH entre 8 y 10 cuando se utilizó Na_2CO_3 como agente hidrolizante ó el pH entre 10 y 13 cuando se utilizó NH_3 como agente hidrolizante. Al terminar la adición de las soluciones de los cationes, la mezcla se dejó reposar con agitación y a la temperatura de reacción por 20 min para su maduración.

Al finalizar el tiempo de maduración la solución se filtró utilizando una bomba de vacío y papel filtro, el filtrado se lavó varias veces con agua desionizada. El sólido obtenido se dejó secar por 12 h a temperatura ambiente. Después, el sólido seco se molió con ayuda de un mortero hasta formar un polvo muy fino y luego se dejó secar en un horno durante 1 hora a $70\text{ }^\circ\text{C}$ para asegurar la máxima pérdida de agua. Finalmente en algunos casos, el HDL se calcinó a $450\text{ }^\circ\text{C}$ en una mufla utilizando una rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Los

materiales preparados se almacenaron en recipientes de vidrio con tapa para evitar su hidratación para su posterior uso.

Las soluciones acuosas 0.41 M de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 0.15 M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ se prepararon agregando 100 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ó $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ a un matraz volumétrico de 1000 mL y aforando con agua desionizada. Para la solución acuosa 1.0 M de Na_2CO_3 se pesaron 318 g de Na_2CO_3 y se aforaron a un volumen de 3000 mL con agua desionizada. La relación molar (x) de cationes M^{2+} y M^{3+} está definida por la ecuación (1), y se obtuvo al cambiar las proporciones de los volúmenes de las soluciones de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ para generar un volumen total de solución de 2000 mL. Las relaciones molares obtenidas se muestran en la Tabla 5.1.

$$x = \frac{\text{M}^{3+}}{(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})} \quad (1)$$

Tabla 5.1. Relaciones molares de los HDL preparados.

| Relación molar (x) | Volumen, mL | |
|--------------------|---|---|
| | $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ |
| 0.27 | 1335 | 665 |
| 0.42 | 1000 | 1000 |
| 0.59 | 665 | 1335 |

Además, en la Tabla 5.2 se resumen las condiciones de síntesis de los catorce catalizadores que se prepararon y evaluaron en este estudio. Entre las condiciones de síntesis se incluyen la relación molar de los cationes, agente hidrolizante y la calcinación o no de los materiales.

Tabla 5.2. Parámetros de la síntesis de las 14 muestras de catalizadores preparados y probados en este estudio para la síntesis de biodiesel.

| Catalizador | Cationes | | Relación Molar (x) | Agente Hidrolizante | Calcinación del material | |
|-------------|-------------------|---|--------------------|---------------------------------|--------------------------|-----------|
| | Divalente | Trivalente | | | Temperatura, °C | Tiempo, h |
| Muestra #1 | MgSO ₄ | - | - | NH ₃ | 450 | 5 |
| Muestra #2 | Mg ²⁺ | Al ³⁺ | 0.27 | Na ₂ CO ₃ | 450 | 2 |
| Muestra #3 | | | | Na ₂ CO ₃ | Sin calcinar | - |
| Muestra #4 | Mg ²⁺ | Al ³⁺ | 0.27 | NH ₃ | 450 | 2 |
| Muestra #5 | | | | NH ₃ | Sin calcinar | - |
| Muestra #6 | Mg ²⁺ | Al ³⁺ | 0.42 | Na ₂ CO ₃ | 450 | 2 |
| Muestra #7 | | | | Na ₂ CO ₃ | Sin calcinar | - |
| Muestra #8 | Mg ²⁺ | Al ³⁺ | 0.42 | NH ₃ | 450 | 2 |
| Muestra #9 | | | | NH ₃ | Sin calcinar | - |
| Muestra #10 | Mg ²⁺ | Al ³⁺ | 0.59 | Na ₂ CO ₃ | 450 | 2 |
| Muestra #11 | | | | Na ₂ CO ₃ | Sin calcinar | - |
| Muestra #12 | Mg ²⁺ | Al ³⁺ | 0.59 | NH ₃ | 450 | 2 |
| Muestra #13 | | | | NH ₃ | Sin calcinar | - |
| Muestra #14 | - | Al ₂ (SO ₄) ₃ | - | NH ₃ | 500 | 5 |

5.2 Caracterización de los HDL

5.2.1 Análisis por difracción de rayos X

La identificación de las fases cristalinas se realizó por difracción de rayos X empleando un difractómetro de rayos X, marca Rigaku, modelo DMAX 2100. Esta técnica de análisis se basa en el fenómeno de difracción de los rayos X que inciden sobre la superficie de una especie cristalina. Los patrones de difracción producidos son característicos de cada sustancia cristalina y de esta manera, se puede identificar las fases cristalinas. Las condiciones de operación del difractómetro de rayos X empleadas en este estudio se muestran en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Parámetros que se utilizaron en el difractómetro de rayos X.

| Variable | Valor |
|---------------------------------|-------------------------------------|
| Intervalo del ángulo 2θ | Intervalo en 5° a 80° |
| Velocidad de barrido | 1.8 grados/min |
| Intensidad del filamento | 20 mA |
| Voltaje de fuente | 30 KVA |
| Radiación de $\text{CuK}\alpha$ | $\lambda=0.15405$ nm |

Las posiciones e intensidades de los picos característicos del difractograma de las muestras se compararon con los patrones que se encuentran en el archivo Journal Powder Diffraction File (JPDF) y de esta forma se identificaron las especies cristalinas.

5.2.2 Análisis de fisorción de N_2

Las propiedades de textura de los HDL calcinados y sin calcinar como el área específica, diámetro promedio de poros y volumen total de los poros se determinaron con un equipo de fisorción de N_2 , marca Micrometrics modelo ASAP 2020. El principio de operación de este equipo se fundamenta en la adsorción de nitrógeno a 77 K. Los datos de equilibrio de adsorción y desorción de N_2 sobre los HDL calcinados y sin calcinar se utilizaron para determinar las propiedades de textura.

5.2.3 Análisis por espectroscopia infrarroja

El análisis por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) se utilizó para identificar los grupos funcionales presentes en la superficie de los HDL calcinados y sin calcinar. La espectroscopia infrarroja se fundamenta en la adsorción de la radiación infrarroja por las moléculas y la transición de vibración de la molécula ocurrida por la absorción de dicha energía. Para ello la muestra fue molida en un mortero de ágata hasta alcanzar un tamaño de partícula muy fino. El espectro se obtuvo en un espectrómetro marca Thermo Scientific, modelo Nicolet iS10, con una resolución de 2.0 cm^{-1} y un intervalo de frecuencia de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$. Para su análisis se utilizaron 64 ciclos que son las veces que pasa el haz del láser sobre la muestra para llevar a cabo las mediciones. Finalmente cabe mencionar que se usó un aditamento Smart iTR y el análisis se hizo por transformadas de Fourier.

5.2.4 Análisis termogravimétrico

La descomposición térmica de las muestras de los HDL sintetizados en este estudio se evaluaron por un análisis termogravimétrico (TGA) empleando un equipo marca Thermal Advantage, TGA Q500, que opera bajo un flujo de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10 K/min llevada hasta 1000 K . Este análisis fue utilizado para inferir la estabilidad térmica de la muestra, identificar los constituyentes de los materiales y para establecer la temperatura de calcinación para la preparación de los HDL calcinados cuyas propiedades catalíticas fueron evaluadas en la reacción de transesterificación

5.2.5 Determinación del potencial Zeta

El potencial zeta es la carga superficial que posee un material sólido a un cierto valor de pH, y es de gran utilidad ya que permite evaluar el Punto Isoeléctrico (PIE) y la distribución de carga de la superficie del material dentro de un intervalo del pH que tiene la mezcla de reacción. El potencial zeta de los HDL calcinados y sin calcinar se midió por medio de un zetámetro marca Malvern, modelo Zetasizer Nano-ZS. El zetámetro registra la dispersión de la luz láser provocada por el movimiento de partículas sólidas muy finas (Malla

400) en solución acuosa cuando se aplica un campo eléctrico. La velocidad de las partículas es proporcional a la magnitud de la carga eléctrica de su superficie. Las soluciones iónicas de los HDL calcinados y sin calcinar con fuerza iónica de 0.01 N y con un pH de 8 se prepararon con el procedimiento siguiente: los HDL se molieron en un mortero de ágata hasta que el tamaño de partícula pasó a través de la malla 400 (diámetro promedio de partícula de 0.037 nm). En seguida, a los tubos de centrifuga de 50 mL se les agregó 0.1 g de HDL tamizado y 50 mL de soluciones de una fuerza iónica de 0.01 N y un pH de 8. Cabe mencionar que para este caso se mezclaron 0.5 mL de una solución 0.01 N de HNO_3 con 49.5 mL de una solución 0.01 N de NaNO_3 para mantener un pH de 8.0, ya que este fue el valor obtenido de la medición de pH de la mezcla reactiva descrita posteriormente en la sección 6.1. La solución y el HDL se dejaron en contacto durante 5 días en un baño a 25 °C y una vez al día los tubos se colocaron en un agitador mecánico, Marca LabGenius, Modelo EF9796 y se agitaron por 20 minutos a 240 rpm. El pH de la solución de cada tubo se midió periódicamente y se ajustó adicionando gotas de soluciones 0.1 N de NaOH ó 0.1 N de HNO_3 , según sea el caso.

Después de 5 días los tubos de centrifuga se introdujeron primero en un baño de ultrasonido, Marca Scientz, Modelo SB-120 DTN, durante 20 minutos para eliminar el aire acumulado en el interior de las partículas y desintegrar los posibles aglomerados del HDL. Posteriormente se tomó una muestra de aproximadamente 1 mL y se inyectó a un celdilla de plástico, marca Malvern, evitando que quedara aire dentro de ella. Finalmente, la celdilla se introdujo en el compartimiento del zetámetro y se procedió a medir el potencial Zeta.

Una vez que se determinó la carga superficial en el zetámetro, se midió nuevamente el pH final de la muestra analizada. Por último, se graficó la carga vs. pH final para obtener la distribución de la carga superficial del HDL.

5.2.6 Determinación del punto de carga cero

El punto de carga cero (PCC) es un análisis por medio del cual se mide el intercambio de iones OH^- ó H^+ , según sea el caso, atrapados en la superficie de un material con una solución carente de iones para que en su posterior medición permita conocer el pH al cual el sólido no tiene carga superficial neta.

Para su medición primero los HDL se molieron en un mortero de ágata hasta obtener un tamaño de partícula muy fino. En seguida en tubos de centrifuga de 50 mL se les agregó 0.5 g de los HDL molidos y 50 mL de agua desionizada para que se llevara a cabo el intercambio de los iones OH^- ó H^+ presentes en la superficie cada uno de las HDL. La solución y el HDL se dejaron en contacto durante 5 días en un baño a temperatura constante de 25 °C, y una vez al día, los tubos se colocaron en un agitador mecánico, Marca LabGenius, Modelo EF9796, y se agitaron por 30 minutos a 150 rpm. Después de 5 días se procedió a medir el pH de los tubos de centrifuga para conocer el pH al cual cada uno de los diferentes HDL carece de carga superficial neta.

5.2.7 Microscopia electrónica de barrido

La morfología de las partículas de los HDL calcinados y sin calcinar se examinó usando un microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo jsm-6610lv. Esta técnica consiste en bombardear la muestra con un haz de electrones y las señales emitidas por la superficie son colectadas por los detectores correspondientes. Los detalles superficiales del HDL calcinado y sin calcinar se observaron mediante los electrones secundarios.

El análisis con el microscopio electrónico de barrido se efectuó con un detector de electrones secundarios y con un voltaje de aceleración de 10 kV. Los parámetros seleccionados para el análisis de las muestras fueron un spot size con un valor entre SS24 a SS30, amplificación con un valor entre 2500× y 15000× y una distancia de trabajo con un valor entre 1µm a 10 µm.

5.3 Método de preparación del biodiesel

5.3.1. Materiales

Para la síntesis de biodiesel se empleó un aceite vegetal de girasol comercial de la marca *Fula 3ás equilibrio* producido por la compañía *Sovena Group* de Portugal. Algunas de las propiedades más relevantes para este aceite fueron determinadas en un estudio preliminar (Dias, 2010) y entre estas se encuentran el índice de acidez, índice de yodo y contenido de agua cuyos valores son 0.08 mg KOH/g, 123 g $\text{I}_2/100$ g y 0.04 % en peso,

respectivamente. También se determinó la composición de metil ésteres del aceite así como un peso molecular promedio mostrados en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Composición de metil éster y peso molecular promedio del aceite de girasol.

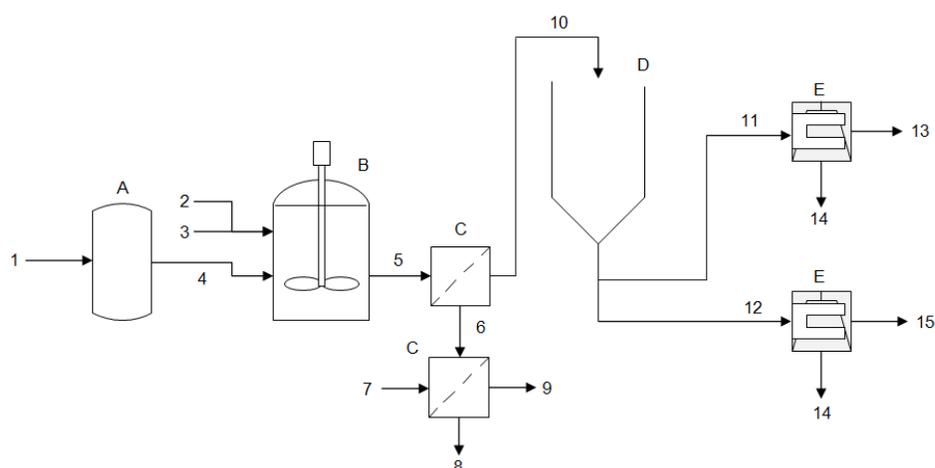
| Éster metílico | Composición (%wt.) |
|------------------------------------|--------------------|
| Ácido palmítico (C16:0) | 5.7 |
| Ácido esteárico (C18:0) | 4 |
| Ácido oleico (C18:1) | 35.2 |
| Ácido linoleico (C18:2) | 53.2 |
| Ácido α -Linolénico (C18:3) | 0.1 |
| Ácido behénico (C22:0) | 0.7 |
| Ácido docosadienoico (C22:2) | 0.1 |
| Otros | 0.9 |
| <i>Peso molecular (g/mol)</i> | 879.5 |

Como alcohol de cadena corta para la reacción de transesterificación se utilizó Metanol al 99.5 % grado analítico de la marca *Fischer Scientific*. Los catalizadores empleados fueron los diferentes HDL producidos y cuyas características fueron descritas en la Sección 5.1.

También, se utilizó n-heptano al 99% grado analítico de la marca *Carlo Erba Reagents* para el lavado del catalizador después de emplearse en las síntesis de biodiesel y en la limpieza de los diversos equipos. Finalmente, se utilizaron filtros de jeringa de propileno de 25 mm de diámetro y 0.45 μm de tamaño de poro de la marca *VWR International* para el filtrado de las muestras extraídas a lo largo de la reacción de transesterificación.

5.3.2 Producción de biodiesel. Síntesis alcalina heterogénea

La producción de biodiesel se realizó a través de una reacción de transesterificación alcalina heterogénea la cual está conformada por dos etapas. En la primera etapa se calientan las materias primas a la temperatura de reacción y después se lleva a cabo la reacción de transesterificación alcalina; mientras que en la segunda etapa comprende la purificación de los productos y del catalizador heterogéneo a través de una unidad de filtración a vacío y de extracción del exceso de alcohol a través de un evaporador rotatorio. En la Figura 5.3 se incluye un diagrama de flujo de la producción de biodiesel.



Donde:

- 1 – Aceite de girasol
- 2 – Catalizador heterogéneo (HDL)
- 3 – Metanol
- 4 – Aceite de girasol precalentado
- 5 – Productos de la reacción
- 6 – Catalizador + productos orgánicos residuales
- 7 – Heptano
- 8 – Heptano + productos orgánicos residuales
- 9 – Catalizador para el secado
- 10 – Biodiesel + glicerol + exceso de metanol
- 11 – Biodiesel + exceso de metanol
- 12 – Glicerol + exceso de metanol
- 13 – Biodiesel
- 14 – Exceso de metanol
- 15 – Glicerol

I) Etapa de síntesis:

- A – Pretratamiento del aceite (calentamiento)
- B – Reactor

I) Etapa de Purificación:

- C – Unidad de filtración a vacío
- D – Decantador
- E – Evaporador rotatorio

Figura 5.3. Diagrama de flujo de la producción de biodiesel a partir de aceite de girasol.

5.3.2.1 Diseño de experimentos para la producción de biodiesel

Para identificar que variables presentaron un mayor impacto en la producción del biodiesel para determinar las condiciones de operación óptimas de la reacción de transesterificación, se varió la relación molar de alcohol:aceite y la masa de catalizador en un intervalo de 4:1 a 24:1 y de 1.0 a 4.0 % en relación al peso del aceite, respectivamente. Estos intervalos en las variables de operación fueron seleccionados debido a que han sido

reportados en estudios previos sobre la producción de biodiesel empleando como catalizadores a los HDL. Además, se seleccionó una temperatura de reacción de 65 °C debido a que este valor ha sido utilizado en la catálisis homogénea por ser cercano al punto de ebullición del alcohol, así como también porque permitió obtener buenos resultados en la catálisis heterogénea (Dias, 2010).

Con el fin de determinar el número de experimentos necesarios para evaluar el efecto de las variables seleccionadas en la producción de biodiesel, se realizó un diseño de experimentos empleando el software JMP usando un diseño central compuesto (CCD) y dos puntos centrales, el cual se basa en el desarrollo de respuestas de superficie para encontrar las combinaciones óptimas de los factores de nivel en presencia de interacciones y no linealidad. Para ello los valores centrales escogidos para el experimento fueron una relación molar de alcohol:aceite de 14:1 y una cantidad de catalizador de 2.5 %, manteniéndose constantes los valores de $T= 65\text{ °C}$ y $t= 6\text{ h}$, de acuerdo con el diseño de experimentos. Cabe mencionar que cada reacción se realizó por duplicado con excepción de los valores centrales los cuales se realizaron por cuadruplicado. Se retiraron muestras a lo largo del tiempo de reacción (30, 60, 120, 240 y 360 minutos) lo que permitió evaluar la cinética de la reacción así como también el impacto de cada una de las variables en la conversión de biodiesel. En la Tabla 5.5 se enlistan los experimentos propuestos en base al diseño de experimentos y las diversas condiciones de operación obtenidos con ayuda del software JMP.

Tabla 5.5. Diseño de experimentos para la determinación de las condiciones óptimas de operación a $T = 65\text{ °C}$ y $t= 6\text{ h}$.

| Experimento | Cantidad de catalizador (%wt.) | Relación molar de alcohol:aceite (mol/mol) |
|--------------------|---------------------------------------|---|
| 1 | 1.0 | 24:1 |
| 2 | 1.0 | 14:1 |
| 3 | 1.0 | 4:1 |
| 4 | 4.0 | 4:1 |
| 5 | 2.5 | 14:1 |
| 6 | 1.0 | 4:1 |
| 7 | 4.0 | 14:1 |
| 8 | 2.5 | 4:1 |
| 9 | 2.5 | 24:1 |
| 10 | 2.5 | 14:1 |

Tabla 5.5 (Continuación). Diseño de experimentos para la determinación de las condiciones óptimas de operación a $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $t = 6\text{ h}$.

| | | |
|----|-----|------|
| 11 | 2.5 | 14:1 |
| 12 | 1.0 | 14:1 |
| 13 | 4.0 | 24:1 |
| 14 | 2.5 | 14:1 |
| 15 | 4.0 | 4:1 |
| 16 | 1 | 24:1 |
| 17 | 2.5 | 24:1 |
| 18 | 4 | 24:1 |
| 19 | 2.5 | 4:1 |
| 20 | 4 | 14:1 |

5.3.2.2 Transesterificación básica

La reacción de transesterificación se realizó en un reactor de vidrio de 1000 mL de cinco bocas al que se le conectó un tubo refrigerante, barra de agitación, termómetro, septo para la extracción de las muestras y un embudo de goteo como se muestra en la Figura 5.4. Este sistema se sumergió en un baño de acrílico con agua en donde se colocó un recirculador de agua de inmersión para regular la temperatura del baño y una parrilla de agitación para el control de la velocidad de agitación.

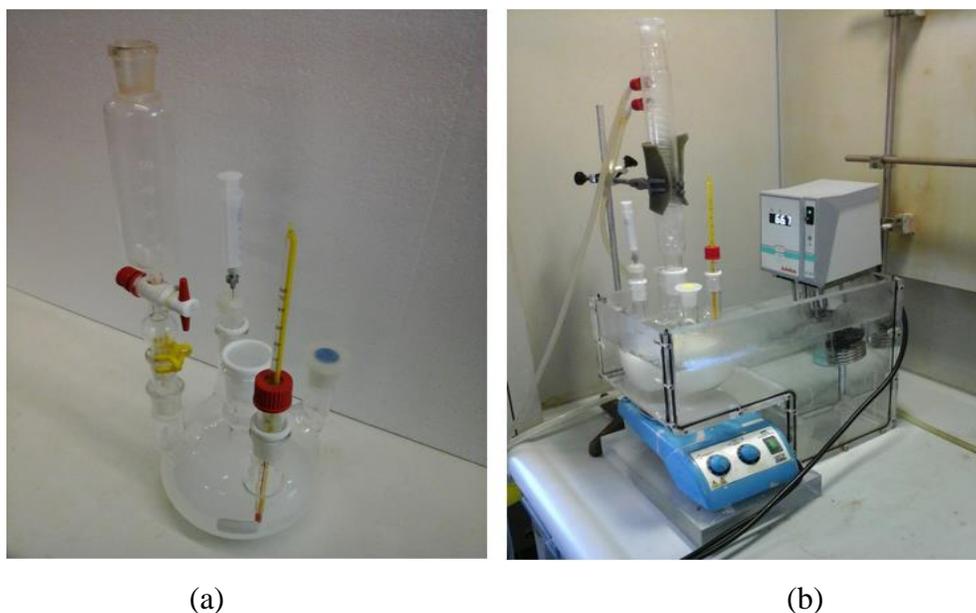


Figura 5.4. (a) Reactor de cinco bocas equipado utilizado en la síntesis de biodiesel; (b) Sistema equipado utilizado en la síntesis de biodiesel.

La síntesis de biodiesel se realizó de acuerdo a la siguiente metodología: Primeramente, una cantidad determinada de aceite de girasol se calentó hasta 65 °C en una parrilla de calentamiento. Por otro lado, en el reactor de cinco bocas se calentó alcohol metílico a 65 °C, en una relación molar de alcohol:aceite de 4:1, 14:1 o 24:1, con una determinada cantidad de catalizador (HDL). Una vez alcanzada la temperatura del aceite y de la solución, las soluciones se mezclaron en el reactor de 5 bocas empleando el embudo de goteo. En el instante en el que se terminó de agregar el aceite se consideró como el tiempo inicial de la reacción y la agitación se mantuvo vigorosa.

5.3.2.3 Cinética de transesterificación heterogénea

Para la evaluación del progreso de la reacción se tomaron muestras de 3 mL de la mezcla reactiva a los 30, 60, 120, 240 y 360 minutos. La muestra se tomó empleando el septo de extracción con jeringa y fue depositada en matraces de evaporación pequeños como los mostrados en la Figura 5.5. Las muestras fueron filtradas empleando filtros de jeringas de propileno para remover el catalizador e inmediatamente se pusieron en un baño de agua fría con el propósito de terminar la reacción. Por último, cada muestra se destiló en un rotavapor a vacío marca Heidolph y modelo Laborota Collegiate para remover el exceso de alcohol utilizando una temperatura de 55 °C (Figura 5.6).



Figura 5.5. Matraces de evaporación para colocar las muestras de 3 mL extraídas a los diferentes tiempos y utilizadas en el rotavapor a vacío.



Figura 5.6. Rotavapor a vacío.

5.3.2.4 Purificación

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla reactiva se filtró a bajo vacío utilizando una bomba de vacío marca knf y modelo N811 y papel filtro Filter-Lab No. 1242, para remover el catalizador utilizado. La mezcla reactiva se colocó en un embudo de separación durante una noche para que se produjera la separación de fases de los productos finales, la parte superior e inferior corresponde al biodiesel y a la glicerina, respectivamente (Figura 5.7). Por último, el biodiesel se colocó en el rotavapor a vacío a 60 °C y se fue reduciendo la presión de 600 a 200 mbar en intervalos de 200 mbar para retirar el exceso de alcohol.

