



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería

Producción de Biodiesel utilizando aceite de reúso en presencia de catalizadores básicos heterogéneos: d eterminación de las mejores condiciones de transesterificación.

Opción de titulación
Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de Maestría en Ciencias (Nanotecnología)

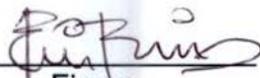
Presenta:
Nancy Vázquez Maya

Dirigido por:
Dr. Rufino Nava Mendoza

Dr. Rufino Nava Mendoza
Presidente


Firma

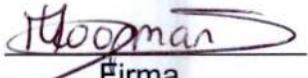
Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz
Secretario


Firma

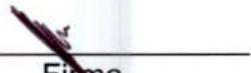
Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo
Vocal

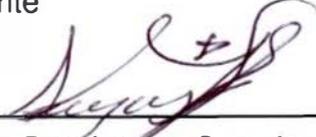

Firma

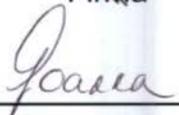
Dra. Marieke Vanthoor-Koopmans
Suplente


Firma

Dr. Victor Pérez Moreno
Suplente


Firma


Aurelio Domínguez González
Director de la Facultad de Ingeniería


Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña
Directora de Investigación y Posgrado

RESUMEN

En el presente trabajo se prepararon catalizadores heterogéneos alcalinos del tipo MgO-SBA-16 y se aplicaron para la producción de biodiesel a partir de la reacción de transesterificación de un aceite vegetal de reúso. Las reacciones de transesterificación se realizaron por dos métodos, uno por el método convencional (calentamiento externo y agitación mecánica) y el otro por radiación ultrasónica de alta frecuencia. La SBA-16 con arreglo cúbico de poros se sintetizó mediante el proceso sol-gel, utilizando como agente director de la estructura el surfactante neutro Pluronic F127. Las partículas de MgO se depositaron en la SBA-16 mediante el método de síntesis directa, con diferentes porcentajes en peso de MgO (5, 10 y 20 %). Los soportes y catalizadores se caracterizaron por: fisisorción de nitrógeno a 77 K (S_{BET}), difracción de rayos-x (XRD), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y espectroscopía de reflectancia difusa en el rango ultravioleta-visible (DRS uv-vis). La calidad y composición química del aceite de reúso, así como la calidad, composición química y rendimiento del biodiesel obtenido, se determinaron por diferentes técnicas fisicoquímicas. De acuerdo a los experimentos, el catalizador que manifestó la más alta actividad catalítica fue el de 20% en peso de MgO en la SBA-16 y las mejores condiciones de reacción obtenidas para ambos métodos fueron una relación molar 3:1 (metanol/aceite), temperatura de reacción de 60°C y carga de catalizador de 1%. Para el método convencional el mejor tiempo fue de 3 horas y para el método con radiación ultrasónica fue de 5 minutos y una amplitud en el sonotrodo del 50%. El método convencional tuvo un rendimiento de (90-93%). La radiación ultrasónica facilitó la transesterificación con un alto rendimiento (93-95%) debido al alto grado de mezclado de los reactivos y a que las ondas ultrasónicas de alta frecuencia lograron una buena dispersión de las partículas de catalizador en la reacción.

(Palabras clave: Transesterificación, Biodiesel, MgO, SBA-16, Sonoquímica)

SUMMARY

In this study, heterogeneous alkali catalysts MgO-SBA-16 type were prepared and applied for the production of biodiesel from the transesterification reaction of waste cooking oil. Transesterification reactions were performed by two methods, one by the conventional method (external heating and mechanical stirring) and the other by high frequency ultrasonic radiation. The SBA-16 with cubic arrangement of pores was synthesized by the sol-gel process, using the structure-directing agent neutral Pluronic F127. MgO particles were deposited in the SBA-16 by the method of direct synthesis, with different percentages by weight of MgO (5, 10 and 20%). The supports and catalysts were characterized by: nitrogen physisorption at 77K (SBET), x-ray diffraction (XRD), High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and diffuse reflectance spectroscopy in the ultraviolet-visible range (DRS uv-vis). The quality and chemical composition of waste cooking oil, as well as quality, chemical composition and yield of biodiesel obtained were determined by different physicochemical techniques. In accordance to experiments, the catalyst that showed the highest catalytic activity was 20% by weight of MgO in the SBA-16 and the best reaction conditions that were obtained for both methods were a molar ratio 3:1 (methanol/oil), reaction temperature of 60°C and 1% of catalyst loading. The best time for the conventional method was 3 hours and for the ultrasonic radiation method was of 5 minutes and amplitude in the sonotrode of the 50%. The conventional method had a yield (90-93%). The ultrasonic radiation helped transesterification with a high yield (93- 95%) due to the high degree of mixing of the reactants as the high frequency ultrasonic waves achieved a good dispersion of the catalyst particles on the reaction.

(Key words: Transesterification, Biodiesel, MgO, SBA-16, Sonochemistry)



A mi familia que me ha impulsado a salir adelante.

A mis padres por todo su apoyo.

AGRADECIMIENTOS

A mi director de tesis el Dr. Rufino Nava Mendoza por su apoyo y asesoría para llevar a cabo mi proyecto de tesis.

A mi comité de tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría.

Al Proyecto de Investigación Proyecto QRO-2012-C01-193364 de la Convocatoria FOMIX 2012-01 y FOFI-UAQ-2013, por el financiamiento otorgado para ésta investigación.

A la UAQ, que me permitió llevar mis estudios de maestría en ésta universidad.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 JUSTIFICACIÓN.....	4
1.2 ANTECEDENTES	6
1.3 EL MATERIAL MESOPOROSO SBA-16	12
1.4 SONOQUÍMICA	13
2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	16
2.1 HIPÓTESIS.....	16
2.2 OBJETIVOS.....	16
2.2.1 OBJETIVO GENERAL	16
2.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3. METODOLOGÍA	18
3.1 SÍNTESIS DE LA SÍLICE CÚBICA MESOPOROSA SBA-16 (MATERIAL DE SOPORTE).....	18
3.2 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES HETEROGÉNEOS DE MgO/SBA-16.....	19
3.3 CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE SBA-16 Y DE LOS CATALIZADORES MgO/SBA-16.....	20
3.3.1 ANÁLISIS QUÍMICO.	20
3.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX).	20
3.3.3 ESPECTROSCOPÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA EN EL RANGO UV- VIS.....	21
3.3.4 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).	21
3.3.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N ₂ A 77 K.	22
3.4 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL.	22
3.4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA (ACEITE VEGETAL DE REÚSO).....	23
3.4.1.1 DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE ACIDEZ.	24
3.4.1.2 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HUMEDAD.....	25
3.4.1.3 DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE PERÓXIDO.....	25
3.4.1.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA-DTG).....	26
3.4.1.5 DESORCIÓN DE CO ₂ A TEMPERATURA PROGRAMADA.....	27
3.4.2 .REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL: PROCESO HETEROGÉNEO CON AGITACIÓN MECÁNICA CONVENCIONAL	27
3.4.2.1 CONDICIONES DE REACCIÓN.....	27

3.4.3 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN PARA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL: PROCESO HETEROGÉNEO CON RADIACIÓN ULTRASÓNICA.	29
3.4.3.1 CONDICIONES DE REACCIÓN.....	29
3.4.3.2 UNIDAD DE RADIACIÓN ULTRASÓNICA	31
3.5 CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL	31
3.5.1 DETERMINACIÓN DE VISCOSIDAD.....	31
3.5.2 DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE ACIDEZ	33
3.5.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA-DTG).	33
3.5.4 ANÁLISIS DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	33
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
4.1 CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE Y DE LOS CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.	34
4.1.1 ANÁLISIS QUÍMICO.....	34
4.1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X A BAJOS ÁNGULOS DEL SOPORTE Y DE LOS CATALIZADORES.....	35
4.1.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X A ÁNGULOS NORMALES DEL SOPORTE Y DE LOS CATALIZADORES.....	36
4.1.4 ESPECTROSCOPÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA EN EL RANGO UV-VIS.....	37
4.1.5 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).	38
4.1.6 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N ₂ A 77 K (SBET).	40
4.1.7 DESORCIÓN DE CO ₂ A TEMPERATURA PROGRAMADA.	43
4.2 CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE VEGETAL DE REÚSO.....	43
4.2.1 ÍNDICES DE PERÓXIDO Y DE ACIDEZ, HUMEDAD RELATIVA Y VISCOSIDAD.....	43
4.2.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	44
4.3 PRODUCCIÓN DE BIODIESEL MEDIANTE AGITACIÓN CONVENCIONAL MECÁNICA.....	46
4.3.1 EFECTO DE LA CARGA DE MgO EN LOS CATALIZADORES.....	46
4.3.2 EFECTO DE LA RELACIÓN MOLAR METANOL: ACEITE VEGETAL DE REÚSO.....	47
4.3.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN.....	48
4.3.4 EFECTO DEL TIEMPO DE REACCIÓN.....	49
4.4 PRODUCCIÓN DE BIODIESEL MEDIANTE AGITACIÓN ULTRASÓNICA.....	50
4.4.1 EFECTO DE LA CARGA DE MgO EN LOS CATALIZADORES.....	51
4.4.2 EFECTO DE LA AMPLITUD O POTENCIA DE LA RADIACIÓN ULTRASÓNICA DE ALTA FRECUENCIA.....	52
4.5 CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL OBTENIDO POR AMBOS MÉTODOS.....	53
4.5.1 VALORES DEL ÍNDICE DE ACIDEZ.....	53
4.5.2 VISCOSIDAD CINEMÁTICA.....	54

4.5.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	55
4.5.3.1.....ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA-DTG) DEL BIODIESEL OBTENIDO MEDIANTE AGITACIÓN CONVENCIONAL MECÁNICA.....	57
4.5.3.2.....ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA-DTG) DEL BIODIESEL OBTENIDO MEDIANTE RADIACIÓN ULTRASÓNICA DE ALTA FRECUENCIA.	58
4.5.4 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	59
4.5.4.1..CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) DEL BIODIESEL OBTENIDO MEDIANTE AGITACIÓN CONVENCIONAL MECÁNICA.....	59
4.5.4.2..CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) DEL BIODIESEL OBTENIDO MEDIANTE RADIACIÓN ULTRASÓNICA DE ALTA FRECUENCIA.	60
5. CONCLUSIONES.....	62
6. REFERENCIAS	64

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 4-1 CUANTIFICACIÓN DE LA CARGA DE MgO EN LOS CATALIZADORES (ANÁLISIS QUÍMICO).....	34
TABLA 4-2 PROPIEDADES TEXTURALES DE LA SBA-16 Y DE LOS CATALIZADORES MgO-SBA-16.	42
TABLA 4-3 PROPIEDADES ALCALINAS DE LOS CATALIZADORES.....	43
TABLA 4-4 PROPIEDADES FÍSICAS DEL ACEITE VEGETAL DE REÚSO.....	44
TABLA 4-5 TEMPERATURAS MÁXIMAS DE DIFERENTES COMPONENTES DEL ACEITE DE REÚSO.	45
TABLA 4-6 ÍNDICE DE ACIDEZ DE LAS MUESTRAS DE BIODIESEL OBTENIDOS.	54
TABLA 4-7 VISCOSIDAD A 40°C DE MUESTRAS DE BIODIESEL	55
TABLA 4-8 TEMPERATURAS MÁXIMAS DE DIFERENTES COMPONENTES DEL BIODIESEL (QUIRINO, 2010)	56

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 3.1 SÍNTESIS SBA-16 CON AGITACIÓN CONSTANTE A TEMP. AMBIENTE EN UN BAÑO DE ACEITE.....	18
FIGURA 3.2 ESQUEMA DEL PROCEDIMIENTO DE LA SÍNTESIS DE LA SBA-16	19
FIGURA 3.3 DIFRACTÓMETRO BRUKER D8 ADVANCE	21
FIGURA 3.4 EQUIPO AUTOSORB QUANTHACHROME IQ2	22
FIGURA 3.5 ÉTAPAS DE LA RECCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.	23
FIGURA 3.6 CENTRIFUGADORA MODELO UNIVERSAL 320 MARCA HETTICH	25
FIGURA 3.7 EQUIPO TGA Q500 TA INSTRUMENTS	27
FIGURA 3.8 ESQUEMA DEL PROCEDIMIENTO DE LA RECCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN DE BIODIESEL CON CAT. HETEROGÉNEOS Y AGITACIÓN CONVENCIONAL	28
FIGURA 3.9 REACTOR EQUIPADO CON REFLUJO Y AGITACIÓN MAGNÉTICA.....	29
FIGURA 3.10 DIAGRAMA DE PASOS DE RECCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN CON CAT. HETEROGENEOS Y RADIACIÓN ULTRASÓNICA	30
FIGURA 3.11 EQUIPO DE ULTRASONIDO UP 200 HT MARCA HIELSCHER.....	31
FIGURA 3.12 VISCOSÍMETRO MARCA BROOKFIELD MODELO DV2T	32
FIGURA 4.1 DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X A BAJOS ÁNGULOS DEL SOPORTE SBA-16 Y DE LOS CATALIZADORES MgO-SBA-16.	36
FIGURA 4.2 DIFRACTOGRAMA DE RAYOS-X A ÁNGULOS NORMALES DEL SOPORTE SBA-16 Y DE LOS CATALIZADORES MgO-SBA-16.	37
FIGURA 4.3 ESPECTRO DE UV-VIS DE LOS CATALIZADORES MgO-SBA-16.	38
FIGURA 4.4 IMÁGENES DE TEM DE LA SBA-16.....	39
FIGURA 4.5 IMAGEN TEM DEL CATALIZADOR 20%MgO-SBA-16.	40
FIGURA 4.6 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE N ₂ Y TAMAÑO DE PORO DE 20%MgO/SBA-16 Y SBA-16.....	41
FIGURA 4.7 CURVAS DE TGA Y DTG DEL ACEITE DE REÚSO.	46
FIGURA 4.8 EFECTO DE LA CARGA DE MgO EN LA SBA-16 EN EL RENDIMIENTO DE FAMES. CONDICIONES DE REACCIÓN: RELACIÓN MOLAR DE METANOL/ACEITE DE REÚSO 6:1; TEMPERATURA 60°C; Y TIEMPO DE 3H.	47

FIGURA 4.9 EFECTO DE LA RELACIÓN MOLAR METANOL/ACEITE DE REÚSO EN EL RENDIMIENTO DE FAMES. CONDICIONES DE REACCIÓN: 20%MgO/SBA-16; TEMPERATURA 60°C; Y TIEMPO DE 3 H.....	48
FIGURA 4.10 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN EN EL RENDIMIENTO DE LAS FAMES. CONDICIONES DE REACCIÓN: 20%MgO/SBA-16; RELACIÓN MOLAR DE METANOL/ACEITE DE REÚSO 6:1; Y TIEMPO DE 3 H.	49
FIGURA 4.11 EFECTO DEL TIEMPO DE REACCIÓN EN EL RENDIMIENTO DE LAS FAMES. CONDICIONES DE REACCIÓN: 20%MgO/SBA-16; RELACIÓN MOLAR DE METANOL/ACEITE DE REÚSO 6:1; Y TEMPERATURA DE 60°C.	50
FIGURA 4.12 EFECTO DE LA CARGA DE MgO INCORPORADO EN EL SOPORTE SBA-16 SOBRE EL RENDIMIENTO DE FAMES. CONDICIONES DE REACCIÓN: RELACIÓN MOLAR DE METANOL/ACEITE DE COCINA USADO FUE DE 3:1; TEMPERATURA FUE DE 55°C; Y TIEMPO FUE DE 5 MIN.....	52
FIGURA 4.13 EFECTO DE LA AMPLITUD EN EL RENDIMIENTO DE LOS FAMES.....	53
FIGURA 4.14 CURVA DE TGA Y DTG DEL BIODIESEL OBTENIDO MEDIANTE AGITACIÓN CONVENCIONAL MECÁNICA UTILIZANDO EL CATALIZADOR 20%MgO-SBA-16.	58
FIGURA 4.15 CURVA DE DTG DEL BIODIESEL OBTENIDO MEDIANTE RADIACIÓN ULTRASÓNICA DE ALTA FRECUENCIA UTILIZANDO EL CATALIZADOR 20%MgO-SBA-16.	59
FIGURA 4.16 DSC DEL BIODIESEL OBTENIDO CON AGITACIÓN MECÁNICA CONVENCIONAL UTILIZANDO EL CATALIZADOR 20%MgO-SBA-16.....	60
FIGURA 4.17 DSC DEL BIODIESEL OBTENIDO CON RADIACIÓN ULTRASÓNICA DE ALTA FRECUENCIA UTILIZANDO EL CATALIZADOR 20%MgO-SBA-16.	61

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo económico del mundo depende en gran medida del suministro de combustibles fósiles los cuáles son restringidos no solo por la disponibilidad limitada sino también por los altos niveles de contaminación que generan. El problema del cambio climático, en especial el resultado del calentamiento global provocado por la acumulación de los gases de efecto invernadero, es un tema que en los últimos años ha tomado gran relevancia, debido a que pone en riesgo a nuestro planeta.

Si bien el uso excesivo de los combustibles fósiles en la industria y en el sector automotriz ha contribuido a un rápido avance industrial a nivel mundial, también ha incrementado de manera dramática las emisiones de gases de efecto invernadero como el CO₂ y de otros gases contaminantes (SO_x, NO_x y aromáticos) a la atmósfera. Por ello se ha generado una creciente preocupación para el hombre el intentar disminuir la continua degradación del medio ambiente, así como buscar energías sostenibles a largo plazo, por lo que actualmente se han iniciado grandes esfuerzos para realizar investigación en la producción de biocombustibles alternos tales como bioetanol y biodiesel (Demirbas, 2007). Se debe hacer notar que actualmente el diésel está siendo utilizado masivamente en la industria, la agricultura, el autotransporte y por otros sectores. Por lo tanto, la producción y utilización de biocombustibles ha alcanzado un gran interés en años recientes en muchos países del mundo.

El biodiesel surge como alternativa ya que tiene múltiples ventajas tales como su naturaleza ambientalmente correcta y que produce menos emisiones dañinas que el diesel convencional. Por otra parte, debido a que es biodegradable y no tóxico, la producción de biodiesel es considerada ser una ventaja con respecto a los combustibles fósiles. Su uso conduce a la disminución del dióxido de carbono, dióxido de azufre y de emisiones de partículas generadas en el proceso de combustión. Es un combustible renovable, está oxigenado, por lo tanto tiene una

combustión más completa en comparación al diesel derivado de petróleo y produce menos gases contaminantes; mejora la lubricidad, es menos volátil por lo tanto es más seguro de transportar y manipular (Demirbas, 2009; Gaffney y Marley, 2009; Wu et al., 2008; Yusuf et al., 2011); y no contiene azufre ni aromáticos.

