



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“DESARROLLO DE MEMBRANAS
CATALÍTICAS PARA LA PRODUCCIÓN DE
BIODIESEL”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:
YOSIRINE QUETZALLI SILVA REYNOSO

DIRECTOR DE TESIS:
DR. VÍCTOR VARELA GUERRERO

TOLUCA DE LERDO, MÉXICO

JUNIO 2013



Toluca, México, 17 de mayo de 2013

P. I.Q. YOSIRINE QUETZALLI SILVA REYNOSO

FACULTAD DE QUÍMICA, UAEM.

PRESENTE

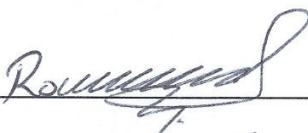
La Dirección de la Facultad de Química de la UAEM, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación Profesional, en la modalidad **TESIS**, estará formado por:

Dra. RUBÍ ROMERO ROMERO
PRESIDENTE

Dr. VÍCTOR VARELA GUERRERO
VOCAL

Dr. JULIÁN CRUZ OLIVARES
SECRETARIO

Dra. REYNA NATIVIDAD RANGEL
SUPLENTE









Sin más por el momento le envío un respetuoso saludo.

ATENTAMENTE

PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO

"2013, 50 Aniversario Luctuoso del Poeta Heriberto Enriquez"


M. en A. P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARÍA GONZÁLEZ
DIRECTORA



U. A. E. M.
FACULTAD DE QUÍMICA
DIRECCION

c.c.p. Expediente
c.c.p. Archivo.



“Si se puede soñar, se puede lograr”

Walt Disney

DEDICATORIAS

A Dios por darme la vida y la oportunidad de cumplir otro de mis grandes sueños.

A mis padres Sonia y Mauricio, por su apoyo incondicional, moral y económico. Pero sobre todo porque sin ellos no sería lo que soy ahora.

A mis hermanas Itzel, Yoltzin y Ameyali, por dedicarme tiempo para demostrarme su preocupación por mí, tiempo para escucharme, ayudarme y mostrarme su afecto; gracias por ser mis hermanas y amigas.

A Eduardo, gracias por tu compañía, apoyo y amor incondicional. Juntos hemos terminado un primer ciclo, y aún nos espera un largo camino por recorrer.

A mis abuelitos por estar siempre en los momentos importantes de mi vida, por ser ejemplo para salir adelante y por los consejos que han sido de gran ayuda para mi vida.

A Martín Santín, por su apoyo y amistad, por los consejos que me ha dado, gracias por escucharme y por los buenos momentos que hemos pasado.

Al Dr. Victor Varela, por la orientación, consejos y ayuda que me brindó para la realización de mi tesis, y saber que siendo constantes podemos llegar más lejos de lo esperado.

A mis sinodales, gracias por sus aportaciones y por el tiempo que me han dedicado para leer este trabajo.

Contenido

RESUMEN	1
CAPÍTULO I: GENERALIDADES	3
1.1 Antecedentes del Biodiesel.....	3
1. 2 Biodiesel	4
1.2.1 Propiedades del diesel y del biodiesel.....	7
1.2.2 Ventajas y desventajas del biodiesel	9
1.3 Métodos de obtención del biodiesel.....	12
1.3.1 Microemulsión	12
1.3.2. Pirólisis (craqueo térmico).....	12
1.3.3 Transesterificación.....	13
1.4 Parámetros que afectan la reacción de transesterificación	14
1.5 Proceso de Producción del biodiesel en el proyecto	19
1.6 Aceite vegetal.....	20
1.6.1 Características de los aceites vegetales	20
1.6.2 Aceite de canola.....	24
1.6.3 Aceite vegetal usado (AVU).....	26
1.7 Alcohol	30
1.8 Membranas Catalíticas.....	30
1.8.1 Nanomateriales	32
1.8.2 Poros y materiales porosos.....	33
1.8.3 Soportes.....	36
1.8.4 Soportes de alúmina.....	37
1.8.5 Catalizador	40
1.8.6 MOF's.....	41
1.8.7 Zeolitas	42
1.8.8 ZIF (zeolitic imidazolate frameworks).....	46
1.8.9 ZIF-7.....	49
CAPÍTULO II: METODOLOGÍA	52
Objetivo:	52
2.1 Proceso de elaboración de biodiesel	52
2.1.1 Reactivos empleados	53

2.1.2 Materiales	53
2.1.3 Equipos	53
2.2 Preparación del soporte de α -alúmina	54
2.3 Síntesis de la membrana catalítica con ZIF	55
2.4 Reacción de transesterificación.....	58
2.5 Separación del producto y subproducto	61
2.6 Caracterización del producto obtenido	61
CAPÍTULO III: RESULTADOS.....	66
3.1 Análisis del soporte.....	66
3.2 Espectros obtenidos del NMR ^1H	68
3.3 Propiedades físicas del biodiesel	74
CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES.....	78
BIBLIOGRAFÍA	79

RESUMEN

En nuestros días, el cambio climático es una realidad; sequías, huracanes y lluvias que provocan inundaciones en grandes zonas del planeta, estos son solo algunos ejemplos del daño al medio ambiente y su ciclo de regeneración por todas las actividades antropogénicas que el hombre ha desarrollado a partir de la revolución industrial¹.

Es por ello que industrias, gobiernos y universidades se han dedicado al desarrollo y producción de fuentes de energía ecológicas, con la intención de combatir el cambio climático y una de las soluciones a este reto son los biocombustibles.

Los biocombustibles pueden llegar a reemplazar parcialmente a los combustibles fósiles, que resultan agresivos al medio ambiente y son fuente de contaminación de la biósfera. Sin embargo los biocombustibles pueden ser una alternativa que pueda reducir los costos ambientales y económicos, pues no requiere grandes cambios en la tecnología utilizada, tal y como es requerida en el caso del hidrógeno.

Es por eso que el presente trabajo tiene como finalidad mejorar los procesos ya existentes para la obtención del biodiesel, tal es el caso de la transesterificación por medio de hidróxido de sodio en condiciones batch, el cual requiere grandes cantidades de agua para remover el catalizador, haciendo que el costo del proceso aumente. Otros factores que deben mejorarse son el tiempo de reacción, la conversión, la cantidad de reactivos, la separación del catalizador del producto final (biodiesel), entre otros.

El proceso que se realizó en el presente trabajo es por medio de una membrana catalítica que en su composición utiliza un material conocido como Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIF's) que es una sub familia de los Metal Organic Framework (MOF's)², que no son otra cosa que redes metal orgánicas organizadas estructuralmente, y soportadas sobre discos de alfa alúmina, esto con el objetivo de hacer que el proceso sea continuo y no batch.

En cuanto a los resultado se evalúa la actividad que tiene el tipo de catalizador empleado, además de caracterizar el soporte con el que se trabaja y las características de la membrana catalítica.

También se mide la conversión de la reacción de transesterificación mediante un análisis de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear H^1 (NMR por sus siglas en inglés), para ver el porcentaje de ésteres metílicos obtenidos durante la reacción, evaluando las variables principales que pueden tener mayor influencia como lo son el tiempo de contacto, la temperatura, el catalizador, entre otras, cabe mencionar que el análisis de conversión ya se ha realizado en trabajos previos y ha demostrado ser una técnica adecuada para su cuantificación.

Y por último se caracterizaron las muestras obtenidas de biodiesel, midiendo algunas de sus propiedades y comparándolas con las especificaciones determinadas por normas de la ASTM (American Society for Testing Materials).

CAPÍTULO I: GENERALIDADES

1.1 Antecedentes del Biodiesel

Desde la primera década del siglo XXI se ha insistido por parte del gobierno norteamericano y de países europeos sobre la necesidad de generar biocombustibles como una fuente de energía alternativa, de tal forma que puedan ir sustituyendo el empleo de los hidrocarburos³.