El catalizador utilizado y recuperado se lavó con 120 mL de heptano en un sistema a vacío y después se dejó secar en el horno a 100 °C durante una noche. Para medir el rendimiento del biodiesel obtenido se utilizó la fórmula siguiente (2)

$$\text{Rendimiento del biodiesel} = \left(\frac{\text{Peso del producto}}{\text{Peso del aceite}} \right) \times 100 \quad (2)$$

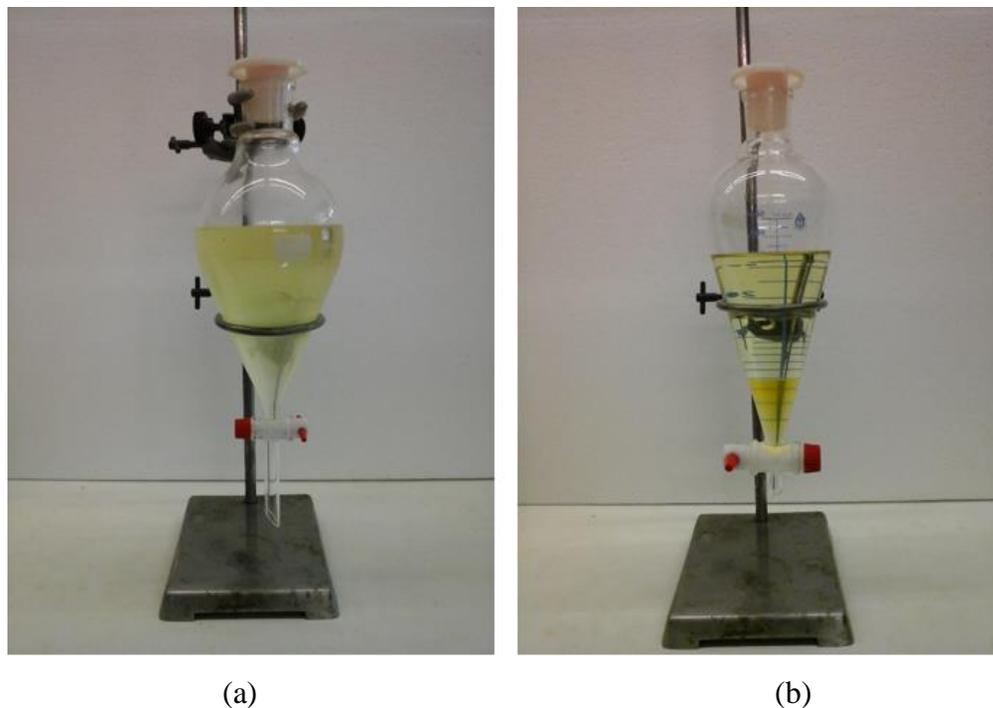


Figura 5.7. (a) Mezcla de reacción antes de remover el exceso de alcohol; (b) Mezcla de reacción después de remover el exceso de alcohol.

5.3.2.5 Lixiviación del catalizador

Para corroborar que no existiera lixiviación del catalizador durante la producción de biodiesel se realizó un experimento que consistió en dos pruebas: a) La primera consistió en una etapa de mezclado del metanol con el HDL y b) la segunda parte en una reacción de transesterificación sin catalizador.

En la primera parte se mezclaron determinadas cantidades del catalizador con metanol bajo agitación constante por una hora. Después se separó el catalizador por filtración a vacío y el alcohol recuperado se utilizó para la segunda parte que consistió en la reacción de transesterificación.

En la segunda parte se llevó a cabo una reacción de transesterificación mezclándose determinadas cantidades del metanol recuperado con aceite de girasol bajo las condiciones óptimas de operación, pero sin catalizador. Una vez terminada la etapa de reacción se determinó el contenido de FAME del producto final con el propósito de comprobar que no existiera conversión para corroborar que no existiera lixiviación de las muestras.

5.4 Caracterización del aceite y biodiesel

5.4.1 Contenido de metil ésteres de ácidos grasos (FAME)

Este parámetro es uno de los más importantes debido a que la calidad de pureza del biodiesel se mide en relación a la cantidad porcentual de metil éster con la que está compuesta. Para ello la norma Europea EN 14214 establece un valor mínimo del 96.5 %m/m para que el biodiesel obtenido se considere que cumple los estándares de calidad y por lo tanto pueda ser competitivo contra otros tipos de combustibles. Mientras que la norma americana ASTM D6751 no establece ningún valor en el contenido de metil éster sin embargo, el contenido de metil éster ha sido correlacionado con la viscosidad permitiendo utilizarse como indicador en la conversión de triglicéridos a ésteres (Dias, 2010).

En este estudio, la determinación de este parámetro se realizó para todas las muestras obtenidas de las reacciones establecidas en el diseño de experimentos y de acuerdo a las metodologías reportadas en las normas EN14078 y EN14103 (2003) descritas a continuación.

5.4.1.1 Análisis del contenido de FAME en biodiesel por cromatografía de gases

La cromatografía de gases es una técnica experimental ampliamente utilizada para el análisis químico ya que permite la separación de los diferentes componentes que forman parte de una muestra. El contenido de FAME de las muestras extraídas de los diferentes ensayos de la reacción de transesterificación fue determinado por cromatografía de gases utilizando como base al método EN14103 (2003). Este método consiste en lo siguiente: las muestras para el análisis fueron preparadas utilizando 100 mg de biodiesel y 2 mL de una solución de heptadecanoato de metilo (patrón interno) con una concentración de 10 mg/mL, las cuales fueron diluidas posteriormente mezclando 1 mL de la solución preparada con 1 mL de heptano.

El equipo que se utilizó para el análisis por cromatografía de gases es de la marca DANI modelo GC 1000 FCP con un detector de ionización de llama (FID), equipado con una columna capilar AT-WAX de la marca Heliflex Capillary, ALtech de 30 cm, 0.32 mm de diámetro interno y 0.25 μ m de espesor de película (Figura 5.8). Las condiciones de análisis por cromatografía de gases de acuerdo al método descrito se muestran en la Tabla 5.6.

La información obtenida por el cromatógrafo de gases se analiza por medio del software *Clarity* con el objetivo de generar un cromatograma, el cual es un gráfico de respuesta del detector en función del tiempo de retención. En la Figura 5.9 se muestra un ejemplo del cromatograma típico que presenta el biodiesel del aceite de girasol, en donde los picos identificados corresponden a los ésteres metílicos presentes en el biodiesel los cuales se muestran en la Tabla 5.7, mientras que el pico C17:0 corresponde al patrón interno.

Finalmente, después de la obtención del cromatograma se procedió a hacer el análisis de los picos de los ésteres metílicos con la finalidad de determinar el contenido de FAME de cada muestra. La concentración de los ésteres metílicos fue obtenida de acuerdo a la fórmula (3), como lo establece el método EN14103 (2003).

$$C(\%) = \frac{\sum A - A_{Ei}}{A_{Ei}} \times \frac{m_{Ei}}{m} \times 100 \quad (3)$$

Donde:

- C = Concentración de FAME, %m/m
- A = Área total de los picos (C14:0 a C24:0)
- A_{Ei} = Área total del pico del patrón interno (C17)
- m_{Ei} = Masa de C17
- m = Masa de la muestra



Figura 5.8. Cromatógrafo de gases.

Tabla 5.6. Parámetros de análisis empleados para la determinación de FAME

| Variable | Valor |
|--|-----------|
| Gas de arrastre | Nitrógeno |
| Volumen de la muestra por inyección | 1 μ L |
| Temperatura de la inyección <i>split</i> | 250 °C |
| Temperatura del detector FID | 255 °C |
| Temperatura inicial | 120 °C |
| Tiempo a la temperatura inicial | 0 min |
| Tasa de calentamiento | 4 °C/min |
| Temperatura final | 220 °C |
| Tiempo a la temperatura final | 15 min |
| Duración del análisis | 40 min |

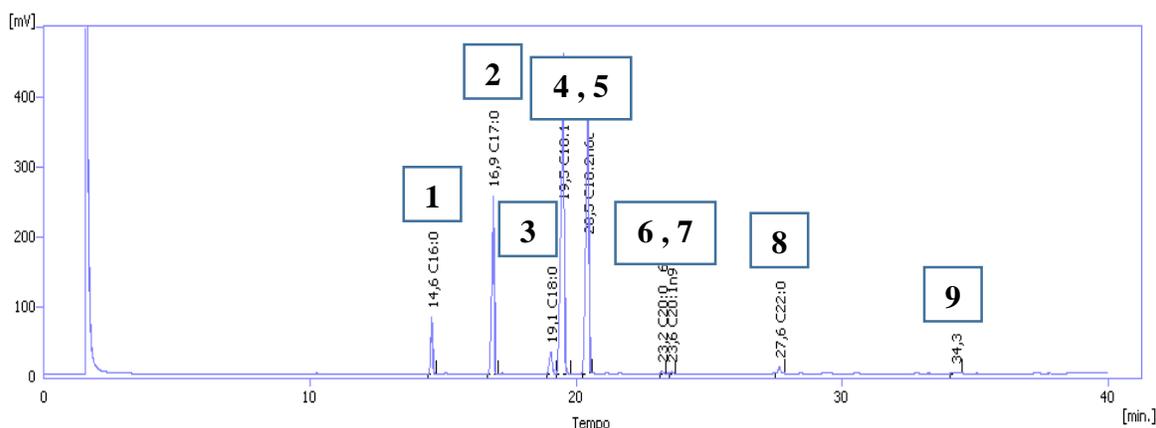


Figura 5.9. Ejemplo de un cromatograma típico de biodiesel, destacando los ésteres presentes (1, 3-9) así como el patrón interno (2)

Tabla 5.7. Ésteres metílicos presentes en el biodiesel obtenido del aceite de girasol.

| Numero | Tiempo (min.) | Éster metílico | |
|--------|---------------|----------------|------------------|
| 1 | 14.6 | C16:0 | Ácido palmítico |
| 2 | 19.1 | C18:0 | Ácido esteárico |
| 3 | 19.5 | C18:1 | Ácido oleico |
| 4 | 20.5 | C18:2 | Ácido linoleico |
| 5 | 23.2 | C20:0 | Ácido araquídico |

Tabla 5.7 (Continuación). Ésteres metílicos presentes en el biodiesel obtenido del aceite de girasol.

| | | | |
|---|------|-------|-------------------|
| 6 | 23.6 | C20:1 | Ácido eicosenóico |
| 7 | 27.6 | C22:0 | Ácido behénico |
| 8 | 34.3 | C24:0 | Ácido lignocérico |

5.4.1.2 Análisis de espectroscopia de infrarrojo para la determinación del contenido de FAME con transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia de infrarrojo es una técnica que se utiliza para identificar los grupos funcionales y se basa en las frecuencias de vibración específicas que poseen los enlaces químicos. Esta técnica se empleó para determinar el contenido de FAME en las muestras que se obtuvieron de las diferentes síntesis de biodiesel realizadas en este trabajo. El análisis se basó en el método EN14078 para la determinación del contenido de FAME por FT-IR el cual consiste en medir la variación de la altura de un pico seleccionado en el espectro del biodiesel y de acuerdo con el valor de absorbancia obtenido para cada muestra se le relaciona con el contenido de FAME como lo establece la norma.

El espectrofotómetro de FT-IR utilizado es de la marca Jasco modelo FT/IR 4100 con una celda ATR (*Attenuated Total Reflectance*) horizontal para análisis de líquidos con un prisma ZnSe (PIKE) (Figura 5.10).



Figura 5.10. Espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier.

La manipulación del equipo se realizó a través de software *SpectraManager Version* 2. Para el análisis de las muestras fue necesario realizar primero la lectura del fondo o

background, que es la lectura de la atmósfera del equipo y segundo la lectura de un blanco, que es una medición de la celda de ATR-FT-IR sin ninguna muestra, la cual se observa en la Figura 5.11. Posteriormente, para el análisis de las muestras se utilizó una resolución de 4.0 cm^{-1} y un intervalo de frecuencia de $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ con una acumulación de 54 ciclos. La muestra se colocó en la zona del cristal amarillo (Figura 5.11) y se analizaron por duplicado. La limpieza de la celda entre cada lectura se efectuó con un lavado de heptano.



Figura 5.11. Celda de ATR-FT-IR.

5.4.1.2.1 Análisis cualitativo de los espectros infrarrojo

Considerando que cada pico de absorción corresponde a una vibración y/o enlace covalente diferente, fue necesario llevar a cabo el análisis cualitativo de los diferentes espectros del biodiesel obtenidos utilizando tablas de absorción de radiación de infrarrojo de Silverstein y Webster (1998) que asocian a cada número de onda o gama de números de onda un determinado movimiento vibracional de aleación específica (Lourenço, 2014)

La determinación de FAME por espectroscopia infrarroja se realizó tomando como base el estudio reportado por Lourenço (2014), en donde se concluyó que la cuantificación de la altura del pico de absorción localizado en la longitud de onda 1097 cm^{-1} presente en el espectro del aceite de girasol que representa la distorsión axial asimétrica del enlace $\text{O-CH}_2\text{-C}$ de los triglicéridos es la que permite obtener los mejores resultados en el análisis. Este pico fue seleccionado para obtener los valores del contenido de FAME (% m/m) de las diferentes muestras. En la Figura 5.12 se muestra el espectro del aceite de girasol obtenido por FT-IR en donde se señala la longitud de onda 1097 cm^{-1} .

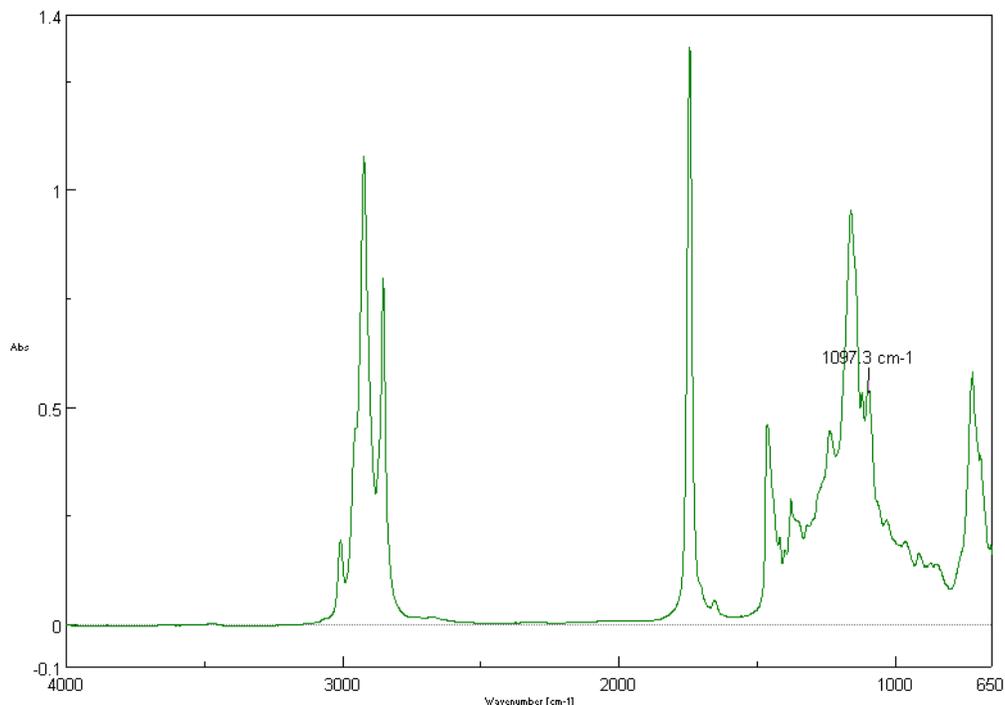


Figura 5.12. Espectro del aceite y el pico seleccionado para la cuantificación del contenido de FAME del biodiesel obtenido por FT-IR.

5.4.1.2.2 Curvas de calibración para la cuantificación de FAME por espectroscopia infrarroja

Para la realización de las curvas de calibración fue muy importante la localización de las zonas de absorción que difieren entre el espectro del biodiesel y el espectro del aceite de girasol. Es importante mencionar que para la calibración se utilizaron valores de absorbancia y no los valores de transmitancia debido a que la Ley de Lambert-Beer establece la relación entre la absorbancia de la radiación y la concentración (Lourenço, 2014).

De acuerdo con el estudio realizado por Lourenço (2014), en los espectros de biodiesel se detectan dos picos de transmitancia, el correspondiente a la flexión asimétrica del enlace OC-H₃ que se encuentra en 1436 cm⁻¹ y el de los ésteres metílicos en 1196 cm⁻¹ correspondiente a la distensión del enlace CH₃-O-C; mientras que en el aceite se detectaron dos picos donde el primero se localizó en una longitud de onda de 965 cm⁻¹ y el segundo en 1097 cm⁻¹ que corresponde a la distensión del enlace CH₂-O-C. Este último permite obtener mejores resultados en la determinación del contenido de FAME. Para este estudio se utilizó una curva de calibración que se obtuvo sin utilizar ninguna funcionalidad del equipo o

manipulación de los espectros utilizando la variación de la altura del pico de absorción localizado en la longitud de onda 1097 cm^{-1} con respecto a la altura del pico en 1742 cm^{-1} que fue utilizado como referencia y considerando dos bases de referencia en su corte para la correcta cuantificación del contenido de FAME de las diferentes muestras de acuerdo a los resultados obtenidos en el estudio ya mencionado (Lourenço, 2014). En la Figura 5.13 se muestran los espectros del aceite y del biodiesel sobrepuestos con el propósito de mostrar las diferencias de altura de la longitud de onda 1097 cm^{-1} que fue utilizada para la cuantificación del contenido de FAME del biodiesel.

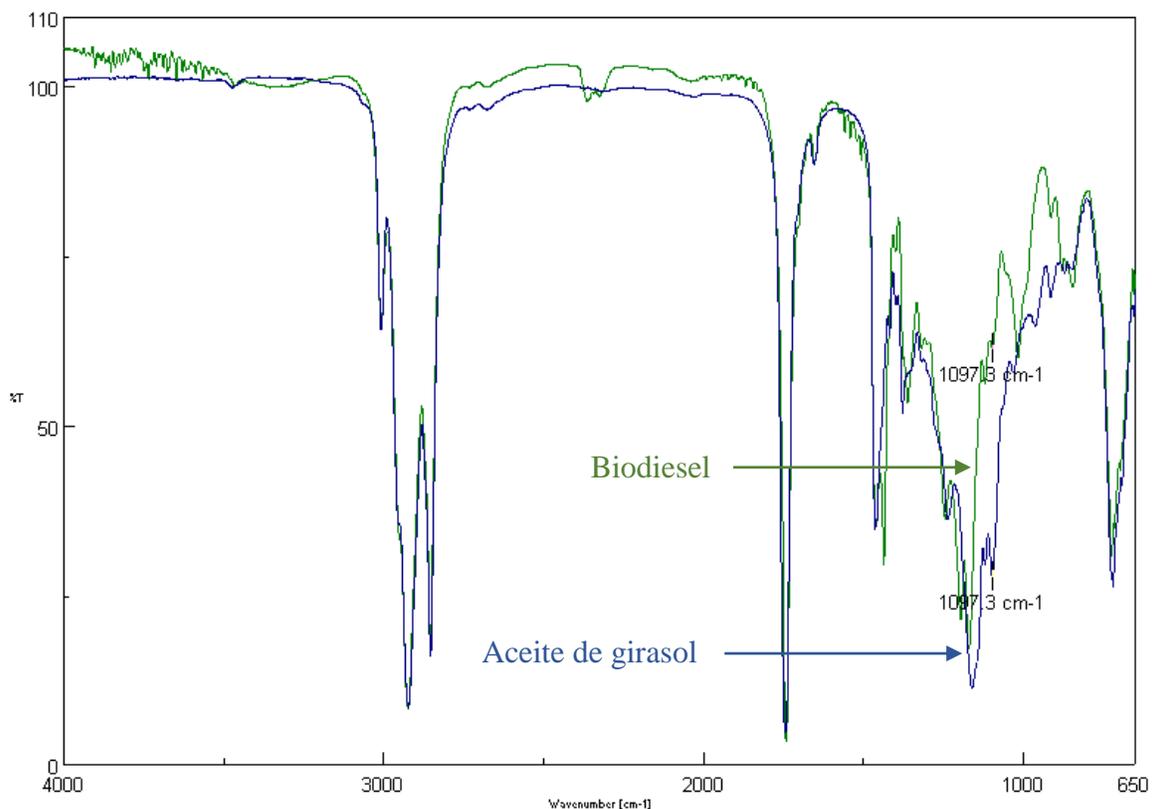


Figura 5.13. Espectro del aceite y del biodiesel sobrepuestos obtenidos por FT-IR.

5.4.2 Índice de acidez

El índice de acidez se define como la masa de hidróxido de potasio requerida para neutralizar los ácidos grasos libres presentes en 1 g de muestra. Esta técnica se utilizó para caracterizar tanto el aceite como el biodiesel ya que es importante debido a que los altos

niveles de ácidos grasos libres afectan a la estabilidad del combustible. Por lo que se debe de verificar que el biodiesel obtenido no exceda el límite establecido para las muestras que según la norma EN 14214 es de 0.5 mg KOH/g y según las normas ASTM D6751 y D7467 es de 0.8 mg KOH/g y 0.3 mg KOH/g, respectivamente. La determinación de este índice se realizó de acuerdo a la norma Europea EN 14104 (2003).

5.4.3 Viscosidad cinemática

La viscosidad es un parámetro muy importante durante la producción de biodiesel ya que se refiere al grado de conversión de la reacción al presentarse una reducción significativa de la viscosidad del aceite con relación a la del biodiesel puro. Los valores de la viscosidad no deben de ser muy elevados ya que de lo contrario esto puede afectar y complicar el uso del biodiesel en motores de ignición teniendo como principal consecuencia la formación de depósitos de carbono en los inyectores de combustible de un vehículo. Por lo tanto la viscosidad es el parámetro clave del combustible para asegurar una buena atomización y además una completa combustión. Aunque la viscosidad de los aceites vegetales está cerca de 10 a 20 veces por encima de la viscosidad del diésel, esta puede variar mucho de acuerdo a su composición (Dias, 2010). De acuerdo a la norma EN 14214, el rango aceptable para las muestras de biodiesel según la norma europea se sitúa entre 3.5 y 5.0 mm²s⁻¹. Mientras que de acuerdo a la norma americana ASTM D6751 esta se sitúa entre 1.9 y 6.0 mm²s⁻¹. La determinación de este parámetro se realizó de acuerdo a la norma ISO 3104 (1994).

6. Discusión de resultados

6.1 Estudios preliminares

Los materiales sintetizados y empleados en este estudio fueron evaluados en la producción de biodiesel con la finalidad de identificar aquellos que presentaran actividad catalítica para determinar las condiciones óptimas de la síntesis y relacionarlas con las propiedades de textura y fisicoquímicas de estos materiales. Las pruebas se realizaron de acuerdo a la metodología descrita en la sección 5.3.2. En estas pruebas se utilizó un aceite vegetal de la marca *crystal* elaborado por la compañía AGYDSA y como condiciones de operación una relación molar de alcohol:aceite de 18:1, una cantidad de catalizador del 1.0 % con respecto a la masa del aceite, $T=65\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $t = 4\text{ h}$, tomando como referencia las condiciones óptimas reportadas por Dias (2010) en un estudio de producción de biodiesel por síntesis heterogénea utilizando como catalizadores óxidos de calcio-manganeso (CaMnO_x)(Dias, 2013).

En la Tabla 6.1 se muestra una lista de las pruebas preliminares realizadas con cada uno de los materiales en donde se reportan las principales observaciones y el rendimiento del biodiesel obtenido con la ecuación (2) así como su densidad a $15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se determinó que la reacción fue exitosa cuando se llevó a cabo la formación de las dos fases, el biodiesel y la glicerina.

Los resultados revelaron que los catalizadores que permiten la producción de biodiesel fueron aquellos que se sintetizaron empleando Na_2CO_3 como agente hidrolizante con relaciones molares de los cationes Al y Mg de $x = 0.42$ y 0.59 y que fueron calcinados a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estos catalizadores corresponden a las muestras #6 y #10. En la Tabla 5.2 se mostraron las condiciones de síntesis de estos catalizadores. Cabe destacar que en estudios previos se ha reportado que el tipo de agente hidrolizante y la relación molar de los cationes Al y Mg así como la calcinación influyen de manera directa en la actividad catalítica de este tipo de materiales (Silva y cols., 2010; Liu y cols., 2007). Por lo tanto y de acuerdo con los resultados obtenidos en estas reacciones preliminares, se consideró que solo las muestras #6 y #10 fueron aquellas en donde se favoreció la producción de biodiesel.