Los aceites vegetales para la producción de biodiesel están ganando importancia, impactando de forma positiva con el medio ambiente en la sustitución de diesel de petróleo. El biodiesel es un diesel alternativo, a partir de fuentes biológicas renovables tales como aceites vegetales y grasas animales por la reacción química del aceite o de la grasa con un alcohol en presencia de un catalizador homogéneo o un catalizador heterogéneo. Los catalizadores convencionales son catalizadores homogéneos alcalinos tales como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, y catalizadores homogéneos ácidos tales como ácido sulfúrico y ácido clorhídrico (Sanli y Canakci, 2008). Como productos de la reacción se obtiene una mezcla de ésteres (que pueden ser de metilo o etilo dependiendo del alcohol usado, pudiendo ser metanol o etanol respectivamente), que es el biodiesel y como subproducto la glicerina, que dependiendo de su pureza, puede tener un alto valor agregado (Naik et al., 2010).

Una de las fuentes con mejores perspectivas en la producción de biodiesel es el uso de aceite de fritura usado, ya que es la materia prima más barata, y con su utilización se evitan los costos de tratamiento como residuo. Por su parte, los aceites usados presentan un bajo nivel de reutilización, por lo que no sufren grandes alteraciones y muestran una buena calidad para su aprovechamiento como biocombustible. Además, como valor añadido, la utilización de aceites usados significa la buena gestión y uso del residuo ya que estos suelen ser desechados en ríos y mares y por lo tanto son muy contaminantes (Zhang et al., 2003).

El proceso convencional de producción de biodiesel se realiza en presencia de catalizadores básicos homogéneos. Sin embargo, estos catalizadores presentan desventajas asociadas a la necesidad de etapas separación y purificación, las cuales aumentan los costos del producto final y generan problemas de contaminación por los efluentes producidos (Chin, et. al. 2008).

La producción de biodiesel mediante la transesterificación con catalizadores homogéneos se ha convertido en el proceso más empleado a nivel industrial debido a su relativa sencillez y economía, ya que permite generar un producto de buena pureza y con rendimientos aceptables [Bo, et al. 2007]. Sin embargo, debido a la demanda que ha tenido el uso de biocombustibles en los últimos años y a la exigencia de las normativas internacionales, se ha buscado innovar en procesos que permitan producir un biodiesel de alta calidad mediante procesos limpios y económicos.

Una alternativa que se ha estudiado para contrarrestar los inconvenientes del uso de catalizadores homogéneos tradicionales, es la utilización de catalizadores básicos heterogéneos [Fu, et al. 2009; Kitakawa, et al. 2007; Li, et al. 2009], ya que con estos se minimiza el riesgo de reacciones secundarias y el catalizador se puede retirar por métodos físicos finalizada la reacción, lo que disminuye procesos posteriores de lavado y secado, y la generación de efluentes contaminantes. Además, los catalizadores heterogéneos tienen excelentes efectos de catálisis y prolongado tiempo de vida.

En este sentido, este proyecto de investigación se enfocó en la producción de biodiesel a partir de la reacción de transesterificación de aceite de cocina usado utilizando los catalizadores heterogéneos alcalinos del tipo de MgO soportados en la sílice mesoporosa SBA-16. La idea principal consistió en preparar pequeñas partículas de MgO altamente dispersas en el interior de los poros de la SBA-16 (con diferentes cargas de MgO), y examinar su influencia en la eficiencia catalítica (actividad, selectividad y estabilidad). Se determinaron las mejores condiciones de reacción: relación molar de metanol a aceite de reúso, temperatura y tiempo de reacción, y concentración de catalizador. Se realizaron dos métodos de reacción, la reacción de transesterificación con agitación convencional y la reacción de transesterificación mediante ondas ultrasónicas.

1.1 Justificación

El método más común para la preparación de biodiesel es la reacción de transesterificación, donde los triglicéridos presentes en el aceite reaccionan con metanol en presencia de un catalizador. Los catalizadores convencionales son catalizadores homogéneos alcalinos tales como hidróxido de sodio, metóxido de sodio, hidróxido de potasio y metóxido de potasio; y catalizadores homogéneos ácidos, tales como ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. Sin embargo, existen problemas asociados con ambos tipos de catalizadores. Los catalizadores ácidos requieren más tiempo para la síntesis de biodiesel y son también corrosivos en naturaleza. Si bien, los catalizadores alcalinos toman menos tiempo, ellos incrementan el pH del biodiesel con la consecuente necesidad de lavado del biodiesel con agua para retirar el catalizador, lo que ocasiona una pérdida de los metil-ésteres y en consecuencia una pérdida en el rendimiento de la reacción.

La producción de biodiesel requiere de un catalizador heterogéneo eficiente para hacer el proceso completamente amistoso ecológicamente. Con esta idea, la investigación se ha enfocado en encontrar un catalizador heterogéneo disponible que se pueda separar fácilmente del medio de reacción y proporcionar una alta conversión.

Por esta razón, en este proyecto de tesis se propone el desarrollo de catalizadores heterogéneos alcalinos, con base en nanopartículas de óxido de magnesio (MgO) soportados en un material de sílice mesoporosa SBA-16. La presencia del MgO en la superficie interna de los poros de la SBA-16 permitirá la formación de nanopartículas de óxido de magnesio altamente dispersas y con propiedades de basicidad apropiadas para la generación de un catalizador activo y estable, el cual servirá para llevar a cabo la reacción de transesterificación para la producción de un biodiesel de alta calidad y con alto rendimiento, que se pueda efectuar en flujo continuo y que disminuya y en su caso evite el uso de agua de lavado.

Además de esto, al utilizar el método convencional para llevar a cabo la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel, se utiliza un alto consumo de energía, razón por la cual el precio del biodiesel es mayor al del diésel convencional (Peterson y Scarrah, 1984; Abreu et al., 2004). Por tal motivo, se han buscado métodos alternativos que hagan más eficiente la reacción desde el punto de vista ambiental y económico, y que se pueda utilizar una menor carga de catalizador, un menor tiempo de reacción y en general un menor consumo de energía. Debido a esto, el presente proyecto de investigación se enfocó en la producción de biodiesel mediante la reacción de transesterificación y utilizando como fuente de energía ondas ultrasónicas de alta frecuencia superiores a 20 kHz.

Éste trabajo de investigación busca mejorar el proceso convencional de producción de biodiesel en el ámbito de costos y que sea medioambientalmente correcto, por tal motivo se emplearon métodos que puedan mejorar estos aspectos.

En primer lugar la naturaleza del catalizador heterogéneo ayuda a que el proceso tenga menor costo debido a que éste se puede reutilizar y no se necesitan procesos posteriores de lavado del biodiesel. También en la reacción se utilizó aceite de reúso, ya que el costo del aceite de reúso es menor que el del aceite vegetal limpio, y además se evita que sea desechado como residuo a mares y ríos y que contaminen el medio ambiente (Phan y Phan, 2008).

Por otro lado, también se utilizó el método de sonoquímica, el cual produce efectos químicos y físicos que provienen de la cavitación debido a la implosión de las pequeñas burbujas generadas por el ultrasonido de alta frecuencia. La sonoquímica se puede utilizar para producir emulsiones de líquidos inmiscibles y con ello incrementar la velocidad de la reacción (Ji et al., 2006; Kuramochi et al., 2008; Hanh et al., 2009; Veljković et al., 2012). La radiación ultrasónica utilizada en procesos químicos, mejora la transferencia de materia y energía y en consecuencia hace más eficientes a las reacciones químicas, ofreciendo la posibilidad de tiempos de reacción más cortos y condiciones físicas menos extremas (Neto da Silva et al., 2003; Deshmane et al., 2009; Deng et al., 2010).

Debido a éstas razones se buscó realizar la reacción de transesterificación de biodiesel mediante ambos métodos, tanto el convencional como mediante la sonoquímica. En éste último se aplicará irradiación ultrasónica directa con el fin de observar la diferencia en la eficiencia de la reacción mediante las ondas ultrasónicas de alta frecuencia teniendo de beneficio el ahorro de energía, no tener que utilizar calentamiento externo y un menor tiempo de reacción.

1.2 Antecedentes

El uso masivo de las fuentes de combustibles fósiles, desde el inicio de la industrialización, ha conducido a una alteración significativa del clima global, cuyas consecuencias todavía no se pueden medir en su totalidad. Por otro lado, estudios cuidadosos de la producción de petróleo y gas natural en las diferentes regiones del mundo así como de los nuevos hallazgos de reservas indican que dentro de pocos años la producción de estos combustibles claves de la economía mundial pasará pronto por su máximo punto de producción, con consecuencias graves para la economía mundial. Nuevos análisis muestran que 23 de 44 naciones productoras de petróleo (que representan el 99 por ciento de la producción global) ya pasaron por su punto de máxima producción; se estima que la producción en los países no pertenecientes a la OPEP (Organización de Países Exportadores de Petróleo) tendrá su máximo en 2030, mientras que el pico en los estados de la OPEP se espera para el año 2017.

A partir del panorama anterior, queda claro que la búsqueda de fuentes y tecnologías alternativas de energía debe ser una de las prioridades mundiales en los próximos años y décadas. Dos características de estas nuevas fuentes y tecnologías son esenciales: la minimización del impacto ambiental y la renovabilidad.

La obtención de combustibles a partir de diferentes tipos de biomasa, han sido explorados por mucho tiempo. En los últimos años la atención a los biocombustibles ha aumentado notablemente debido a varios factores, como las alzas y la inestabilidad en el precio de los hidrocarburos y la esperanza de reducir los impactos ambientales del cambio climático, que obligan a buscar fuentes

alternativas de energía (Hilbert, 2006). Los primeros esfuerzos en la producción de biocombustibles se remontan al comienzo de la industria automotriz. Sin embargo, estos impulsos fueron rápidamente reemplazados por la gasolina como el combustible de preferencia debido a sus bajos precios, situación que continuó hasta la crisis del petróleo en la década del 70's, la cual incentivó a los gobiernos a explorar fuentes alternativas de combustible (Duffey, 2011).

En la actualidad, la sustitución de los combustibles fósiles por otras alternativas renovables cobra una gran importancia por el hecho de disminuir la dependencia del petróleo, ser un instrumento de lucha contra el deterioro ambiental y promover el desarrollo de la agricultura e industrias derivadas (Stratta, 2000). Aun cuando se generan diversas polémicas entorno a las ventajas y desventajas de los biocombustibles, se deben reconocer los buenos resultados que se han tenido en su producción a nivel global y comenzar a cambiar el modelo de desarrollo actual para iniciar una transición a una etapa post petrolera, con nuevos hábitos de consumo de energía.

El biodiesel o FAME (Fatty Acid Methyl Ester) es un combustible de combustión limpia que se produce en la actualidad a partir de grasas, aceites vegetales, o grasas animales. La definición de biodiesel propuesta por la ASTM lo describe como ésteres mono alquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales o grasas de animales, y que se emplean en motores de ignición de compresión. Los ésteres más utilizados son los de metanol y etanol (obtenidos a partir de la transesterificación de cualquier tipo de aceites vegetales o grasas animales o de la esterificación de los ácidos grasos) debido a su bajo costo y sus ventajas químicas y físicas (García y García, 2007).

Su estructura química es la de los ésteres alquílicos de ácidos grasos. El biodiesel es producido por transesterificación de aceites con alcoholes de cadena corta o por la esterificación de ácidos grasos. La reacción de transesterificación consiste en la transformación de los triglicéridos en ésteres alquílicos de ácidos grasos, en presencia de un alcohol, tal como metanol o etanol, y un catalizador, tal

como un ácido o base, con glicerol como subproducto (Hoydoncx et, al. 2004, Cardona et, al. 2009, Musmanni, 2005)

Existen problemas asociados con los catalizadores utilizados, los ácidos y los básicos ya que los catalizadores ácidos requieren más tiempo para la síntesis de biodiesel y son corrosivos por naturaleza. Por otra parte, los catalizadores alcalinos toman menos tiempo para efectuar la reacción, sin embargo, estos incrementan el pH del biodiesel con la consecuente necesidad de lavado con agua para retirar el catalizador, lo que conlleva a una pérdida de los metil ésteres y en consecuencia a una pérdida en el rendimiento de la reacción (Sanli y Canakci, 2008).

Los estudios más recientes se han enfocado hacia el desarrollo de catalizadores heterogéneos, a base de sólidos alcalinos y ácidos, que incluyen, zeolitas, catalizadores metálicos (Brito, et. al, 2007; Sun, et. al, 2008; Ilgen, et. al, 2009; Xie, et. al 2009), hidrotalcita de Mg/Al (Cantrell, et. al, 2005; Teng, et. al, 2009), hidrotalcita/KF (Fu, et, al, 2009), hidrotalcita KF/Ca-Mg-Al (Serio, et. al, 2007), KF/Al₂O₃ (Narasimharao, et. al, 2007), KF/Eu₂O₃ (Ngamcharussrivichai, et. al, 2007), KOH soportado en MgO (Li, et. al, 2009), compuestos cargados en alúmina (Wan, et. al, 2009; Cardoso, et. al, 2009), γ -Al₂O₃ (Granados, et. al, 2007), SO₄²⁻/ZrO₂ (Liu, et. al, 2008), resinas de intercambio iónico (Moura, et. al, 2008), fosfato vanadilo (Mittelbach, et. al, 1996), hetropoliácidos (Murugesan, et. al 2005), dolomitas, hidróxidos de doble lámina, aluminato de sodio, SnCl₂, óxido de calcio y etóxido de calcio. Sin embargo, la mayoría de estos sistemas han tenido problemas de estabilidad, perdiendo su eficiencia catalítica durante las condiciones de reacción. Además, de que requieren de una concentración de metanol y temperatura de reacción, superior a las utilizadas en el proceso convencional. A pesar de lo anterior, los catalizadores heterogéneos a base de sólidos alcalinos tienen muchas ventajas, tales como excelentes efectos de catálisis, fácil de separar y limpiar, prolongado tiempo de vida, simple de regenerar, entre otras (Moura, et. al, 2008; Silva, et. al, 2008).

Uno de los principales beneficios del biodiésel es su bajo contenido de azufre y que, debido a la presencia de oxígeno en su composición química, su combustión es más completa, reduciendo la emisión de partículas, monóxido de carbono e hidrocarburos no quemados, entre otros contaminantes (Larosa, 2001; 2003, Ballesteros, 2003).

El biodiésel tiene una ventaja ecológica, en comparación con el diésel de origen fósil, ya que reduce las emisiones de gases que provocan el efecto de invernadero. Así, por ejemplo, el uso de una tonelada de Biodiésel, evita la producción de 2.5 toneladas de dióxido de carbono (CO₂) y sobre todo elimina, si se usa el biodiésel sólo en los motores, las emisiones de azufre (SO₂) del diésel, evitando las lluvias ácidas; además, lo que es fundamental: es un combustible renovable y no finito como los hidrocarburos (Vasudevan, 2007). Entre otras ventajas con las que cuenta el biodiesel se pueden mencionar que es altamente biodegradable en el agua, por lo que en caso de derrame se degrada más rápidamente que el diésel convencional. No es tóxico, es aproximadamente 10 veces menos tóxico que la sal común. Reduce la dependencia de los combustibles fósiles. Reduce el calentamiento global debido a que emite menos CO₂ en su ciclo de vida, que el fijado mediante el proceso de fotosíntesis por las plantas usadas para producirlo. Tiene una combustión más completa que el diesel, disminuye en un 90% la cantidad de hidrocarburos no quemados y en 80% los aromáticos. Es menos volátil, más seguro de transportar y manipular, debido a que tiene un punto de inflamación (punto de flasheo) relativamente alto (150°C).

En México se tiene poca experiencia con el uso del biodiésel, dentro de los proyectos de biodiésel destaca el de la planta de biodiésel de Grupo Energéticos en Cadereyta, Nuevo León que produce este biocombustible a partir de aceites y grasas recicladas de la cafetería del Instituto Tecnológico de Monterrey, la producción de ésta planta es de 300 m³ al mes. Con esta producción se abastece de una mezcla B20 a un autobús de transporte de personal, así como a dos vehículos compactos propiedad del Instituto. Otro proyecto es el de la Universidad Vasconcelos de Oaxaca, en el que producen una mezcla B20 a partir de aceites vegetales de desecho, en la etapa demostrativa se tiene una producción de 3.6 m³

al mes de biodiesel, el cual es consumido por un autobús propiedad de la Universidad. (Vargas, 2007).

Actualmente en México no se cuenta con un marco legal que permita el empleo de biodiésel como combustible en los vehículos automotores, así como el correspondiente que permita normar la calidad y su comercialización. Uno de los primeros pasos se dio recientemente con la aprobación de la Ley para el Desarrollo y Promoción de los Bioenergéticos y que según sus desarrolladores, permitirá impulsar la agroindustria para la producción de etanol y otros biocombustibles como alternativa para contar con la autosuficiencia energética a través de fuentes renovables. Sin embargo, en ésta no se especifican claramente los mecanismos financieros y fiscales que se utilizarán para detonar y mantener el mercado del etanol. Asimismo en esta ley no se contempla la obtención de biodiésel a partir de grasas animales y desechos de aceites vegetales (SENER 2007).

Son numerosos los países que implementan el uso de biodiesel como fuente energética; principalmente el producido a partir de aceites vegetales. Tradicionalmente el aceite de colza y de girasol es usado como materia prima en países Europeos. Mientras que en EE.UU. los productores prefieren el biodiesel de aceite de soya. En Brasil, no sólo los aceites de palma, coco y soya; también de girasol y aceites de ricino se utilizan en la producción de biodiesel (Briggs y Palligarnai, 2008). En los últimos años muchos países se han enfocado en acciones y legislaciones que permitan la expansión del biodiesel en todo el mundo. Ejemplo de esto es que a nivel Europeo el biodiesel está experimentando un crecimiento sostenido del 35% anual (Hilbert, 2006). En Francia, todos los combustibles diesel poseen un mínimo del 1% de biodiesel. En Alemania, el biocombustible se comercializa en un gran número de estaciones de servicio y su empleo es común en los cruceros turísticos que navegan en sus lagos (Aguilar et al., 2007). En México se pueden emplear varios tipos de cultivos oleaginosos para su obtención, la palma africana es la opción más rentable debido a que se cuenta con alrededor de 2.5 millones de hectáreas con buen potencial para su cultivo, localizadas en los estados de Chiapas, Campeche, Guerrero, Michoacán, Oaxaca, Quintana Roo, Tabasco y Veracruz. También existen otros cultivos de diferentes tipos de oleaginosas tales

como ajonjolí, girasol, soya, coco, algodón, entre otras que podrían ser utilizados para la producción de biodiesel.

También se utilizan fuentes alternativas como los aceites de fritura usados y grasas animales (Martínez et al., 2011). Así mismo, los aceites que son desechados por la industria de los alimentos y que generan un problema ambiental, sirven para la producción de biodiesel (Gude, 2013; Agarwal, 2007).