La historia de los biocombustibles se inicia a fines del siglo XIX y nace con el uso de los hidrocarburos como fuente de energía. La idea de usar aceites vegetales como combustible para motores de combustión interna data de 1911. En ese año el Dr. Rudolf Diesel desarrolló el primer motor diesel, cuyo prototipo ya estaba previsto que funcionara con aceites vegetales⁴.

La Standard Oil empleó a principios de los años veinte del siglo XX, en el área de Baltimore, 25% del etanol en gasolina, pero los elevados precios del maíz, de donde se obtenía el etanol, debido a los altos costos de almacenamiento y las dificultades en el transporte, hicieron abandonar el proyecto; además el petróleo entró al mercado más barato, eficiente y disponible.

Al transcurso del tiempo con el tema del cambio climático se le empezó a dar mayor importancia a la producción de biodiesel, el cual se ajusta dentro de los lineamientos de reducción de gases de tipo efecto invernadero (GEI), establecidos en el Protocolo de Kyoto y aplica como Mecanismos de Desarrollo Limpio⁶⁻⁷ así como en la reducción de dioxinas y sus derivados, furanos y orgánicos persistentes volátiles, los cuales son originados por la combustión del diesel⁸.

En el año 2008, el tema de los biocombustibles tuvo un nuevo impulso en virtud del incremento de los precios de los alimentos y los combustibles tradicionales, como una solución para sustituir al petróleo y a su vez disminuir los efectos negativos que tiene sobre el medio ambiente³.

La producción de este tipo de combustible aumentó la discusión en torno al dilema de producir alimentos o producir biocombustibles, ya que la materia prima puede provenir de los propios alimentos como el maíz, la caña de azúcar o la soya.

Por lo cual cada país trató de dar respuesta a este dilema de acuerdo a sus intereses y necesidades. Esto ocasionó que en los foros mundiales se levantaran protestas en virtud de que la oferta de alimentos, por su uso alternativo en biocombustibles estaba encareciendo los alimentos y podría ocasionar hacer más severa el hambre⁴.

Esto llevó a la investigación de otras rutas con las que los biocombustibles pueden ser generados con productos vegetales o animales que no son alimentos, de tal forma que no habría la necesidad de sustituir alimentos por biocombustibles sino de producir más alimentos y biocombustibles a la vez.

1. 2 Biodiesel

El diesel es un combustible derivado del petróleo, el cual debido a sus características de no ser renovable y la contaminación que genera ha impulsado la investigación sobre biocombustibles, los cuales pueden sustituir parcial o totalmente el uso del diesel.

De acuerdo a la ASTM el biodiesel se define como: compuesto de "ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales o grasas animales". Es decir, un combustible alternativo hecho con grasa o aceite que se somete a un determinado proceso⁵.

Este biocombustible es identificado como FAME (por sus siglas en inglés Fatty Acid Methyl Ester) o también es llamado éster metílico.

El término "bio" hace referencia a su naturaleza renovable y biológica en contraste con el combustible diesel tradicional derivado del petróleo; por su parte, diesel indica su uso en motores de este tipo.

Por lo tanto el biodiesel sustituye al diesel y lo hace con ventaja ecológica ya que reduce las emisiones de gases que provocan el efecto invernadero. Así, por ejemplo, el uso de una tonelada de biodiesel, evita la producción de 2.5 toneladas de dióxido de carbono (CO_2) y elimina las emisiones de azufre (SO_2) del diesel, evitando las lluvias ácidas⁶.

Se emplea puro 100% biodiesel o mezclado con diesel en proporciones de 5% a 20%. Por otro lado no solo se puede usar en autos o transporte con motores a base diesel, sino también en calderas u hornos de calefacción diseñados para emplear el diesel.

Son muchos los países que ya implementan el uso de biodiesel como fuente energética; principalmente el producido a partir de aceites vegetales. Por ejemplo, el aceite de colza y de girasol es usado como materia prima en países Europeos. Mientras que en E.U. se prefiere el biodiesel de aceite de soya. En Brasil, no sólo usan los aceites de palma, coco y soya; sino también de girasol y aceites de ricino⁹.

- Producción de biodiesel en el mundo

Brasil, Argentina y Colombia son los únicos países latinoamericanos que figuran entre los principales productores de bioetanol y biodiesel del mundo, según datos del último estudio sobre biocombustibles publicado por la Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL).

Desde el año 2000, su producción en el mundo ha crecido a un ritmo anual de 10%, totalizando 90.187 millones de litros en 2009¹⁰.

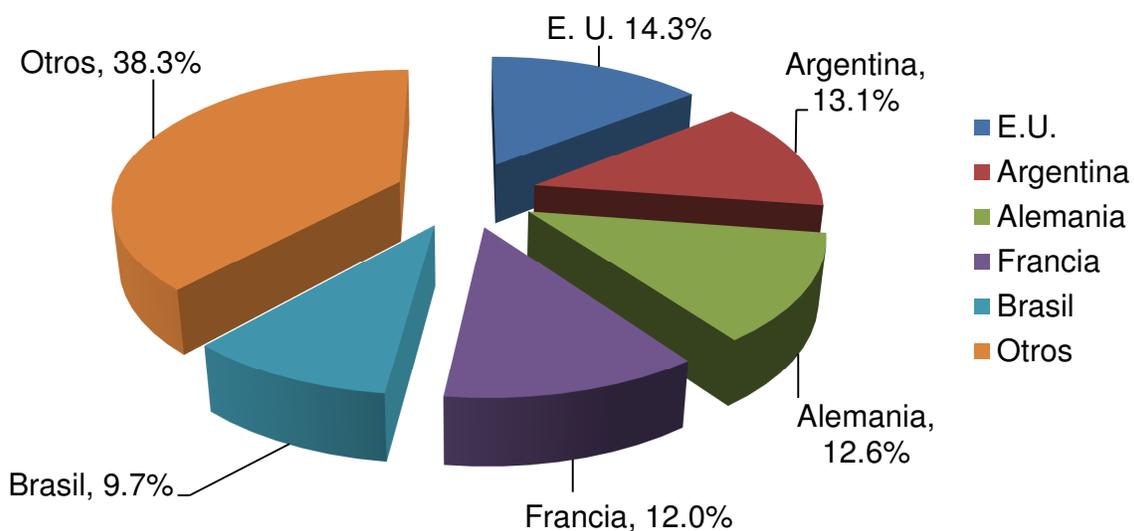
De ese total, 82% corresponde a bioetanol y 18% a biodiesel, especifica el estudio regional sobre economía de los biocombustibles 2010.

Brasil es el segundo productor de bioetanol del mundo, con 33.2% de participación en el mercado, detrás de Estados Unidos, responsable de 54.7% de la producción mundial, según datos de 2009¹⁰.

Argentina, por su parte, es el segundo productor mundial de biodiesel, con 13.1% del mercado, también después de Estados Unidos, que lidera con 14.3%. Brasil se ubica en quinto lugar, con 9.7% de participación¹⁰.

Con la excepción de Brasil, "América Latina tiene una muy baja participación en las patentes relativas a la cadena productiva de los biocombustibles"¹⁰.

En la gráfica 1.1 podemos observar los principales productores del biodiesel a nivel mundial para el 2010, la cual proviene de estudios realizados por la CEPAL, siendo E.U. el principal productor¹⁰.



Gráfica 1.1. Principales países productores de biodiesel estimación para 2010 (CEPAL)¹⁰.

En México existen dos principales empresas que producen biodiesel a partir de aceite usado de cocina, una de ellas es REOIL ® una organización creada por empresas mexicanas y europeas desde hace más de 20 años, para el correcto reciclado y gestión del residuo de aceite usado de cocina¹¹.

La otra empresa es Biofuels de México ®, la cual se dedica a la recolección y reciclaje de aceite vegetal usado para la producción de biodiesel mediante una red de restaurantes y negocios de comida. Inició operaciones en septiembre de 2005 en la Ciudad de México, al día de hoy tienen cobertura a lo largo del país¹².