Tabla 6.1. Pruebas preliminares de la evaluación de los catalizadores para la producción heterogénea de biodiesel. Relación molar de alcohol:aceite = 18:1, 1.0 % de catalizador, T=65 °C y t = 4 h.

| Catalizador | Condiciones de síntesis de los catalizadores | Resultados | Observaciones |
|--------------------|--|---|---|
| Muestra #1 | *MgSO ₄ *Agente hidrolizante: NH ₃ *Calcinado (T = 450 ° C) | No hubo reacción | - |
| Muestra #2 | *Relación molar x = 0.27 *Agente hidrolizante: Na ₂ CO ₃ *Calcinado (T = 450 ° C) | Se obtuvo una mínima cantidad de glicerina | La determinación de la densidad y viscosidad cinemática revelaron que la mezcla reactiva está constituida principalmente de aceite. |
| Muestra #3 | *Relación molar x = 0.27 *Agente hidrolizante: Na ₂ CO ₃ *Sin calcinar | Se obtuvo una mayor cantidad de glicerina en comparación de la muestra #2 | La determinación de la densidad y viscosidad cinemática revelaron que la mezcla reactiva está constituida principalmente de aceite. |
| Muestra #4 | *Relación molar x = 0.27 *Agente hidrolizante: NH ₃ *Calcinado (T = 450 ° C) | No hubo reacción | - |
| Muestra #5 | *Relación molar x = 0.27 *Agente hidrolizante: NH ₃ *Sin calcinar | No hubo reacción | - |
| Muestra #6 | *Relación molar x = 0.42 *Agente hidrolizante: Na ₂ CO ₃ *Calcinado (T = 450 ° C) | Se produjo biodiesel | Se obtuvo un producto con una densidad a 15°C de 0.893 g/mL y un rendimiento del 88.95 % m/m de acuerdo a la ecuación (2). |
| Muestra #7 | *Relación molar x = 0.42 *Agente hidrolizante: Na ₂ CO ₃ *Sin calcinar | No hubo reacción | - |

Tabla 6.1 (Continuación). Pruebas preliminares de la evaluación de los catalizadores para la producción heterogénea de biodiesel. Relación molar de alcohol:aceite = 18:1, 1.0 % de catalizador, T=65 °C y t = 4 h.

| Catalizador | Condiciones de síntesis de los catalizadores | Resultados | Observaciones |
|--------------------|--|----------------------|--|
| Muestra #9 | *Relación molar $x = 0.42$ *Agente hidrolizante: NH_3 *Sin calcinar | No hubo reacción | - |
| Muestra #10 | *Relación molar $x = 0.59$ *Agente hidrolizante: Na_2CO_3 *Calcinado (T = 450 °C) | Se produjo biodiesel | Se obtuvo un producto con una densidad a 15°C de 0.874 g/mL y un rendimiento del 92.06 % m/m de acuerdo a la ecuación (2). |
| Muestra #11 | *Relación molar $x = 0.59$ *Agente hidrolizante: Na_2CO_3 *Sin calcinar | No hubo reacción | - |
| Muestra #12 | *Relación molar $x = 0.59$ *Agente hidrolizante: NH_3 *Calcinado (T = 450 °C) | No hubo reacción | - |
| Muestra #13 | *Relación molar $x = 0.59$ *Agente hidrolizante: NH_3 *Sin calcinar | No hubo reacción | - |
| Muestra #14 | * $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ *Agente hidrolizante: NH_3 *Calcinado (T = 500 °C) | No hubo reacción | - |

Además, en la Figura 6.1 se muestran las mezclas finales de biodiesel (capa superior) y glicerina (capa inferior) que se obtuvieron con la muestra #6 (Figura 6.1.a) y muestra #10 (Figura 6.1.b) al emplearse como catalizadores en la reacción de transesterificación. Finalmente es importante mencionar que durante la reacción empleando como catalizador a

las muestras que mejor funcionaron (muestras #6 y #10), se midió el pH de la mezcla reactiva en diferentes lapsos del tiempo de reacción con ayuda de un papel indicador de pH, ya que este parámetro fue necesario para el desarrollo de la metodología descrita en la sección 5.2.5.

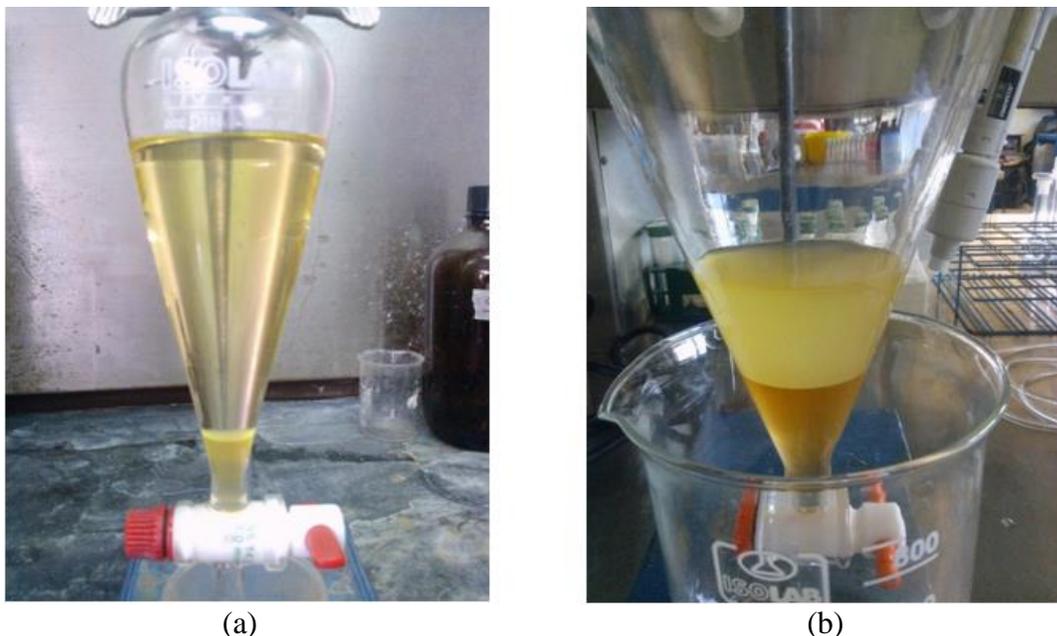


Figura 6.1. (a) Resultado de la síntesis de biodiesel usando como catalizador a la muestra #6 y (b) muestra #10.

6.2 Caracterización de los materiales

6.2.1 Análisis por difracción de rayos X

El análisis por difracción de rayos X permite conocer o identificar las fases cristalinas en una muestra sólida. Este análisis se realizó para todas las muestras evaluadas en la producción biodiesel que se mencionaron en la sección anterior y se llevó a cabo para identificar que presentaran los picos característicos de los HDL.

En las Figuras 6.2, 6.3 y 6.4 se muestran los difractogramas de todas las muestras calcinadas y sin calcinar donde se utilizó Na_2CO_3 ó NH_3 como agente hidrolizante, las cuales se identificaron en este análisis como muestra #2 a la #13.

En estos difractogramas se pudo identificar en todas las muestras sin calcinar y sintetizadas con Na_2CO_3 ó NH_3 como agente hidrolizante (#3, #5, #7, #9, #11 y #13) los picos característicos que corresponden a los HDL, los cuales se encuentran en la posición 2θ

11.38° (0 0 3) (1) , 23.18° (0 0 6) (2) , 34.7° (0 1 2) (3) , 39.28 ° (0 1 5) (4) , 46.36 ° (0 1 8) (5), 60.58° (1 1 0) (6) y 62.14° (1 1 3) (7) (Flores-Cano, 2013; Isaacs-Páez, 2014; Cavani y cols., 1991). A su vez, para estas muestras se pudo observar que cuando contienen mayor cantidad de magnesio, como es en el caso de las muestras #2 y #4 con $x = 0.27$, la cristalinidad es mayor debido a que los picos característicos que se observan en los difractogramas son más definidos y este cuyo comportamiento concuerda con lo reportado en estudios anteriores donde además a su vez se ha establecido que el tamaño de los cristales es mayor (Prihod'ko y cols., 2001; Wenlei y cols., 2006). También, se pudo observar que solo en las muestras sintetizadas con NaCO_3 se identificaron los picos de las fases de $\text{MgAl}_2(\text{OH})_8$ y $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ identificados en los ángulos 2θ de 15.76 y 32.02 ° (Cantrell y cols., 2005) y además las intensidades de estos picos fueron aumentando al disminuir la cantidad de magnesio en cada muestra.

En el caso de las muestras calcinadas y sintetizadas con Na_2CO_3 y NH_3 como agente hidrolizante (#2, #4, #6, #8, #10 y #12) se pudo observar en los difractogramas que los picos característicos de los HDL identificados en las muestras sin calcinar, desaparecen al calcinarlas y esto se debe a la pérdida de la fase cristalina provocada por la descomposición térmica del material que se presenta a una temperatura alrededor de 450 °C y de igual forma, la estructura de los HDL se ve afectada cuando estos se calcinan a 337 °C y 500 °C y ocurre una transformación en óxidos mixtos, $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ ó hacia una isoestructura de MgO (Isaacs-Páez, 2014). También, se puede apreciar como la intensidad del pico en 2θ 11.38° (0 0 3) disminuye de manera drástica cuando se calcinan las muestras y esto se puede atribuir a la pérdida del anión atrapado entre las láminas lo que provoca una reducción considerable del espacio interlamilar que depende del tamaño del anión atrapado entre las láminas, la relación molar de los cationes di y trivalentes y para algunos aniones del grado de hidratación del material (Cavani y cols., 1991; Ferreira y cols., 2006).

También, en los difractogramas de todos los materiales se pudo observar que el contenido de los cationes en las muestras calcinadas influye en la presencia de Al_2O_3 ya que se observa que cuando se varia la relación molar de $x = 0.27$ a $x = 0.59$, la intensidad de los picos de Al_2O_3 , que se encuentran entre 25 y 35 ° se incrementa y esto se debe a que existe una mayor cantidad de Al^{3+} . Los picos correspondientes al MgO aparecen en todas las muestras y se identificaron en los intervalos de los ángulos 2θ de 34 a 37 °, de 42 a 44 ° y de

62 a 64 °. Estos difractogramas concordaron con los obtenidos en estudios anteriores sin la formación de la fase espinela ($MgAl_2O_4$)(Wenlei y cols., 2006).

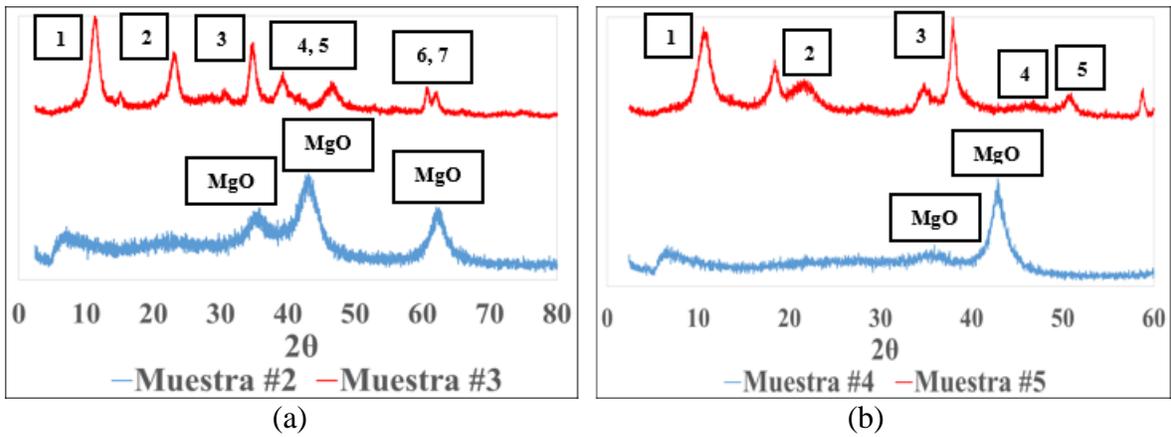


Figura 6.2. Difractogramas de las muestras calcinadas y sin calcinar donde se utilizó (a) Na_2CO_3 como agente hidrolizante con $x = 0.27$; (b) NH_3 como agente hidrolizante con $x = 0.27$.

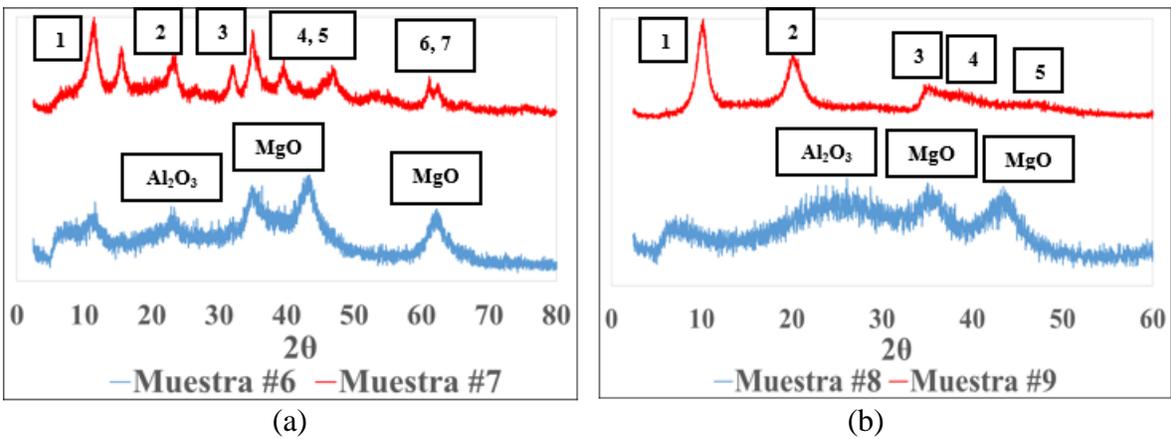


Figura 6.3. Difractogramas de las muestras calcinadas y sin calcinar donde se utilizó (a) Na_2CO_3 como agente hidrolizante con $x = 0.42$; (b) NH_3 como agente hidrolizante con $x = 0.42$.

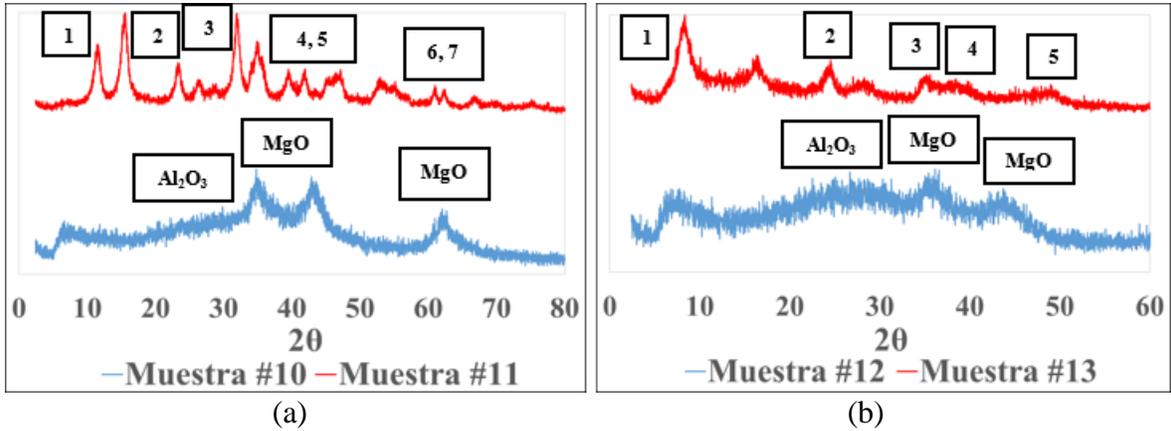


Figura 6.4. Difractogramas de las muestras calcinadas y sin calcinar donde se utilizó (a) Na_2CO_3 como agente hidrolizante con $x = 0.59$; (b) NH_3 como agente hidrolizante con $x = 0.59$.

Finalmente, por medio de los picos característicos presentes en los ángulos 2θ de 11.28° (0 0 3) (1) y 60.58° (1 1 0) (2) y con ayuda de la ley de Bragg, la cual relaciona la dirección con la que un haz de rayos X incide sobre una superficie y es difractado con cierto ángulo se calcularon los parámetros de celda a y c característicos de los HDL. El parámetro de la celda c se calculó con la fórmula $c = 3d_{003}$ suponiendo una estructura romboédrica (secuencia de apilamiento tipo 3R) y para calcular el espacio interlamilar de cada uno de los HDL se restó el espacio basal d al espesor teórico de la lámina de brucita que es de 0.478 nm reportado en los estudios de Isaacs-Páez (2014). Mientras que el parámetro de la celda a que corresponde a la distancia promedio entre dos iones metálicos en la lámina tipo brucita se calculó con la fórmula $a = 2d_{110}$ de los HDL (Auerbach y cols., 2004; Cavani y cols., 1991). La ley de Bragg se muestra en la Ecuación (4).

$$d = \frac{n\lambda}{2\text{Sen}\theta} \quad (4)$$

Donde:

- d = Distancia interplanar (nm).
- n = Orden de difracción (1).
- λ = Longitud de onda (0.154 nm).
- θ = Ángulo de difracción

Los parámetros estructurales de los HDL determinados en este trabajo se muestran en la Tabla 6.2 y son similares a los valores teóricos que reportó Isaacs-Páez (2014) en su estudio y que se incluyen en la tabla.

Tabla 6.2. Parámetros estructurales de los HDL sin calcinar.

| Muestra | d 003 (nm) | d 110 (nm) | c (nm) | a (nm) | Espacio Interlaminar (nm) |
|---------|------------|------------|--------|--------|---------------------------|
| Teórico | 0.749 | 0.152 | 2.247 | 0.305 | 0.271 |
| #3 | 0.757 | 0.153 | 2.270 | 0.305 | 0.279 |
| #5 | 0.837 | - | 2.510 | - | 0.358 |
| #7 | 0.771 | 0.151 | 2.314 | 0.303 | 0.293 |
| #9 | 0.870 | - | 2.609 | - | 0.392 |
| #11 | 0.763 | 0.152 | 2.290 | 0.304 | 0.285 |
| #13 | 1.056 | - | 3.169 | - | 0.578 |

De acuerdo a lo reportado en estudios anteriores, al aumentar el contenido de Al^{3+} en las muestras disminuye simultáneamente el parámetro c , atribuido a mayores interacciones tipo Coulomb entre las láminas de brucita con carga positiva y los aniones de capa intermedia cargados negativamente y de acuerdo a este estudio las muestras #7 y #11 sintetizadas con Na_2CO_3 como agente hidrolizante siguieron esta tendencia (Silva y cols., 2010). También, se ha reportado una disminución en el parámetro de la celda a , consistente con la sustitución directa de Al^{3+} por Mg^{2+} en las láminas tipo brucita, debido que el radio iónico de Al^{3+} (0.53 Å) es menor que el del Mg^{2+} (0.72 Å) y para este caso las muestras #3 y #7 sintetizadas con Na_2CO_3 como agente hidrolizante siguieron este comportamiento (Silva y cols., 2010; Zeng y cols., 2008; Cantrell y cols., 2005).

En este estudio se demostró que aquellas muestras que fueron preparadas con Na_2CO_3 como agente hidrolizante funcionaron mejor como catalizadores en la reacción de transesterificación ya que los HDL presentaron una estructura cristalina más uniforme y acorde con la reportada en estudios previos y cuyos parámetros estructurales presentaron valores más cercanos a los valores teóricos establecidos reportados en los estudios de Isaacs-Páez (2014).

6.2.2 Análisis de fisisorción de N₂

El análisis de fisisorción de N₂ que permite determinar las propiedades de textura fue realizado para todas las muestras evaluadas para la producción biodiesel que se mencionaron en la sección 6.1.

En las Figuras 6.5 a 6.11 se muestran las isotermas de adsorción y desorción de N₂ de todas las muestras calcinadas y sin calcinar donde se utilizó Na₂CO₃ ó NH₃ como agente hidrolizante, las cuales se identificaron en este estudio como muestra #1 a la muestra #14. Cabe mencionar que las muestras #1 y #14 corresponden a aquellas que contienen solo a uno de los cationes, Al³⁺ o Mg²⁺, y se emplearon como referencia para el estudio en la producción de biodiesel.

Se sabe que las propiedades de textura tales como área específica, volumen total de poros y diámetro promedio de poros varían dependiendo del método de síntesis utilizado para su producción así como también de los diferentes parámetros de síntesis como la relación molar de los cationes di y tri valentes y los materiales precursores seleccionados, siendo estos el anión interlaminar y los cationes di y tri valentes.

En base a lo anterior, se observó que para todas las muestras donde se utilizó Na₂CO₃ ó NH₃ como agente hidrolizante (muestras #1 a la #14) de acuerdo a la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT), las isotermas de adsorción de N₂ que se muestran en las Figuras 6.5 a 6.11 son del tipo IV por lo que estos materiales pueden considerarse mesoporosos. De igual manera, en estas isotermas se puede apreciar como en una región a presiones medias se lleva a cabo la condensación capilar en los mesoporos donde el volumen de N₂ adsorbido es casi constante que se refleja en la presencia de ciclos de histéresis debido a la diferencia en los mecanismos de llenado y de vaciado de los mesoporos por condensación capilar (Flores-Cano, 2013; Isaacs-Páez, 2014). Por lo tanto, de acuerdo a la clasificación empírica de los lazos de histéresis de la IUPAC, estos materiales presentan un lazo de histéresis tipo III los cuales suele presentarse en aglomerados de poros de placas paralelas (slit-shaped) y se singularizan por no alcanzar un límite de adsorción a altas presiones relativas (P/P⁰) (Flores-Cano, 2013). Este tipo de poros son característicos de arcillas laminares mesoporosas (Rubinos-González, 2008) pero en este estudio los HDL presentaron estas características por lo que con estos resultados También se puede inferir que son materiales mesoporosos.

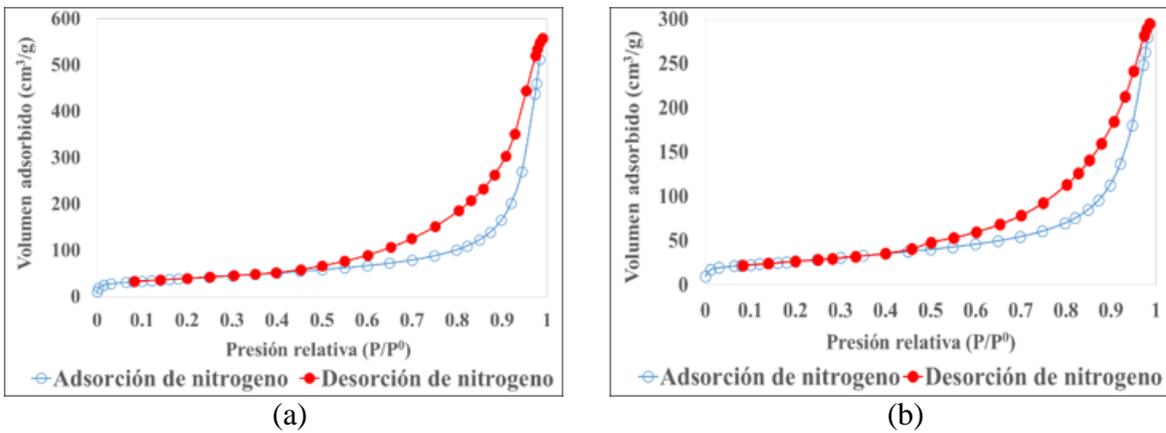


Figura 6.5. Isothermas de adsorción y desorción y desorción de N₂ (a) muestra #2 y (b) muestra #3.

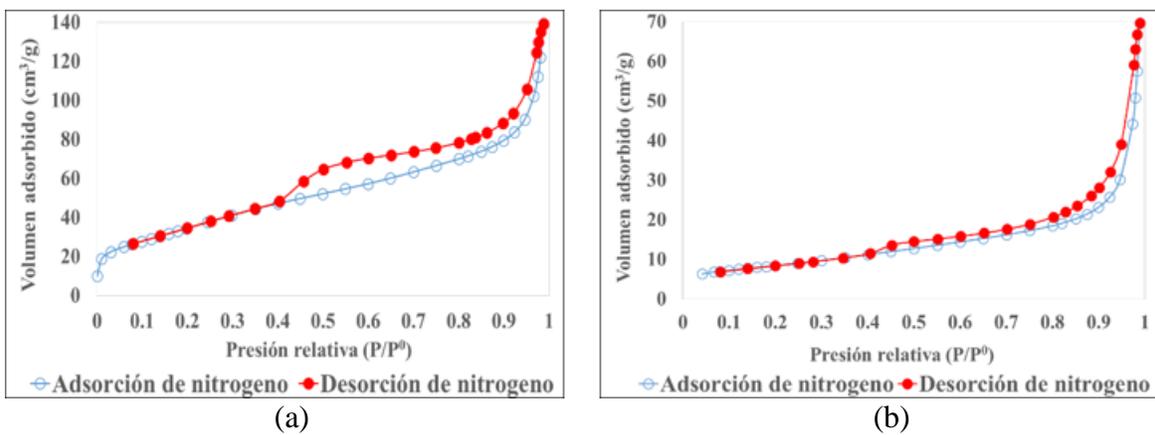


Figura 6.6. Isothermas de adsorción y desorción y desorción de N₂ (a) muestra #4 y (b) muestra #5.