Los aceites usados como materia prima para la producción de biodiesel pueden provenir de diversas fuentes tanto en el sector de alimentos (entre los que se encuentran establecimientos como hoteles, asaderos, restaurantes, cafeterías), como en los residuos obtenidos en el sector residencial, los cuales en la mayoría de los casos, son arrojados por el sistema de alcantarillado (Zhang, et al. 2003).

Actualmente, estos aceites representan un problema medio-ambiental, dado que sólo un pequeño porcentaje se recoge como vertimiento controlado, ya sea para ser dispuesto por la empresa de aseo local o para ser utilizado en la elaboración de jabones.

El proceso en la producción de biodiesel es mediante la reacción de transesterificación donde los triglicéridos reaccionan con un alcohol de bajo peso molecular y se transforman en ésteres en presencia de un catalizador, produciéndose la separación de estas cadenas de la molécula de glicerina. El metanol es el alcohol más utilizado debido en parte a su bajo costo (Demirbas, 2009). Ésta reacción requiere de varias etapas para obtener un biodiesel dentro de las especificaciones requeridas por el mercado, se inicia con el acondicionamiento de las materias primas, pasa a los reactores donde ocurre la transesterificación del aceite vegetal para transformarse en biodiesel y luego va a la zona de separación donde se purifica el producto deseado (Cardona et al., 2009). Finalmente, las cadenas ésteres se convertirán en biodiesel, reteniendo moléculas de oxígeno en su constitución, lo que le otorgará interesantes propiedades en la combustión. Además estas cadenas no contienen azufre, el cual es considerado un potente contaminante medioambiental. Por otro lado, la glicerina, luego de su purificación

puede ser utilizada, entre múltiples usos, en la industria farmacéutica y cosmética, donde cuenta con una gran demanda.

Un gran porcentaje del biodiesel producido en el mundo utiliza metanol como materia prima, es un insumo fundamental. En el presente trabajo se usará metanol de origen fósil, no renovable. Por el momento queda fuera de las expectativas del presente proyecto utilizar biometanol.

1.3 El material mesoporoso SBA-16

El material denominado SBA-16 (Santa Bárbara Amorfo No. 16) fue desarrollado por Stucky y colaboradores. Tiene una estructura cúbica de poros uniformes. Puede ser preparado en un rango de tamaños de poro (3.0 nm a 5.0 nm), con alta área superficial (600-800 m²/g) y espesores de pared de poro gruesas (3.1 nm a 6.4 nm). Esto se logra variando la temperatura (35 °C a 140 °C) y tiempo de reacción (11 h a 72 h) durante su preparación [Kim, et al. 2004]. El surfactante se puede recuperar por extracción con un solvente (etanol) o se puede eliminar por calcinación, en ambos casos se obtiene un material altamente ordenado y con alta estabilidad mecánica, térmica e hidrotérmica [Stevens, et al. 2006].

La SBA-16 se sintetiza por el método sol-gel y por medio de un mecanismo neutral que involucra interacciones del tipo de enlaces de hidrógeno entre surfactantes neutros (copolímeros anfifílicos de bloques) como agentes directores de la estructura y precursores inorgánicos neutros [Van der Voort, et al. 2002]. El papel del surfactante es el de guiar la formación de la estructura mesoporosa [Zhang, et al. 2009]. El copolímero de tres bloques es un surfactante que en solución tiene dos partes dentro de la misma molécula (un grupo de cabeza hidrofílico y una larga cola hidrofóbica) las cuales se agregan y auto-organizan de tal manera que minimizan el contacto entre sus extremos incompatibles. Con la adición del precursor inorgánico, las especies inorgánicas participan en interacciones del tipo de enlaces de hidrógeno con los grupos de cabeza del surfactante dando como resultado la formación de una mesoestructura (inorgánico-

surfactante) ordenada de forma cúbica. Durante la etapa de madurado la mesoestructura se consolida adquiriendo sus características finales. Finalmente, el surfactante se elimina por extracción con un solvente o por calcinación para obtener el material mesoporoso ordenado.

Se puede ver claramente, que la SBA-16 posee propiedades texturales apropiadas para ser considerado como material de soporte, puesto que su alta área superficial permitirá la incorporación de nanopartículas de óxidos metálicos (especies activas) para la formulación de catalizadores heterogéneos soportados. Además, la SBA-16 posee un arreglo cúbico de poros interconectados, lo que facilitaría la difusión de los reactivos al interior de sus poros donde se encuentran los sitios catalíticamente activos.

Los catalizadores heterogéneos a base de sólidos alcalinos tienen muchas ventajas, tales como sus excelentes efectos de catálisis, son fáciles de separar y limpiar, tienen un prolongado tiempo de vida, son simples de regenerar, entre otras.

En este sentido, este proyecto de investigación se enfoca en la producción de biodiesel a partir de la reacción de transesterificación del aceite de reúso utilizando catalizadores heterogéneos alcalinos del tipo de los óxidos metálicos alcalinos y específicamente de MgO/SBA-16. Por lo cual, se prepararon catalizadores de MgO/SBA-16 con diferentes porcentajes de MgO y se examinó su influencia en la eficiencia catalítica (actividad, selectividad y estabilidad) de los diferentes porcentajes de MgO.

1.4 Sonoquímica

El interés en ultrasonido y los efectos cavitacionales datan de más de 100 años. El primer reporte de cavitación fue realizado en 1895 por Thornycroft y Barnaby, cuando ellos notaron que la hélice de su submarino el H.M.S. Daring se picó y erosionó. Veinte años después, en 1917, Lord Rayleigh publicó el primer modelo matemático describiendo un evento cavitatorio en un fluido incompresible. El ultrasonido no fue usado para aumentar las velocidades de las reacciones sino

hasta 1927 cuando Loomis reportó los primeros efectos químicos (Richard y Loomis, 1927) y biológicos (Wood y Loomis, 1927) del ultrasonido. Diez años después Brohult (1937) descubrió que el ultrasonido degrada un polímero biológico. Investigaciones en éste campo de sonoquímica se expandieron a la degradación de polímeros sintéticos por Schmid y Rommel en 1939.

La Sonoquímica es la aplicación de ultrasonido para reacciones químicas y procesos. El mecanismo que causa efectos sonoquímicos en líquidos es el fenómeno de la cavitación acústica (www.Hielcher.com). La cavitación es “la formación, crecimiento y colapso implosivo de burbujas en un líquido”. El colapso cavitacional produce un calentamiento local intenso (~5000 Kelvin), altas presiones (~1000 atm) y grandes tasas de calentamiento y enfriamiento (>10⁹ K/s) (Suslick 1998; Mason y Lorimer, 2002). Las burbujas de la cavitación son burbujas de vacío. El vacío es creado por una superficie en movimiento rápido de un lado y un líquido inerte en el otro. La diferencia de presión resultante sirve para superar las fuerzas de cohesión y adherencia en el líquido.

El ultrasonido ocurre a una frecuencia mayor de 16 kHz, mayor que la frecuencia audible del oído humano, y es típicamente asociada con el rango de frecuencia de 20 kHz a 500 Mhz. El nivel de frecuencia es inversamente proporcional al poder de salida (Thompson y Doraiswamy, 1999).

Los efectos y ventajas de la sonoquímica que se pueden observar en las reacciones químicas y procesos son el aumento de la velocidad de reacción, el aumento de la producción de la reacción, el uso de energía más eficiente, métodos sonoquímicos para cambios en la vía de la reacción, mejora del rendimiento de los catalizadores de transferencia de fase, uso de reactivos de calidad habitual o técnica, activación de metales y sólidos, aumento de la reactividad de los reactivos o catalizadores, mejora la síntesis de partículas, y recubrimiento de nanopartículas.

El ultrasonido ha probado ser una herramienta muy útil en mejorar la velocidad de reacción en una variedad de sistemas de reacciones. Éste método ha incrementado satisfactoriamente la conversión, mejorado el rendimiento, cambiado la ruta de reacción, e iniciado la reacción en sistemas biológicos, químicos, y

electroquímicos. Este método no convencional de mejorar la velocidad, un campo llamado la sonoquímica, se ha vuelto una amplia técnica utilizada en el laboratorio. Aunque su uso en la industria es limitado debido a que el proceso de producir ultrasonido es ineficiente en cuanto a los altos costos de operación, éste método ha empezado a ser atractivo debido a que los costos de operación son menores al reducir o eliminar costos de otros procesos. El uso de ultrasonido puede habilitar sus beneficios al disminuir condiciones de operación tales como menores temperaturas y presiones, elimina costo de solventes extras, reduce el número de pasos de la síntesis mientras al mismo tiempo aumenta los rendimientos, permitiendo el uso de menores agentes y solventes, y aumenta la actividad de los catalizadores existentes. Por esta razón, el uso de ultrasonido parece ser una prometedora alternativa para las industrias químicas y farmacéuticas. Además, la aplicación industrial se sigue investigando para que sea una opción factible en el esfuerzo de intensificar procesos a gran escala (Ondrey et al., 1996).

Con este sistema, además de disminuir el tamaño de las burbujas (145 nm) comparado con el sistema convencional de agitación (500 nm), se incrementa la transferencia de masa en la interfase aumentando así el rendimiento de la reacción (Talebian et al., 2013). La velocidad de reacción depende del grado de emulsificación dentro del sistema (Ji et al., 2006). Utilizando un reactor ultrasónico para la producción del biodiesel, se reduce drásticamente el tiempo y la energía necesaria para la reacción, no sólo reduce el tiempo de proceso sino también de separación (Gude y Grant, 2013). Según Bofito (Bofito et al 2014) a temperaturas de 20°C, la conversión de los ácidos grasos libres obtenidos con sonoquímica alcanza un 68% contra una agitación mecánica convencional en la que la conversión es de solo un 23%. Esto es atribuido a que la cavitación acústica incrementa la transferencia de masa en la vecindad de los sitios activos. El mecanismo de reacción sonoquímica conlleva además un aumento en la eficiencia catalítica, con ello se puede ahorrar hasta un 50% la cantidad de catalizador utilizada en el proceso si lo comparamos con los métodos convencionales de agitación (www.hielscher.com).

2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1 Hipótesis

Las adecuadas propiedades texturales (área superficial, diámetro de poro, volumen de poro y morfología del poro) de la sílice mesoporosa de SBA-16 permitirá una alta dispersión y estabilización de las nanopartículas de MgO en la superficie interna de los poros y en consecuencia incrementar su eficiencia catalítica en la reacción de transesterificación del aceite vegetal de reúso.

Además, el conocimiento de las propiedades fisicoquímicas del aceite vegetal de reúso y del biodiesel, permitirán identificar las mejores condiciones de la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel de alta calidad.

2.2 Objetivos

2.2.1 Objetivo General

Desarrollar catalizadores heterogéneos, con apropiadas propiedades de basicidad superficial y estabilidad, que permitan optimizar las condiciones de la reacción de trans-esterificación (relación molar de metanol a aceite vegetal, temperatura de reacción, concentración de catalizador y tiempo de reacción) para la producción de biodiesel de alta calidad y con alto rendimiento.

2.2.2 Objetivos Específicos

1) Obtener información acerca de la calidad del aceite vegetal de reúso mediante diferentes técnicas (índice de acidez, índice de humedad, índice de peróxido, viscosidad y composición química).

2) Preparar y caracterizar el catalizador heterogéneo y analizar sus propiedades estructurales, texturales, electrónicas y de basicidad superficial.

3) Determinar las mejores condiciones de la reacción de transesterificación, (relación molar de metanol/aceite, temperatura de reacción, tiempo de reacción y carga del catalizador).

4) Evaluar el biodiesel obtenido para obtener información acerca de su calidad y rendimiento de la reacción.

3. METODOLOGÍA

3.1 Síntesis de la sílice cúbica mesoporosa SBA-16 (material de soporte).

El material mesoporoso de sílice SBA-16 se sintetizó de acuerdo al procedimiento descrito por Flodström y Alfredsson (2003), utilizando el copolímero de tres bloques Pluronic (BASF, EO106-PO70-EO106, F127) como agente director de la estructura y tetraetil ortosilicato (TEOS, 98%, Aldrich) como la fuente de sílice.

En una síntesis típica, el copolímero de tres bloques se disuelve en una solución de agua y HCl 2M (HCl, J.T. Baker, 36.6%) con agitación constante y a temperatura ambiente (Figura 3.1).



Figura 3.1 Síntesis SBA-16 con agitación constante a temp. ambiente en un baño de aceite

Posteriormente, se adiciona a la solución anterior la cantidad requerida de TEOS y la reacción se mantiene a temperatura ambiente y con agitación constante durante 24 h. Una vez transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se transfiere a un bote de polipropileno y se calienta a 80°C durante 48 h sin agitación. Después de la síntesis, el sólido obtenido se recupera por filtración, se lava varias veces con agua destilada, se seca a 100°C y finalmente se calcina a 500°C durante 6 h para eliminar el molde orgánico. En la Figura 3.2 se muestra paso a paso el diagrama para la síntesis de la SBA-16.

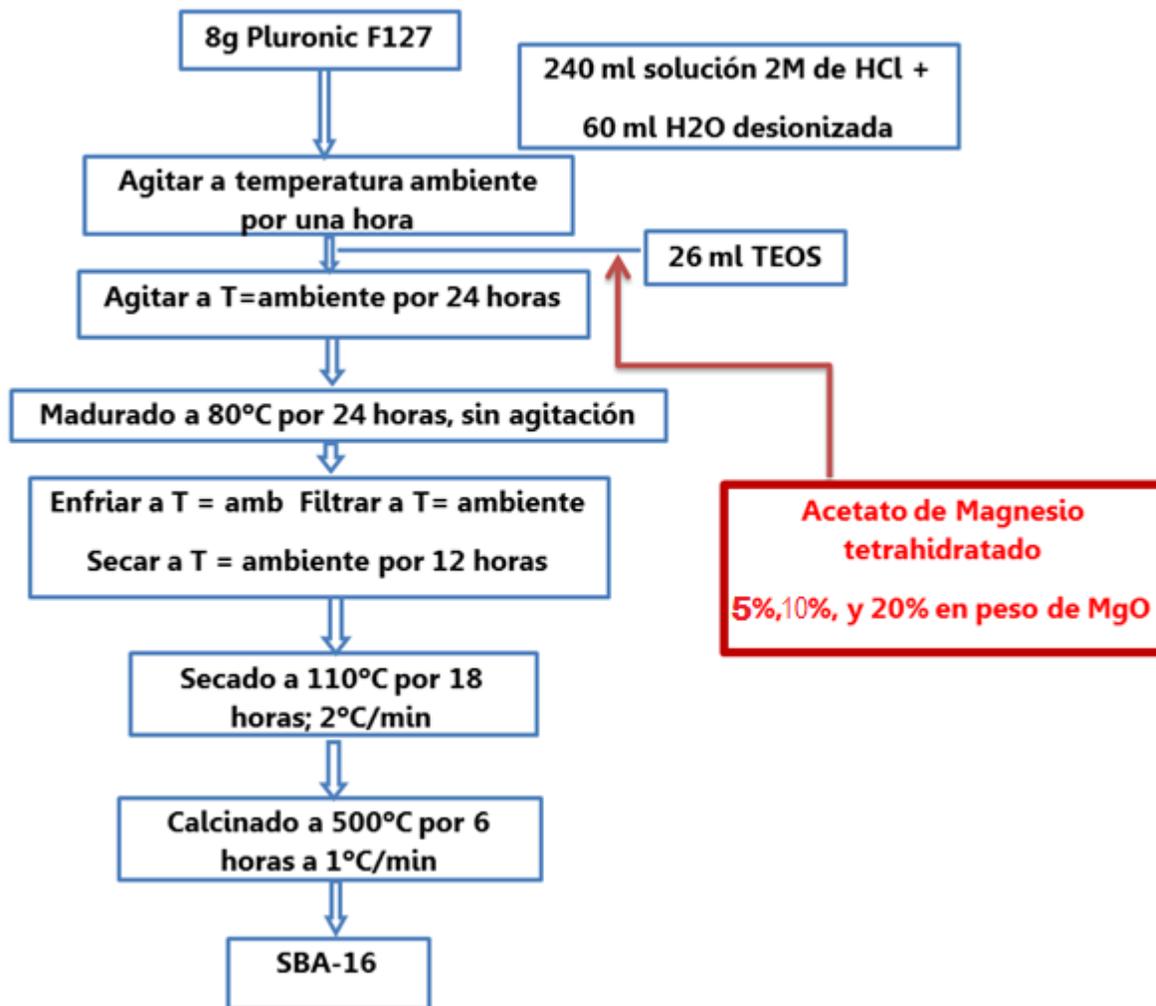


Figura 3.2 Esquema del procedimiento de la síntesis de la SBA-16

3.2 Síntesis de los catalizadores heterogéneos de MgO/SBA-16.

Se incorporaron diferentes cantidades de MgO en la SBA-16 utilizando como precursor acetato de magnesio, para obtener los siguientes porcentajes en peso de MgO: 5, 10 y 20. Los materiales obtenidos se denominaron 5MgO/SBA-16, 10MgO/SBA-16 y 20MgO/SBA-16, de acuerdo a los porcentajes en peso.

La síntesis de cada uno de los materiales anteriores se realizó empleando el mismo procedimiento para obtener la SBA-16; pero la cantidad de acetato de magnesio se adicionó una hora después de haber agregado el TEOS. Los tiempos

y temperaturas de reacción, madurado, secado y calcinado para preparar los soportes modificados con magnesio fueron los mismos que se utilizaron en la síntesis de la SBA-16. También, en la Figura 3.2 se presenta un esquema para la síntesis de los catalizadores.

3.3 Caracterización del soporte SBA-16 y de los catalizadores MgO/SBA-16.

3.3.1 Análisis Químico.

La carga de MgO en la sílice mesoporosa SBA-16, x%MgO/SBA-16, se determinó mediante Espectroscopia de Emisión Atómica Inductivamente Acoplada (ICP) utilizando un equipo Pekin Elmer Optima 3300DV.

Primero, se realizó una digestión con las muestras sólidas (en una mezcla de HF, HCl y HNO₃) en un equipo de microondas por 2 horas. Después se tomaron alícuotas de la solución y se diluyeron a 50 mL usando agua desionizada (calidad 18.2 mΩ).

3.3.2 Difracción de Rayos-X (DRX).

El análisis de difracción de rayos X de nuestro material de sílice mesoporoso SBA-16 y de los catalizadores de MgO/SBA-16, en forma de polvos, se realizó para comprobar la formación de la estructura mesoporosa cúbica en la SBA-16 y la fase cristalina del MgO. Las mediciones de los difractogramas se registraron en un difractómetro Bruker D8 Advance (Figura 3.3), utilizando radiación monocromática Cu K α en el rango 2 θ de 0.5 ° a 80°.