1.2.1 Propiedades del diesel y del biodiesel

El diesel está compuesto por una cadena que contiene un número de carbonos entre C_{10} y C_{22} .

Por otra parte una de las principales características del biodiesel es ser un combustible oxigenado, por eso tiene una combustión completa en comparación al diesel y produce menos gases contaminantes.

Tiene un punto de inflamación relativamente alto (150°C) que le hace menos volátil que el diesel y más seguro de transportar¹³.

Las propiedades del biodiesel varían según la materia prima a partir de la cual se produjo. Es por ello, que las normas indican un rango admisible en el valor de las propiedades¹³.

Las especificaciones para el biodiesel se han implementado en varios países alrededor del mundo, sobre todo en los EE.UU., a través de la Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (ASTM por sus siglas en inglés), y en Europa a través del Comité Europeo de Normalización (CEN). En los EE.UU., la especificación de la ASTM para el biodiesel es la norma ASTM D 6751, para la UE, EN 14214¹⁴.

En la Tabla 1.1 se hace una comparación entre las propiedades del biodiesel y del diesel, como se puede observar así como hay algunas muy parecidas, hay otras que difieren mucho y que representan las ventajas o desventajas que uno tiene sobre el otro.

Tabla 1.1. Propiedades del diesel vs biodiesel¹⁵

Parámetro	Norma	Unidades	UNE EN 590* Diesel #2	Límite CEN/TC 19** Biodiesel
Densidad (15°C)	EN ISO 12185	g/cm ³	0.820-0.845	0.860-0.900
Viscosidad Cinemática 40°C	EN ISO 3104	Cst	2.0-4.5	3.5-5.0
Punto de Inflamación	EN 22719 ISO/CD 3679	°C	55 min	101 min
Azúfre	EN ISO 14596	Ppm	350 máx.	10 máx.
Residuo Carbonoso (10%)	EN ISO 10370	%	0.30 máx.	0.30 máx.
Contaminación Total	EN 12662	Ppm	24 máx.	24 máx.
Agua	EN ISO 12937	Ppm	200 máx.	500 máx.
Corrosión al cobre	EN ISO 2160	-	Clase 1	Clase 1
Cenizas Sulfatadas	EN ISO 6245 ISO 3987	%	0.01 máx.	0.02 máx.
No. Cetano	EN ISO 5165	-	51 min.	51 min.

Con base en la información mostrada en la Tabla 1.1, se menciona la importancia de las propiedades más relevantes y la interpretación que tiene de acuerdo al valor numérico que tenga.

- Densidad: esta propiedad es fácil de controlar y puede ayudar a identificar el contenido de componentes no deseados como; hidrocarburos o disolventes¹⁵.
- Viscosidad Cinemática: depende de la pureza del proceso de transesterificación, si este valor es bajo, nos indica un exceso de alcohol sin reaccionar, por otro lado si es mayor al valor establecido, refleja una

degradación térmica y oxidativa, por lo que en ambos casos ocasionaría problemas en inyectores y acortaría la vida del motor¹⁴.

- Punto de Inflamación: el valor que tiene el biodiesel es superior al del diesel, por lo que garantiza un manejo mucho más seguro en la manipulación y almacenaje¹⁴.
- Azufre: prácticamente no está presente en el biodiesel, siendo está una de sus principales ventajas ambientales¹⁴.
- Agua: el contenido de esta debe ser bajo, ya que su exceso puede producir corrosión y crecimiento bacteriológico, lo cual puede obstruir los filtros¹⁴.
- Cenizas Sulfatadas: entre menor sea su valor es mejor, ya que estas son originadas por tres factores, el primero son sólidos abrasivos, los cuales generan desgaste en inyectores, bombas y el pistón, el segundo debido a jabones metálicos solubles, que se depositarían en el motor y ocasionarían obstrucción en los filtros y por último sería la presencia del catalizador, el cual también produciría desgaste en inyectores, bombas y el pistón¹.
- Estabilidad de Oxidación: si son bajos los valores, indica que hubo degradación del aceite en el proceso, por lo que formaría sedimentos, y baja estabilidad en su almacenamiento, por lo tanto problemas en la distribución¹.
- Número de Cetano (combustión): este debe ser alto, ya que de este depende que se tenga un mejor arranque en frío, y que los inyectores se mantengan limpios, además de proporcionar mayor vida útil al motor y menores emisiones¹⁴.

1.2.2 Ventajas y desventajas del biodiesel

De acuerdo a las propiedades que presenta el biodiesel, algunas de las ventajas principales son:

En el sector de acuerdo al funcionamiento que tiene en los motores:

- Presenta mejor lubricidad, por lo que constituye un aditivo lubricante del combustible (menor fricción del motor), favoreciendo el funcionamiento del circuito de alimentación y de la bomba de inyección.
- Contiene oxígeno que permite una adecuada combustión con menor relación de aire/combustible.
- La temperatura de inflamación mayor reduce el peligro de incendios durante su manejo y almacenamiento.

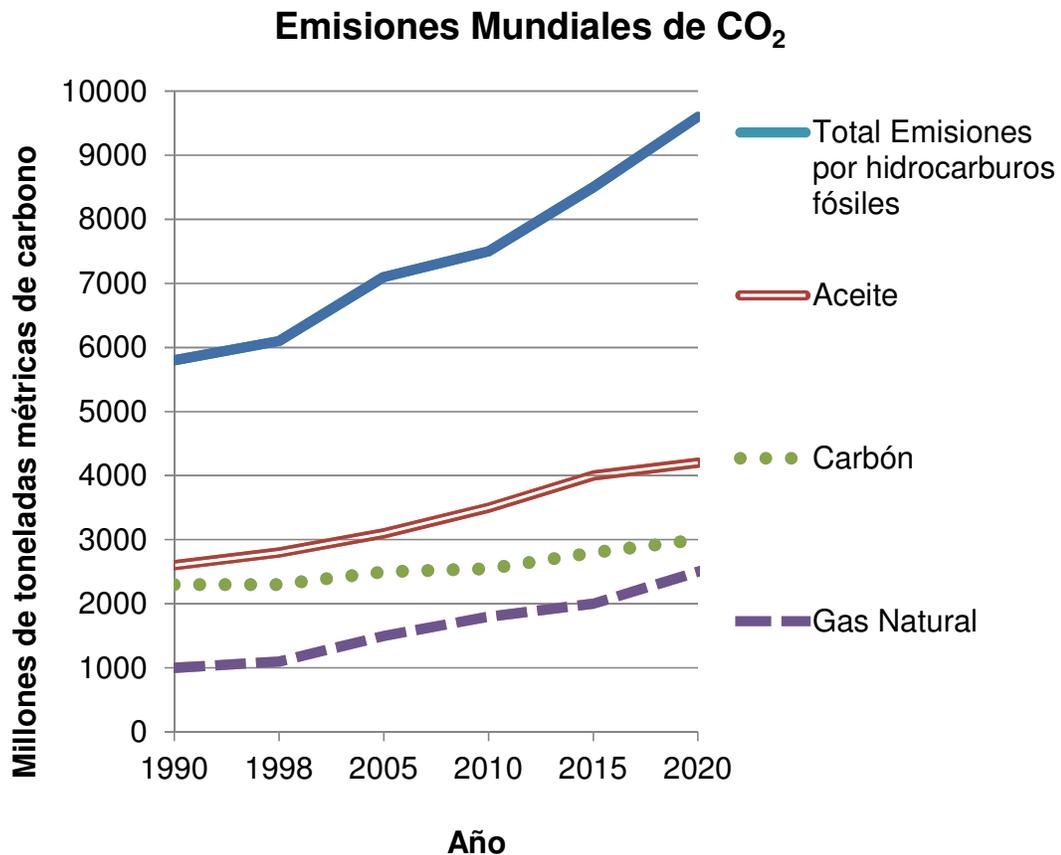
En el sector de su producción:

- Son renovables, por lo que provienen de materias primas agrícolas o ganaderas, que pueden cultivarse o criarse.