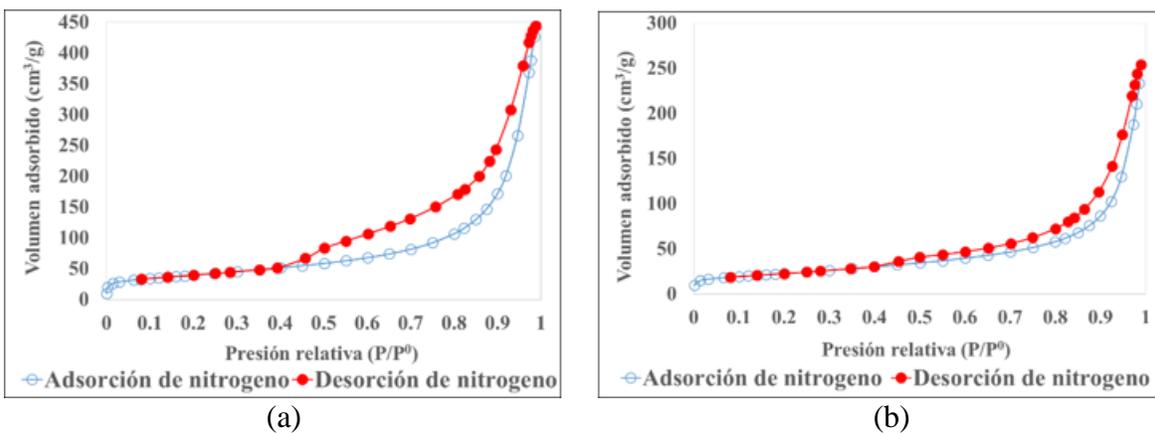


Figura 6.7. Isothermas de adsorción y desorción y desorción de N₂ (a) muestra #6 y (b) muestra #7.

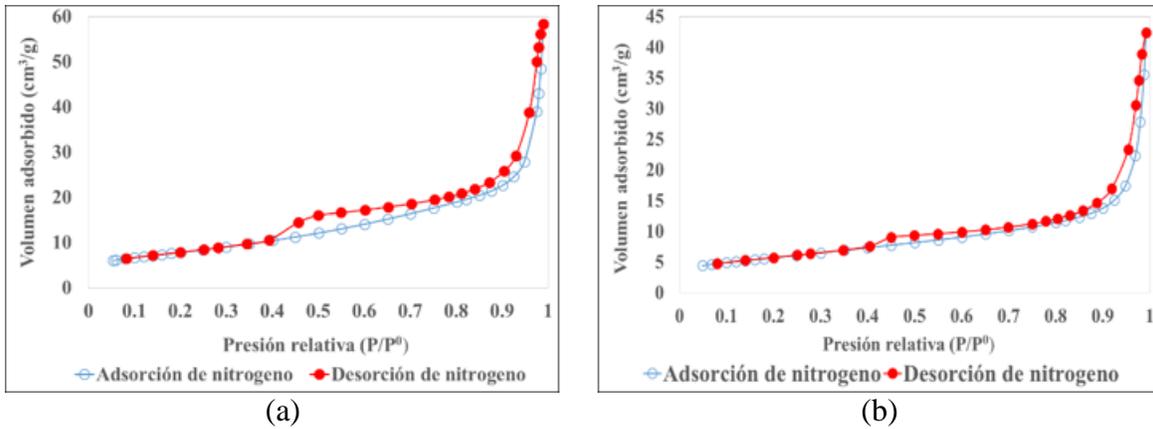


Figura 6.8. Isothermas de adsorción y desorción y desorción de N₂ (a) muestra #8 y (b) muestra #9.

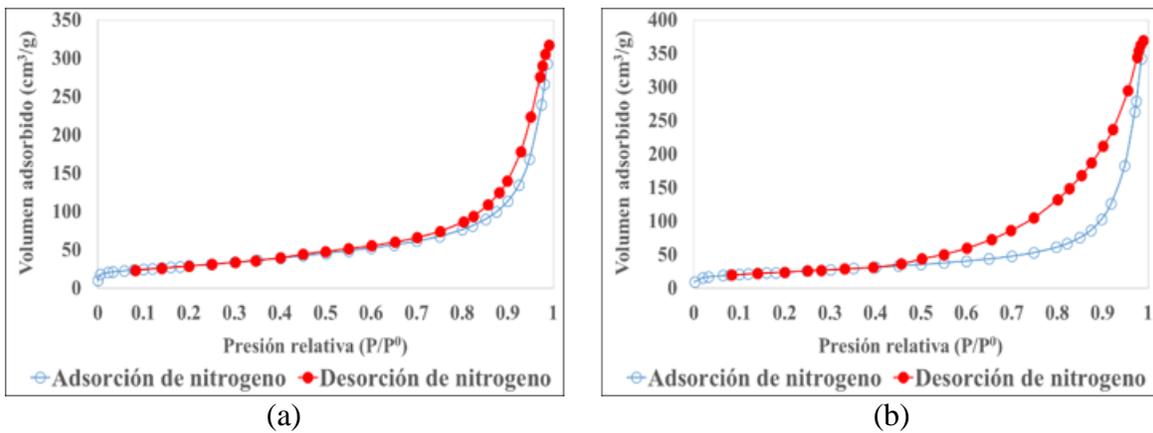


Figura 6.9. Isothermas de adsorción y desorción y desorción de N₂ (a) muestra #10 y (b) muestra #11.

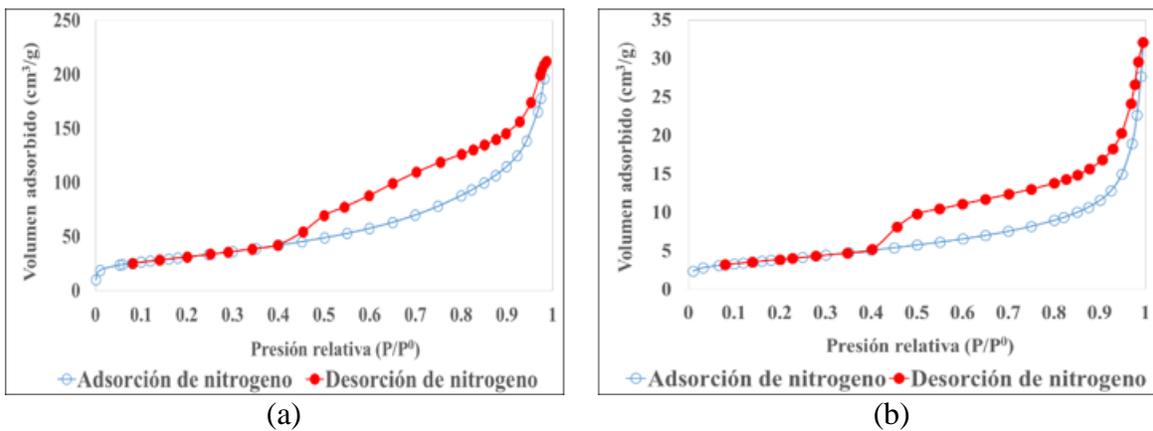


Figura 6.10. Isothermas de adsorción y desorción y desorción de N₂ (a) muestra #12 y (b) muestra #13.

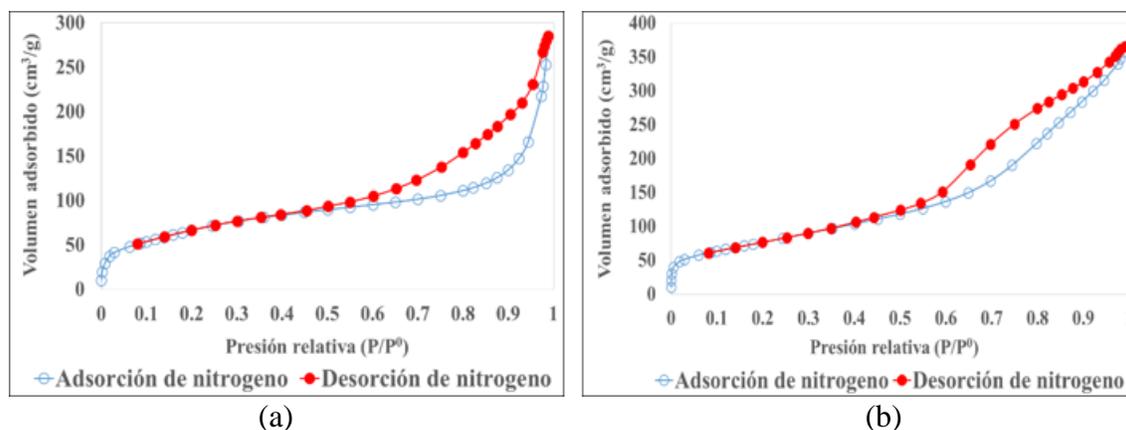


Figura 6.11. Isothermas de adsorción y desorción y desorción de N₂ (a) muestra #1 y (b) muestra #14.

Las propiedades de textura de las catorce muestras utilizadas en la reacción de transesterificación se muestran en la Tabla 6.3. En esta Tabla se puede observar que para el caso de las muestras en donde se utilizó NH₃ como agente hidrolizante (#4, #5, #8, #9, #12 y #13) los valores del área específica, volumen total y diámetro promedio de los poros fueron menores que en los que se empleó Na₂CO₃ (#2, #3, #6, #7, #10 y #11). Mientras que en el caso de los HDL calcinados, los valores de estas propiedades aumentaron debido a la eliminación del agua y el anión CO₃²⁻ ubicados en el interior del espacio interlaminar ya que al vaporizarse forman nuevos poros y generan un aumento del área específica. Otra manera de corroborar el aumento del área específica y volumen de poros al efectuar la calcinación de los HDL es por medio de la comparación del volumen adsorbido de N₂ a la misma presión relativa entre ambas isothermas, por ejemplo, para las isothermas de las muestras #2 y #3 (Figura 6.5) se puede observar que para una presión relativa de 0.2 hay un incremento del volumen adsorbido de N₂ de 26.64 a 39.14 cm³/g, que corresponde a la muestra sin calcinar (muestra #3) y calcinada (muestra#2), respectivamente.

Finalmente, en la Tabla 6.4 se presenta la distribución del volumen de los poros de las catorce muestras evaluadas en la síntesis de biodiesel. De manera general, se observó que el % de macroporos, mesoporos y microporos variaron en el intervalo de 12.0 a 50.0 %, de 49.0 a 84.0 % y de 0.0 a 9.0%, respectivamente. Esto indica que los materiales empleados se caracterizan por ser materiales mesoporosos.

Tabla 6.3. Propiedades de textura de los materiales empleados como catalizadores.

| Muestra | Área específica (m²/g) | Volumen total de poros (cm³/g) | Diámetro promedio de poros (nm) |
|----------------|--|--|--|
| #1 | 244.35 | 0.44 | 7.21 |
| #2 | 139.39 | 0.86 | 24.77 |
| #3 | 95.30 | 0.46 | 19.16 |
| #4 | 131.01 | 0.21 | 6.59 |
| #5 | 30.19 | 0.11 | 14.27 |
| #6 | 139.43 | 0.69 | 19.71 |
| #7 | 79.60 | 0.39 | 19.40 |
| #8 | 27.97 | 0.09 | 12.93 |
| #9 | 20.15 | 0.06 | 13.00 |
| #10 | 85.72 | 0.57 | 26.66 |
| #11 | 105.76 | 0.49 | 18.56 |
| #12 | 113.01 | 0.33 | 11.61 |
| #13 | 13.84 | 0.05 | 14.33 |
| #14 | 282.25 | 0.56 | 8.09 |

Tabla 6.4. Distribución del volumen de los poros de las muestras empleadas como catalizadores.

| Muestra | % de microporos | % de mesoporos | % de macroporos |
|----------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| #1 | 8.46 | 64.25 | 27.29 |
| #2 | 0.10 | 58.32 | 41.59 |
| #3 | 0.14 | 66.31 | 33.55 |
| #4 | 3.49 | 83.91 | 12.60 |
| #5 | 0.59 | 61.77 | 37.64 |
| #6 | 0.11 | 63.20 | 36.72 |
| #7 | 0.32 | 57.05 | 42.63 |
| #8 | 1.09 | 62.77 | 36.14 |
| #9 | 1.10 | 49.18 | 49.72 |
| #10 | 0.11 | 50.50 | 49.50 |
| #11 | 0.30 | 56.68 | 43.32 |
| #12 | 0.75 | 78.22 | 21.03 |
| #13 | 1.08 | 49.79 | 49.13 |
| #14 | 0.00 | 72.55 | 27.45 |

6.2.3 Análisis por espectroscopia infrarroja

En las Figuras 6.12 y 6.13 se muestran los espectros al infrarrojo de las muestras sin calcinar donde se utilizó Na_2CO_3 ó NH_3 como agente hidrolizante. Mientras que en las Figuras 6.14 y 6.15 se muestran los espectros al infrarrojo de las muestras calcinadas. También, en la Figuras 6.16 y 6.17 se encuentran los espectros al infrarrojo de las muestras #1 y #14.

Los espectros al infrarrojo de todas las muestras sin calcinar que corresponden a las muestras #3, #5, #7, #9, #11 y #13, que se observan en las Figuras 6.12 y 6.13, presentaron un pico específico en el intervalo de frecuencia de 3270 a 3450 cm^{-1} correspondiente al grupo OH^- del agua interlaminar y se atribuye a la vibración del grupo OH^- enlazado con agua a través de puentes de hidrógeno que genera una banda ancha dentro de este intervalo debido a las vibraciones OH-OH_2 y $\text{OH}_2\text{-H}_2\text{O}$ (Brito y cols., 2009). A su vez el agua de la capa intermedia y/o adsorbida por los HDL se presentó en una banda en el intervalo de 1560 a 1590 cm^{-1} y de 1630 a 1660 cm^{-1} en las muestras donde se utilizó Na_2CO_3 y NH_3 , respectivamente (Brito y cols., 2009; Contreras y cols., 2010). Los espectros al infrarrojo de las muestras donde se utilizó Na_2CO_3 como agente hidrolizante (Figura 6.12) presentaron una banda en el intervalo de 1350 a 1400 cm^{-1} correspondiente al anión CO_3^{2-} que se encuentra atrapado entre las láminas de estos HDL, así como también un banda débil presente en el intervalo de 843 a 845 cm^{-1} debido a la presencia de carbonato covalente (Zeng y cols., 2008; Brito y cols., 2009; Miranda y cols., 2014); además también presentaron una banda débil en el intervalo de 1094 a 1096 cm^{-1} correspondiente a una mínima cantidad del anión SO_4^{2-} atrapado entre las láminas aunque es importante mencionar que los HDL tienen una mayor afinidad por el anión CO_3^{2-} motivo por el cual predomina en estos materiales (Goh y cols., 2008). Mientras que en los espectros al infrarrojo donde se utilizó NH_3 como agente hidrolizante (Figura 6.13) presentaron una banda en el intervalo de 1087 a 1110 cm^{-1} correspondiente al anión SO_4^{2-} que se encuentra atrapado entre las láminas de estos HDL (Xu y cols., 2003); además también presentaron una banda débil en el intervalo de 1354 a 1365 cm^{-1} correspondiente a las impurezas químicamente adsorbidas de CO_2 , CO , CO_3^{2-} y HCO_3^- al ser expuestas a la atmósfera de calcinación y que son muy difíciles de eliminar incluso a temperaturas elevadas (Costa y cols., 1999). Finalmente, en el intervalo de 530 a 760 cm^{-1} se

identificaron las bandas que corresponden a las vibraciones del grupo OH⁻ unido con el Al³⁺ y con el Mg²⁺ (Contreras y cols., 2010; Galindo y cols., 2014).

Por otro lado, en el caso de las muestras calcinadas que corresponden a las muestras #2, #4, #6, #8, #10 y #12, que se observan en las Figuras 6.14 y 6.15, se pudo observar que tanto los picos correspondientes al agua interlaminar en las bandas de 1560 a 1660 cm⁻¹ así como aquellos correspondientes al grupo OH⁻ en el intervalo de 3270 a 3450 cm⁻¹ desaparecen con la calcinación. También, se observó la desaparición de los picos de las bandas de vibración del OH⁻ enlazado a Mg²⁺ y Al³⁺ y la de los aniones del CO₃²⁻ y SO₄²⁻ que se encuentran en el intervalo de 530 a 760 cm⁻¹, de 1350 a 1400 cm⁻¹ y de 1087 a 1110 cm⁻¹, respectivamente. Por lo que se concluyó que la calcinación genera la transformación de los hidróxidos de aluminio y magnesio en óxidos de estos cationes y el consumo en casi su totalidad de los aniones CO₃²⁻ y SO₄²⁻.

Finalmente, en las muestras #1 y #14, que se observan en las Figuras 6.16 y 6.17, respectivamente, se pueden observar unos picos de menor transmitancia en las bandas de vibración en el intervalo de 1600 a 1650 cm⁻¹ así como en la longitud de onda cercana a 3420 cm⁻¹ correspondientes a la flexión y vibración de estiramiento del OH⁻ de las moléculas de H₂O adsorbidas sobre la superficie de las partículas de estas muestras. Este comportamiento es característico de estas muestras las cuales son muy higroscópicas y la detección de los picos que corresponden al agua adsorbida ha sido reportada en otros estudios (Fang y cols., 2015; Sivasankari y cols., 2014; Selvam y cols., 2011; Costa y cols., 1999). También, se observó en los espectros de estas muestras una banda en el intervalo de 1390 a 1470 cm⁻¹ correspondiente a las impurezas químicamente adsorbidas de CO₂, CO, CO₃²⁻ y HCO₃⁻ al ser expuestas a la atmósfera de calcinación y que son muy difíciles de eliminar incluso a temperaturas elevadas (Costa y cols., 1999). Por último, en el caso de la muestra #1 las bandas presentes en el intervalo de 500 a 730 cm⁻¹ corresponden a la vibración de estiramiento del enlace Mg–O (Selvam y cols., 2011; Sivasankari y cols., 2014), mientras que en la muestra #14 las bandas presentes en el intervalo de 540 a 740 cm⁻¹ corresponden a la vibración de estiramiento del enlace Al–O–Al (Fang y cols., 2015; Costa y cols., 1999).

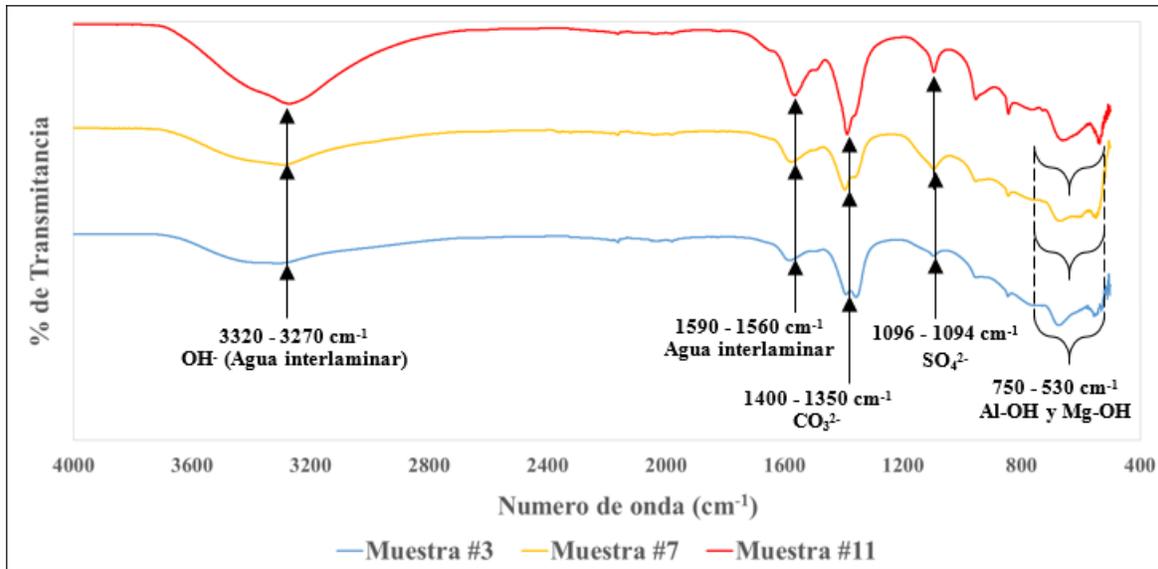


Figura 6.12 Espectros al infrarrojo de las muestras #3, #7 y #11 sin calcinar que se sintetizaron empleando Na_2CO_3 como agente hidrolizante.

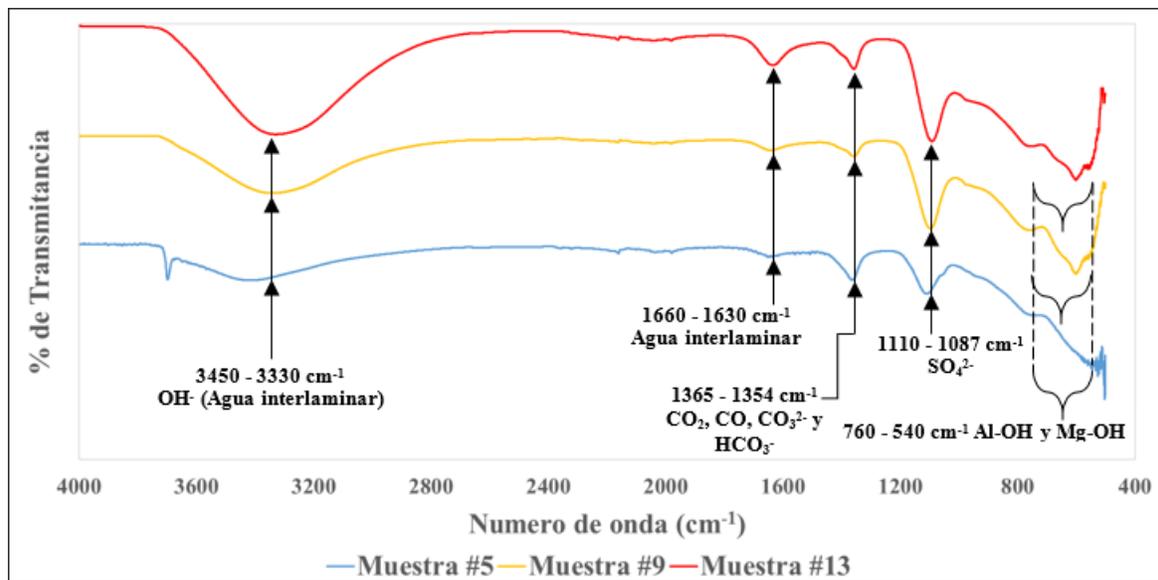


Figura 6.13. Espectros al infrarrojo de las muestras #5, #9 y #13 sin calcinar que se sintetizaron empleando NH_3 como agente hidrolizante.

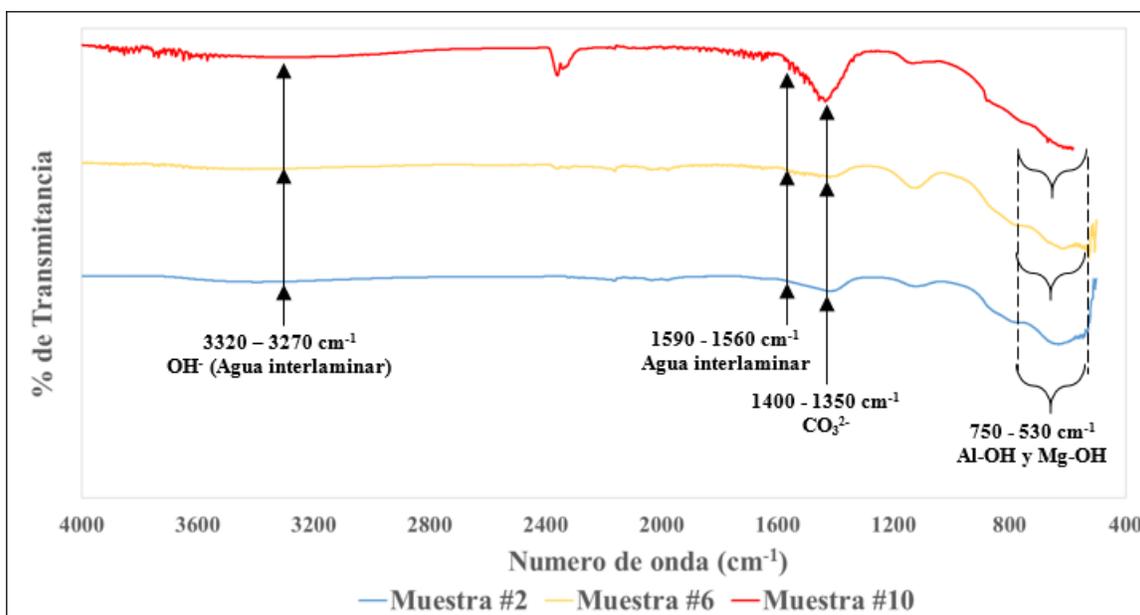


Figura 6.14. Espectros al infrarrojo de las muestras #2, #6 y #10 sin calcinar que se sintetizaron empleando Na₂CO₃ como agente hidrolizante.