Figura 3.3 Difractómetro Bruker D8 Advance

3.3.3 Espectroscopía de Reflectancia Difusa en el rango UV- Vis.

La espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) en el rango de UV-vis (200-800 nm) permitió obtener información sobre el estado electrónico del MgO en las sílices mesoporosas. Este estudio se realizó en un espectrofotómetro CARY 5000. Las muestras se analizaron en polvo a temperatura ambiente, el soporte puro (SBA-16) se utilizó como referencia.

3.3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Las imágenes de TEM de nuestros materiales de sílice mesoporoso SBA-16 y MgO/SBA-16 se obtuvieron en un microscopio JEOL JEM-2000FX FASTEM operando a 200 kV con muy baja iluminación para evitar la destrucción del material bajo el haz de electrones.

3.3.5 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K.

Las propiedades texturales del material de sílice mesoporoso SBA-16 se determinaron mediante las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K en un equipo autosorb Quantachrome iQ2 (Figura 3.4). El área específica de la muestra se calculó de acuerdo a la ecuación de B.E.T. (Brunauer-Emmet-Teller) utilizando los datos de la isoterma de adsorción en el intervalo de presiones relativas de $0.03 < P/P^0 < 0.3$. La distribución del tamaño de poro se calculó mediante el método de B.J.H. (Barret-Joyner-Halenda) y utilizando los datos de la isoterma de desorción. El volumen total de poro se estimó a partir de la cantidad de nitrógeno adsorbido a la presión relativa de 0.98.



Figura 3.4 Equipo autosorb Quantachrome iQ2

3.4 Reacción de transesterificación para la producción de biodiesel.

La obtención de biodiesel se realizó mediante la reacción de transesterificación del aceite vegetal de reúso con metanol en presencia de catalizadores heterogéneos básicos de MgO-SBA-16.

En la reacción de transesterificación, un mol de triglicéridos reacciona con tres moles de metanol para formar un mol de glicerol y tres moles de los respectivos

alquilésteres, en una secuencia de tres reacciones reversibles donde los triglicéridos se convierten a diglicéridos, monoglicéridos y finalmente glicerol. El glicerol y los ésteres son productos inmiscibles que se distribuyen en dos fases después de la reacción. Estas fases se pueden separar después de decantar o centrifugar. En la Figura 3.5 se observa paso a paso las etapas de la reacción de transesterificación.

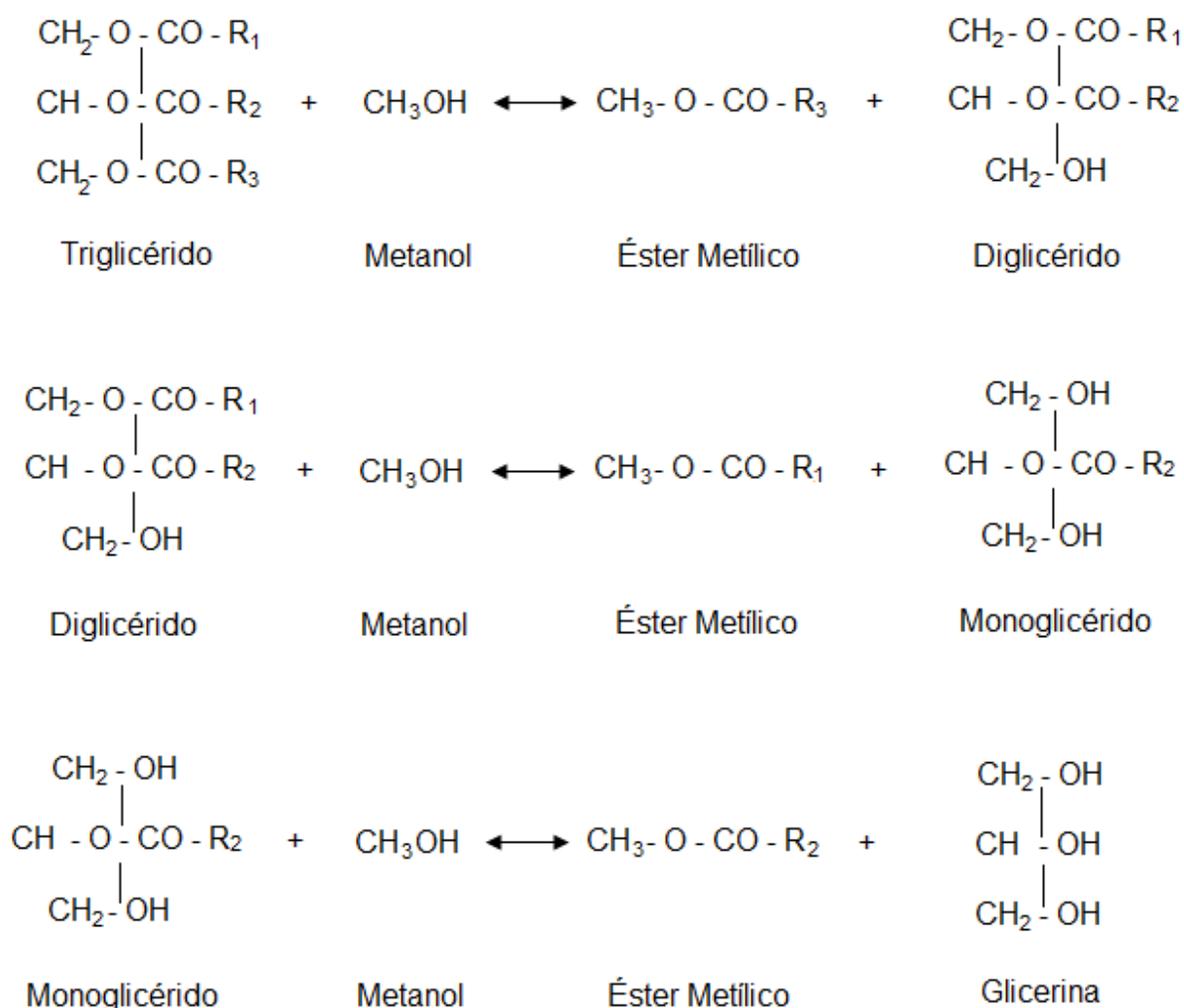


Figura 3.5 Etapas de la reacción de transesterificación.

3.4.1 Caracterización de la materia prima (aceite vegetal de reúso)

El aceite que se utilizó para fines de ésta investigación es aceite de cocina de desecho que acopia el Laboratorio de Bioenergéticos de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Querétaro, proveniente de comercios dedicados a

la producción de papas fritas, ubicados en la Ciudad de Querétaro, Qro. en México. El metanol utilizado en este estudio fue suministrado por Aldrich (ACS grado certificado).

3.4.1.1 Determinación del índice de acidez.

La determinación del índice de acidez permite calcular la acidez del aceite debido a la presencia de ácidos grasos libres. El conocer la acidez del aceite vegetal permite calcular la cantidad adecuada de catalizador para la reacción de transesterificación. El método de la ASTM D 664 marca el límite máximo 0.5 mg KOH/g muestra.

Según el Standard ASTM D974 el número de ácido es la cantidad de base, expresada como miligramos de hidróxido de potasio por gramo de muestra, requerido para titular una muestra hasta un punto final especificado. Para lo cual, se realizó una titulación potenciométrica, utilizando una solución de KOH en isopropanol y fenoftaleína como indicador, y dada su mayor simplicidad y consistencia entre los resultados es más apropiado.

Primeramente se preparó la solución a titular, colocando 10 ml de alcohol isopropílico, 1ml de aceite reuso y 2 gotas de indicador fenoftaleína, bajo agitación. Se prepararon tres soluciones, con el propósito de realizar por triplicado el análisis.

Por otra parte, se preparó la disolución de referencia KOH 0.1%, disolviendo 0.1 gr de KOH en 100 ml de agua destilada y se vertió en la bureta para la titulación.

Posteriormente, se realizó la titulación del aceite añadiendo gota a gota la solución de referencia a la solución a titular y observando que el color rosado de la fenoftaleína en medio básico, permaneciera por lo menos 30 segundos. Se anotó el volumen de KOH que se usó y se realizaron de esta manera las tres determinaciones.

3.4.1.2 Determinación del contenido de humedad

Según el estándar ASTM D2709, el volumen de agua libre y sedimentos se cuantifican mediante centrifugación. Esto es una medida de la limpieza del combustible. Para determinar la humedad se utilizó una centrífuga modelo Universal 320 marca Hettich (Figura 3.6). En el procedimiento utilizado se centrifugó la muestra y el volumen de agua que se depositó en el fondo del tubo se tomó como porcentaje volumétrico de agua en el aceite. Se realizó la centrifugación de 5 muestras del aceite de reúso a 6000 revoluciones por minuto (rpm) durante 10 minutos.



Figura 3.6 Centrífugadora modelo Universal 320 marca Hettich

3.4.1.3 Determinación del índice de peróxido

Su determinación se basa en la capacidad de los peróxidos generados en la oxidación de las grasas para liberar yodo del yoduro potásico en presencia de ácido acético y la posterior titulación del yodo con una solución de tiosulfato de sodio, 1 normal. Por lo que esta prueba determina el grado de deterioro oxidativo que ha sufrido una grasa.

El índice de peróxido se determinará mediante la siguiente ecuación:

$$I_p = \frac{N \times (V_m - V_B) \times 100}{m}$$

I_p = Índice de peróxido como meq de $\frac{O_2}{1000g}$ de muestra

N = Normalidad de la solución de tiosulfato de sodio

V_m = ml de tiosulfato consumidos en la titulación de la muestra

V_B = ml de tiosulfato consumido en la titulación del blanco

m = masa de la muestra

3.4.1.4 Análisis termogravimétrico (TGA-DTG)

La composición química del aceite de reúso utilizado para la reacción de transesterificación se determinó mediante un análisis termogravimétrico, ya que ésta técnica es adecuada para determinar la calidad del aceite. Se observaron los puntos de ebullición de los diferentes componentes presentes en el aceite. Los valores del análisis termogravimétrico (TGA) se obtuvieron en un equipo TGA Q500 TA Instruments (figura 3.7), a una rapidez de calentamiento de 10°C/min, iniciando desde temperatura ambiente (25°C) y hasta 500°C, empleando una atmósfera dinámica de nitrógeno con un flujo de 60 ml/min. Para cada análisis se utilizó 5 mg de muestra colocadas en charolitas de platino.



Figura 3.7 Equipo TGA Q500 TA Instruments

3.4.1.5 Desorción de CO₂ a Temperatura Programada.

Por medio de la desorción de CO₂ a temperatura programada se determinaron las propiedades de basicidad superficial del soporte puro (SBA-16) y de los catalizadores de MgO-SBA-16, utilizando un equipo Micromeritics 2900 equipado con un detector de termoconductividad (TCD). Las muestras fueron desgasificadas en un flujo de He (He, Air Liquid, 99.996 %) a 110 °C y se saturaron de CO₂ utilizando una mezcla de CO₂/He (5 % en vol. de CO₂) a 80 °C durante 30 min, seguido de un flujo de Ar durante una hora. La desorción de CO₂ se realizó calentando las muestras hasta 1000 °C (10 °C/min).

3.4.2 Reacción de transesterificación para la producción de biodiesel: proceso heterogéneo con agitación mecánica convencional.

3.4.2.1 Condiciones de reacción.

Para cada experimento se utilizaron 25 ml de aceite vegetal de reúso, 1 g de catalizador MgO/SBA-16 (con 5, 10 y 20 % en peso de MgO), dos relaciones

molares de metanol a aceite de reúso de 3:1 y 6:1, temperatura de reacción de 60°C y tiempo de reacción de 3h, bajo agitación convencional (mecánica).

Una vez terminada la reacción, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente, en este momento se observó una separación de fases muy marcada entre el biodiesel y la glicerina. Posteriormente, la fase de biodiesel se decantó y se colocó en un embudo de separación y se dejó reposar. Se estudió el efecto de la concentración de catalizador, de la relación molar de aceite/metanol, de la temperatura y tiempo de reacción. En la Figura 3.8 se ilustra el diagrama de los pasos seguidos para la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel con agitación convencional.

Para las reacciones de transesterificación con agitación convencional se utilizará un reactor de vidrio con reflujo en el cual será posible controlar la temperatura ($\pm 2^\circ\text{C}$) y la agitación, evitando las pérdidas de metanol y observando la evolución de la reacción. En la Figura 3.9 se observa el equipo que será utilizado para llevar a cabo las reacciones.

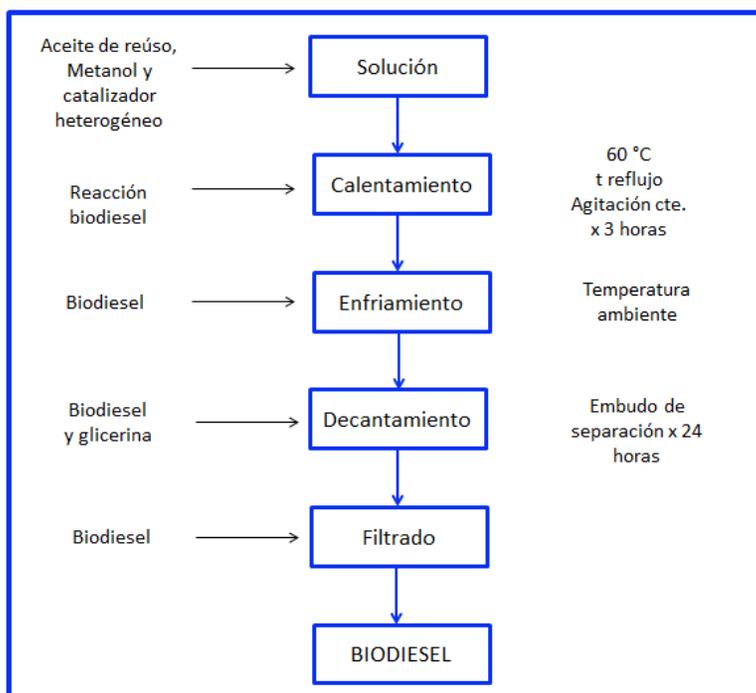


Figura 3.8 Esquema del procedimiento de la reacción de transesterificación de biodiesel con cat. Heterogéneos y agitación convencional

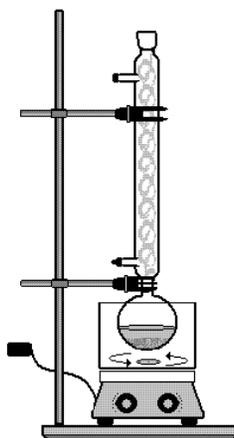


Figura 3.9 Reactor equipado con reflujo y agitación magnética

3.4.3 Reacción de transesterificación para producción de biodiesel: proceso heterogéneo con radiación ultrasónica.

3.4.3.1 Condiciones de reacción.

El proceso involucra la aplicación de la radiación ultrasónica directamente a la mezcla de reacción (aceite de reúso, metanol y catalizador) para ser convertida en biodiesel y glicerol, sin la aplicación de agitación mecánica ni de calentamiento externo.

Para cada experimento se utilizaron 25 ml de aceite vegetal de reúso, 1 g de catalizador MgO/SBA-16 (con 5, 10 y 20 % en peso de MgO), una relación molar de metanol a aceite de 3:1, y un tiempo de reacción de 5 min, bajo radiación ultrasónica de alta frecuencia variando la amplitud del ultrasonido a 25, 50 y 75 % (las cuales se relacionan con la potencia ultrasónica (Hingu, 2010).

Una vez terminada la reacción, se prosiguió a realizar los mismos pasos de decantación, separación y filtración que para el método con agitación convencional descritos en el apartado 3.4.2. En la Figura 3.10 se muestra el diagrama de los pasos para realizar la reacción de transesterificación utilizando el proceso de radiación ultrasónica.

Para las reacciones realizadas utilizando ultrasonido, la temperatura de reacción se incrementó por la aplicación directa de la radiación ultrasónica, la cual

se mantuvo constante a una temperatura entre los 55 y 60°C. En ningún caso, se utilizó calentamiento externo.

De esta manera, se obtiene un biodiesel con pH neutro, evitando el uso de grandes volúmenes de agua que se requieren en los varios ciclos de lavado del biodiesel obtenido tradicionalmente sin el uso de catalizadores heterogéneos. El biodiesel así obtenido, queda dispuesto para su caracterización.

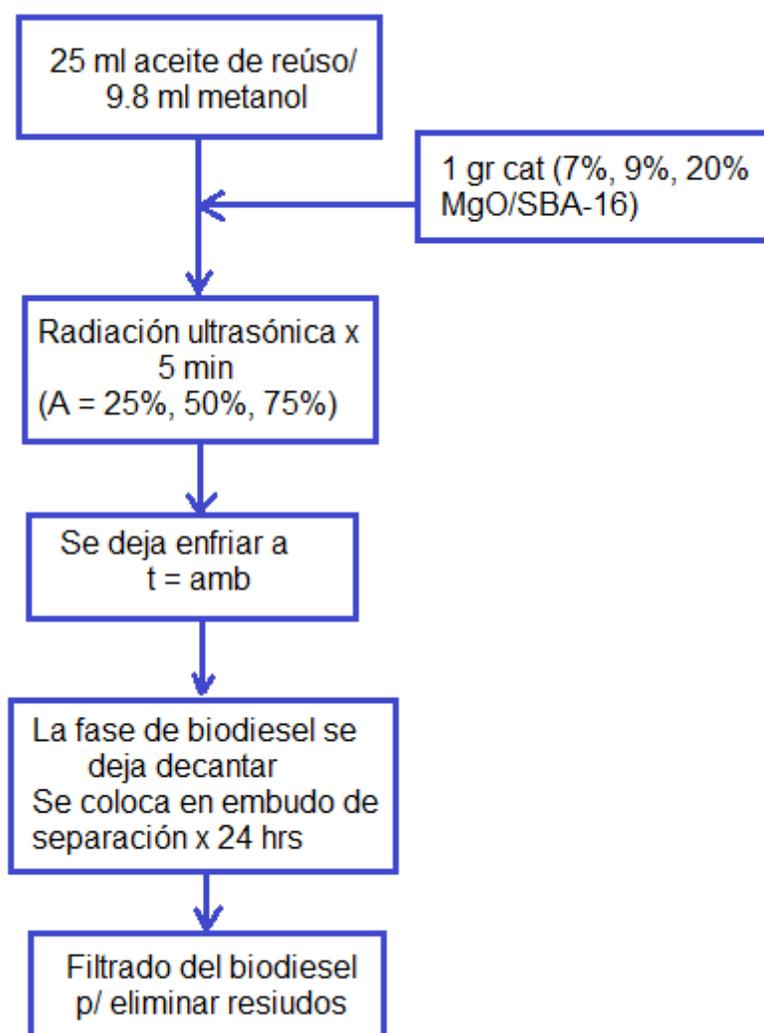


Figura 3.10 Diagrama de pasos de reacción de transesterificación con cat. Heterogéneos y radiación ultrasónica

3.4.3.2 Unidad de radiación ultrasónica

La fuente de irradiación ultrasónica se obtuvo de un equipo de ultrasonido UP 200 Ht marca Hielscher (Figura 3.11). El sonicador tiene una potencia de salida de 200 W a una frecuencia fija de 26 kHz. El sonotrodo es de titanio con 10 niveles de amplitud para variar el efecto de la aplicación ultrasónica.