En el sector ambiental:

- Prácticamente no tiene compuestos aromáticos, ni azufre, reduciendo el problema de la lluvia ácida.
- Al ser un combustible oxigenado, tiene una combustión más completa que el diesel, reduciendo las emisiones de SO_2 , CO , CO_2 e hidrocarburos no quemados.
- La biodegradabilidad es una característica que incentiva su uso, desapareciendo en menos de 21 días, con una degradación 4 veces más rápida que con el diesel.
- No es soluble en agua; con una toxicidad inferior a la del diesel.

En la gráfica 1.2 podemos observar como las emisiones de CO_2 han incrementado a lo largo de los años, principalmente las provenientes de los combustibles fósiles, además en la proyección que se hace para el año 2020 se presenta el continuo incremento de estas emisiones, y este futuro se hará realidad si no se hace algo al respecto, por lo que este hecho es una de las principales razones que impulsan la iniciativa de producir biocombustibles, como en este caso el biodiesel¹⁶.



Gráfica 1.2. Emisiones de CO₂ en el mundo¹⁶

Por otra parte, el biodiesel presenta las siguientes desventajas:

- Tiene un menor poder calorífico, con un mayor consumo de combustible.
- Pérdida de un 5% de potencia.
- Mayor viscosidad y densidad con posibles problemas de fluidez en climas fríos, requiriendo anticongelantes especiales.
- Los ácidos grasos no saturados presentan inestabilidad (deben utilizarse rápidamente), produciendo residuos durante las reacciones de oxidación que se depositan en inyectores (obstrucción); combustión incompleta y por lo tanto, emisión de contaminantes.
- Al ser un mejor solvente ataca toda aquella pieza construida a partir de caucho o goma, como mangueras y accesorios del motor.

- Cambio del filtro de combustible después del primer tanque de biodiesel con concentraciones mayores al 20%, y al emplear el B100 se deben cambiar con mayor frecuencia¹⁶.
- La difícil separación en la producción del biodiesel con NaOH, debido a que requiere grandes cantidades de agua para su eliminación y si no se lleva a cabo afecta al motor degradando los pistones durante la combustión.

1.3 Métodos de obtención del biodiesel

Existen tres procesos que permiten producir biocombustibles a partir de aceites vegetales, los cuales hacen que las características y calidad del biodiesel se aproximen.

1.3.1 Microemulsión

Las microemulsiones o mezclas de varios aceites vegetales con combustibles convencionales se han propuesto como combustibles alternativos para motores diesel. Las microemulsiones son dispersiones isotrópicas de aceite, agua, tensioactivos y alcoholes, transparentes y termodinámicamente estables. Algunos de estos combustibles contenían 50% de diesel, 25% de aceite de soja, 5% de etanol y 20% de 1-butanol¹.

1.3.2. Pirólisis (craqueo térmico)

Este proceso consigue moléculas más pequeñas por medio de energía térmica, en presencia de aire o nitrógeno. Se define como la descomposición térmica de los triglicéridos, esto produce compuestos de varias clases incluyendo alcanos, alquenos, alcanodienos (son los alquenos que presentan más de un doble enlace en su cadena carbonada), compuestos aromáticos y ácidos carboxílicos¹.

1.3.3 Transesterificación

También llamada alcoholisis, es la transformación de grasas o aceite con alcohol para obtener ésteres y glicerina. La transesterificación es una reacción reversible, que en presencia de un ácido o base fuerte acelera su conversión. La reacción estequiométrica requiere 1 mol de un triglicérido y 3 moles de alcohol; sin embargo, se usa alcohol en exceso para aumentar la producción de ésteres alquílicos desplazando el equilibrio hacia los productos y permitiendo la separación del glicerol de la fase formada¹.

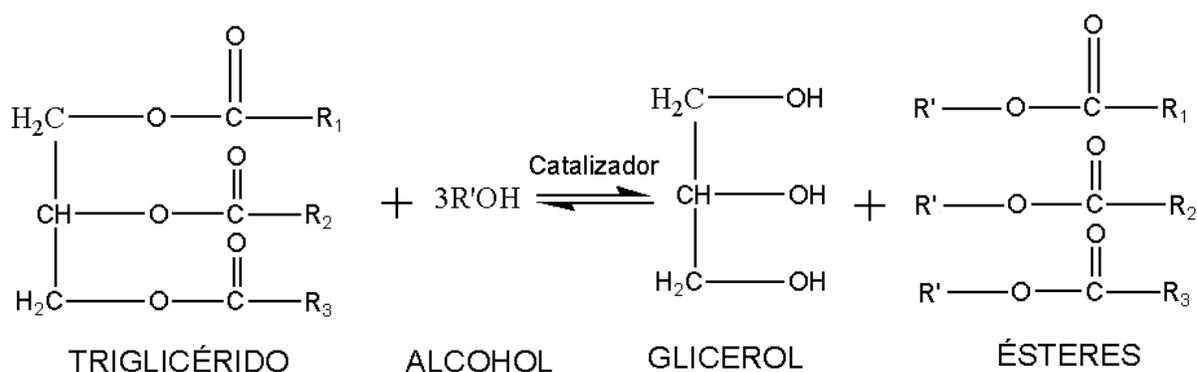


Figura 1.1 Reacción de transesterificación

La reacción de biodiesel requiere un catalizador; usualmente una base fuerte. Pero existen dos clases de catalizadores que podemos considerar para la reacción. La primera es con catalizadores homogéneos como el hidróxido de potasio, hidróxido de sodio y ácido sulfúrico o catalizadores heterogéneos como óxidos metálicos o carbonatos. El hidróxido de sodio es el más usado.

La reacción de transesterificación con alcohol consiste en reacciones reversibles consecutivas como se aprecia en la Figura 1.2 el primer paso es la conversión de triglicéridos a diglicéridos, mientras es seguido por la conversión de diglicéridos a monoglicéridos y de monoglicéridos a glicerol produciendo una molécula de metil éster de cada glicérido y el mecanismo de reacción¹⁷.