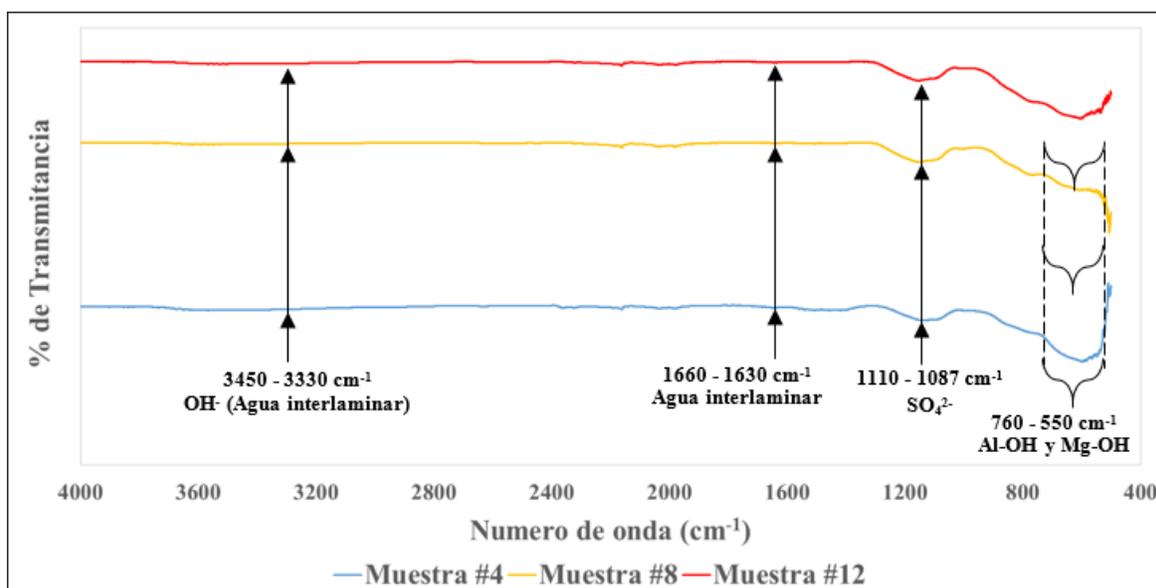


Figura 6.15. Espectros al infrarrojo de las muestras #4, #8 y #12 sin calcinar que se sintetizaron empleando NH₃ como agente hidrolizante.

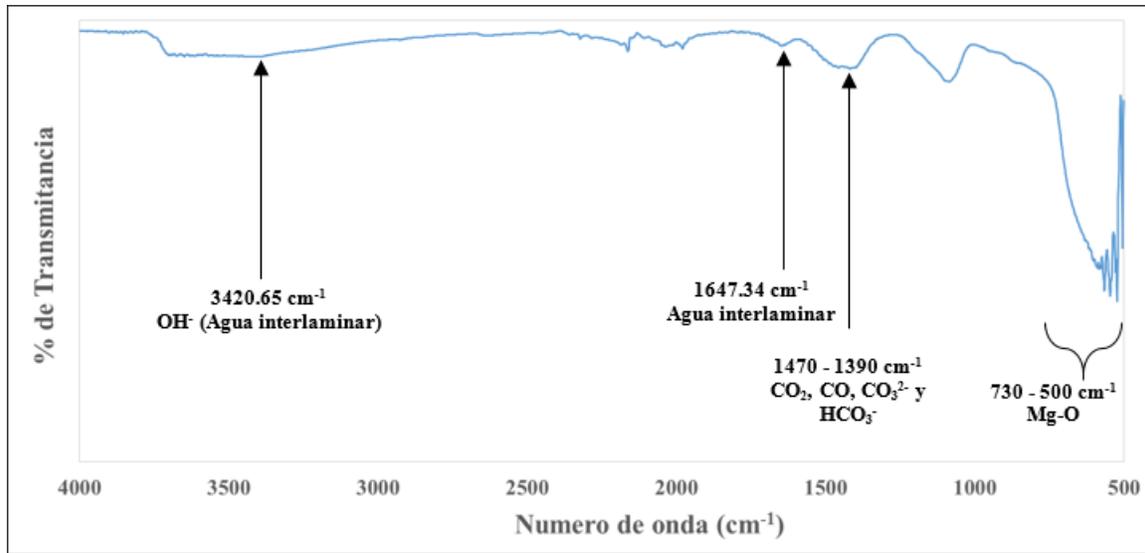


Figura 6.16. Espectro al infrarrojo de la Muestra #1 donde se utilizó NH₃ como agente hidrolizante.

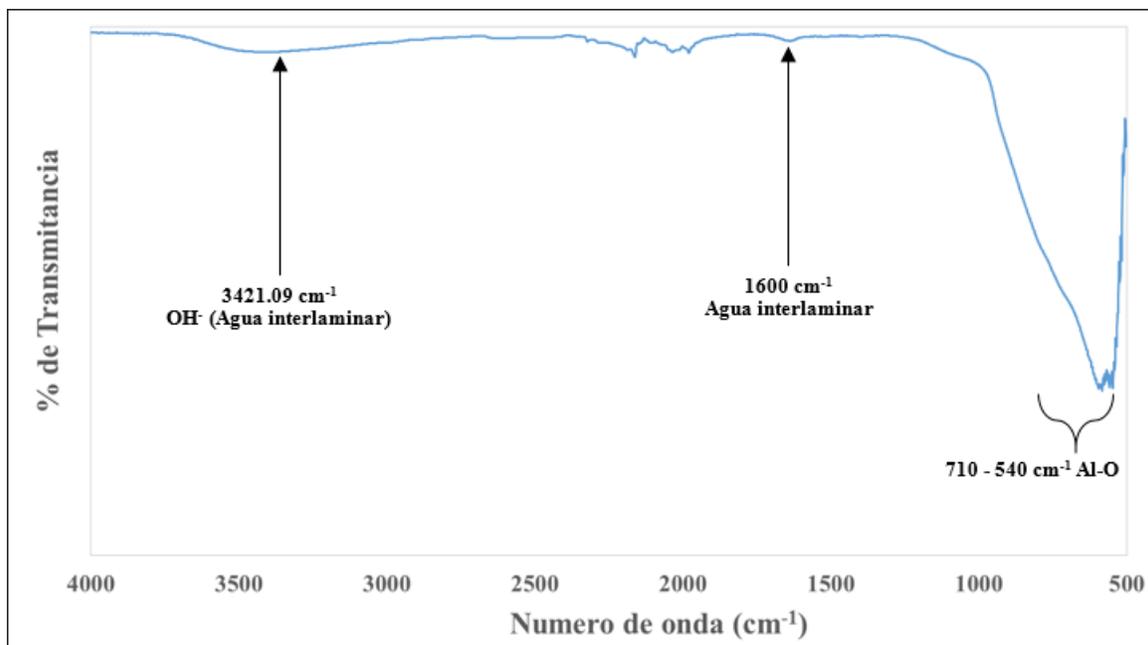


Figura 6.17. Espectro al infrarrojo de la Muestra #14 donde se utilizó NH₃ como agente hidrolizante.

6.2.4 Análisis termogravimétrico

Este análisis se basa en la medida de la variación de la masa, la cual puede deberse a una pérdida o una ganancia de masa, de una muestra cuando es sometida a variaciones de temperatura en una atmósfera controlada.

Es importante mencionar que este análisis solo se realizó para los materiales sintetizados con Na_2CO_3 como agente hidrolizante debido a que estos fueron los catalizadores más adecuados para la reacción de transesterificación de acuerdo a los resultados obtenidos en la sección 6.1.

En la Figura 6.18 se muestra la curva de las mediciones del análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimétricas (TG) de la muestra #3.

El análisis termogravimétrico mostró que las curvas de DTA y TG obtenidas para cada muestra son semejantes a la de la hidrotalcita (Zeng y cols., 2008; Wenlei y cols., 2006; Sankaranarayanan y cols., 2012; Brito y cols., 2009). En la Figura 6.18 se observa una pérdida de masa del 23.87 % localizada en el intervalo de 90 a 190 °C que corresponde a la pérdida del agua interlaminar que genera una estructura débil y sin colapsar de los HDL. También, se presenta un segunda pérdida de masa del 31.56 % en el intervalo de 300 a 490 °C que corresponde a la descomposición del CO_3^{2-} atrapado entre las láminas de brucita así como también a la deshidroxilación de los grupos OH^- presentes dentro de las láminas de brucita de los HDL; es importante mencionar que como resultado de la deshidroxilación y la descomposición del anión atrapado se formaron agua y dióxido de carbono lo que a su vez dio lugar al incremento en el volumen de los mesoporos así como también a la formación de microporos dando como resultado materiales con una alta actividad catalítica (Brilo y cols., 2009; Wenlei y cols., 2006; Zeng y cols., 2008). Por último, se observó una tercer pérdida de masa del 4.78 % en el intervalo de 550 a 700 °C la cual puede ser atribuida principalmente al calor absorbido durante la formación de la fase espinela (MgAl_2O_4) y/o a la reorganización estructural del material (Wenlei y cols., 2006).

Este estudio permitió demostrar que la temperatura de 450 °C de calcinación seleccionada fue suficiente para eliminar tanto el agua, como el anión y los grupos OH^- atrapados dentro de las láminas de brucita y de esta manera producir muestras con una elevada actividad catalítica necesaria para llevar a cabo la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel.

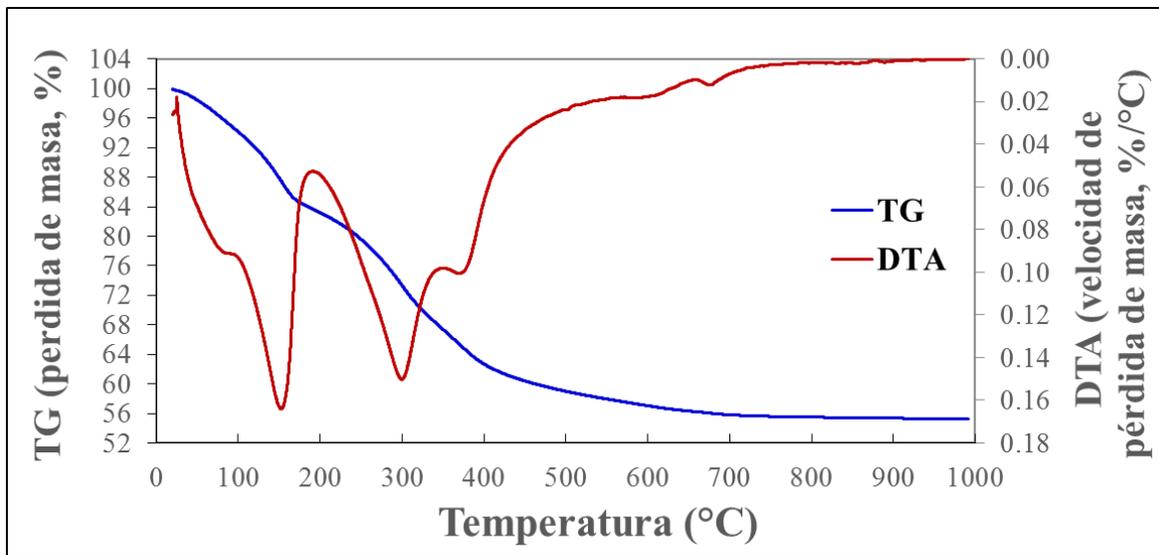


Figura 6.18. Curva de TG y DTA de la muestra #3

6.2.5 Determinación del potencial Zeta

La determinación del potencial Zeta de las muestras es importante ya que por medio de este análisis se puede medir la carga superficial que presentan los materiales de acuerdo a sus diferentes condiciones de síntesis y al pH al que se lleva a cabo la reacción.

En la Figura 6.19 y en la Tabla 6.5 se muestra la carga superficial de las catorce muestras utilizadas en las pruebas preliminares de la producción de biodiesel. La determinación de la carga superficial se realizó a un pH de solución cercano a 8, ya que en las pruebas preliminares reportadas en la sección 6.1 se determinó que el pH de la reacción de transesterificación con estos materiales y condiciones de reacción establecidas es de 8.0. En la Figura 6.19 se representa la carga superficial y el pH que se alcanza después de la determinación del potencial zeta.

De manera general se puede observar que las muestras calcinadas poseen carga positiva, con excepción de la muestra #10, lo cual favorece la atracción de los aniones metálicos (Flores-Cano, 2013). Las muestras calcinadas en las que se empleó al Na_2CO_3 como agente hidrolizante (#2, #6 y #10) presentaron una carga superficial en el intervalo de -3.7 a 7.4 mV y esta carga fue aumentando conforme el contenido de magnesio fue mayor. Mientras que las muestras calcinadas donde se utilizó NH_3 como agente hidrolizante (#4, #8 y #12) tienen una carga superficial en el intervalo de 4.0 mV a 16.0 mV.

Por otro lado, las muestras sin calcinar mostraron comportamientos diferentes de acuerdo al agente hidrolizante que se utilizó. En los materiales donde se utilizó Na_2CO_3 (#3, #7 y #11) se puede apreciar que la carga es más pequeña en comparación con sus contrapartes calcinadas, generalmente tienen carga negativa con excepción de las muestras #10 y #11 donde las cargas fueron de -3.67 mV y -19.03 mV, respectivamente. Mientras que en aquellos materiales donde se utilizó NH_3 como agente hidrolizante (#5, #9 y #13) la carga es positiva la cual fue disminuyendo conforme el contenido de magnesio fue menor en los HDL.

Finalmente, es importante mencionar que las muestras #6 y #10 tiene su carga superficial más cercana a su punto isoelectrico (PIE), que es el punto en el que la carga de la superficie del material es neutra, en comparación con las cargas de los otros materiales como se muestra en la Figura 6.19.

Tabla 6.5. Distribución de la carga superficial de los catalizadores empleados en este estudio.

| Muestra | Carga superficial |
|---------|-------------------|
| | (mV) |
| #1 | 12.367 |
| #2 | 7.396 |
| #3 | -6.183 |
| #4 | 15.700 |
| #5 | 9.683 |
| #6 | 2.713 |
| #7 | -7.690 |
| #8 | 4.330 |
| #9 | 8.226 |
| #10 | -3.670 |
| #11 | -19.030 |
| #12 | 7.620 |
| #13 | 8.976 |
| #14 | 30.600 |

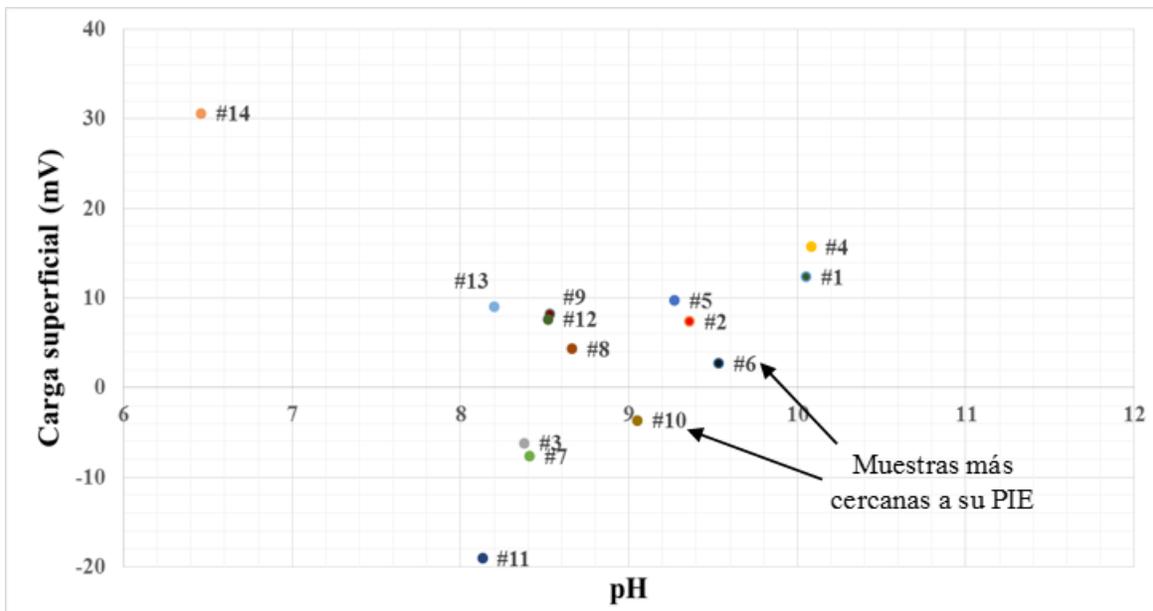


Figura 6.19. Carga superficial de los materiales empleados en este estudio.

6.2.6 Determinación del Punto de Carga Cero (pH_{PCC})

El punto de carga cero (pH_{PCC}) representa el pH de solución en el cual la carga superficial neta de un material es neutra.

En la Tabla 6.6 se muestran los valores del pH_{PCC} determinados para los distintos materiales empleados como catalizadores en la reacción de transesterificación. Se pudo observar que los materiales que no presentaron actividad catalítica durante la reacción de transesterificación presentaron valores de pH_{PCC} en el intervalo de 7.4 a 9.8 (#1, #3, #4, #5, #7, #8, #9, #13 y #14). En el caso de las muestras #2 y #11 que mostraron ser efectivas como catalizadores en la producción de biodiesel pero que tuvieron una baja actividad catalítica, de acuerdo a los resultados obtenidos posteriormente en la sección 6.3.6, presentaron valores de pH_{PCC} en el intervalo de 8.6 a 11.9. Finalmente, las muestras que mostraron ser efectivas como catalizadores en la reacción de transesterificación con una alta actividad catalítica presentaron valores de pH_{PCC} por encima de 12, siendo estas las muestras #6 y #10. La comparación de la actividad catalítica de cada material se hizo de acuerdo a los resultados preliminares así como los obtenidos posteriormente en las secciones 6.3.2 y 6.3.7.

Por lo tanto, los resultados de este estudio revelaron que al incrementar la basicidad del material produce un aumento en la actividad catalítica de los mismos, lo cual coincide

con los resultados reportados en estudios previos (Cantrell y cols., 2005; Silva y cols., 2010; Zeng y cols., 2008; Wenlei y cols., 2006). Para este estudio, la muestra #10 con un pH_{PCC} de 12.45 fue aquella con la que se obtuvo un mayor contenido de FAME en la reacción de transesterificación de acuerdo a los resultados obtenidos posteriormente en la sección 6.3.6.

Tabla 6.6. Valores del pH_{PCC} de las muestras empleadas en la síntesis de biodiesel.

| Muestra | pH_{PCC} |
|----------------|------------------------------|
| #1 | 9.74 |
| #2 | 11.97 |
| #3 | 8.67 |
| #4 | 10.04 |
| #5 | 9.20 |
| #6 | 12.00 |
| #7 | 8.56 |
| #8 | 8.15 |
| #9 | 8.33 |
| #10 | 12.45 |
| #11 | 8.99 |
| #12 | 8.14 |
| #13 | 8.05 |
| #14 | 7.49 |

6.2.7 Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El análisis por microscopia electrónica de barrido se utilizó para determinar la morfología y la distribución del tamaño de partícula de los materiales probados en la reacción de transesterificación.

En la Figura 6.20 se muestran las fotomicrografías obtenidas por el análisis de SEM de las muestras calcinadas y sin calcinar donde se utilizó Na_2CO_3 como agente hidrolizante (#2, #3, #6, #7, #10 y #11). Es importante mencionar que solo se analizaron estos materiales debido a que estos fueron los catalizadores que funcionaron en la reacción de transesterificación de acuerdo a los resultados obtenidos en los estudios preliminares discutidos en la sección 6.1 y a los resultados obtenidos que se discutirán más adelante en la sección 6.3.2.

En las fotomicrografías de las muestras #2, #3, #6, #7, #10 y #11 (Figura 6.20.a – 6.20.f) se observa la formación de cristales planos delgados con varios bordes indicando la estructura en láminas característica de este tipo de materiales (Zeng y cols., 2008; Wenlei y cols., 2006; Brito y cols., 2009). De igual forma, se observó que aún después de la calcinación a 450 °C de las muestras #3, #7 y #11 (Figuras 6.20.b, 6.20.d, 6.20.f) se mantuvo la misma estructura plana cuando se formaron los óxidos mixtos y por lo tanto la morfología de los cristales se conservó (Wenlei y cols., 2006; Brito y cols., 2009).

Sin embargo, en el caso de los HDL calcinados (Figuras 6.20.b, 6.20.d y 6.20.f) se observó la formación de láminas definidas, destacando la muestra #6 en donde se observa de manera clara cada una de las placas que la componen. En los HDL sin calcinar las muestras no se pudieron apreciar de manera adecuada debido a los aglomerados de partículas (Figuras 6.20.a y 6.20.c) que se observan en la imagen, a excepción de la muestra #11 (Figura 6.20.e) donde las láminas sí se aprecian.

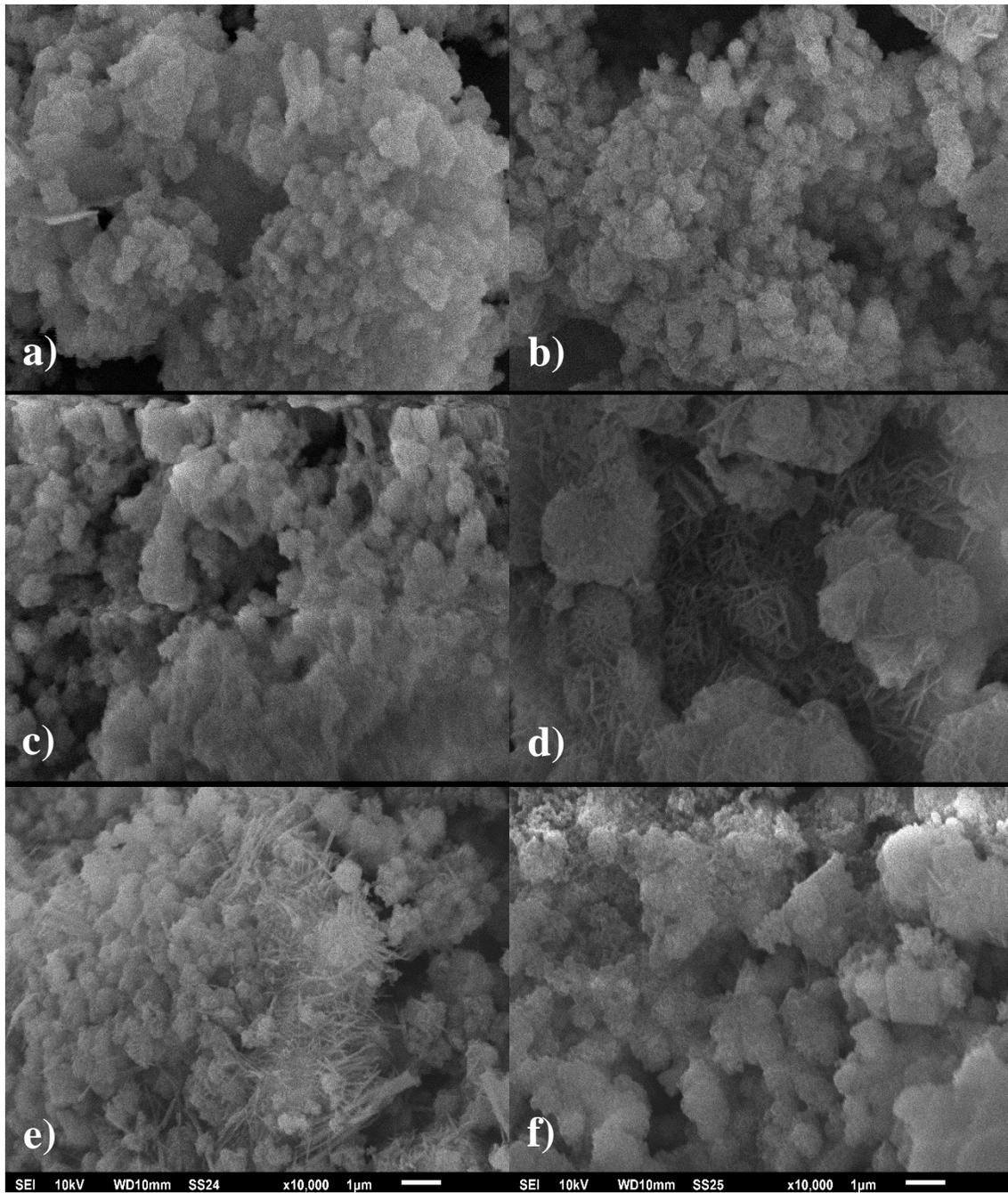


Figura 6.20. Fotomicrografías de las muestras: a) #3, b) #2, c) #7, d) #6, e) #11 y f) #10.