Figura 3.11 Equipo de ultrasonido UP 200 Ht marca Hielscher.

3.5 Caracterización del biodiesel

3.5.1 Determinación de viscosidad.

La viscosidad del biodiesel puede variar dentro de un amplio rango dependiendo de la naturaleza de la clase de ácidos grasos a partir de los que se haya producido, sin embargo, es importante asegurar una viscosidad mínima para evitar pérdidas de potencia debidas a fugas en la bomba de inyección y en el inyector del motor, y mantenerse por debajo de una viscosidad máxima considerando las condiciones de desempeño, tamaño y diseño de los motores y las características de los sistemas de inyección. Los valores de la viscosidad cinemática definido por las normas en los estándares internacionales de calidad para el biodiesel (BD 100) están de 3.5 y 5.0 mm²/s determinados a 40°C. La viscosidad cinemática del diesel No. 2 es de 2.7 mm²/s a 311 K.

El estándar ASTM D6751 especifica la viscosidad cinemática definida como la resistencia a fluir de un flujo cuando se encuentra bajo el efecto de la gravedad, y se puede medir empleando el método descrito en el estándar ASTM 445 para viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos.

La viscosidad cinemática se determinó utilizando un viscosímetro marca Brookfield modelo DV2T (Figura 3.12). Este método consiste en medir el tiempo que toma un volumen dado del líquido en fluir por gravedad a través del viscosímetro calibrado de tipo capilar de vidrio a una temperatura determinada, en este caso 40°C, utilizando un baño de temperatura controlada.

La viscosidad cinemática se puede calcular empleando la ecuación:

$$v = C \cdot t$$

v: Viscosidad cinemática, mm²/s

C: Constante de calibración del viscosímetro

t: Tiempo, s



Figura 3.12 Viscosímetro marca Brookfield modelo DV2T

3.5.2 Determinación del índice de acidez.

Se determinó el índice de acidez del biodiesel mediante el mismo procedimiento para el aceite de reúso descrito en el apartado 3.1.1.

3.5.3 Análisis Termogravimétrico (TGA-DTG).

La composición química del biodiesel también se determinó mediante un análisis termogravimétrico, ya que ésta técnica es adecuada para determinar la calidad del biodiesel. Se observaron los puntos de ebullición de los diferentes componentes presentes en el biodiesel. Los valores del análisis termogravimétrico (TGA) se obtuvieron en el mismo equipo reportado en la sección 3.4.2.4 bajo las mismas condiciones y que se utilizó para determinar la calidad del aceite de reúso.

3.5.4 Análisis Diferencial de Barrido (DSC).

El análisis diferencial de barrido (DSC) del biodiesel obtenido en este estudio se determinó en un equipo DSC Q2000 TA instruments, con el propósito de conocer la energía liberada por la combustión del biodiesel y se comparó con la energía liberada por una muestra de diésel de petróleo.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos tanto de la caracterización físico-química del aceite vegetal de reúso (materia prima), como de los catalizadores sintetizados y del biodiesel (producto). Así como el efecto de las condiciones de reacción en la transesterificación del aceite para la producción del biodiesel.

4.1 Caracterización del soporte y de los catalizadores heterogéneos.

4.1.1 Análisis químico.

Al material de sílice mesoporosa SBA-16 se le adicionó diferentes cantidades de MgO. La cuantificación del MgO (por análisis químico) presente en las muestras sintetizadas x%MgO-SBA-16 se presenta en la tabla 4-1. Como se observa en esta tabla, el contenido de MgO de todos los materiales híbridos se encuentran entre el rango de 4.0-19.0% en peso.

Tabla 4-1 Cuantificación de la carga de MgO en los catalizadores (análisis químico).

Catalizador	MgO (% en peso)
MgO-SBA-16	4.0
MgO-SBA-16	9.0
MgO-SBA-16	18.0

4.1.2 Difracción de Rayos-X a bajos ángulos del soporte y de los catalizadores.

La Figura 4.1 muestra los patrones de difracción de Rayos-X a bajos ángulos de del soporte SBA-16 y de los catalizadores MgO-SBA-16. El difractograma de la SBA-16 presenta una primera reflexión muy intensa en 0.9° en 2θ , seguida por otras dos reflexiones muy débiles en 1.2° y 1.5° en 2θ , que de acuerdo a la literatura corresponden a las reflexiones [1 0 0], [2 0 0] y [2 1 1], respectivamente, asociadas con la simetría cúbica (Kim, et al. 2004; Van deer Voort, et al. 2002). Lo que demuestra que se ha obtenido exitosamente la sílice mesoporosa con arreglo cúbico de los poros y que corresponden a la SBA-16.

Los difractogramas de los catalizadores de MgO-SBA-16, con los diferentes porcentajes en peso de MgO, presentan las reflexiones de la SBA-16 pura con ligeros desplazamientos a valores ligeramente mayores en 2θ ; provocados muy probablemente, por la incorporación de las partículas de MgO en el interior de los poros de la SBA-16. Estos resultados indican que la incorporación de las partículas de MgO en la SBA-16 no altera la estructura mesoporosa de la misma.

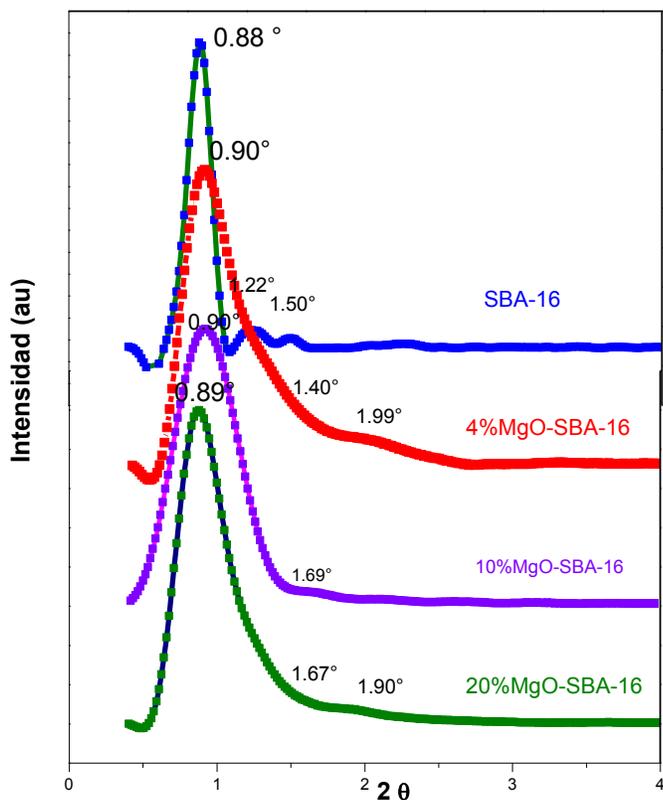


Figura 4.1 Difractograma de Rayos X a bajos ángulos del soporte SBA-16 y de los catalizadores MgO-SBA-16.

4.1.3 Difracción de rayos-x a ángulos normales del soporte y de los catalizadores.

En la Figura 4.2 se exhiben los patrones de difracción de rayos-x tanto del soporte SBA-16 como de los catalizadores heterogéneos MgO-SBA-16. Como se puede ver en la Figura 4.2, los 4 patrones de difracción muestran una reflexión intensa y amplia centrada en aproximadamente 23° en 2θ , que se asigna a la sílice (SiO_2) amorfa (Tuel *et al.*, 2003).

Los difractogramas de los catalizadores MgO-SBA-16, con diferentes cargas de MgO (5, 10 y 20 % en peso), únicamente presentan la reflexión intensa y amplia ($2\theta = 23^\circ$) del SiO_2 amorfo y prácticamente no muestran las reflexiones características de la magnesia. Lo cual se puede deber a una muy alta dispersión

de las partículas de MgO en el interior de los poros de la SBA-16 y en consecuencia las partículas de MgO serían muy pequeñas, por debajo de los 5 nm y no serían detectadas por la difracción de rayos X.

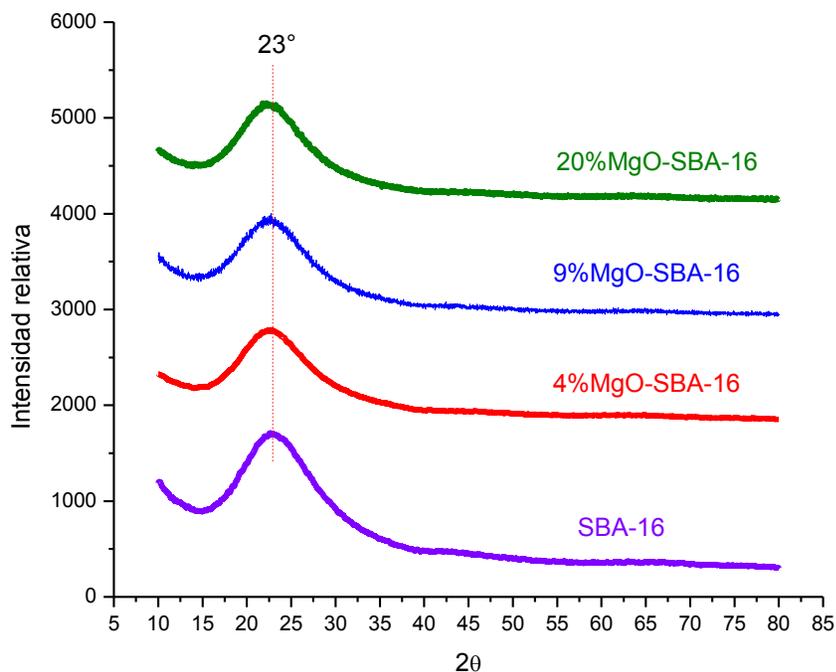


Figura 4.2 Difractograma de rayos-x a ángulos normales del soporte SBA-16 y de los catalizadores MgO-SBA-16.

4.1.4 Espectroscopía de Reflectancia Difusa en el rango UV-vis.

La Figura 4.3 presenta los espectros de absorción de los catalizadores de MgO-SBA-16 (con 5, 10 y 20 % en peso de MgO) calcinados a 500 °C.

Los espectros electrónicos presentan una banda de absorción en el rango UV de 200-300 nm, que de acuerdo a la literatura se ha asignado al ion de Mg²⁺ en el óxido de magnesio (Hattori, 2001). Este resultado confirma la presencia del MgO en los catalizadores.

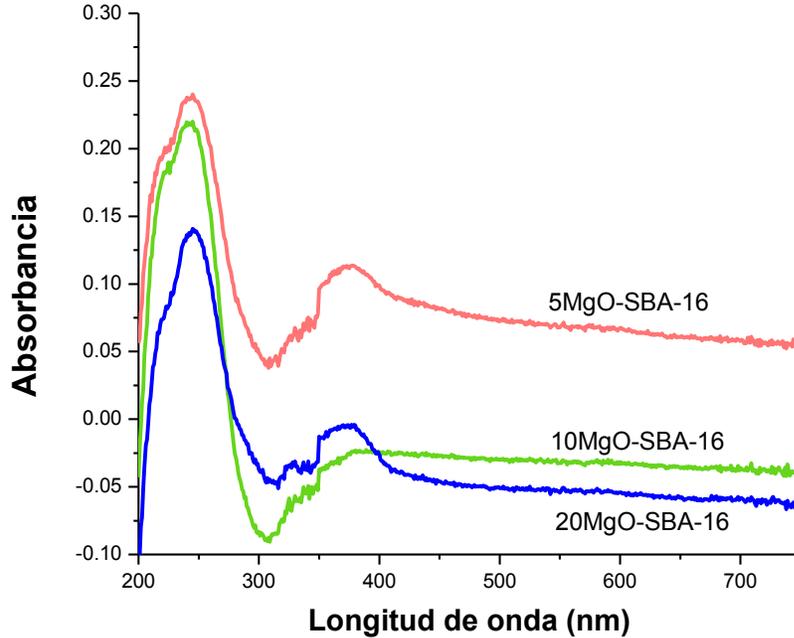


Figura 4.3 Espectro de UV-vis de los catalizadores MgO-SBA-16.

4.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Las imágenes obtenidas por TEM de nuestro material de sílice mesoporoso se presentan en la Figura 4.4 (a, b). En Figura 4.4 (a) se puede observar que nuestro material de sílice mesoporoso SBA-16 corresponde a una estructura mesoporosa altamente ordenada con un arreglo cúbico de poros uniformes y que corresponde a la estructura de la sílice mesoporosa SBA-16 reportada en la literatura (Flodström, et al. 2003; Luan, et al. 1999; Tuel and Pfalzgraf, 2003). En la Figura 4.4 (b) se ve claramente el arreglo ordenado de los poros de la SBA-16.

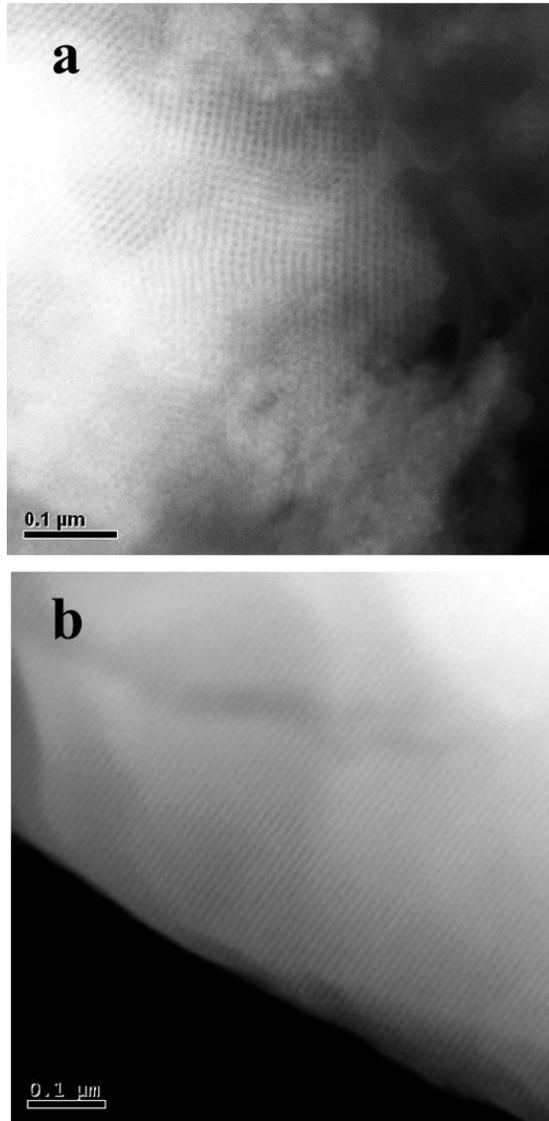


Figura 4.4 Imágenes de TEM de la SBA-16.

En la Figura 4.5 se exhibe la imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) del catalizador de 20%MgO-SBA-16. En ella se observa una matriz cúbica bien ordenada de mesoporos que se puede ver cuando el haz de electrones es paralelo al eje principal de los poros. Este resultado indica que la incorporación del MgO en el interior de los poros de la SBA-16 no altera la estructura mesoporosa, lo que confirma los resultados de DRX a bajos ángulos anteriormente analizados.

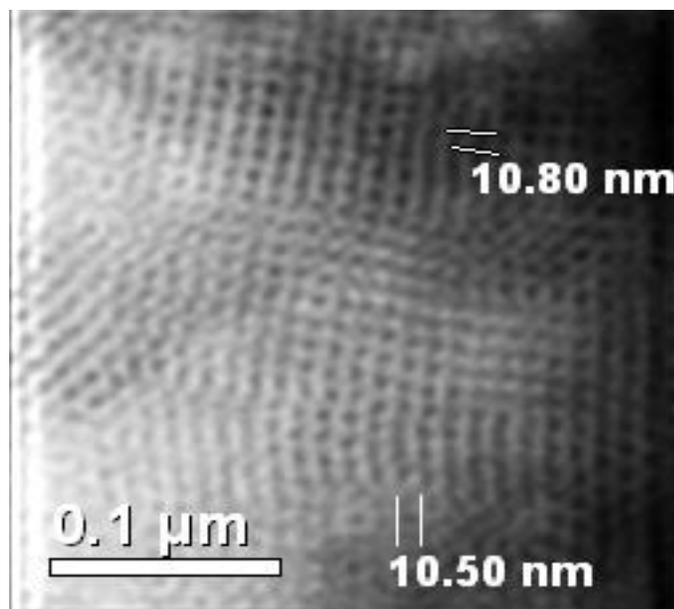


Figura 4.5 Imagen TEM del catalizador 20%MgO-SBA-16.

4.1.6 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K (SBET).

La Figura 4.6 presenta las Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K del soporte de SBA-16 y del catalizador con una carga de 20% de MgO en la SBA-16, que es el que tiene la concentración máxima de MgO en este estudio.

Como se puede ver de la figura, nuestro material SBA-16 exhibe una isoterma de adsorción del tipo IV con una curva de histéresis H1 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Sing, et al. 1985).

Esta isoterma es característica de los materiales mesoporosos que tienen un arreglo cúbico de poros. La isoterma muestra una región bien definida en el rango de presiones relativas altas ($0.4 < P/P_0 < 0.6$) que representa el llenado espontáneo de los mesoporos debido a la condensación capilar, indicando la presencia de mesoporos uniformes. La curva de adsorción-desorción de nitrógeno de nuestro material es similar a la reportada en la literatura para el material de sílice mesoporoso SBA-16 con poros tipo cuello de botella (Kim, et al. 2004; Peza, et al. 2010; Sacamoto, et al. 2000; Van Deer Voort, et al. 2002; Wan, et al. 2009; Zao, et al. 1998).

La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K para el catalizador con la más alta concentración de MgO (20%MgO-SBA-16) es muy similar a la de la SBA-16 pura, indicando que la incorporación de las partículas de MgO en la SBA-16 no afecta su estructura mesoporosa, resultado que está de acuerdo con los obtenidos por DRX a bajos ángulos y de TEM.

En la Figura 4.6 también se exhiben las distribuciones del tamaño de poro del material de sílice mesoporoso SBA-16 y del catalizador 20%MgO-SBA-16. La distribuciones se calcularon con los datos de las isotermas de desorción mediante el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (Ravikovitch, et, al. 2002). El material de sílice mesoporoso SBA-16 muestra una distribución uniforme en el tamaño de poro centrado aproximadamente en 3.5 nm.