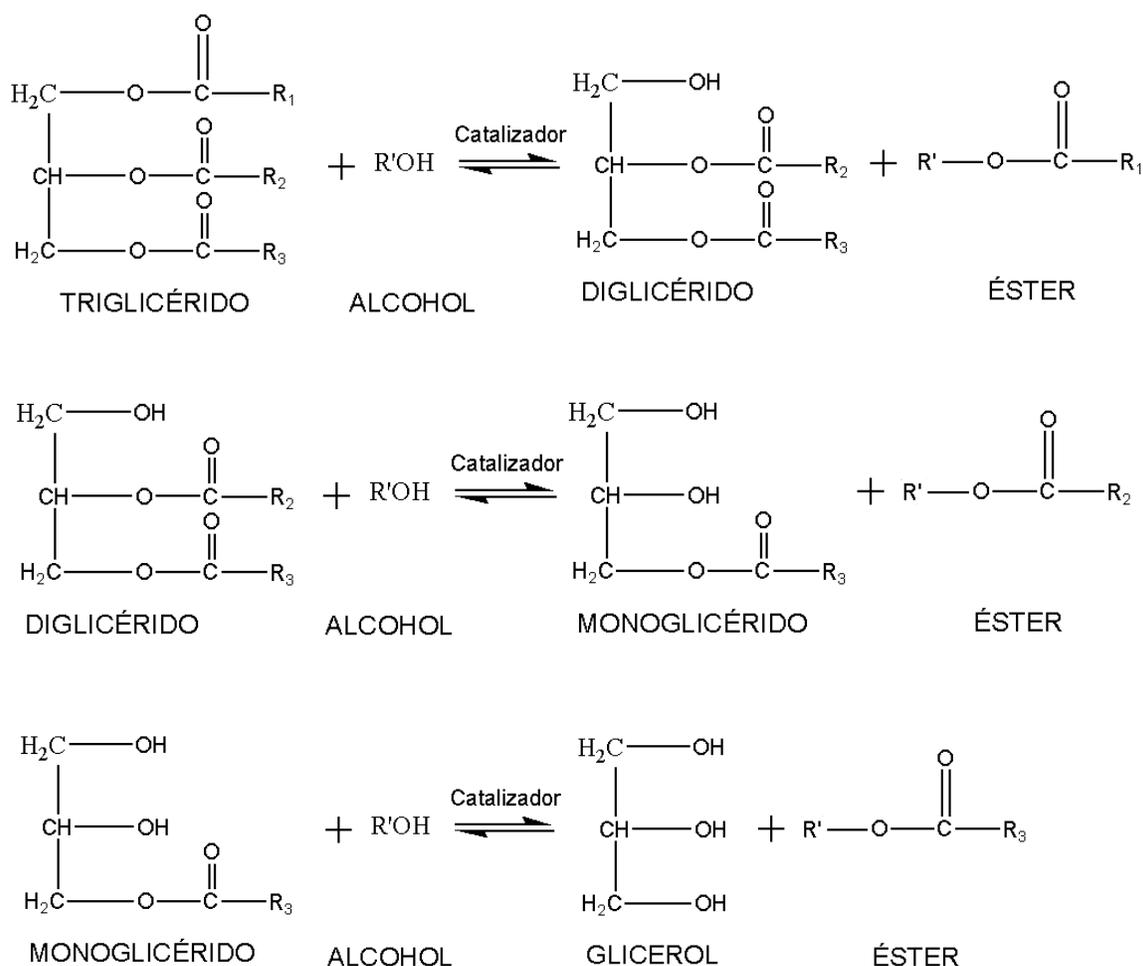


Figura 1.2. Reacciones reversibles de la transesterificación

1.4 Parámetros que afectan la reacción de transesterificación

Los parámetros que afectan la reacción de transesterificación se pueden dividir en dos grupos:

- 1) Las condiciones de reacción
- 2) Las características del aceite
 - Temperatura de reacción

Al incrementar la temperatura el rendimiento aumenta y el tiempo de reacción se reduce, se recomienda que la temperatura no exceda el punto de ebullición del alcohol, porque se vaporiza y forma burbujas que limitan la reacción en las

interfases alcohol/aceite/biodiesel. Aunque en algunos casos se lleva a cabo desde 20°C para el aceite de ricino y se puede llegar hasta los 95°C para el aceite de fritura¹⁸.

- Relación molar alcohol: aceite vegetal

Se utilizan relaciones molares mayores a la estequiométrica (3:1), alimentando un exceso de alcohol. Sin embargo, esto puede generar problemas de separación de las fases, disminuyendo el rendimiento y aumentando los costos de producción. La relación molar óptima en catálisis básica es 6:1 (rendimientos > 93%). Aunque la relación molar va a depender del tipo de aceite que se tenga y de la catálisis que se lleve a cabo, ya que la catálisis ácida requiere mayor relación molar que la catálisis básica¹⁹.

- Tipo de alcohol

Comercialmente el metanol es el alcohol más utilizado debido a su bajo costo y sus ventajas químicas y físicas (alcohol polar y cadena corta), aunque se pueden utilizar otros como: etanol, propanol, etc. La selección del alcohol depende de los costos, del desempeño en la etapa de separación, y que provenga de fuentes renovables. Se ha encontrado que durante la reacción se forma una emulsión que desaparece formando dos fases líquidas cuando se utiliza metanol, pero dicha emulsión permanece al emplear etanol, evitando la separación y purificación de las fases²⁰.

- Tipo de catalizador

El tipo de catalizador depende de la naturaleza del aceite utilizado, el contenido de Ácidos grasos libres (AGL) y la humedad, además de su precio²¹. Si el aceite tiene un alto contenido de AGL y humedad se recomienda emplear catalizadores ácidos, ya que la catálisis básica favorece las reacciones de saponificación. Sin embargo, los catalizadores básicos son los más utilizados en la industria por que se requieren temperaturas y relación molar alcohol: aceite bajas, tiempos cortos de reacción, y corroen menos los equipos y tuberías²².

Los catalizadores básicos más eficientes son los alcóxidos de sodio, pero debido a su elevado costo son industrialmente menos utilizados²⁰.

- Concentración de catalizador

Este parámetro afecta el rendimiento hasta ciertos valores, ya que promueve la formación de sales, la emulsificación de la mezcla, y genera costos adicionales por su consumo. Se ha encontrado que los mayores rendimientos en la metanólisis de aceite de soya con KOH se obtienen a una concentración de 1% peso (relación molar de 6:1, 0.5 hora); mientras que con $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ al 4% peso se alcanza un rendimiento del 98%, en 3 horas²³.

- Tiempo de reacción

Se ha encontrado que el rendimiento aumenta con el tiempo de reacción. Se ha reportado que la conversión aumenta de 87.81% a 88.90%, con tiempos de reacción de 50 y 90 minutos, respectivamente. También se ha encontrado que se requiere menor tiempo de reacción cuando se emplea metanol en lugar de etanol²⁴. Asimismo depende del proceso que se realiza ya sea continuo o discontinuo, además del catalizador. Se deben evaluar los parámetros de acuerdo a las materias primas empleadas, ya que después de cierto tiempo de reacción ya no aumenta la conversión.

- Contenido de AGL y humedad

Estos parámetros son fundamentales, dado a que altas concentraciones de uno de ellos o de los dos favorecen el proceso de saponificación. Se ha encontrado que empleando aceites vegetales crudos se obtiene una conversión entre el 65% y el 84%, mientras que con aceites refinados, bajo las mismas condiciones, el rendimiento está entre 94% y 97%¹⁷. Por lo tanto, para obtener rendimientos altos, el alcohol y catalizador deben ser anhidros (alcohol al 99%; NaOH o KOH al 99% de pureza), y el aceite se debe purificar o refinar para reducir el contenido de agua y AGL por debajo del 1% y 3%, respectivamente²⁶.

- Aceite

El biodiesel puede producirse a partir de una gran variedad de cultivos oleaginosos, de grasas animales y de aceites y grasas recicladas. También se emplea sebo de animal y en otros casos aceite reciclado²⁶.

En la siguiente tabla se muestra la fuente de la que provienen los diferentes tipos de aceite.

Tabla 1.2. Fuentes de materia prima (aceites)

Fuente proveniente del aceite-grasa	En donde se encuentra
Aceites vegetales convencionales	Girasol, colza, frijol de soya, cártamo, palma, soja.
Grasas animales	Sebo de vaca, sebo de búfalo, grasa de pollo y grasa de pescado
Aceite de frituras usadas	Aceites vegetales
Otras fuentes	Producciones microbianas y aceites de algas

Mientras que los aceites vegetales se extraen de la semilla o frutos que los contienen mediante extracción química con solventes (se utiliza principalmente hexano) o por medios físicos como la aplicación de grandes presiones.

Por lo tanto se prefiere trabajar con aceites vegetales debido a su fácil obtención y las características que tienen para poderse emplear en la producción de biodiesel.

Es por esto que se deben estudiar las propiedades y composición del aceite que se vaya a emplear.

Una de las principales características de los triglicéridos, son los ácidos grasos que los constituyen, los cuales determinan sus propiedades fisicoquímicas²⁷.

Los ácidos grasos saturados que se encuentran en los aceites y grasas se indican en la siguiente tabla.