6.3 Relación de las propiedades de textura y fisicoquímicas con la actividad catalítica de los materiales empleados

De acuerdo a lo establecido en la sección 6.1, la relación molar de los cationes, el agente hidrolizante utilizado y la calcinación del material en la síntesis de estos materiales tienen un efecto directo sobre la actividad catalítica de los HDL en la reacción de transesterificación. En este estudio, las muestras #6 y #10 fueron las que generaron un mayor rendimiento en la producción de biodiesel, estas muestras fueron sintetizadas con una relación molar de $x = 0.42$ y $x = 0.59$, respectivamente y empleando Na_2CO_3 como agente hidrolizante y calcinadas a una temperatura de $450\text{ }^\circ\text{C}$.

La relación molar de los cationes fue uno de los parámetros que más afectan la actividad catalítica de los HDL en la reacción de transesterificación y esta relacionada con la cantidad de iones de Mg^{2+} y Al^{3+} que están presentes en la muestra. Como ya se mencionó, la formación de los HDL se lleva a cabo por una sustitución de iones de Al^{3+} por iones de Mg^{2+} en las estructuras octaédricas que componen las láminas de brucita proporcionándoles un exceso de carga positiva, razón por la cual son atrapados los aniones y moléculas de agua entre sus espacios interlaminares para compensar dicha carga (Silva y cols., 2010; Wenlei y cols., 2006). Es por ello que en este estudio, aquellos materiales que poseen un mayor contenido de iones de Al^{3+} (muestras #6 y #10) tuvieron una mayor actividad catalítica y a esto se le atribuyó que tuvieran una mayor carga positiva en cada una de estas láminas por presentar una mayor sustitución de iones Al^{3+} en las láminas originales de brucita que solo contenían iones Mg^{2+} . Sin embargo, los resultados preliminares mostraron que para que estos materiales funcionen en la reacción de transesterificación es necesaria la presencia de ambos iones ya que al emplear la muestra #1 y muestra #14, que contienen solamente Al_2O_3 y MgO , respectivamente, no se lleva a cabo la reacción de transesterificación. Este comportamiento difiere de algunos estudios previos en donde aquellos materiales con mayor contenido de Mg^{2+} presentan mayor actividad catalítica (Cantrell y cols., 2005; Zeng y cols., 2008; Wenlei y cols., 2006; Helwani y cols., 2013); pero concuerda con los resultados obtenidos por Silva y cols. (2010) en donde la mayor actividad catalítica fue obtenida en aquellos materiales con un mayor contenido de Al^{3+} . Sin embargo, en ambos casos los materiales que mejor funcionaron fueron aquellos que presentaron una mayor basicidad siendo las muestras #6 y

#10 las que presentaron la mayor basicidad de acuerdo a los valores del pH_{PCC} obtenidos en este estudio.

Es importante mencionar que la sustitución de iones Al^{3+} por iones Mg^{2+} esta determinada por la relación molar de las diferentes muestras y para corroborar que dichas relaciones estuvieran correctas en los materiales sintetizados, se llevo a cabo un análisis químico elemental de aluminio y magnesio por la técnica de espectroscopia de absorción atómica por el método de adición de estándar de las muestras #7 y #11 (muestras #6 y #10 sin calcinar respectivamente) en el Centro de Investigaciones de Química Inorgánica de la Universidad de Guanajuato y se obtuvieron valores de relación molar de $x = 0.49$ y $x = 0.55$ para las muestras #7 y #11, respectivamente, con lo que se confirmó el valor de las relaciones molares de Al y Mg en estas muestras.

Como ya se menciona, de los dos agentes hidrolizantes que se utilizaron, solo los materiales en donde se empleó Na_2CO_3 (muestras #2, #6 y #10) funcionaron en la reacción de transesterificación y esto se debió a las particularidades que poseen estos materiales como una estructura cristalina más definida, mayor área superficial, diámetro promedio de poros y volumen total de poros, poseen cargas de superficie más cercanas a su punto isoeléctrico (PIE) y principalmente presentan una mayor basicidad que es un parámetro que está relacionado de manera directa con la actividad catalítica de los HDL, comparado con sus contrapartes donde se utilizó NH_3 como agente hidrolizante (Cantrell y cols., 2005).

Finalmente, algunos autores han reportado que los HDL cuando no son calcinados no presentan actividad catalítica para la reacción de transesterificación (Silva y cols., 2010; Wenlei y cols., 2006; Helwani y cols., 2013; Liu y cols., 2007). Este efecto se validó en este estudio ya que para el caso de las muestras que no fueron calcinadas (#3, #7 y #11) no se llevo a cabo la producción de biodiesel bajo las condiciones de síntesis propuestas por lo que la calcinación de los materiales es un parámetro muy importante ya que permite la formación de una área específica y un volumen de poros significativamente mayores, así como También un aumento en la basicidad en las muestras mejorando así la actividad catalítica.

Estos resultados demuestran que las propiedades texturales también deben ser consideradas en el análisis de la actividad catalítica de materiales que pueden ser empleadas en la reacción de transesterificación (Silva y cols., 2010; Wenlei y cols., 2006; Helwani y cols., 2013; Liu y cols., 2007;).

6.4 Producción del biodiesel

6.4.1 Selección del método de análisis de FAME en las muestras de biodiesel.

Los metil ésteres de ácidos grasos (por sus siglas en inglés FAME) son los compuestos que principalmente constituyen el biodiesel y los cuales se pueden obtener por medio de una reacción de transesterificación a partir de aceites vegetales o grasas animales. Por lo tanto, la medición del contenido de FAME en las muestras permite conocer el grado de conversión de los triglicéridos a ésteres metílicos en la reacción, es decir cuántos triglicéridos son transesterificados a metil ésteres de ácidos grasos.

El contenido de FAME en las muestras de biodiesel para todas las pruebas realizadas con los catalizadores que presentaron actividad catalítica en la producción de biodiesel (muestras #2, #6, #10 y #11) fue determinado por espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) utilizando el método propuesto en el estudio realizado por Lourenço (2014) en donde se concluyó que la cuantificación de la altura del pico de absorción localizado en la longitud de onda 1097 cm^{-1} presente en el espectro del aceite de girasol permitió obtener los mejores resultados en el análisis del contenido de FAME. Además, el contenido de FAME también fue cuantificado por cromatografía de gases para las muestras de biodiesel obtenidas empleando como catalizador la muestra #10 y las condiciones de reacción de $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, relación molar de alcohol:aceite de 14:1, cantidad de catalizador de 4 %wt. y $t = 6\text{ h}$. Este catalizador y estas condiciones fueron seleccionados debido a que propiciaron un mayor rendimiento en la producción de biodiesel en las pruebas preliminares. Los análisis por cromatografía de gases fueron realizados con la finalidad de validar el análisis por FT-IR cuyo método de análisis suele ser más práctico, por ser más rápido y de bajo costo a comparación de la cromatografía de gases.

En la Tabla 6.7 se muestra el contenido de FAME (%) obtenido por los métodos de FT-IR y cromatografía de gases determinados a diferentes tiempos de reacción y bajo las condiciones mencionadas anteriormente. Además, se incluye el % de variación el cual se define de acuerdo a la ecuación (5).

$$\% \text{ de variación} = \text{ABS} \left\{ 100 - \frac{\text{FAME (CG)} \times 100}{\text{FAME (FT-IR)}} \right\} \quad (5)$$

Los resultados de la Tabla 6.7 revelaron una elevada concordancia entre los datos obtenidos por cromatografía de gases y por espectroscopía de infrarrojo al presentar % de variación bajos con excepción de los contenidos de FAME inferiores a 20 % m/m. De acuerdo a lo concluido por Lourenço (2014) se sugiere elaborar una curva de calibración específica para contenidos bajos entre 0 y 10 % m/m para obtener resultados más precisos al evaluar contenidos de FAME. Sin embargo, al no ser relevantes los contenidos de FAME inferiores al 20% m/m en este estudio ya que el objetivo fue obtener altos rendimientos de reacción (>90% m/m), se tomó la decisión de emplear la curva de calibración obtenida por FT-IR y que se muestra en la Figura 6.21. De tal forma que los resultados reportados en la Tabla 6.7 fueron empleados en la elaboración de la curva de calibración para determinar el contenido de FAME en las pruebas de síntesis de biodiesel. Además, en la Figura 6.21 se encuentra un comparativo de los valores del contenido de FAME obtenidos por cromatografía de gases y FT-IR.

Tabla 6.7. Análisis del contenido de FAME por cromatografía de gases (CG) y FT-IR a partir del monitoreo de la variación de la altura del pico a la longitud de onda 1097 cm^{-1} con respecto al pico de referencia a la longitud de onda 1742 cm^{-1} considerando dos bases de referencia.

| Tiempo (min) | FAME (% m/m) | | Variación (%) |
|--------------|--------------|--------|---------------|
| | CG | FT-IR | |
| 0 | 7.2 | 12.58 | 42.78 |
| 15 | 49.9 | 49.45 | 0.91 |
| 30 | 75.8 | 78.81 | 3.82 |
| 60 | 84.9 | 87.48 | 2.95 |
| 120 | 97.8 | 99.32 | 1.53 |
| 240 | 99.8 | 100.96 | 1.15 |
| 360 | 99.5 | 100.70 | 1.19 |

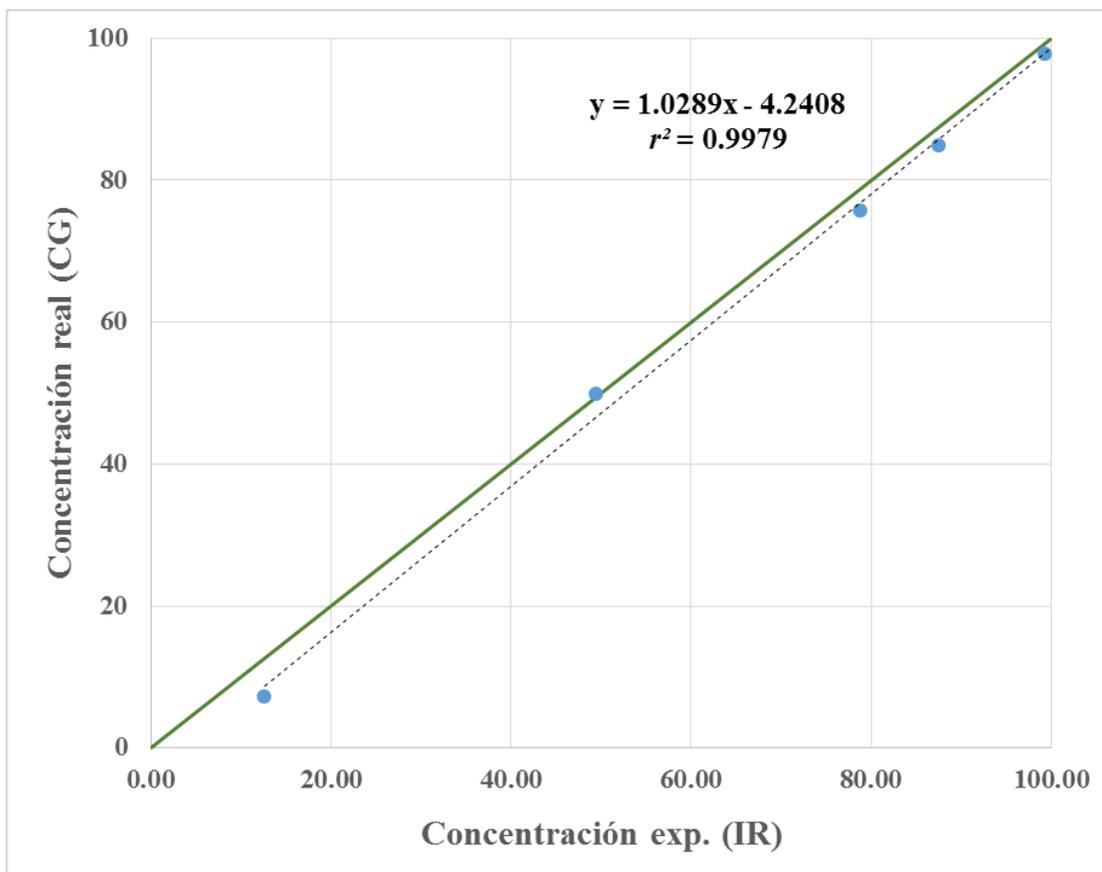


Figura 6.21. Relación entre el contenido de FAME obtenidos por CG y FT-IR obtenidos por la variación del pico en la longitud de onda 1097 cm^{-1} considerando dos bases de referencia.

Es importante mencionar que la recta de 45° representa que los valores determinados del contenido de FAME por cromatografía de gases y por FT-IR son iguales, es decir que cuanto más próximos estén los resultados del análisis por FT-IR a esta recta significa que es mayor la precisión del método de análisis. Además cabe mencionar que para la validación de la curva de calibración se siguieron los mismos criterios establecidos por Lourenço (2014) y por cuestiones prácticas solo se tomó en consideración el coeficiente de determinación (r^2) ($r > 0.995$) para su validación. Por lo tanto con ayuda de la recta a 45° y un coeficiente de determinación de 0.9979 fue evidente que los resultados obtenidos del análisis del contenido de FAME por el método de FT-IR presentaron una elevada concordancia con los de cromatografía de gases y por lo tanto estos valores obtenidos por FT-IR fueron utilizados para elaborar la curva de calibración a partir de la cual se determinó el contenido de FAME de las reacciones posteriores que se llevaron a cabo.

6.4.2 Diseño de experimentos

El diseño de experimentos permitió analizar los resultados obtenidos en las diferentes reacciones de transesterificación que se llevaron a cabo. El objetivo de este diseño fue evaluar la influencia de las variables cantidad de catalizador y relación molar del alcohol:aceite, sobre el contenido de FAME en la producción de biodiesel empleando como catalizador a la muestra #10.

En la Tabla 6.8 se muestra el diseño de experimentos propuesto utilizando un diseño central compuesto (CCD); donde *Cat* es la cantidad de catalizador (% wt. del aceite), *Meth:oil* es la relación molar del alcohol:aceite (mol/mol) y *FAME* es el contenido de ésteres metílicos de ácidos grasos del biodiesel obtenido en diferentes etapas de la reacción (% m/m) medido por el análisis de FT-IR. Cabe destacar que para la planificación experimental se utilizó como catalizador a la muestra #10, debido a que fue el catalizador con el que se obtuvieron mejores resultados en los estudios preliminares discutidos en la sección 6.1.

Para el diseño de experimentos se empleó el software JMP utilizando el diseño CCD descrito en la metodología 5.3.2.1. La variable de respuesta utilizada fue el contenido de FAME, medido por el análisis de FT-IR obtenido en diferentes tiempos a lo largo de cada una de las reacciones.

Se llevó a cabo el diseño CCD de los dos factores a tres niveles con las variables codificadas por -1, 0 y 1; donde la variable codificada por -1 representa los valores bajos de los factores, la variable codificada por 0 representa los valores no punto central y la variable codificada por 1 representa los valores altos y cuyos valores son para la relación molar 4:1, 14:1 y 24:1 ó para la cantidad de catalizador 1.0 % wt., 2.5 % wt. y 4.0 % wt., respectivamente. Las variables adimensionales que sirvieron para indicar la combinación de las variables codificadas en cada reacción se designaron como x_1 y x_2 .

Tabla 6.8. Diseño de experimentos para la producción de biodiesel y sus respectivos resultados.

| Exp | x_1 | x_2 | Cat. % | Meth:oil | FAME (%m/m) | | | | | |
|-----|-------|-------|-----------|----------|-------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| | | | | | 0 min. | 30 min. | 60 min. | 120 min. | 240 min. | 360 min. |
| 1 | -1 | 1 | 1.0 | 24 | 0 | 17.26 | 36.33 | 67.34 | 78.61 | 86.26 |
| 2 | -1 | 0 | 1.0 | 14 | 0 | 18.74 | 45.10 | 52.67 | 72.89 | 77.48 |
| 3 | -1 | -1 | 1.0 | 4 | 0 | 8.84 | 10.65 | 31.04 | 40.07 | 47.81 |
| 4 | 1 | -1 | 4.0 | 4 | 0 | 33.13 | 40.13 | 65.47 | 75.05 | 76.13 |
| 5 | 0 | 0 | 2.5 | 14 | 0 | 64.03 | 85.96 | 93.76 | 93.91 | 95.09 |
| 6 | -1 | -1 | 1.0 | 4 | 0 | 15.64 | 22.76 | 30.63 | 38.71 | 47.74 |
| 7 | 1 | 0 | 4.0 | 14 | 0 | 77.21 | 85.88 | 97.72 | 99.36 | 99.10 |
| 8 | 0 | -1 | 2.5 | 4 | 0 | 27.98 | 33.68 | 51.82 | 59.40 | 54.18 |
| 9 | 0 | 1 | 2.5 | 24 | 0 | 86.80 | 97.96 | 97.45 | 97.61 | 99.37 |
| 10 | 0 | 0 | 2.5 | 14 | 0 | 49.95 | 70.90 | 89.10 | 99.64 | 99.78 |
| 11 | 0 | 0 | 2.5 | 14 | 0 | 69.55 | 79.21 | 94.04 | 95.82 | 98.79 |
| 12 | -1 | 0 | 1.0 | 14 | 0 | 38.61 | 65.25 | 89.52 | 96.81 | 97.69 |
| 13 | 1 | 1 | 4.0 | 24 | 0 | 98.76 | 100.25 | 101.05 | 102.39 | 101.39 |
| 14 | 0 | 0 | 2.5 | 14 | 0 | 54.51 | 86.53 | 99.18 | 97.35 | 96.74 |
| 15 | 1 | -1 | 4 | 4 | 0 | 34.7 | 43.38 | 56.17 | 65.38 | 69.69 |
| 16 | -1 | 1 | 1 | 24 | 0 | 43.63 | 81.07 | 98.03 | 98.55 | 97.92 |
| 17 | 0 | 1 | 2.5 | 24 | 0 | 86.2 | 99.15 | 95.96 | 98.55 | 99.97 |
| 18 | 1 | 1 | 4 | 24 | 0 | 95.27 | 97.93 | 99.43 | 99.85 | 96.71 |
| 19 | 0 | -1 | 2.5 | 4 | 0 | 17.72 | 33.98 | 51.31 | 60.42 | 64.67 |
| 20 | 1 | 0 | 4 | 14 | 0 | 62.17 | 81.54 | 92.74 | 95.64 | 97.94 |

6.4.3 Influencia de las condiciones de reacción en el contenido de FAME

6.4.3.1 Influencia de la cantidad de catalizador

La cantidad del catalizador empleado (% wt.) tiene una gran influencia sobre el progreso de la reacción de transesterificación ya que al aumentar la cantidad de catalizador utilizado en la reacción de transesterificación aumenta el contenido de FAME en cualquier instante de la reacción.

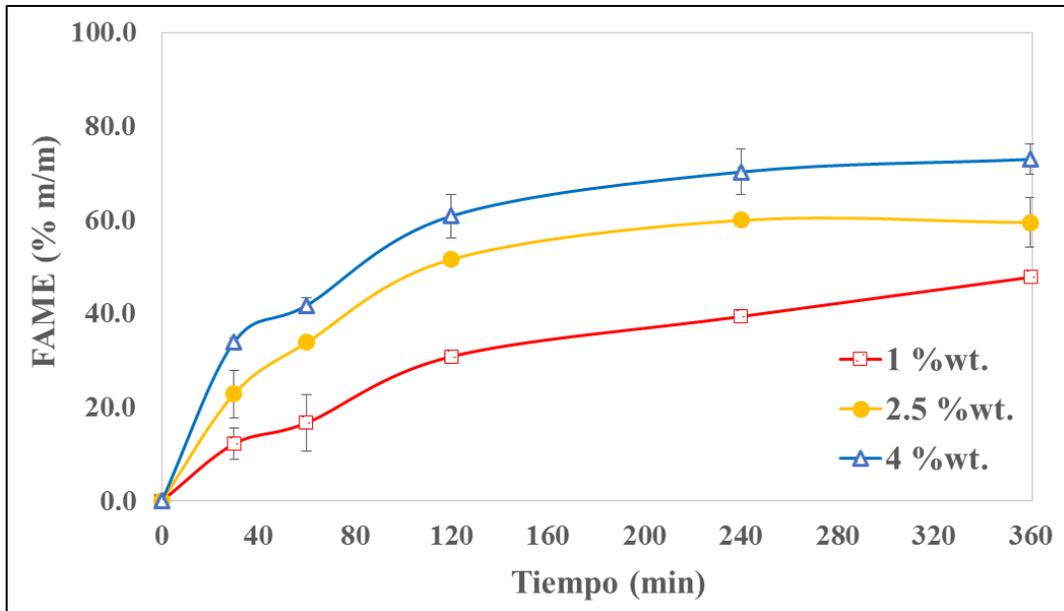
Para evaluar la influencia de la cantidad del catalizador sobre el contenido de FAME, se realizaron pruebas variando la cantidad de catalizador de 1.0, 2.5 y 4.0 %wt. utilizando las relaciones molares de alcohol:aceite de 4:1 y 24:1 a una $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $t = 6\text{ h}$.

En la Figura 6.22 (a) y (b) se muestra el efecto de la variación de la cantidad de catalizador durante el transcurso de la reacción sobre el contenido de FAME empleando una relación molar alcohol:aceite de 4:1 y 24:1, respectivamente y $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para la elaboración de estas Figuras se utilizaron los resultados presentados en la Tabla 6.8

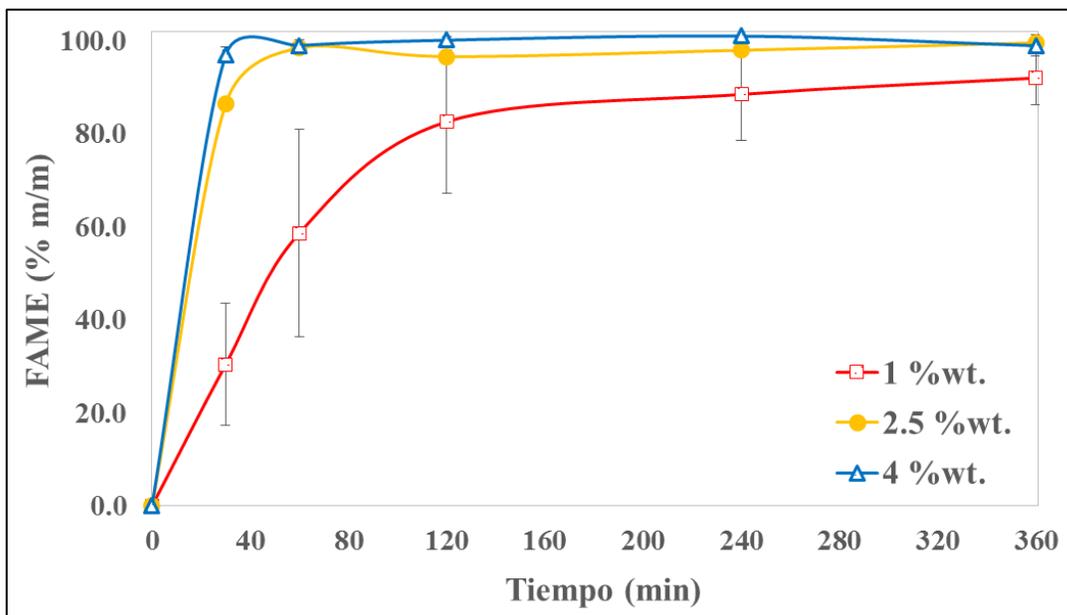
Los resultados revelaron que para el caso donde se utilizó una relación molar alcohol:aceite de 4:1 (Figura 6.22.a) empleando diferentes cantidades de catalizador, el máximo contenido de FAME en la mezcla reactiva se alcanza al final de la reacción lo cual es un tiempo aproximado de 6 h y para este tiempo el contenido de FAME es de 47.77, 59.43 y 72.91 % con contenido de catalizador de 1.0, 2.5 y 4.0 %wt, respectivamente.

Por otro lado, cuando se utilizó una relación molar de 24:1 (Figura 6.22.b) se pudo observar que después de 6 h, el máximo contenido de FAME en las mezclas reactivas es de 92.09, < 99.00 y < 99.00 % con contenido de catalizador de 1.0, 2.5 y 4.0 % wt, respectivamente. Sin embargo, en las pruebas en donde se empleó catalizador en una proporción de 2.5 y 4.0 % wt se pudo observar que después de 1 h de reacción el contenido de FAME que se logra es de 98.0 y 99.0 % y se incrementa muy poco hasta culminar la reacción. Cuando se emplea el catalizador al 1% wt el contenido de FAME en la primera hora es de 58.70 % y es necesario dar más tiempo a la reacción para alcanzar el máximo rendimiento de FAME.