La incorporación de un 20% en peso de MgO en la SBA-16 provoca una distribución de tamaño poros uniforme centrado aproximadamente en 3.4 nm, apenas una disminución del 3% en el tamaño de poro. Este resultado confirma los resultados de DRX a ángulos normales, que las partículas de MgO se encuentran en el interior de los poros de la SBA-16 altamente dispersas, con un tamaño muy probablemente por debajo de los 5 nm.

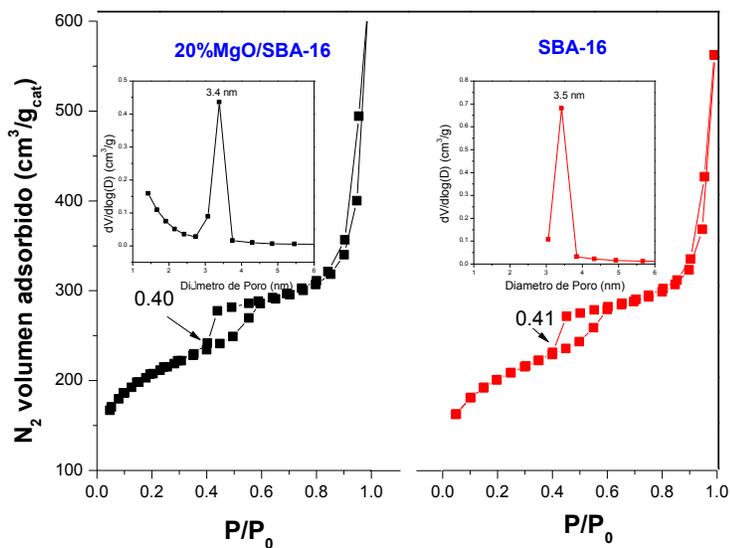


Figura 4.6 Isotermas de adsorción y desorción de N₂ y tamaño de poro de 20%MgO/SBA-16 y SBA-16

En la Tabla 4-2 se presenta un resumen de las propiedades texturales (área superficial, volumen promedio de poro y diámetro de poro) del material de sílice mesoporoso SBA-16 y de los catalizadores MgO-SBA-16. Los valores de área superficial y volumen de poro se calcularon con la ecuación de BET, Brunauer-Emmet-Teller (Barret, et, al. 1951) y con el método BJH el diámetro de poro (Ravikovitch, et, al. 2002).

En ella se observa que el material de sílice mesoporoso SBA-16 presenta un área superficial y un volumen de poro altos. El diámetro promedio de poro se encuentra en el rango mesoporoso ($2 \text{ nm} < D_p < 50 \text{ nm}$).

La incorporación de las partículas de MgO en la SBA-16 provoca una disminución en el área superficial, en el volumen de poro y en el diámetro de poro, debido muy probablemente a la incorporación de las partículas de MgO en el interior de los poros de la SBA-16. Es muy probable que partículas de MgO estén bloqueando poros.

Tabla 4-2 Propiedades texturales de la SBA-16 y de los catalizadores MgO-SBA-16.

Muestra	Área superficial (m²/g)	Volumen promedio de poro (cm³/g)	Diámetro promedio de poro (nm)
SBA-16	650	0.64	3.5
5%MgO/SBA-16	507	0.53	3.4
10%MgO/SBA-16	500	0.49	3.2
20%MgO/SBA-16	494	0.41	3.1

*Área de superficie específica (S_{BET}), volumen total de mesoporos ($V_{p_{meso}}$) y promedio de diámetro de poro (d_p) determinados mediante N_2 fisisorción 77 K.

4.1.7 Desorción de CO₂ a temperatura programada.

Los resultados de las mediciones de la basicidad superficial del soporte SBA-16 y de los catalizadores MgO-SBA-16 se muestran en la Tabla 4-3. El soporte de SBA-16 prácticamente no presenta sitios básicos, tal y como se esperaba, ya que más bien posee sitios ácidos. Los catalizadores que presentan MgO (en sus diferentes % en peso) manifestaron un incremento significativo en su basicidad, la cual resultó ser muy similar a la que presenta el MgO puro. El catalizador con la más alta carga de MgO presentó la más alta basicidad, debido muy probablemente a una mayor cantidad de sitios básicos, como resultado de una alta dispersión de las partículas de MgO en el SBA-16. Se espera que este catalizador manifieste una alta conversión y rendimiento en la reacción de transesterificación del aceite vegetal de reúso.

Tabla 4-3 Propiedades alcalinas de los catalizadores.

Catalizador	Basicidad superficial intrínseca ($\mu\text{molCO}_2/\text{m}^2$)
SBA-16	0.05
MgO	7.2
5%MgO/SBA-15	7.0
10%MgO/SBA-15	7.2
20%MgO/SBA-15	7.8

4.2 Caracterización del aceite vegetal de reúso.

4.2.1 Índices de peróxido y de acidez, humedad relativa y viscosidad

En la Tabla 4-4 se observan los valores de % de humedad relativa, viscosidad cinemática, densidad, índice de peróxido e índice de acidez del aceite

de reúso. El valor de humedad del aceite de reúso fue menor al 1%, lo que nos indica que es de buena calidad para ser utilizado en la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel. Este bajo % de humedad relativa evitará la reacción indeseable de saponificación y el proceso de secado del biodiesel.

Los valores obtenidos de viscosidad cinemática, densidad, índice de acidez e índice de peróxido para el aceite de reúso, indican que partimos de una materia prima que cumple con los valores indicados en la norma ASTM D 6751 adecuados para la obtención de biodiesel.

Tabla 4-4 Propiedades físicas del aceite vegetal de reúso

Humedad relativa %	<1.00
Viscosidad Cinemática (mm ² /s) a 40 °C	6.20
Densidad (gr/ml)	0.87
Índice de acidez (mg KOH/gr)	0.95
Índice de peróxido (meq de O ₂ /1000gr) muestra	0.66

4.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA).

En la Tabla 4-5 se muestran los valores de temperatura máxima, o temperatura de degradación en (°C), para los triglicéridos contenidos en el aceite de reúso y de otros compuestos que pudieran estar presentes en el aceite de reúso como contaminantes. Estos datos se utilizarán para identificar y cuantificar los diferentes componentes presentes en la materia prima (aceite vegetal de reúso) lo que permitirá conocer su pureza y calidad.

Tabla 4-5 Temperaturas máximas de diferentes componentes del aceite de reúso.

Especies	Temperatura máxima (°C)
Agua	<100
Ácidos grasos libres	211
Triglicéridos	390-440
Residuos de carbón	>450

La curva termogravimétrica (TGA) del aceite de reúso que se exhibe en la Figura 4.7, presenta una pérdida de masa equivalente al 100%, que se atribuye a la descomposición de los triglicéridos que conforman el aceite de cocina usado (Brunauer, et, al. 1938). La primera derivada (DTG) de la curva de pérdida de masa (TGA) en la misma Figura 4.7 muestra un pico muy intenso centrado aproximadamente en 421°C, que se atribuye al punto de ebullición de los triglicéridos presentes en el aceite de reúso. En este termograma no se observa ningún otro punto de ebullición que corresponda a alguna otra especie presente en el aceite de reúso. Por ejemplo, no se observa la presencia de ácidos grasos libres, los cuales tienen un punto de ebullición de aproximadamente 211°C, ni la presencia de humedad y de sustancias no volátiles. Por lo tanto, a partir de estos resultados podemos afirmar que el aceite vegetal de reúso utilizado en este estudio como materia prima para la producción de biodiesel es de alta calidad.

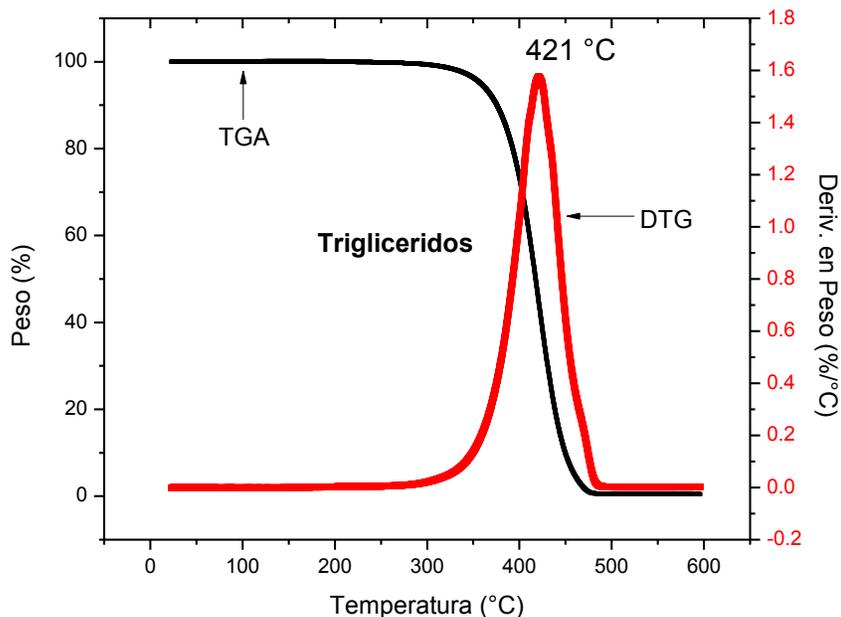


Figura 4.7 Curvas de TGA y DTG del aceite de reuso.

4.3 Producción de biodiesel mediante agitación convencional mecánica.

Los parámetros que influyeron en la reacción de transesterificación fueron la relación molar de metanol:aceite vegetal de reuso, la carga de MgO depositada en la superficie interna de los poros del soporte de SBA-16, la temperatura y el tiempo de reacción.

4.3.1 Efecto de la carga de MgO en los catalizadores.

En la Figura 4.8 se presenta el efecto de la carga de MgO (5, 10 y 20% en peso) en el soporte de SBA-16 con respecto al porcentaje del rendimiento de FAMES. Se puede observar que el rendimiento a FAMES se incrementa linealmente con el incremento en el contenido de MgO en los catalizadores. Esto se puede explicar debido a que un incremento en el contenido de MgO conduce a un incremento de la basicidad de los catalizadores. Además de este factor, otros factores tales como la fase del cristal, área superficial, tamaño del cristal y la localización de los cúmulos de MgO, también juegan un papel importante en la

actividad del catalizador. Además, una red mesoporosa estable de la SBA-16 (Peza, et al. 2010; Wan, et al. 2009; Zhao, et al. 1998) debe facilitar la difusión de los reactivos y productos, mejorando la actividad al permitir el acceso a los sitios reactivos de MgO (Ravikovitch, et. al, 2002; Sakamoto, et al. 2000). El catalizador con la mayor carga de MgO (20%MgO-SBA-16) presentó el más alto rendimiento de la reacción, que fue del 93%.

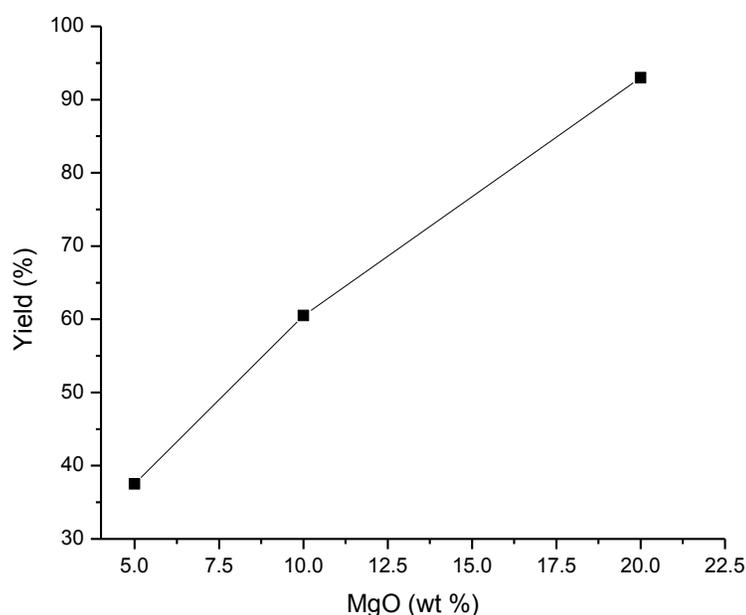


Figura 4.8 Efecto de la carga de MgO en la SBA-16 en el rendimiento de FAMEs. Condiciones de Reacción: Relación molar de metanol/aceite de reúso 6:1; temperatura 60°C; y tiempo de 3 h.

4.3.2 Efecto de la relación molar metanol: aceite vegetal de reúso.

La Figura 4.9 presenta el efecto de la relación molar metanol/aceite de reúso con respecto al porcentaje del rendimiento de FAMEs. Un incremento en la relación molar de metanol a aceite vegetal de reúso desde 3:1 a 6:1, provoca un incremento en el rendimiento a FAMEs. El máximo rendimiento a FAMEs fue del 93 %, cuando la relación molar fue de 6:1. Un posterior incremento en la relación molar

(superior de 6:1), provocó una disminución importante en el rendimiento a FAMEs. Esto se puede explicar debido a que altas relaciones molares, mayores de 6:1, provoca una disminución de la concentración relativa de aceite vegetal de reúso en la mezcla. Una baja concentración de aceite usado se traduce en una baja rapidez de reacción, que también cambió el equilibrio de la reacción. Por lo tanto, la relación molar de metanol a aceite vegetal de reúso de 6:1 se seleccionó como la mejor relación.

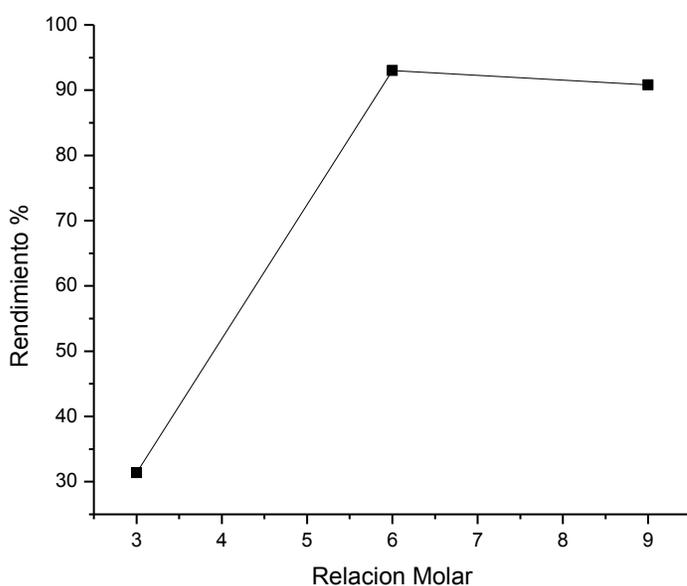


Figura 4.9 Efecto de la relación molar metanol/aceite de reúso en el rendimiento de FAMEs.
Condiciones de reacción: 20%MgO/SBA-16; temperatura 60°C; y tiempo de 3 h.

4.3.3 Efecto de la temperatura de reacción.

El efecto de la temperatura de reacción con respecto al rendimiento de FAMEs se exhibe en la Figura 4.10. Obviamente, el rendimiento de FAMEs se incrementa con el incremento en la temperatura. Se alcanzó un rendimiento de FAMEs del 58% cuando la temperatura de reacción fue de 40°C, y este logró un 93% cuando la temperatura fue de 65°C. Altas temperaturas provoca que las moléculas se muevan más rápidamente, lo que incrementa la probabilidad de

colisión de las moléculas de triglicéridos del aceite y metanol, acelerando la reacción de transesterificación. Por lo tanto, el rendimiento de FAMEs se incrementó con la temperatura, como se muestra en la Figura 4.10. Sin embargo, no se sugirió una temperatura más alta. Debido a que el punto de ebullición del metanol es de 64.5°C, el metanol se volatilizaría y por lo tanto se encontraría menos involucrado en la reacción (la cual sucede en estado líquido) cuando la temperatura superaría los 65°C. En consecuencia, 65°C se seleccionó como la mejor temperatura de reacción en este estudio.

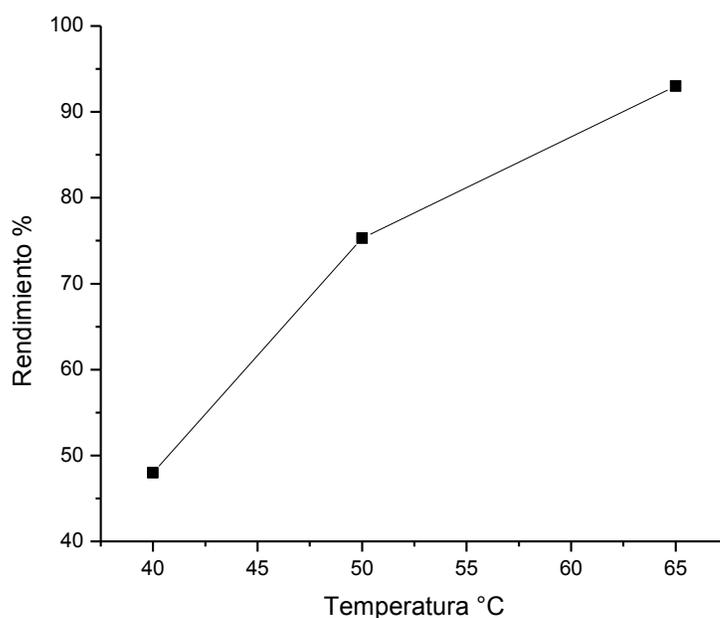


Figura 4.10 Efecto de la temperatura de reacción en el rendimiento de las FAMEs.
Condiciones de reacción: 20%MgO/SBA-16; Relación molar de metanol/aceite de reúso 6:1;
y tiempo de 3 h.

4.3.4 Efecto del tiempo de reacción.

Como se puede ver en la Figura 4.11, el rendimiento de FAMEs se incrementa con el incremento en el tiempo de reacción. Obviamente, debido a que se incrementa el tiempo de contacto de los reactivos con el catalizador. Cuando sucede la reacción, tanto los triglicéridos del aceite como el metanol se difunden a

la superficie interna y externa del catalizador. Un mayor tiempo de reacción provoca que la reacción de transesterificación se desplace al equilibrio y en consecuencia una mayor cantidad de triglicéridos se transforman en FAMEs. Por otro lado, cuando el tiempo de reacción se incrementó de 3 a 6 horas el rendimiento a FAMEs se incrementó muy ligeramente, tal como se puede ver en la Figura 4.11. Esto se puede explicar debido a que la reacción prácticamente ha llegado al equilibrio a las 3 h de reacción. Por lo tanto, se seleccionó como el mejor tiempo de reacción 3 h.