Tabla 1.3. Ácidos grasos saturados y sus principales características²⁷

Ácido	Número de átomos de carbono	Fórmula	Puntos de ebullición (°C)	Punto de fusión (°C)
Butírico	4	C ₃ H ₇ COOH	163 (a 760 mm)	-8
Caproico	6	C ₅ H ₁₁ COOH	107	-3.4
Caprílico	8	C ₇ H ₁₅ COOH	135	16.7
Caprílico	10	C ₉ H ₁₉ COOH	159	31.6
Láurico	12	C ₁₁ H ₂₃ COOH	182	44.2
Mirístico	14	C ₁₃ H ₂₇ COOH	202	54.4
Palmítico	16	C ₁₅ H ₃₁ COOH	222	62.9
Estearico	18	C ₁₇ H ₃₅ COOH	240	69.6
Aráquico	20	C ₁₉ H ₃₉ COOH	-	75.4
Behénico	22	C ₂₁ H ₄₃ COOH	-	80.0
Lignocérico	24	C ₂₃ H ₄₇ COOH	-	84.2

Los ácidos grasos insaturados que se encuentran en los aceites y grasas, presenta dificultad en su aislamiento y caracterización, por lo que en comparación con estos, se tiene mejor información de su comportamiento y características fisicoquímica de los saturados.

Los ácidos grasos insaturados, con cuatro o más enlaces dobles, son particularmente difíciles de estudiar por la facilidad con que se isomerizan o polimerizan por acción del calor o de los agentes químicos.

En la Tabla 1.4 encontramos una relación de los ácidos grasos insaturados más importantes.

Tabla 1.4. Ácidos grasos insaturados más importantes²⁷

Nombre común	Otro nombre	Número de átomos de carbono	Número de dobles enlaces	Fórmula
Miristoleico	Tetradecenoico	14	1	C ₁₃ H ₂₅ COOH
Palmitoleico	Hexadecenoico	16	1	C ₁₅ H ₂₉ COOH
Oleico	Octadecenoico	18	1	C ₁₇ H ₃₃ COOH
Linoleico	Octadecadienoico	18	2	C ₁₇ H ₃₁ COOH
Linolénico	Octadecetrienoico	18	3	C ₁₇ H ₂₉ COOH
Araquidónico	Eicosatetraenoico	20	4	C ₁₉ H ₃₁ COOH
Erúxico	Docosenoico	22	1	C ₂₁ H ₄₁ COOH

El reto consiste en la implementación de procesos de producción basados en materias primas con disponibilidad, tipo de catalizador, alta conversión y la velocidad de producción. Tales procesos se deben optimizar con el objetivo de obtener un biocombustible con un costo de producción competitivo, y que además tenga una calidad adecuada³.

Los criterios que se usan para la elección de la fuente de la materia prima son: alto contenido en triglicéridos, bajo costo, fácil obtención, áreas de cultivo dependiendo la zona (tierra, clima, etc.), alto rendimiento, entre otras.

La fuente principal de aceite vegetal en México es el aceite de colza, ya que es una especie con alto contenido de ésteres, que se adapta bien a los climas fríos⁴.

1.5 Proceso de Producción del biodiesel en el proyecto

En este proyecto se realizó la producción de biodiesel a través de la reacción de transesterificación, empleando un aceite vegetal usado de canola, etanol y el catalizador que se utilizó es una membrana catalítica de Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF's) que es un material metal orgánico con nanoestructura

ordenada, que permite el paso de ciertas moléculas según sea el tamaño de poro de la misma en este caso se empleó un material conocido como ZIF-7. A continuación se describirá cada uno de los elementos empleados en el proceso.

1.6 Aceite vegetal

El biodiesel es producido principalmente de aceites vegetales (girasol, soja, colza, jojoba, etc.). La producción a partir de aceites vegetales puede suponer un 80% de la producción total de biodiesel.

1.6.1 Características de los aceites vegetales

Los aceites y grasas pueden ser caracterizados según sus propiedades físicas (densidad, viscosidad, punto de fusión, índice de refracción) o químicas (índice de acidez, índice de yodo, índice de peróxido, índice de éster). A continuación se describirán las más importantes, las cuales tienen un papel importante en la producción de biodiesel.

- Viscosidad: desciende con un incremento en la insaturación y con un decrecimiento del peso molecular de sus ácidos grasos²⁷.
- Índice de acidez (IA): es el número de mg de KOH necesario para neutralizar los ácidos grasos libres (no se encuentran unidos a un glicérido) de 1 g de aceite. Un valor elevado muestra que el aceite contiene una alta cantidad de ácidos grasos libres, ya que ha sufrido un alto grado de hidrólisis²⁷.
Este índice es importante, ya que los ácidos grasos libres reaccionan con el catalizador formando jabones o emulsiones que dificultan la purificación del producto²⁷.
- Índice de peróxido (IP): mide el grado de oxidación primaria que ha sufrido la grasa o aceite. Los peróxidos son los productos de descomposición

primaria de la oxidación de las grasas, cualquiera que sea su composición²⁷.

- Índice de yodo (IY): es el número de miliequivalentes o partes de yodo absorbido por 100 partes de peso de sustancia. Este valor da una idea del número de insaturaciones de los ácidos grasos en el aceite. Por ejemplo un aceite totalmente saturado poseerá un $IY = 0$ ²⁷.
- El grado de insaturación del aceite :
 1. Está relacionado con el punto de fusión. A mayor cantidad de insaturaciones, el punto de fusión del aceite será menor. Las insaturaciones de los ácidos grasos se mantienen luego de la transesterificación, el punto de fusión del biodiesel está relacionado al del aceite de procedencia²⁷.
 2. A mayor grado de insaturación (mayor índice de yodo) del aceite se obtendrá un biodiesel con menor índice de cetano, propiedad importante para la calidad de la combustión en el motor²⁷.
 3. Los aceites insaturados tienden a oxidarse más fácilmente debido a la escasez de átomos de hidrógeno en su composición. En los puntos donde se encuentran las insaturaciones, las cadenas son atacadas por el oxígeno, dando lugar a la formación de peróxidos. Estos en el biodiesel, llevan a la formación de depósitos sólidos en el motor o al deterioro del aceite lubricante. Este efecto se incrementa a mayor cantidad de insaturaciones en el ácido graso, y por lo tanto a mayor índice de yodo²⁷.
- Índice de Cetano: así como el octano mide la calidad de ignición de la gasolina, el índice de cetano mide la calidad de ignición de un diesel. Es una medida de la tendencia del diesel a cascabelear (resultado de una combustión en un momento incorrecto) en el motor²⁸.

En la Tabla 1.5 se observan los índices de yodo, números de cetano y puntos de fusión de algunos aceites y grasas comunes y sus metil-ésteres.

Tabla 1.5. Características relacionadas de algunos aceites y grasas²⁷

Aceite o grasa	Índice de yodo promedio	Número de cetano	Punto de fusión (°C)	% aceite
Aceite de linaza	183	34.6	-24	-
Aceite de soya	37.9	-16	-	18-20
Aceite de girasol	126	37.1	-17	45-55
Aceite de semilla de algodón	105	41.8	-1	-
Aceite de colza	104	37.6	-10	40
Aceite de maní	93	41.8	3	-
Aceite de palma	54	65	35	45-57
Sebo de vaca	42	75	37.5	-
Aceite de palmiste	37	70	24	-

Características fisicoquímicas del aceite vegetal:

- Material insaponificable

Todos los compuestos que contiene el aceite o grasa que no reaccionan con KOH para producir jabones, es decir, no son ácidos grasos pero son solubles en solventes orgánicos (y no en agua). Entre las materias insaponificables comúnmente encontradas en aceites y grasas están compuestos que contienen fósforo, como fosfolípidos. Entonces, si el aceite tiene un alto contenido de fósforo, se formarán emulsiones durante el proceso de decantación y durante el lavado del biodiesel, lo cual lleva a pérdidas en el rendimiento del proceso²⁷.

- Insolubles y contenido de agua

El contenido de insolubles del aceite debe mantenerse lo más bajo posible (menor a un 0.8% para que el biodiesel cumpla con las especificaciones europeas). Estas

substancias no participan en el proceso de transesterificación, pero permanecen en el éster, y representan impurezas en el combustible.

El contenido de agua en un aceite es importante porque el agua produce la hidrólisis de los triglicéridos: reacciona con las uniones entre el glicerol y los ácidos grasos y las rompe, produciendo ácidos grasos libres, mono, diglicéridos y/o glicerol²⁷.