Por lo tanto, es evidente que al incrementar la cantidad de catalizador en la reacción de transesterificación se obtiene un mayor contenido de FAME en menor tiempo independientemente de la relación molar de alcohol:aceite seleccionada.



(a)



(b)

Figura 6.22.(a) Influencia de la cantidad de catalizador a $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a) relación molar alcohol:aceite de 4:1; (b) relación molar alcohol:aceite de 24:1

6.4.3.2 Influencia de la relación molar de alcohol:aceite

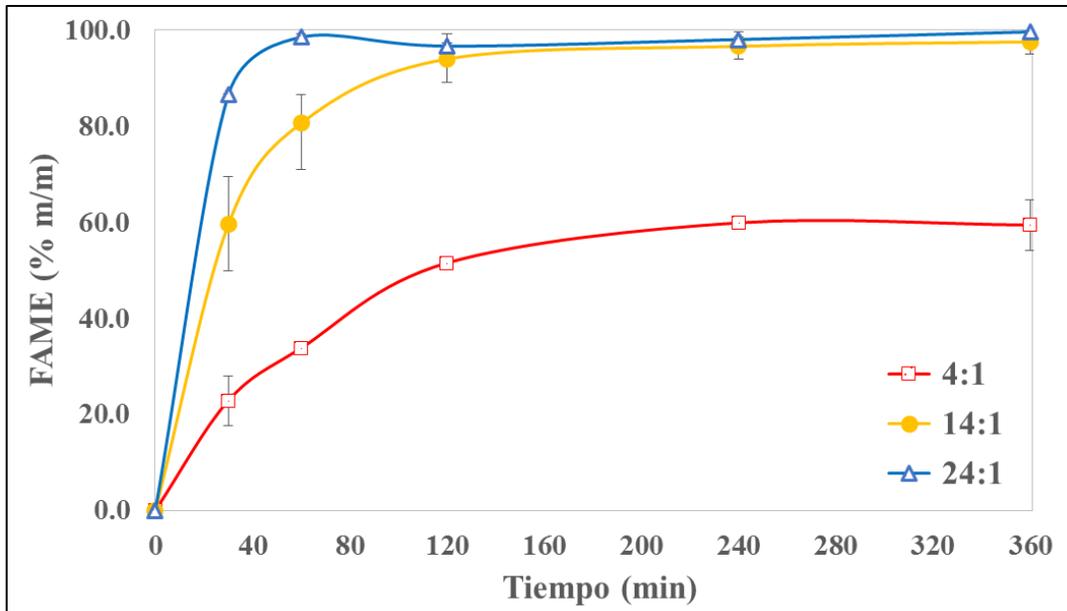
De igual manera que la cantidad del catalizador, la relación molar de alcohol:aceite también tiene una gran influencia sobre el progreso de la reacción de transesterificación. Al aumentar la relación molar de alcohol:aceite en la reacción de transesterificación aumenta el contenido de FAME en cualquier punto a lo largo del progreso de la misma.

En las Figura 6.23 (a) y (b) se muestra el efecto de la variación de la relación molar del alcohol:aceite sobre el contenido de FAME empleando una cantidad de catalizador de 2.5 y 4.0 %wt y $T= 65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Las Figuras se generaron a partir de los resultados que se muestran en la Tabla 6.8.

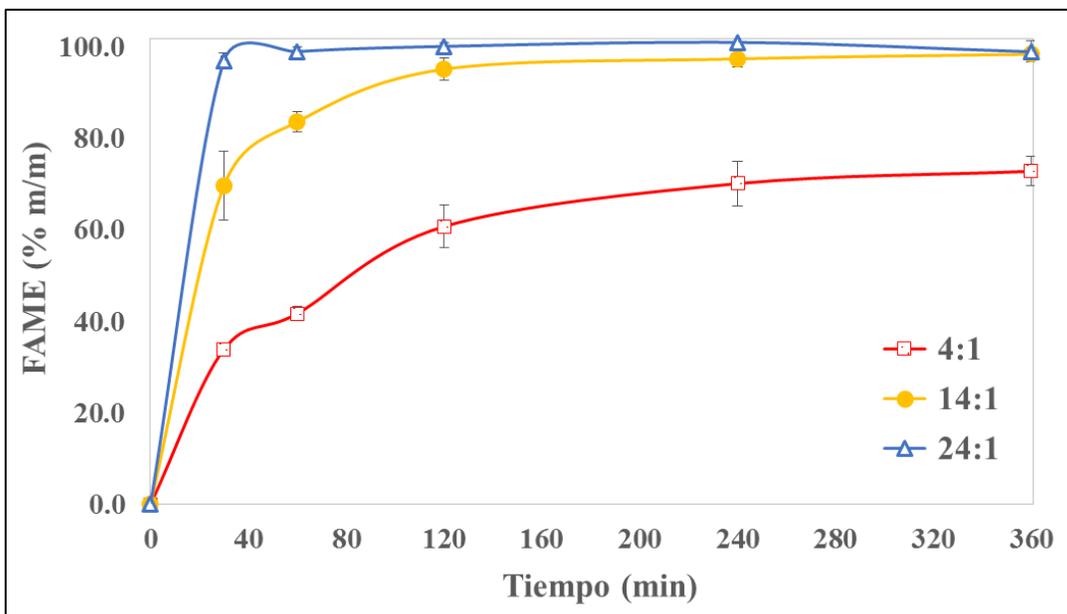
Los resultados revelaron que en el caso donde se utilizó una cantidad de catalizador de 2.5 %wt (Figura 6.22.a) utilizando las diferentes relaciones molares alcohol:aceite, el máximo contenido de FAME se alcanzó hasta después de 6 h. El contenido de FAME que se alcanzó después de ese tiempo es de 59.43, 97.60 y 99.67 % para una relación molar de 4:1, 14:1 y 24:1, respectivamente.

Por otro lado cuando se utilizó una cantidad de catalizador de 4.0 %wt y distintas relaciones molares de alcohol:aceite (Figura 6.23.b), se pudo observar que después de 30 min de reacción cuando se utiliza una relación molar de alcohol:aceite de 24:1 el contenido de FAMA que se alcanza es del 97 % y después de 1 h permanece constante en un valor del 99 %. Es importante mencionar que cuando se utilizó una cantidad de catalizador de 2.5 %wt. con la misma relación molar (24:1) se obtuvo un contenido de FAME de 86.50 % al pasar una hora de reacción (Figura 6.23.b). Por otro lado cuando se emplearon relaciones molares de 4:1 y 14:1, el contenido de FAME que se alcanzó en $t = 6\text{ h}$ fue de 72.91 y 98.52 %, respectivamente.

Por lo tanto, es evidente que al utilizar las condiciones de reacción más extremas, es decir una relación molar de alcohol:aceite de 24:1 y una cantidad de catalizador del 4.0 %wt., fueron las condiciones que permitieron obtener los mayores contenidos de FAME en un corto tiempo de reacción.



(a)



(b)

Figura 6.23. (a) Influencia de la cantidad de catalizador a $T= 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a) cantidad de catalizador de 2.5 % wt.; (b) cantidad de catalizador de 4.0 % wt.

6.4.4 Ajuste del modelo

El análisis del contenido de FAME en las síntesis propuestas de acuerdo al diseño de experimentos permitió determinar los puntos críticos a los cuales es posible obtener el mayor contenido de FAME en la producción de biodiesel, es decir permitió determinar las condiciones óptimas de operación a las cuales se debe de llevar a cabo la reacción de transesterificación utilizando como catalizador a la muestra #10.

Después de realizar los experimentos, cada variable de respuesta (cantidad de catalizador y relación molar de alcohol: aceite), se ajustó por medio de un modelo no lineal de segundo orden con el fin de correlacionarlo con las variables independientes.

En la ecuación (6) se presenta el modelo utilizado para los ajustes de regresión polinomial preliminares que consideró el efecto lineal y cuadrático de las variables. En la ecuación (7) se presenta el modelo final en términos de los parámetros de ajuste, los cuales fueron determinados por un método de diseño central compuesto empleando el software JMP y que fue útil para determinar las condiciones óptimas de operación y además el modelo tiene un valor de r^2 de 0.889 lo cual indica que se obtuvo un modelo de alta calidad para replicar los resultados en la reacción de transesterificación. Es importante mencionar que el modelo fue determinado utilizando los resultados obtenidos al final de 1 hora de reacción.

$$y = ax_1^2 + bx_2^2 + cx_1 + dx_2 + e \quad (6)$$

$$y = -11.73x_1^2 - 14.98x_2^2 + 15.66x_1 + 27.34x_2 + 80.91 \quad (7)$$

El ajuste preliminar mostró que tanto el efecto lineal así como cuadrático de la cantidad de catalizador (x_1) y la relación molar de alcohol:aceite (x_2) fueron significativos, al presentar un valor de $p < 0.05$ utilizando una prueba de F, de los cuales el más significativo o el que más influye en el contenido de FAME en la reacción de transesterificación fue el efecto lineal de la relación molar de alcohol:aceite con un valor de $\text{Prob} > F$ menor a 0.0001.

En la determinación de los puntos críticos se obtuvo que era posible obtener un máximo contenido de FAME de 98.61 % con los valores de $x_1 = 0.667$ (3.5 % wt.) y $x_2 = 0.912$ (23:1) en un tiempo de reacción $t = 1$ h. Por lo tanto, se determinó que las mejores condiciones de operación para la reacción de transesterificación usando como catalizador a la muestra #10 son emplear una cantidad de catalizador del 3.5 % wt. y una relación molar de

alcohol:aceite de 23:1 a 65 °C con un valor de $t = 1$ h para obtener biodiesel con un contenido de FAME superior al 98 %. Estas condiciones predichas a través de este modelo fueron validadas experimentalmente por duplicado y se obtuvo un biodiesel con un contenido promedio de FAME del 98.59 %. Los resultados de estas pruebas se muestran en la Tabla 6.9. al igual que el valor estimado con el modelo. Los resultados revelan una elevada concordancia entre el valor predicho y el promedio del contenido de FAME obtenido en las dos reacciones de transesterificación llevadas a las condiciones óptimas de operación.

Tabla 6.9. Contenido de FAME de la reacción de transesterificación a las condiciones óptimas de operación.

| | Experimental | | | Valor obtenido a través del modelo previsto |
|--|--------------------------|--------------------------|----------|---|
| | 1 ^{ra} reacción | 2 ^{da} reacción | Promedio | |
| Contenido final de FAME (% m/m) | 98.63% | 98.55% | 98.59% | 98.61% |

6.4.5 Pruebas de transesterificación a las condiciones óptimas de reacción

Después de determinar las condiciones óptimas de la reacción de transesterificación utilizando como catalizador a la muestra #10, estas mismas se emplearon en otras síntesis de biodiesel utilizando las muestras #2, #6 y #11 debido a que fueron las muestras con las que se produjo biodiesel en los estudios preliminares reportados en la sección 6.1, además estas muestras se sintetizaron de manera muy similar y lo que varía en ellas es la relación molar de los cationes de $x = 0.27, 0.42$ y 0.59 respectivamente. Finalmente, la muestra #11 se seleccionó por ser una muestra sintetizada bajo las mismas condiciones de síntesis que la muestra #10 pero sin calcinar. Estas pruebas se hicieron con el objetivo de comprobar si el rendimiento en la reacción de transesterificación podía aumentar con el uso de estas muestras bajo las condiciones óptimas de operación.

En la Tabla 6.10 se muestran los valores del contenido de FAME obtenidos en cada reacción a las condiciones óptimas (relación molar de alcohol:aceite de 23:1, $T=65$ °C, cantidad de catalizador de 3.0 %wt. y $t= 1$ h).

Además, en la Figura 6.24 se muestra contenido de FAME obtenido a lo largo de la reacción de transesterificación utilizando como catalizador a la muestra #6 para un tiempo total de 6 horas y con las condiciones óptimas de operación.

Los resultados revelaron que las muestras #2 y #11 mostraron actividades catalíticas casi nulas ya que se produjo biodiesel con un contenido de FAME por debajo del 10%. Sin embargo, la muestra #6 que comparte muchas características de síntesis con la muestra #10, produjo biodiesel con un contenido de FAME de 55.62 %, por lo que se tomó la decisión de evaluar otra reacción utilizando las mismas condiciones de operación pero aumentando el tiempo de reacción a 6 horas con el propósito de evaluar si el contenido de FAME aumentaba durante este tiempo (Figura 6.24). En la Figura 6.24 se puede observar como el contenido de FAME al emplear la muestra #6 y las condiciones descritas, aumentó al dejar la reacción por más tiempo hasta alcanzar un valor superior al 97 % en un tiempo de cuatro horas y posteriormente se mantuvo constante. De esta manera se puede esperar que para esta muestra se pudieran buscar las condiciones óptimas de operación de la reacción de transesterificación. Sin embargo, solo se estimaron las condiciones de operación para la muestra #10, dejando como trabajo posterior estas pruebas.

Por lo tanto, con estos resultados se valida que las muestra que generaron mejores resultados en la reacción de transesterificación fueron las muestras #10 y #6 que son aquellas en donde se utilizó Na_2CO_3 como agente hidrolizante, con relación molar de cationes con alto contenido de aluminio o mayor proporción que el magnesio y que fueron calcinadas. A pesar de que con las muestras #6 y #10 se obtuvieron altos contenidos de FAME a las condiciones óptimas de operación, relación molar de alcohol:aceite de 23:1, $T= 65\text{ }^\circ\text{C}$ y cantidad de catalizador de 3.0 %wt, la muestra #10 fue la que produjo mejores resultados ya que permitió obtener un contenido de FAME superior al 98 % en un tiempo de 1 hora a comparación de la muestra #6. La actividad catalítica de la muestra #10 se atribuyó principalmente a su elevada basicidad con un $\text{pH}_{\text{PCC}} = 12.45$.

Tabla 6.10. Contenido de FAME en las reacciones de transesterificación utilizando como catalizador a la muestra #2, #6, #10 y #11 a las condiciones óptimas de operación.

| Catalizador | Contenido de FAME (% m/m) |
|-------------|---------------------------|
| Muestra #2 | 5.62% |
| Muestra #6 | 55.62% |
| Muestra #10 | 98.59% |
| Muestra #11 | 7.81% |

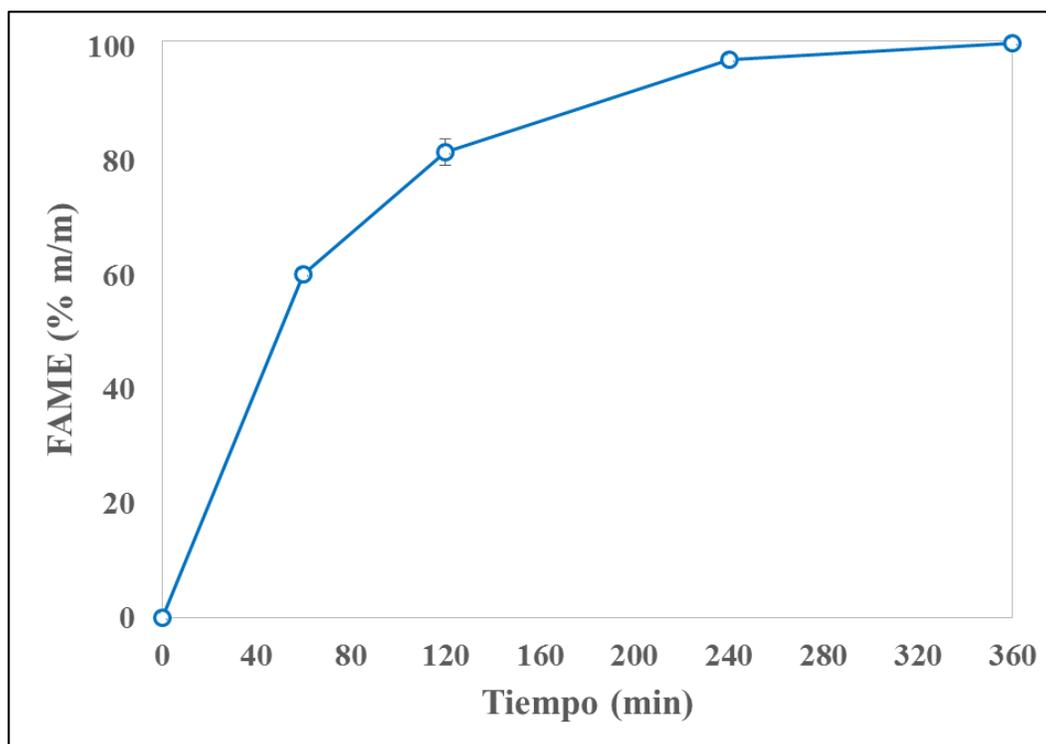


Figura 6.24. Reacción de transesterificación utilizando como catalizador a la muestra #6 bajo las condiciones con una relación molar de alcohol:aceite de 23:1, T= 65 °C y cantidad de catalizador de 3.0 % wt

6.4.6 Efecto del reuso del catalizador

Una de las ventajas de usar catalizadores heterogéneos en lugar de catalizadores homogéneos es que estos pueden recuperarse fácilmente y reutilizarse en la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel. En este estudio se evaluó la reutilización de las muestras #6 y #10 después de emplearse en la síntesis de biodiesel con la finalidad de ver como se afecta el rendimiento de la reacción por la posible pérdida de la actividad

catalítica de las muestras. Las condiciones de las reacciones fueron una relación molar de alcohol:aceite de 23:1, Temperatura de 65 °C, cantidad de catalizador de 3.0 % wt. y tiempo de 1 h (muestra #10) ó 6 h (muestra #6).

A los catalizadores empleados después de haber sido utilizados se les dió dos tipos de tratamiento: a) donde el primero consistió en un lavado con heptano, como se estableció en la metodología 5.3.2.4 y b) el segundo consistió en la recalcinación de la muestra, como se estableció en la metodología 5.1. Los resultados de estas pruebas se muestran en las Tablas 6.11 y 6.12 para ambos métodos.

Tabla 6.11. Contenido de FAME en las pruebas de reutilización de catalizadores tratados con heptano.

| | Contenido de FAME (% m/m) | |
|--------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| Catalizador | 1^{ra} reacción | 2^{da} reacción |
| Muestra #6 | 98.61% | 15.28% |
| Muestra #10 | 99.54% | 44.16% |

En la Tabla 6.11 se puede observar que para las muestras #6 y #10 la actividad catalítica disminuyó drásticamente al tratar los materiales después de la primera reacción y evaluarlos por segunda ocasión en la síntesis. Esto revela que solamente el tratamiento del catalizador con heptano no fue adecuado para mantener la actividad catalítica de los materiales. Es importante mencionar que de acuerdo a estudios anteriores se encontró que cuando estos materiales son expuestos a tiempos prolongados de reacción esto provoca una mayor adsorción de los triglicéridos en la superficie del catalizador, motivo por el cual el contenido de FAME obtenido con la muestra #6 fue menor al utilizarlo por segunda vez comparado con el contenido de FAME obtenido al utilizar la muestra #10 por segunda vez, ya que el primero se utilizó en una reacción de transesterificación de 6 horas mientras que el segundo solo fue de 1 hora (Helwani y cols., 2013).

En la Tabla 6.12 se muestra el contenido de FAME obtenido en cada reacción de transesterificación utilizando las muestras #6 y #10 y cuyo tratamiento después de cada reacción consistió en recalcinar las muestras como se estableció en la metodología 5.1, después de la etapa de lavado y secado. Por lo tanto después de reutilizar cada catalizador dos veces se tomó la decisión de recalcinarlos para reactivarlos con el propósito de recuperar su actividad catalítica en la reacción de transesterificación como se ha hecho en estudios

anteriores que evaluaron la reutilización de estos materiales en la producción de biodiesel (Silva y cols., 2010; Liu y cols., 2007; Brito y cols., 2009). Para ello se utilizaron las condiciones iniciales de calcinación de los materiales que fue una temperatura de 450 °C en una mufla utilizando una rampa de 10 °C/min descrita en la metodología 5.1.

En la Tabla 6.12 se muestra como el contenido de FAME presentó un aumento muy pequeño o nulo al utilizar las muestras recalcinadas. Para el caso donde se utilizó la muestra recalcinada #6 el contenido de FAME aumento a 42.18 % mientras que en la muestra recalcinada #10 el contenido de FAME permaneció prácticamente igual, por lo que a pesar de que el rendimiento de la reacción aumento para estos casos no fue posible recuperar el rendimiento inicial mayor al 98 % posiblemente debido a la desactivación de los sitios de básicos más fuertes (Liu y cols., 2007; Silva y cols., 2010).

Tabla 6.12. Contenido de FAME en las pruebas de reutilización de catalizadores recalcinados.

| | Contenido de FAME (% m/m) | |
|--------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| Catalizador | 1^{ra} reacción | 2^{da} reacción |
| Muestra #6 | 15.28% | 42.18% |
| Muestra #10 | 44.16% | 45.00% |

En las Figuras 6.25 y 6.26 se muestran los difractogramas de las muestras #6 y #10 y se puede apreciar que despues de lavarlos con heptano, en el caso de la muestra #10 la pérdida de la cristalinidad fue poca y para la muestra #6 fue nula, sin embargo una vez que se recalcaron ambas muestras recuperaron su cristalinidad original.

Aunque por otro lado, con ayuda del análisis por espectroscopia al infrarrojo se pudo apreciar en las Figuras 6.27 y 6.28 que en aquellas muestras que solo se lavaron con heptano aun existía materia orgánica presente debido a la aparición de los picos aproximadamente en los numeros de onda de 2919 cm^{-1} y 2849 cm^{-1} los cuales corresponden a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del grupo funcional $-\text{CH}_2$, respectivamente, presentes en los triglicéridos y ambos con una intensidad fuerte (Kifayat y cols., 2015; Muhammad y cols., 2011). Por lo que fue evidente que la recalcinación de las muestras es un paso necesario para la eliminación de toda la materia orgánica residual en los catalizadores despues de utilizarlos además de las etapas de lavado y secado ya que las bandas correspondientes al grupo funcional $-\text{CH}_2$ desaparecieron en los espectros de infrarrojo de las muestras #6 (Figura 6.27)

y #10 (Figura 6.28) recalcinadas. La recalción permitió recuperar su actividad catalítica, aunque no fue posible obtener el rendimiento inicial en la reacción de transesterificación.

Por lo tanto en trabajos posteriores se podrían llevar a cabo experimentos con el propósito de obtener un método que permita una mejor recuperación y reactivación de los catalizadores para obtener mejores resultados en la reacción de transesterificación al momento de reutilizarlos.

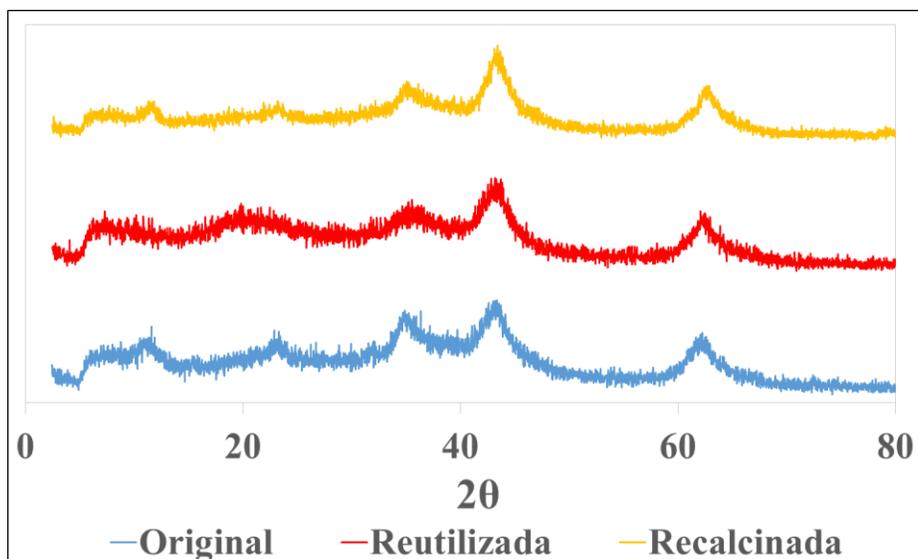


Figura 6.25. Diffractograma de la muestra #6 sin utilizar, después del lavado con heptano y recalcinado.