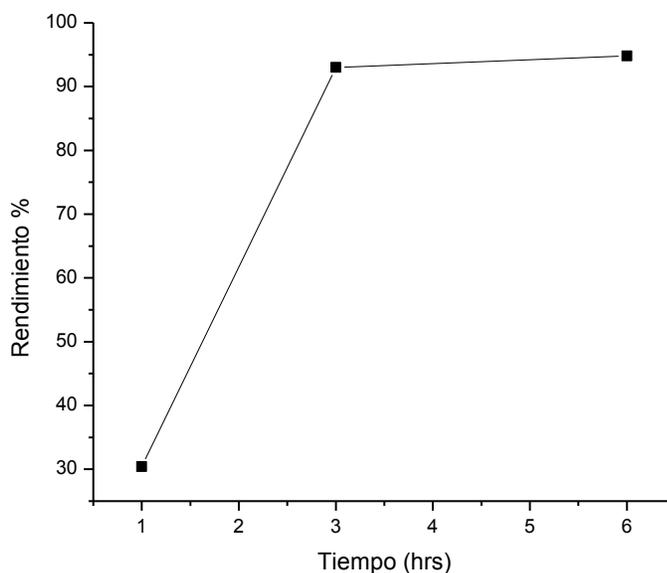


Figura 4.11 Efecto del tiempo de reacción en el rendimiento de las FAMEs. Condiciones de reacción: 20%MgO/SBA-16; Relación molar de metanol/aceite de reúso 6:1; y temperatura de 60°C.

4.4 Producción de biodiesel mediante agitación ultrasónica.

Las reacciones de transesterificación del aceite vegetal de reúso mediante la aplicación de radiación ultrasónica de alta frecuencia en presencia de los catalizadores heterogéneos (MgO-SBA-16) se efectuaron, bajo las siguientes condiciones: una relación molar de metanol a aceite de 3:1, 1.0 g de carga de catalizador y a diferentes amplitudes o potencias de la radiación ultrasónica en 25,

50 y 75%. El tiempo de exposición de la radiación ultrasónica de alta frecuencia fue de 5 minutos (tiempo de reacción) y la temperatura de reacción fue la alcanzada durante ese tiempo de exposición.

4.4.1 Efecto de la carga de MgO en los catalizadores.

En la Figura 4.12 se presenta el efecto de la carga de MgO (5, 10 y 20 % en peso) en los catalizadores con respecto al porcentaje del rendimiento de FAMEs. Se puede observar que el rendimiento a FAMEs se incrementa linealmente con el incremento en el contenido de MgO en los catalizadores. Esto se puede explicar debido a que un incremento en el contenido de MgO conduce a un incremento de la basicidad de los catalizadores.

Es importante señalar que los rendimientos a FAMEs obtenidos mediante el proceso de radiación ultrasónica son superiores a los obtenidos por el método convencional de agitación mecánica. Estos resultados ponen en evidencia que, la aplicación de las ondas ultrasónicas de alta frecuencia de manera directa en el medio de reacción y por apenas 5 minutos, favorece una alta interacción entre los reactivos y el catalizador, promoviendo la formación de un biodiesel con alto rendimiento a FAMEs.

El catalizador con la mayor carga de MgO (20%MgO-SBA-16) presentó el más alto rendimiento de la reacción, que fue del 95%.

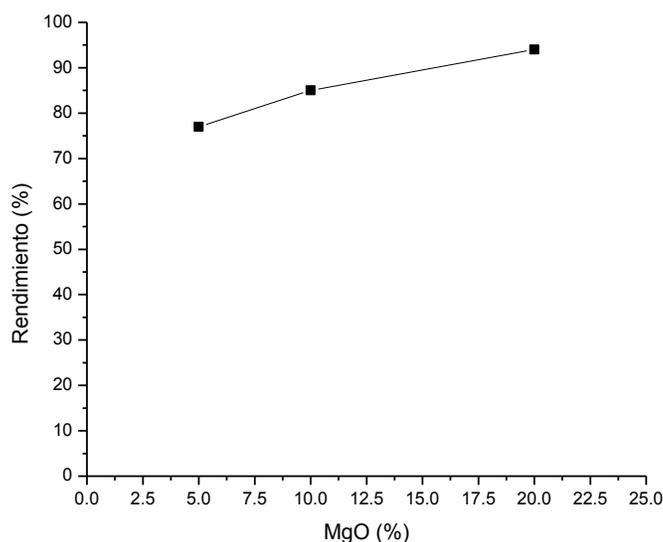


Figura 4.12 Efecto de la carga de MgO incorporado en el soporte SBA-16 sobre el rendimiento de FAMES. Condiciones de reacción: relación molar de metanol/aceite de cocina usado fue de 3:1; temperatura fue de 55°C; y tiempo fue de 5 min.

4.4.2 Efecto de la amplitud o potencia de la radiación ultrasónica de alta frecuencia.

El efecto de la amplitud o potencia de la radiación ultrasónica con respecto al porcentaje del rendimiento de FAMES se exhibe en la Figura 4.13. La gráfica muestra un incremento del rendimiento de FAMES con el incremento en la amplitud o potencia de la radiación ultrasónica de alta frecuencia, aunque este incremento no es lineal. Prácticamente, las amplitudes al 50 % y al 75 % poseen el mismo rendimiento a FAMES; la amplitud al 50% da un rendimiento del 95%, mientras que la amplitud al 75% lo da del 96%, que podría caer en el error de la medición. Muy probablemente, se ha logrado el equilibrio termodinámico en la conversión de FAMES y en consecuencia un incremento posterior en la amplitud (75%), ya no tiene ningún efecto en el rendimiento.

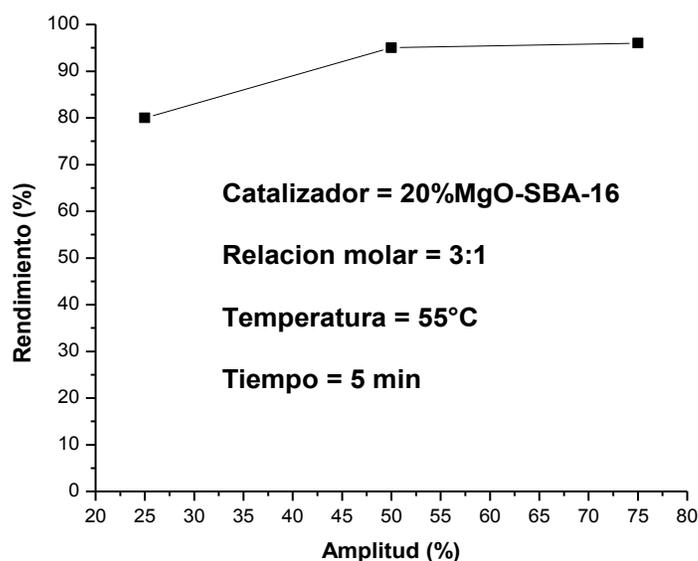


Figura 4.13 Efecto de la amplitud en el rendimiento de los FAMES.

4.5 Caracterización del Biodiesel obtenido por ambos métodos.

4.5.1 Valores del índice de acidez.

En la Tabla 4-6 se muestran los valores promedio del índice de acidez de cuatro muestras de biodiesel analizadas, cada muestra se analizó por triplicado. Se trata de muestras de biodiesel obtenidas mediante los dos procesos, por agitación mecánica convencional y por radiación ultrasónica de alta frecuencia.

Biodiesel convencional 1: relación molar de metanol a aceite de reuso de 6:1, catalizador 10%MgO-SBA-16, 1 g de catalizador, 65°C y 3 h.

Biodiesel convencional 2: relación molar de metanol a aceite de reuso de 6:1, catalizador 20%MgO-SBA-16, 1 g de catalizador, 65°C y 3 h.

Biodiesel ultrasónico 1: relación molar de metanol a aceite de reuso de 3:1, catalizador 10%MgO-SBA-16, 1 g de catalizador, 55°C y 5 min.

Biodiesel ultrasónico 2: relación molar de metanol a aceite de reúso de 3:1, catalizador 20%MgO-SBA-16, 1 g de catalizador, 55°C y 5 min.

Se aprecia que todos las muestras de biodiesel cumplen con el valor requerido por las normas: ASTM D 6751 para un B100 de 0.8 mg KOH y en 14214 que especifica un valor máximo de 0.50 mg KOH.

Tabla 4-6 Índice de acidez de las muestras de biodiesel obtenidos.

Biodiesel	Índice de acidez (mgKOH/100gr biodiesel)
Biodiesel convencional 1	0.50
Biodiesel convencional 2	0.45
Biodiesel ultrasónico 1	0.45
Biodiesel ultrasónico 2	0.50

4.5.2 Viscosidad cinemática.

En la Tabla 4-7 se muestran los valores obtenidos de viscosidad para algunas muestras de biodiesel medido a una temperatura de 40°C. Para la viscosidad cinemática la norma ASTM D 6751 marca un rango de 1.9 - 6.0 mm²/s y la norma EN 14214 especifica un rango de valores de 3.5 - 0.5 mm²/s.

Se puede apreciar nuevamente que las muestras de biodiesel cumplen satisfactoriamente con el valor de viscosidad cinemática recomendada por la norma ASTM.

Tabla 4-7 Viscosidad a 40°C de muestras de biodiesel

Biodiesel	Viscosidad cinemática (mm ² /s)
Biodiesel convencional 1	5.0
Biodiesel convencional 2	5.1
Biodiesel ultrasónico 1	4.9
Biodiesel ultrasónico 2	4.8

4.5.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

En la Tabla 4-8 se muestran los valores de temperatura máxima, o temperatura de degradación en (°C), para los compuestos involucrados en la reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel. Estos datos se utilizarán para identificar y cuantificar los diferentes componentes presentes tanto en la materia prima (aceite vegetal de reúso) como en el producto (biodiesel), lo que permitirá conocer la pureza de la materia prima y del biodiesel obtenido.

En esta tabla se puede observar que las diferentes especies se pueden identificar debido a los valores de sus distintas temperaturas de degradación. Se van degradando de acuerdo a su composición química de menor a mayor punto de ebullición.

Tabla 4-8 Temperaturas máximas de diferentes componentes del biodiesel (Quirino, 2010)

Especies	Temperatura máxima(°C)
Solventes	<100
Glicerina	195
Metil ésteres saturados	210-240
Metil ésteres insaturados	300-360
Metil ésteres saturados C<20	360-385
Triglicéridos	390-440
Residuos de carbón	>450

La composición química del biodiesel obtenido se determinó mediante análisis termogravimétrico, una técnica para la caracterización de un material (elemento, compuesto o mezcla) mediante la medición de los cambios en sus propiedades fisicoquímicas expresado como el cambio de peso como una función del aumento de la temperatura (Brunauer, et, al. 1938). Por lo tanto, se mide el cambio en la masa de una sustancia como una función del aumento de la temperatura y se correlaciona con la estabilidad térmica de un material que está directamente relacionada con la volatilidad del material o la degradación térmica de los productos gaseosos. El punto de ebullición es una propiedad importante del biodiesel y es un parámetro que se refiere a la calidad del biodiesel, como se determina por la ANP (Knote, 2007). El análisis termogravimétrico es una técnica rápida, fácil, barato, y muy útil para medir el punto de ebullición del biodiesel (Coats, et, al. 1988). Además, el análisis termogravimétrico se puede confirmar la ocurrencia de la reacción de transesterificación porque los puntos de ebullición de los triglicéridos y ésteres (biodiesel) son muy diferentes (Dunn, 1999).

Esta es una técnica apropiada para determinar la calidad del biodiesel obtenido. Los datos del análisis termogravimétrico (TGA) se obtuvieron en un equipo modelo Q500TA Instruments a una velocidad de calentamiento constante de 10°C/min, iniciando desde (26°C) hasta 600°C, empleando 1 atm dinámica de N₂ con un flujo de 60 ml/min. Para cada análisis se utilizó 5 mg de muestra colocadas en charolitas de platino.

El aceite de cocina usado y el biodiesel producido en este trabajo se analizaron mediante TGA.

4.5.3.1 Análisis Termogravimétrico (TGA-DTG) del biodiesel obtenido mediante agitación convencional mecánica.

En la Figura 4.13 se observan las curvas termogravimétricas TGA-DTG del biodiesel producido mediante agitación convencional mecánica, a partir de aceite de reúso utilizando el catalizador con la mayor carga de MgO (20%MgO-SBA-16), una relación molar de metanol:aceite de 6:1, 1 g de catalizador, temperatura de reacción de 65°C y un tiempo de reacción de 6 h.

En el termograma de DTG se observa un primer pico muy intenso centrado aproximadamente en 225°C, con una pérdida de peso del 93%, que corresponde a los metil ésteres saturados. También, se observa un segundo pico de muy baja intensidad centrado aproximadamente en 383°C, con una pérdida de peso del 7%, que se asigna a los metil esteres saturados de cadena larga C₂₀. En esta curva del biodiesel, se observa claramente que hay una alta conversión del aceite de reúso a los metil esteres saturados.

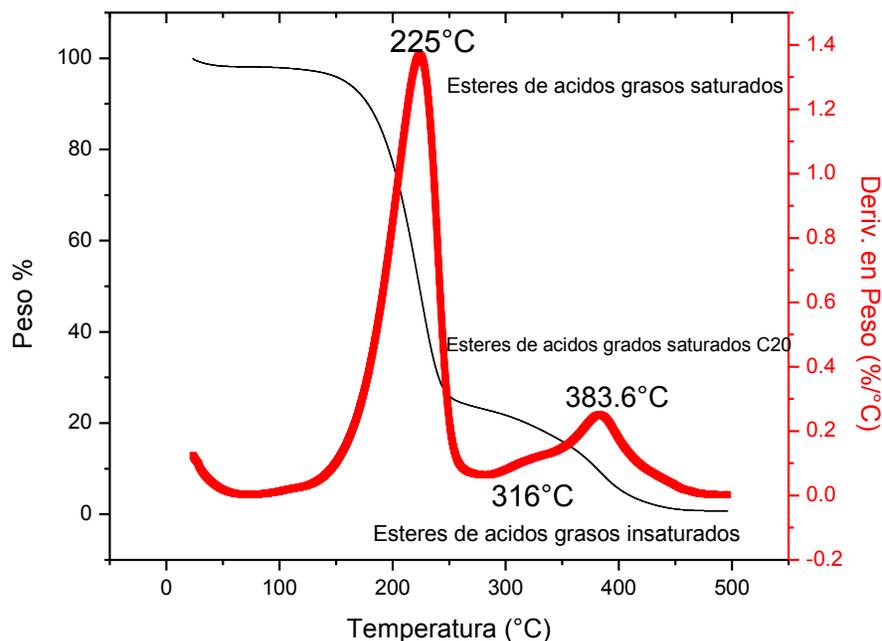


Figura 4.14 Curva de TGA y DTG del biodiesel obtenido mediante agitación convencional mecánica utilizando el catalizador 20%MgO-SBA-16.

4.5.3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA-DTG) del biodiesel obtenido mediante radiación ultrasónica de alta frecuencia.

En la Figura 4.14 se observa la curva termogravimétrica DTG del biodiesel producido mediante radiación ultrasónica de alta frecuencia, a partir de aceite de reúso utilizando el catalizador con la mayor carga de MgO (20%MgO-SBA-16), una relación molar de metanol:aceite de 3:1, una amplitud del 50% en el sonotrodo, una temperatura de 55°C y un tiempo de 5 minutos. En el termograma de DTG se observa un primer pico muy intenso centrado aproximadamente en 219°C, con una pérdida de peso del 95%, que corresponde a los metil ésteres saturados. También, se observa un segundo pico de muy baja intensidad centrado aproximadamente en 356°C, con una pérdida de peso del 5%, que se asigna a los metil ésteres saturados

de cadena larga C20. En esta curva del biodiesel, se observa claramente que hay una alta conversión del aceite de reuso a los metil esteres saturados.

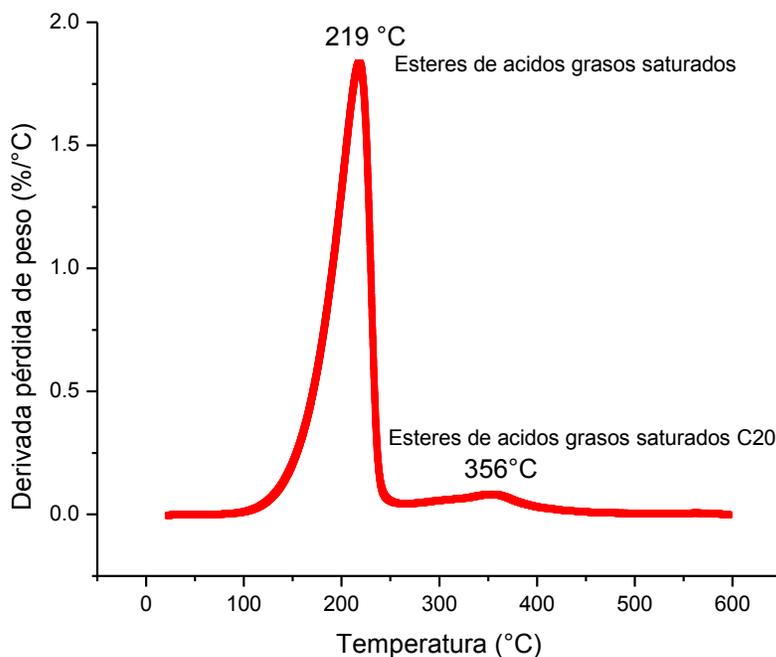


Figura 4.15 Curva de DTG del biodiesel obtenido mediante radiación ultrasónica de alta frecuencia utilizando el catalizador 20%MgO-SBA-16.

4.5.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

4.5.4.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) del biodiesel obtenido mediante agitación convencional mecánica.

La Figura 4.15 presenta la curva de DSC, la curva de liberación de energía, que corresponde a la combustión del biodiesel obtenido mediante el proceso de agitación convencional mecánica. Se utilizó el catalizador de 20%MgO-SBA-16, una relación molar de metanol:aceite de 6:1, 1 g de catalizador, temperatura de reacción de 65°C y un tiempo de reacción de 6 h.

Este biodiesel manifestó una liberación de energía (variación de entalpía) de 129.3 J/g. Este valor es superior al del biodiesel obtenido por el proceso

convencional (el cual utiliza un catalizador homogéneo) que fue de aproximadamente 90 J/g.

Este resultado pone en evidencia que, la aplicación de un catalizador alcalino heterogéneo del tipo MgO-SBA-16, favorece una mayor interacción entre los reactivos y el catalizador, promoviendo la obtención de un biodiesel con mayor rendimiento y de mayor calidad al presentar un alto poder de combustión.