A continuación se presenta de manera general las principales características que se tienen que verificar al elegir el tipo de aceite y las implicaciones que estas tienen para la producción de biodiesel y su calidad.

Tabla 1.6. Características de los aceites y efectos en el biodiesel²⁷

Efectos sobre el proceso de producción		
Índice de acidez	Alta acidez interfiere en la transesterificación alcalina, produciendo jabones.	Definen tipo de pre-tratamiento
Contenido de fósforo	Genera emulsiones durante la producción y purificación del biodiesel.	
Contenido de agua	Genera hidrólisis del aceite, produce AGL y con el catalizador forma jabones.	
Efectos sobre la calidad del biodiesel		
Índice de peróxido	Alto IP indica proceso de oxidación, lo que ocasiona en el biodiesel una degradación oxidativa.	
Índice de yodo	Alto IY indica menor punto de fusión y mejor flujo en frío. Bajo IY indica mejor estabilidad a la oxidación y menor riesgo de formar sólidos, además de un mayor número de cetano.	
Contenido de insolubles	Si son insolubles en el aceite, también lo serán en el biodiesel, lo cual puede causar problemas en el motor.	

1.6.2 Aceite de canola

El antiguo y verdadero nombre de este aceite es el de aceite de colza. El nombre de canola surge en 1960 después de años de estudios y cultivos hasta que obtuvieron semillas con niveles menores de ácido erúxico y de glucosinolatos, ya que estos favorecían el aumento de problemas cardiovasculares.

Esto se desarrolló en Canadá y se le dio el nombre de canola (acrónimo en inglés de Canadian Oil Low Acid, es decir, aceite canadiense bajo en ácido); posteriormente este nombre se ha aplicado indistintamente a variedades cultivadas de colza, sin importar sus niveles de ácido³⁰.

El aceite de colza o canola se extrae de la semilla de la colza. Crece idealmente en climas que vayan desde templados a ligeramente fríos y húmedos (mínimas de 0°C y máximas de 40°C). Puede sembrarse, en casi todas las zonas, siendo actualmente China, Canadá e India algunos de los principales productores³¹.

La composición de la semilla de colza es:

Tabla 1.7. Composición de semilla de colza³¹

Contenido	Proporción (%)
Proteínas	21.08 %
Grasa	48.55 %
Fibra	6.42 %
Cenizas	4.54 %
Extractos no nitrogenados	19.41 %

Cada semilla de canola tiene 40% de aceite. Las semillas son cosechadas y trituradas para obtener el aceite de canola que se usa para cocinar, mientras que el resto de los residuos después de la extracción se utiliza en la harina de canola, que es alimento para el ganado rica en proteínas.

Son pocos los que conocen y utilizan el aceite de canola en la cocina, sin embargo es un producto muy positivo para el organismo.

Tabla 1.8. Composición de ácido grasos en el aceite de canola³³

Tipo de grasa	Composición por cada 100g
<u>Grasas Saturadas</u>	7.1 g
Ácido palmítico	4 g
Ácido esteárico	1.8 g
Ácido araquídico	0.7 g
Ácido behénico	0.4 g
Ácido lignocérico	0.2 g
<u>Grasas Monosaturadas</u>	58.9 g
Ácido oleico	56.1 g
Ácido gadoleico	1.7 g
Ácido erúcico	0.6 g
<u>Grasas Poliinsaturadas</u>	29.6 g
Ácido linoleico	20.3 g
Ácido linolénico	9.3 g

- Producción de aceite de canola

El aceite de colza figura entre los principales aceites vegetales por el volumen que se produce a nivel mundial, está en el tercer lugar, luego del aceite de palma y el de soja.

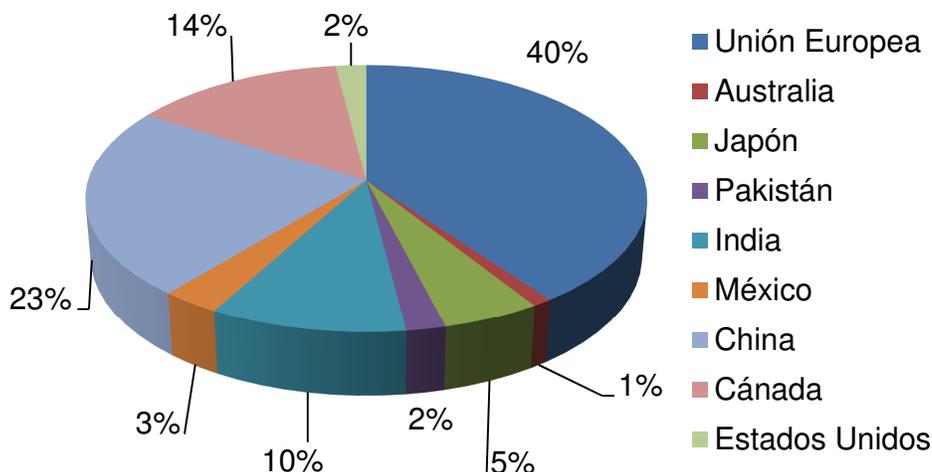
Para el ciclo 2011/12 la producción mundial ascendió a 23.97 millones de toneladas, con un aumento del 1.45 % con respecto al ciclo previo.

La proyección para la campaña 2012/13 alcanzaría las 24,28 millones de toneladas representando un crecimiento del orden de 1.28%³⁴.

Principales Países Productores

La Unión Europea es el principal productor mundial de aceite de colza, con una producción de 8,9 millones de toneladas estimadas para el ciclo 2012/13. China es

el segundo productor con el 23 % de la producción, luego Canadá con el 12,9%, India con el 10%, y Japón con el 4,2%. Otros países que también producen aceite de colza pero en menor proporción son México y Estados Unidos³⁴.



Gráfica 1.3. Principales productores de aceite de colza 2012-2013³⁴

En cuanto al comercio del aceite, Canadá es el principal país exportador de aceite de colza con una participación del 68% del mercado³⁴.

Los principales países consumidores de aceite de colza son la Unión Europea que registra un consumo de 9.4 millones de toneladas en promedio para los dos últimos ciclos, le sigue China con 6.00 millones de toneladas, India con 2,3 millones de toneladas y Estados Unidos con 1.8 millones de toneladas³⁴.

1.6.3 Aceite vegetal usado (AVU)

El AVU es un residuo generado en la elaboración de alimentos en hogares, restaurantes y empresas del sector alimenticio.

Sin embargo, la falta de concienciación, el desconocimiento, o las pocas facilidades para su recolección llevan a la gran mayoría de los consumidores a verterlo en la basura o por el fregadero, lo que puede suponer un grave problema medioambiental y de salud pública. Para empezar, este residuo contribuye a la

reproducción de potenciales bacterias nocivas en las cañerías, a la obstrucción de las mismas al solidificarse y a la generación de malos olores en las casas³⁵.

Además un solo litro de aceite doméstico puede contaminar mil litros de agua y provocar importantes alteraciones en los ecosistemas naturales. Por ejemplo, se puede adherir a los peces, y en la superficie de los ríos crear una capa que deteriore su oxigenación³⁵.

Por otro lado este es un importante desecho en todas las cocinas, debido a que no es recomendable volver a ocupar el aceite ya usado, esto debido investigaciones que se han realizado en donde se ha descubierto en el aceite usado la presencia de determinados aldehídos sospechosos de causar enfermedades y algunos tipos de cáncer. Estos compuestos tóxicos aparecen en algunos aceites cuando se calientan a temperatura de fritura³⁶.

Hasta ahora estas sustancias tóxicas generadas se relacionan en el organismo con diversos tipos de cáncer y enfermedades neurodegenerativas, como el alzhéimer y el párkinson. Los aldehídos tóxicos se generan como consecuencia de la degradación de los ácidos grasos del aceite y, aunque algunos son volátiles, otros permanecen en él después de la fritura. De esta forma, si se reutiliza el aceite, se pueden incorporar a los alimentos cocinados. Como son compuestos muy reactivos pueden reaccionar con proteínas, hormonas y enzimas del organismo e impedir su buen funcionamiento³⁶.