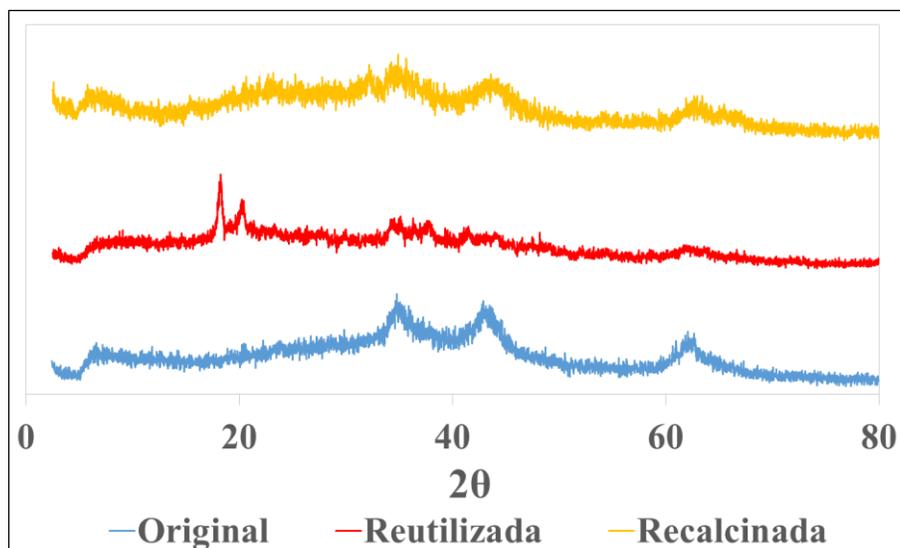


Figura 6.26. Diffractograma de la muestra #10 sin utilizar, después del lavado con heptano y recalcinado.

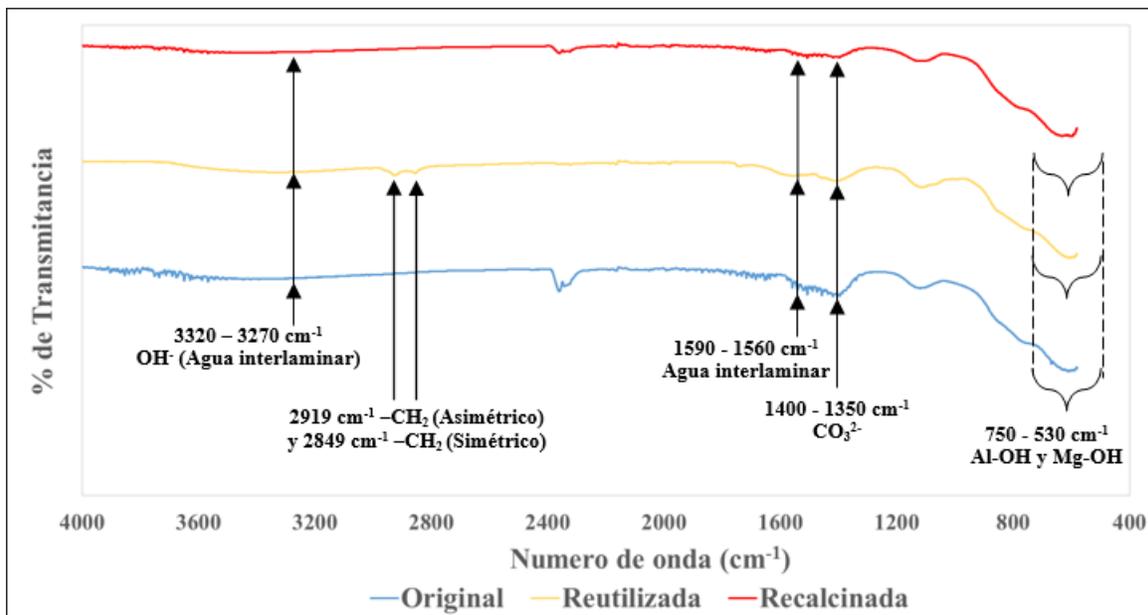


Figura 6.27. Espectros al infrarrojo de la muestra #6 sin utilizar, después del lavado con heptano y recalcinado.

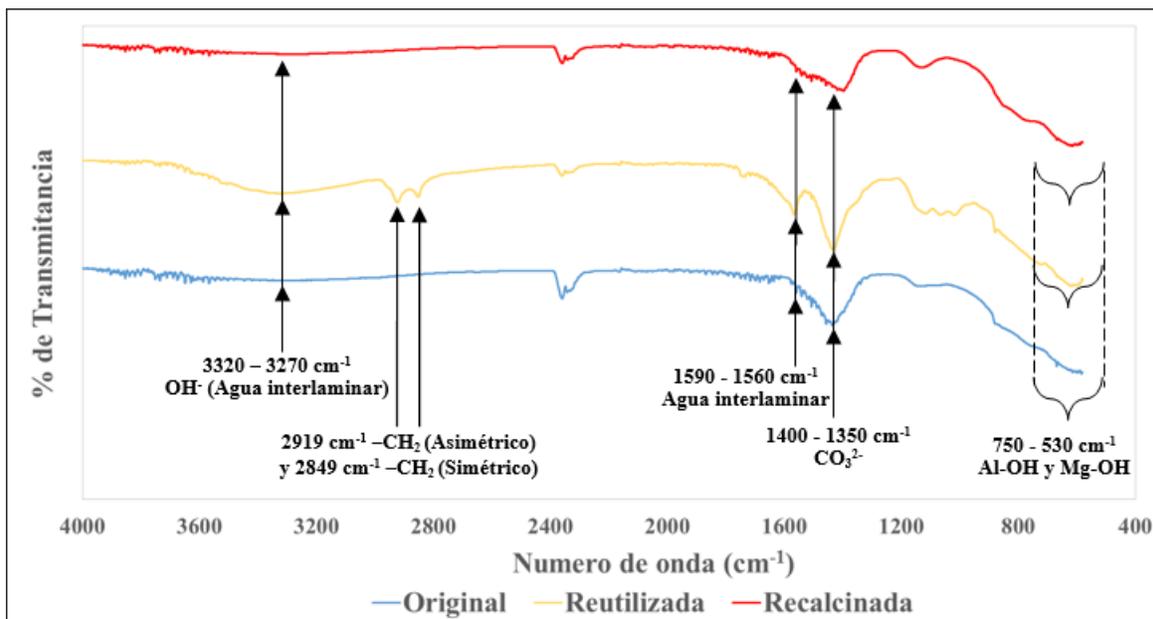


Figura 6.28. Espectros al infrarrojo de la muestra #10 sin utilizar, después del lavado con heptano y recalcinado.

6.4.7 Lixiviación del catalizador

La lixiviación es un proceso en el cual al entrar en contacto un disolvente líquido y un sólido, los solutos del sólido pueden difundirse a la fase líquida. Por lo tanto la lixiviación es un problema que se puede presentar al utilizar catalizadores heterogeneos por lo que es importante hacer pruebas que permitan asegurar que esto no ocurra ya que la presencia del catalizador en el producto final afectaría la calidad del mismo.

En la Tabla 6.13 se muestran los resultados de las pruebas que se llevaron a cabo para evaluar que no existiera lixiviación del catalizador (muestra #10) durante la producción de biodiesel.

Los resultados mostraron una lixiviación insignificante del catalizador en el producto final obtenido de la reacción de transesterificación sin catalizador. Para obtener el contenido de FAME del producto final de la reacción se utilizó un análisis de cromatografía de gases para asegurar un resultado más preciso ya que el contenido de FAME obtenido fue inferior a 20 % m/m. A su vez también se evaluó el contenido de FAME del producto obtenido en una reacción con metanol y aceite limpios bajo las mismas condiciones y cantidades, con el fin de comparar el contenido de FAME que se obtuvo entre ambos casos, aunque por cuestiones de tiempo este último se analizó por medio de un análisis de FT-IR.

De esta manera se comprobó la existencia insignificante de lixiviación de los catalizadores al obtener un contenido de FAME muy parecido entre ambas reacciones pero afortunadamente muy por debajo del contenido obtenido con la muestra #10 a las mismas condiciones de operación por encima del 98 % y cuyos resultados coinciden con los obtenidos en estudios previos (Helwani y cols., 2013; Liu y cols., 2007; Sankaranarayanan y cols., 2012).

Sin embargo, al presentar un presentar una pequeña lixiviación es importante mencionar que la norma Europea establece que el contenido de metales debe de ser $< 5\text{mg/kg}$, por lo que sería necesario en estudios posteriores llevar a cabo experimentos con el propósito de determinar si el producto final cumple con lo establecido en las normas de calidad.

Tabla 6.13. Contenido de FAME de las reacciones de transesterificación sin catalizador con metanol limpio y tratado.

| Reacción | Contenido de FAME %(m/m) |
|---|-------------------------------------|
| a) Reacción entre aceite limpio y metanol tratado con HDL | 14.0% |
| b) Reacción entre aceite y metanol limpios | 9.81% |

6.5 Caracterización del biodiesel

6.5.1 Índice de acidez

Para la determinación de este parámetro se utilizó el biodiesel obtenido con la muestra #10 como catalizador bajo las condiciones óptimas de operación a partir de aceite de girasol debido a que fue el catalizador que mostró mejores resultados en la reacción de transesterificación. El estudio reveló que el biodiesel mostró un índice de acidez muy bajo, de 0.038 mg KOH/g, cumpliendo de esta manera con las normas Europea EN 14214 y Americana ASTM D6751 al no exceder los valores máximos mencionados en la metodología 5.4.2.

6.5.2 Viscosidad cinemática

Utilizando el mismo biodiesel obtenido en la reacción de transesterificación a las condiciones óptimas de operación con la muestra #10, este estudio reveló que el biodiesel mostró una viscosidad cinemática de 4.37 mm²/s, cumpliendo de igual manera con las normas Europea EN 14214 y Americana ASTM D6751 al presentar un valor dentro de los rangos mencionados en la metodología 5.4.3.

6.5.3 Contenido de metil éster

Para la determinación de este parámetro a lo largo de este estudio se utilizaron las normas EN14078 y EN14103 (2003) tomando en cuenta el tiempo del análisis de las diferentes muestras así como la precisión deseada considerando los contenidos de FAME por debajo o por encima del 20 % m/m. Sin embargo para la caracterización del biodiesel seleccionado en esta parte del estudio se utilizó la norma EN 14078 que consistió en el análisis de FT-IR descrito en la metodología 5.4.1.2. El estudio reveló que el biodiesel mostró un contenido de metil éster del 98.59 % (m/m), cumpliendo con la norma Europea EN 14214 al presentar un valor por encima del valor mínimo mencionado en la metodología 5.4.1.

7. Conclusiones generales

En este estudio se pudo producir biodiesel a partir de aceite de girasol por medio de una reacción de transesterificación utilizando como catalizadores a los hidróxidos dobles laminares.

Las variables de síntesis de los catalizadores que fueron la relación molar de los cationes Mg^{2+} y Al^{3+} , el tipo de agente hidrolizante Na_2CO_3 ó NH_3 y la calcinación de las muestras revelaron que estas influyen en el rendimiento de la producción de biodiesel. Aquellas muestras con mayor contenido de aluminio son las más adecuadas para la producción de biodiesel y se atribuyó principalmente a su basicidad. Para el caso del agente hidrolizante, los materiales sintetizados con Na_2CO_3 como agente hidrolizante presentaron una estructura cristalina más definida, mayor área superficial, diámetro promedio y volumen total de poros, estas propiedades influyeron de igual forma sobre el rendimiento de la reacción. La calcinación de los materiales incrementó el área específica y el volumen de poros, así como también un aumento en la basicidad y esto se atribuyó a que durante la calcinación se forman óxidos mixtos, los cuales son idóneos para la reacción de transesterificación.

En la reacción de transesterificación, la variación de la relación molar del alcohol:aceite y la cantidad de catalizador influyen significativamente en la producción del biodiesel y mostraron una relación positiva, ya que al aumentar los valores de estos parámetros se obtuvo un rendimiento de reacción mayor, dependiendo de su influencia así como también del tiempo de reacción.

Para este estudio se determinó que los materiales adecuados para la producción de biodiesel son aquellos cuyas condiciones de síntesis son una relación molar de los cationes de $x = 0.59$, utilizando al Na_2CO_3 como agente y hidrolizante y calcinado a una temperatura de $450\text{ }^\circ\text{C}$ y propiedades fisicoquímica y de textura son un área específica de $85.72\text{ m}^2/\text{g}$, volumen total de poros de $0.57\text{ cm}^3/\text{g}$ y diámetro promedio de poros de 26.66 nm . Además, las condiciones óptimas de la reacción son una relación molar de alcohol:aceite de 23:1, cantidad de catalizador del 3.0 % wt., temperatura de $65\text{ }^\circ\text{C}$ y un tiempo de 1 hora para la muestra #10 y de 6 horas para la muestra #6, que permiten obtener rendimientos de % de

FAME del 98.59 % para la muestra #10 y superior al 97 % para la muestra #6. También, es importante mencionar que el biodiesel obtenido cumplió con los tres parámetros de calidad que se midieron de acuerdo a lo establecido en la norma Europea EN14140 y Americana ASTM D6751.

Finalmente, fue posible obtener un modelo no lineal de segundo orden que permitió determinar las condiciones óptimas de operación de la reacción en un tiempo de una hora, así como también permitió determinar que el efecto lineal de la relación molar del alcohol:aceite fue la variable que más influyó en el contenido de FAME de la reacción de transesterificación

REFERENCIAS

American Section of the International Association for Testing Materials (ASTM). *Standard Specification for Diesel Fuel Oil, Biodiesel Blend (B6 to B20)*. Obtenido de ASTM D7467 - 13: Una versión de este trabajo fue vista por última vez Mayo 22, 2015 en la URL: <http://enterprise.astm.org/SUBSCRIPTION/NewValidateSubscription.cgi?D7467-HTML>.

ádel Arco, M. (1999). Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and ^{27}Al MAS NMR study. *Journal of Materials Chemistry*, 9(10), 2499-2503.

Álvarez-Guerrero, E. N. (2009). *Obtención de biodiesel a partir de catalizadores ácidos heterogéneos*. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Atadashi, I. M., Aroua, M. K., Aziz, A. A., & Sulaiman, N. M. N. (2013). The effects of catalysts in biodiesel production: a review. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 19(1), 14-26.

Auerbach, S. M., Carrado, K. A., & Dutta, P. K. (2004). *Handbook of layered materials*. CRC Press.

Basha, S. A., Gopal, K. R., & Jebaraj, S. (2009). A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(6), 1628-1634.

Boehm, H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32(5), 759-769.

Bonilla-Calzada, I. (Diciembre de 2008). *Energía a debate*. Obtenido de Los bioenergéticos en México: el marco legal: Una versión de este trabajo fue vista por última vez Diciembre, 2008 en la URL: <http://www.energiaadebate.com/Articulos/Noviembre2008/BonillaNov2008.htm>

Brito, A., Borges, M. E., Garin, M., & Hernández, A. (2009). Biodiesel production from waste oil using Mg– Al layered double hydroxide catalysts. *Energy & Fuels*, 23(6), 2952-2958.

Cantrell, D. G., Gillie, L. J., Lee, A. F., & Wilson, K. (2005). Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 287(2), 183-190.

Cavani, F., Trifirò, F., & Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis today*, 11(2), 173-301.

Chisti, Y. (2007). Biodiesel from microalgae. *Biotechnology advances*, 25(3), 294-306.

Costantino, U., Marmottini, F., Nocchetti, M., & Vivani, R. (1998). New synthetic routes to hydrotalcite-like compounds-characterisation and properties of the obtained materials. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1998(10), 1439-1446.

Contreras, J. L., Ortiz, M. A., Fuentes, G. A., Luna, R., Salmones, J., Zeifert, B., ... & Vázquez, A. (2010). Tungsten effect over Co-hydrotalcite catalysts to produce hydrogen from bio-ethanol. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 13(3), 253-259.

Costa, T. M., Gallas, M. R., Benvenuti, E. V., & da Jornada, J. A. (1999). Study of nanocrystalline γ -Al₂O₃ produced by high-pressure compaction. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(21), 4278-4284.

Diario Oficial de la Unión Europea (2003). *Directiva 2003/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 8 de mayo de 2003 relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte*. Bruselas.

Diario Oficial de la Unión Europea (2009). *DIRECTIVA 2009/28/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 23 de abril de 2009 relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE*. Estrasburgo

Dias, J. M. M. (2010). Biodiesel production from wastes: process development and quality control. Tesis de Doctorado. Faculdade de engenharia: Universidade do Porto.

Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C., Almeida, M. F., Díaz, J. D. M., Polo, M. S., & Utrilla, J. R. (2012). Selection of heterogeneous catalysts for biodiesel production from animal fat. *Fuel*, 94, 418-425.

DOF, Diario Oficial de la Federación (2008). *Ley de promoción y desarrollo de los bioenergéticos*. México.

DOF, Diario Oficial de la Federación (2009). *Reglamento de la Ley de promoción y desarrollo de los bioenergéticos*. México.

EIA, Energy Information Administration. Obtenido de: *International Energy Statistics*. Una versión de este trabajo fue vista por última vez en el año 2011 en la URL: <http://www.eia.gov/countries/data.cfm>

Erickson, K. L., Bostrom, T. E., & Frost, R. L. (2005). A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM. *Materials Letters*, 59(2), 226-229.

Fang, J., Huang, X., Ouyang, X., & Wang, X. (2015). Study of the preparation of γ -Al₂O₃ nano-structured hierarchical hollow microspheres with a simple hydrothermal synthesis using methylene blue as structure directing agent and their adsorption enhancement for the dye. *Chemical Engineering Journal*, 270, 309-319.

Ferreira, O. P., De Moraes, S. G., Durán, N., Cornejo, L., & Alves, O. L. (2006). Evaluation of boron removal from water by hydrotalcite-like compounds. *Chemosphere*, 62(1), 80-88.

Flores-Cano, J. V. (2013). *Adsorción de metales pesados en solución acuosa sobre materiales de origen biológico y compuestos sintéticos*. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Galindo, R., López-Delgado, A., Padilla, I., & Yates, M. (2014). Hydrotalcite-like compounds: A way to recover a hazardous waste in the aluminium tertiary industry. *Applied Clay Science*, 95, 41-49.

García-Penela, J. M. (2007). *Selección de indicadores que permitan determinar cultivos óptimos para la producción de biodiesel en las eco-regiones Chaco-Pampeana de la Republica Argentina*. Trabajo de Intensificación. Buenos Aires, Argentina: Universidad de Morón.

Goh, K. H., Lim, T. T., & Dong, Z. (2008). Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. *Water research*, 42(6), 1343-1368.

Goldstein, E., & Gutman, G. E. (2010). Biocombustibles y biotecnología. Contexto internacional, situación en Argentina.

Hernández, P. N. B., Santamaría, J. R. A., & Rios, L. A. (2009). *Biodiesel: Producción, calidad y caracterización*. Universidad de Antioquia.

Helwani, Z., Aziz, N., Bakar, M. Z. A., Mukhtar, H., Kim, J., & Othman, M. R. (2013). Conversion of *Jatropha curcas* oil into biodiesel using re-crystallized hydrotalcite. *Energy Conversion and Management*, 73, 128-134.

INIFAP, Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias (2011). *Calidad fisicoquímica de insumos bioenergéticos para la producción de biodiesel en México*. México.

IEA, International Energy Agency (2014). Key World Energy Statistics. 28, 40, 44.

Isaacs-Páez, E. D. (2014). *Adsorción de contaminantes inorgánicos y orgánicos sobre materiales laminares y carbonosos*. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

James, C. S. (2009). *La Argentina y los biocombustibles de segunda y tercera generación*. Argentina.

Knothe, G., Krahl, J., & Van Gerpen, J. (2007). *The biodiesel handbook*. 2005. Champaign, IL, USA.

Leyva-Ramos, R., Berber-Mendoza, M. S., Salazar-Rabago, J., Guerrero-Coronado, R. M., & Mendoza-Barron, J. (2011). Adsorption of lead (II) from aqueous solution onto several types of activated carbon fibers. *Adsorption*, 17(3), 515-526.

Liu, Y., Lotero, E., Goodwin, J. G., & Mo, X. (2007). Transesterification of poultry fat with methanol using Mg–Al hydrotalcite derived catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 331, 138-148.

Lizana-Rojas, D. (2007). *Prediseño de una planta piloto de biodiésel a partir de aceite reciclado de cocina con fines de i+d*. Tesis de Maestría. Universidad de Zaragoza.

Lourenço, I. S. B. (2014) *Avaliação do processo produtivo e controlo da qualidade do biodiesel através de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)*. Tesis de Maestría, Faculdade de engenharia: Universidade do Porto.

Marchi, A. J., & Apestegua, C. R. (1998). Impregnation-induced memory effect of thermally activated layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 13(1), 35-48.

Miranda, L. D., Bellato, C. R., Fontes, M. P., de Almeida, M. F., Milagres, J. L., & Minim, L. A. (2014). Preparation and evaluation of hydrotalcite-iron oxide magnetic organocomposite intercalated with surfactants for cationic methylene blue dye removal. *Chemical Engineering Journal*, 254, 88-97.

Miao, X., & Wu, Q. (2006). Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil. *Bioresource technology*, 97(6), 841-846.

Moecke, E. H. S., Werner, S. M., Gelsleichter, Y. A., de Avila, A. F. A., & da Silveira, T. C. (2012). Produção de biodiesel a partir do óleo de fritura usado e o empoderamento da comunidade. *Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental*, 1(1), p-33.

Ogawa, M., & Kaiho, H. (2002). Homogeneous precipitation of uniform hydrotalcite particles. *Langmuir*, 18(11), 4240-4242.

Oh, J. M., Hwang, S. H., & Choy, J. H. (2002). The effect of synthetic conditions on tailoring the size of hydrotalcite particles. *Solid State Ionics*, 151(1), 285-291.

Peacocke, G. V. C., & Bridgwater, A. V. (1994). Ablative plate pyrolysis of biomass for liquids. *Biomass and Bioenergy*, 7(1), 147-154.

PEMEX, Petróleos Mexicanos (2013). *Principales Elementos del Plan de Negocios de Petróleos Mexicanos y sus Organismos Subsidiarios 2014-2018*. México.

Prikhod'ko, R. V., Sychev, M. V., Astrelin, I. M., Erdmann, K., Mangel, A., & Van Santen, R. A. (2001). Synthesis and structural transformations of hydrotalcite-like materials Mg-Al and Zn-Al. *Russian journal of applied chemistry*, 74(10), 1621-1626.

Rubinos-González, D. (2008). *Utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos*. Facultad de Farmacia. Universidade de Santiago de Compostela.

Sankaranarayanan, S., Antonyraj, C. A., & Kannan, S. (2012). Transesterification of edible, non-edible and used cooking oils for biodiesel production using calcined layered double hydroxides as reusable base catalysts. *Bioresource technology*, 109, 57-62.

Selvam, N. C. S., Kumar, R. T., Kennedy, L. J., & Vijaya, J. J. (2011). Comparative study of microwave and conventional methods for the preparation and optical properties of novel MgO-micro and nano-structures. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(41), 9809-9815.

Shumaker, J. L., Crofcheck, C., Tackett, S. A., Santillan-Jimenez, E., Morgan, T., Ji, Y., ... & Toops, T. J. (2008). Biodiesel synthesis using calcined layered double hydroxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 82(1), 120-130.

Silva, C. C. C., Ribeiro, N. F., Souza, M. M., & Aranda, D. A. (2010). Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst. *Fuel Processing Technology*, 91(2), 205-210.

Singh, S. P., & Singh, D. (2010). Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), 200-216.

Sivasankari, J., Selvakumar, S., Sivaji, K., & Sankar, S. (2014). Structural and optical characterization of MgO: X (X= Li, Na, and K) by solution combustion technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 616, 51-57.

Tariq, M., Ali, S., Ahmad, F., Ahmad, M., Zafar, M., Khalid, N., & Khan, M. A. (2011). Identification, FT-IR, NMR (1 H and 13 C) and GC/MS studies of fatty acid methyl esters in biodiesel from rocket seed oil. *Fuel Processing Technology*, 92(3), 336-341.

Ullah, K., Ahmad, M., Qureshi, F. A., Qamar, R., Sharma, V. K., Sultana, S., & Zafar, M. (2015). Synthesis and characterization of biodiesel from Aamla oil: A promoting non-edible oil source for bioenergy industry. *Fuel Processing Technology*, 133, 173-182.

Uribe-Gómez, Morayma (2010). *Simulación de una planta piloto para la producción de biodiesel en el laboratorio de operaciones unitarias de la ESIQIE*. Tesis de Licenciatura. México: Instituto Politécnico Nacional.

Van Gerpen, J. (2005). Biodiesel processing and production. *Fuel processing technology*, 86(10), 1097-1107.

Vivas-Castaño, A. M. (2010). Estudio y obtención de biodiésel a partir de residuos grasos de origen bovino. Tesis de licenciatura. Facultad de tecnología: Universidad Tecnológica de Pereira

Vogel, A. I. (1989). Quantitative Inorganic Chemical Analysis. *ELBS and Longman*, fifth ed.

Xie, W., Peng, H., & Chen, L. (2006). Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 246(1), 24-32.

Xu, Z. P., & Braterman, P. S. (2003). High affinity of dodecylbenzene sulfonate for layered double hydroxide and resulting morphological changes. *Journal of Materials Chemistry*, 13(2), 268-273.

Zeng, H. Y., Feng, Z., Deng, X., & Li, Y. Q. (2008). Activation of Mg–Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil. *Fuel*, 87(13), 3071-3076.