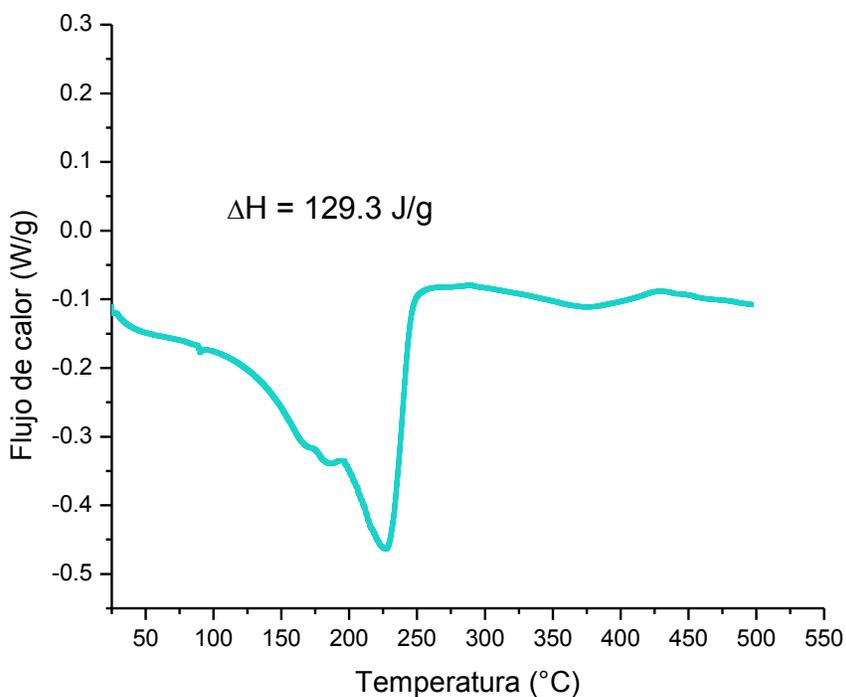


Figura 4.16 DSC del biodiesel obtenido con agitación mecánica convencional utilizando el catalizador 20%MgO-SBA-16.

4.5.4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) del biodiesel obtenido mediante radiación ultrasónica de alta frecuencia.

La Figura 4.16 presenta la curva de DSC, la curva de liberación de energía, que corresponde a la combustión del biodiesel obtenido mediante el proceso de radiación ultrasónica de alta frecuencia. Se utilizó el catalizador de 20%MgO-SBA-

16, una relación molar de metanol:aceite de 3:1, 1 g de catalizador, temperatura de reacción de 55°C y un tiempo de reacción de 5 min.

Este biodiesel manifestó una liberación de energía (variación de entalpía) de 246.8 J/g. Este valor es muy superior al del biodiesel obtenido por el proceso convencional con catalizador homogéneo ($\Delta H=90$ J/g) y superior al del biodiesel obtenido por el proceso de agitación mecánica convencional con catalizador heterogéneo ($\Delta H=246.8$ J/g).

Se puede concluir que, la aplicación de un catalizador alcalino heterogéneo del tipo MgO-SBA-16 junto con la radiación ultrasónica de alta frecuencia, ocasiona una alta interacción entre los reactivos y el catalizador, promoviendo la obtención de un biodiesel con más alto rendimiento y de más alta calidad al presentar un alto poder de combustión.

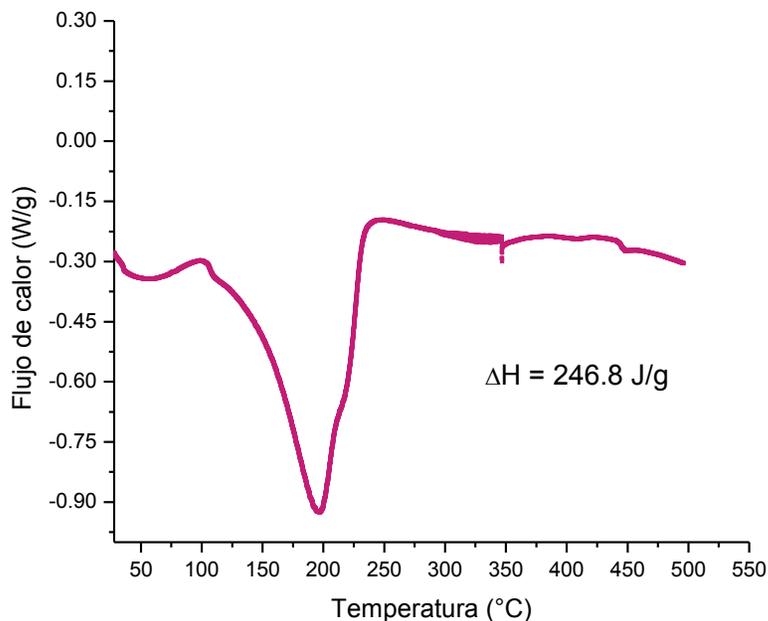


Figura 4.17 DSC del biodiesel obtenido con radiación ultrasónica de alta frecuencia utilizando el catalizador 20%MgO-SBA-16.

5. CONCLUSIONES

Las sílices mesoporosas de SBA-16 con MgO han sido exitosamente sintetizadas por el método sol-gel.

Las nanopartículas de MgO presentaron una alta dispersión en la superficie interna de los poros de la SBA-16 y en consecuencia una gran cantidad de sitios activos para la reacción.

La incorporación de las nanopartículas de MgO en la SBA-16, no destruye su estructura mesoporosa.

El estudio mostró que se puede obtener biodiesel de buena calidad y con buen rendimiento, a partir de aceite de cocina usado, metanol y en presencia de catalizadores heterogéneos de MgO soportados en SBA-16.

La aplicación directa de la radiación ultrasónica de alta frecuencia a la reacción de transesterificación generó la producción de biodiesel con más alta calidad y con mayor rendimiento, en comparación con el biodiesel obtenido mediante el proceso de agitación mecánica convencional.

La caracterización termogravimétrica (TGA-DTG), el cual proporcionó resultados muy similares a los de las técnicas cromatográficas, se puede utilizar para determinar el rendimiento de los metil ésteres de ácidos grasos en lugar de Cromatografía de Gases o de cualquier otro método cromatográfico.

El catalizador con la más alta carga de MgO (20%MgO-SBA-16), mostró la más alta actividad catalítica, tanto para el método convencional de agitación mecánica como para el método de radiación ultrasónica de alta frecuencia.

Para el método convencional de agitación mecánica, las mejores condiciones para la reacción de transesterificación fueron: una carga de 20% MgO en la SBA-16, una relación molar de metanol a aceite de 6:1, 65°C y un tiempo de reacción de 3 h. Bajo estas condiciones el rendimiento a FAMEs alcanzó el 93%.

Para el método con radiación ultrasónica de alta frecuencia, las mejores condiciones para la reacción de transesterificación fueron: 50% de amplitud en el sonotrodo, una carga de 20% MgO en la SBA-16, una relación molar de metanol a aceite de 3:1, 55°C y 5 minutos de exposición de la radiación. Con estas condiciones se logró un rendimiento de FAMEs del 95%.

En resumen, este estudio confirma que la aplicación directa de la radiación ultrasónica de alta frecuencia al medio de reacción, incrementa la rapidez de la reacción de transesterificación, la cual se efectúa de manera completa en un muy corto tiempo de reacción (5 min). En consecuencia, también disminuye significativamente el consumo de energía del proceso, en comparación con el proceso convencional (con catalizador homogéneo o heterogéneo).

6. REFERENCIAS

- Agarwal, A.K. 2007. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science* 33 (3): 233-271.
- Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P; The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Chem. Soc.* 73, (1951) 373-380.
- Benjumea, P.N. et al 2003. Biodiesel. Una revisión del proceso de obtención mediante la transesterificación de aceites vegetales. *Energética*.29: 9-18.
- Bo, X., Guomin, X., Lingfeng, C., Ruiping, W., Lijing, G., (2007). Transesterification of palm oil with methanol to biodiesel over a KF/ Al₂O₃ heterogeneous base catalyst. *Energy Fuels*, 21, 3109–3112.
- Boffito ,D.C. et al 2014 (in press). Ultrasonic free fatty acids esterification in tobacco and canola oil. *Ultrason. Sonochem.*
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.01.026>
- Borgelt, S. C. Kolb, T. S., and Schumacher, L. G. 1994. Biodiesel: world status. *Liq. Fuels, lubr. Energy conference*. American Society of Agricultural Engineers. MI. ASAE Publ. 67–76.
- Briggs, M. and Palligarnai, V. 2008. Biodiesel production-current state of the art and challenges. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 35:421-430.
- Brito, A; Borges, M. E.; and Otero, N; “Zeolite Y as a heterogeneous catalyst in biodiesel fuel production from used vegetable oil” *Energy Fuels*, 21, pp 3280-3283, 2007.
- Brookfield. [Online] available : [http:// www.Brookfieldengineering.com](http://www.Brookfieldengineering.com)
- Brunauer, S.;Emmett, P.H.; Teller, E.; Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Am. Chem. Soc.* 60, (1938) 309-319.
- Caetano, C. S., Fonseca, I. M., Ramos, A. M., Vital, J., Castanheiro, J. E., (2008). Esterification of free fatty acids with methanol using heteropolyacids immobilized on silica. *Catal. Commun.* 1996–1999.
- Cantrell, D. G.; Gillie, L. J; Lee, A. F; and Wilson, K.; “Structure reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis”, *Appl. Catal.*, 287, pp 183-190, 2005.
- Chand, P., Chintareddy V.R., Verkade, J.G., and Grewell D. 2010.Enhancing biodiesel production from soybean oil using ultrasonics. *Energy Fuels.* 24:2010–5.

- Coats, A. W.; Redfern, J. P. Thermogravimetric analysis. A review. *Analyst* 1963, 88, 906–924.
- Demirbas, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy* 2007. 35: 4661–70.
- Demirbas A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Conserv Manage* 2008;49:125–30.
- Deng, X., Fang, Z., and Liu, Y. 2010. Ultrasonic transesterification of *Jatropha curcas* L. oil to biodiesel by a two-step process. *Energy Conversion and Management*. 51(12): 2802-2807.
- Deshmane, V. G., Gogate, P. R., and Pandit, A. B. 2009. Ultrasound-Assisted Synthesis of Biodiesel from Palm Fatty Acid Distillate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 48(17): 7923-7927.
- Dunn, R. O. Thermal Analysis of Alternative Diesel Fuel from Vegetable Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1999, 76, 109–115
- Flodström, K., Alfredsson, V. Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica. *Micropor. Mesopor. Mat.* (2003) 59, 167-176.
- Fu, B., Gao, L., Niu, L., Weim, R., Xiao, G., (2009). Biodiesel from waste cooking oil via heterogeneous superacid catalyst $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$. *Energy Fuels*, 23, 569–572
- Gao, L., Xu, B., Xiao, G., Lv, J., (2008). Transesterification of palm oil with methanol to biodiesel over a $\text{KF}/\text{hydrotalcite}$ solid catalyst. *Energy Fuels*, 22, 3531–3535
- Gaffney, J. S., and Marley, N. A. 2009. The impacts of combustion emissions on air quality and climate. From coal to biofuels and beyond. *Atmos. Environ.* 43 (1): 23–36
- Gökhan Ç., and Selim, K. 2008. Increased yields in biodiesel production from used cooking oils by a two-step process: comparison with one step process by using TGA. 89: 118 – 122.
- Goodrum, J. W.; Siesel, E. M. Thermogravimetric analysis for boiling points and vapour pressure. *J Therm. Anal. Calorim.* 1996, 46, 1251–1258.
- Gude, V.G. and Grant, G.E. 2013. Biodiesel from waste cooking oils via direct sonication. *Applied Energy*. 109 :135–144.
- Hanh, H. D., Dong, N. T., Okitsu, K., Nishimura, R., and Maeda, Y. 2009. Biodiesel production through transesterification of triolein with various alcohols in an ultrasonic field. *Renewable Energy*. 34(3): 766-768.

- Hattori H. Solid base catalysts: generation of basic sites and application to organic synthesis. *Appl Catal A*. 2001; 222:247-259.
- Hielscher. 2014. Hielscher Ultrasound Technology. Biodiesel Processing. [Online] available : http://www.hielscher.com/energy_efficiency_01.htm
- Hingu, S. M., Gogate, P.R., and Rathod, V.K. 2010. Synthesis of biodiesel from WCO using sonochemical reactors. *Ultrasonics sonochemistry* 17: 827-32.
- Ji, J., Wang, Y., Li, Y., Yu, Z. and Xu. 2006. Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics*. 44: e411–e414.
- Kim, T.W.; Ryoo, R; Kruk, M; Gierszal, K.P; Jaroniec, M.; Kamiya, S; Terasaki, O. Sol Gel-Derived SBA-16 Mesoporous Material. *J. Phys. Chem.* 108 (2004) 11480.
- Kitakawa, N. S., Honda, H., Kuribayashi, H., Toda, T., Fukumura, T., Yonemoto, T., (2007). Biodiesel production using anionic ionexchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresour. Technol.* 98, 416–421
- Knothe, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Process. Technol.* 2007, 88, 669–677.
- Li, E., Xu, Z. P., Rudolph, V., (2009). MgCoAl-LDH derived heterogeneous catalysts for the ethanol transesterification of canola oil to biodiesel. *Appl. Catal., B*, 88, 42–49.
- Lin L, Ying D, Chaitep S, Vittayapadung S. Biodiesel production from crude rice bran oil and properties as fuel. *Appl Energy* 2009;86(5):681–8.
- Luan, Z; Maes, E.M; W. van der Heide P.A.; Zhao, D.; Czernuszewics, R.S.; Kevan, L.; *Chem. Mater.* (1999) 11, 3680.
- Maddikeri, G. L; Pandit, A. B. and Gogate, P. R; “Intensification Approaches for Biodiesel Synthesis from Waste Cooking Oil: A review”, *Ind. Eng. Chem. Res.*; 51 (45), pp 14610-14628, Oct. 2012.
- Mason, T.J., and Lorimer, J. 2002. *The Use of Power Ultrasound in Chemistry and Processing. Applied Sonochemistry.* P.25. Wiley-VCH Verlag GmbH. Weinheim.
- Merouani, S. et al. 2014. Theoretical estimation of the temperature and pressure within collapsing acoustical bubbles. *Ultrasonics Sonochemistry*. 21:53-59.
- Peza, C.L.; Escamilla, L; Nava, R.; Pawelec, B.; Fierro, J.L.G. Supported gold catalysts in SBA-15 modified with TiO₂ for oxidation of carbon monoxide. *Appl. Catal. A: Gen.* 375 (2010) 37-48.
- Pleanjai S, Gheewala SH. Full chain energy analysis of biodiesel production from palm oil in Thailand. *Appl Energy* 2009;86(S1):S209–14.

- Qiu F, Li Y, Yang D, Li X, Sun P. Biodiesel production from mixed soybean oil and rapeseed oil. *Appl Energy* 2011;88(6):2050–5.
- Quirino, A. 2010. Synthesis and Characterization of Beef Tallow Biodiesel. *Energy Fuels*. 24: 4476–4480.
- Ramos, M. J.; Casas, A.; Rodriguez, L.; Romero, R; and Perez, A.; “Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: A case of leaching and agglomeration studies” *Appl. Catal.*, 346, pp 79-85, 2008.
- Resolution N °7, 03-19-2008, Brazilian National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP).” Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução ANP nº 7, de 19.03.2008. Available:http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/março/ranp_7_-_2008.xml; visitado el 12/09/14.
- Ravikovitch, P.I.; Neimark, A.V.; *Langmuir* 18. Experimental confirmation of different mechanisms of evaporation from ink-bottle type pores: equilibrium, pore blocking, and cavitation. (2002) 9830–9837.
- Sakamoto, Y.; Kaneda, M.; Teresaki, O.; Zhao, D.; Kim, J.M.; Stucky, G.D.; Shin, H.J.; Ryoo, R. Structural design of mesoporous silica by micelle-packing control using blends of amphiphilic block copolymers. *Nature* 408, (2000) 449-453.
- Sanli, H., Canakci, M. 2008. Effects of different alcohol and catalyst usage on biodiesel production from different vegetable oils. *Energy Fuels*. 22: 2713–2719.
- Santos, F.P., Rodrigues, S., and Fernandez, F. 2009. Optimization of the production of biodiesel from soybean oil by ultrasound assisted methanolysis. *Fuel Processing Technology*. 90(2): 312–316.
- Serio, M. D., Cozzolino, M., Tesser, R., Patrono, P., Pinzari, F., Bonelli, B., Santacesaria, E., (2007). Vanadyl phosphate catalysts in biodiesel production. *Appl. Catal.*, 320, 1–7
- Sing, K.S.W.; Everet, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T.; *Pure Appl. Chem*. 57 (1985) 603.
- Suppes, G. J; Dasari, M. A; Daskocil, E. J.; Mankidy, P. J.; and Goff, M. J; “Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalyst. *Appl. Catal.* 257, pp 213-223, 2004.
- Suslick, K.S., et al . 1999. Acoustic cavitation and its chemical consequences, *Phil. Trans. Roy. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* 357: 335–353.

- Teng, G., Gao, L., Xiao, G., Liu, H., (2009). Transesterification of soybean oil to biodiesel over heterogeneous solid base catalyst. *Energy Fuels*, 23, 4630–4634.
- Tuel, A; Hubert-Pfalzgraf, Nanometric monodispersed titanium oxide particles on mesoporous silica: synthesis, characterization, and catalytic activity in oxidation reactions in the liquid phase L.G. *J. Catal.* 217 (2003) 343-353.
- Van Deer Voort, P; Benjelloun, M; Vansant, E.F; Rationalization of the Synthesis of SBA-16 : Controlling the Micro- and Mesoporosity. *J. Phys. Chem. B* (2002) 106(35), 9027
- Veljković, V. B., Avramović, J. M., and Stamenković, O. S. 2012. Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16(2):1193-1209.
- Wan, T., Yu, P., Wang, S., Luo, Y., (2009). Application of sodium aluminate as a heterogeneous base catalyst for biodiesel production from soybean oil. *Energy Fuels*, 23, 1089–1092.
- Wang, Y; Nie, J; Zhao, M; Ma, S; Kuang, L.; Han, X. ; and Tang, S.; “Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil via a Two-Step Catalyzed Process and Molecular Distillation”, *Energy Fuels*, 24 (3), pp 2104-2108, Feb. 2009.
- Wen Z, Yu X, Tu ST, Yan J, Dahlquist E. Synthesis of biodiesel from vegetable oil with methanol catalyzed by Li-doped magnesium oxide catalysts. *Appl Energy* 2010;87(3):743–8.
- Wu, H., Fu, Q., Giles, R., and Bartle, J. 2008. Production of Mallee Biomass in Western Australia: Energy Balance Analysis. *Energy Fuels*. 22: 190–198.
- Xie, W., Li, H., (2006). Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 255, 1–9
- Yee KF, Tan KT, Abdullah AZ, Lee KT. Life cycle assessment of palm biodiesel: revealing facts and benefits for sustainability. *Appl Energy* 2009;86(Suppl.1):189–96.
- Yusuf, N., Kamarudin, S.K., and Yaakub, Z. 2011. Overview on the current trends in biodiesel production. *Energy Conversion and Management* 52: 2741–2751.
- Zhang, Y., Dubee, M., Mclean, D., and Kates, M. 2003. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresour. Technol.* 89: 1–16.
- Zhao, D.Y.; Feng, J.L.; Huo, Q.S.; Melosh, N.; Fredrickson, G.H.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science* 279, (1998) 548–552.