En un artículo que publica la revista Food Chemistry (2012), se realizaron algunas pruebas acerca del aceite de cocina, el cual consistió en calentar a 190°C en una freidora tres tipos de aceite: de oliva, girasol y lino. Los resultados revelan que los aceites de girasol y lino, son los que generan más cantidad de aldehídos tóxicos y en menos tiempo. Por el contrario, el aceite de oliva, que presenta mayor concentración de ácidos monoinsaturados (como el oleico y el de canola), genera menos y más tarde estos compuestos nocivos³⁶.

Es por eso que no se recomienda ni volverlo a emplear en la cocina y tampoco desecharlo en cualquier lugar, debido a que después de haberlo usado se degrada

y cambia su composición, volviéndose tóxico tanto para el medio ambiente como en su consumo³⁶.

La solución a los desechos del AVU es su adecuada recolección y transformación, ya que el aceite de cocina usado puede convertirse en jabón, detergente y biodiesel. En esta última aplicación su reutilización es doblemente ecológica, al evitar que contamine el medio ambiente cuando se aprovecha como biocombustible.

De acuerdo al estudio de la Profeco el 70% de las personas no lo reutilizan, sin embargo hay cierto sector que si lo hace, aunque si es que lo vuelven a usar solo lo reutilizan una vez³⁷.

Este es un punto importante en primer lugar porque si la mayor parte de las personas no lo reutilizan entonces demostramos que es frecuente que haya desechos de AVU en los hogares y en segundo lugar al no reutilizarlo y si es que lo hacen solo es una sola vez, por lo que el AVU no tendría tan afectadas sus propiedades originales, ya que el trabajar con el AVU implica darle un previo tratamiento debido a las condiciones de las que proviene.

La principal desventaja de trabajar con aceite ya usado es que las propiedades químicas de un aceite que ha sido calentado en una freidora en presencia de alimentos ricos en agua, tales como papas congeladas, difieren de las del aceite virgen.

En presencia de agua y calor, se produce la hidrólisis pues las cadenas de ácidos grasos se separan de la parte de glicerina en la molécula del triglicérido, formándose ácidos grasos libres. Con la presencia de estos ácidos, el pH del aceite disminuye y se hace necesario incrementar la cantidad de lejía para neutralizar su acidez³⁸.

Se presentan inicialmente tres problemas conocidos en el uso del aceite usado:

1. Alta acidez
2. Contenido en agua

3. Material sólido en suspensión

El tratamiento inicial es la filtración gruesa, decantación y eliminación del agua residual. Estas etapas deben ser realizadas con equipos adecuados, especialmente tanques de fondo cónico que faciliten las purgas y dándole suficiente tiempo de separación.

Tratamientos previos a la transesterificación:

Lo más importante es analizar el contenido de ácidos grasos libres. Este simple análisis determinará el tratamiento posterior:

1. Acidez mayor al 5%: no se puede usar, a menos que se cuente con equipos adicionales para la esterificación ácida, de otra forma neutralizar.
2. Acidez del 2 al 5%: se requiere de neutralizar para alcanzar el valor permitido.
3. Acidez menor al 2%, uso directo.

La neutralización previa, es decir fabricar jabón con los ácidos grasos, consume la misma cantidad de catalizador que si se hace dentro del reactor, pero permite su eliminación por lavado y/o centrifugado y filtrado. De este modo no dificultará la reacción de transesterificación.

La eliminación del agua, necesaria para evitar bajas conversiones en el reactor y formación de productos en solución o emulsionados difíciles de separar, se hace combinando una acción mecánica (decantación) y una térmica (evaporación).

La forma más simple de secar es por decantación en tanques apropiados. Dándole el suficiente tiempo, el agua ira al fondo arrastrando impurezas; además, se puede acelerar el proceso utilizando centrifugas.

Como la decantación deja siempre agua en el aceite, el secado debe completarse con su eliminación térmica, calentando con o sin vacío a la temperatura de ebullición del agua.

Valor máximo de humedad admitida: Inferior a 0,1 % en volumen. Finalmente, se debe filtrar con malla máxima de 5 micrones.

Estos tratamientos del aceite vegetal usado, garantizan un producto dentro de las especificaciones, siendo una excepción el contenido en esteres³⁹.

1.7 Alcohol

El alcohol empleado en esta investigación fue el etílico. Este alcohol también puede ser utilizado para la obtención del biocombustible, y no es tan tóxico como el metanol, pero el inconveniente que presenta es su contenido en agua, el cual es aproximadamente de un 4 %. Sin embargo, por cuestiones de costos el etanol resulta mucho más barato que el metanol por lo menos 5 veces menos¹⁴.

1.8 Membranas Catalíticas

La tecnología de separación por membranas ha tenido un alto crecimiento en los últimos años, debido a que puede llegar a ser un proceso muy selectivo para separaciones y reacciones específicas a escala molecular, además de operar con gastos energéticos relativamente bajos y ser un proceso amigable con el medioambiente⁴⁰.

A continuación se mencionan algunos beneficios de usar membranas catalíticas:

- Alta uniformidad de los sitios del catalizador
- Se reduce el tiempo de contacto entre reactivos y catalizador, necesario para llevar a cabo la reacción
- Capacidad para adaptar tanto el diámetro del poro y la superficie de la pared, para cada proceso catalítico en particular.
- Permitir secuencias de reacciones catalíticas que se produzca con una sola pasada a través de la membrana.

- Se puede aplicar a nuevas nanotecnologías que requieren materiales y estructuras con tamaños limitados.
- Restringir la movilidad de catalizador, lo que dificulta la aglomeración
- Control de flujo de los reactivos dentro y fuera del catalizador.
- Se puede escalar fácilmente para aplicaciones industriales.

Los científicos están fabricando membranas catalíticas nanoestructuradas, las cuales superan las limitaciones de los catalizadores en polvo. Por ejemplo, en cuanto a las caídas de presión de los fluidos limitando la velocidad de producción del biodiesel en sistemas continuos, ya que en sistemas por lotes el problema es la limpieza del catalizador sólido y su activación⁴¹.

Algunas de las aplicaciones de las membranas catalíticas son ⁴¹:

- Un proceso químico donde se convierte una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono en hidrocarburos de alta pureza, sin contenido de azufre y muy poca contaminación de aromáticos.
- En la oxidación selectiva en la industria química y de petróleo.
- Para la deshidrogenación oxidativa, con la cual se realiza síntesis química.

Las características principales en el uso de las membranas son:

- Adecuar con precisión el tamaño de los poros
- Controlar el tiempo de contacto reaccionante / catalizador
- Proporcionar la capacidad de filtración en base a las moléculas que se quieran separar
- Analizar los poros y el catalizador después de haber usado la membrana⁴¹

En la siguiente figura se observa el proceso de separación a través de las membranas.

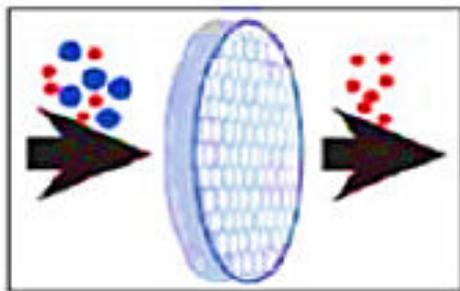


Figura 1.3. Separación en una membrana catalítica⁴¹

1.8.1 Nanomateriales

En los últimos años, los nanomateriales han sido la base de la nanociencia y nanotecnología (rango de tamaños ente 1 y 100 nm), los cuales son campos que van en desarrollo en todo el mundo⁴⁰.

Los materiales nanoporosos como un subconjunto de materiales nanoestructurados poseen superficie única, estructura y propiedades con usos importantes como el intercambio iónico, la separación, la catálisis, el aislamiento y purificación biológica⁴⁰.

Además de su capacidad para adsorber e interactuar con los átomos, iones y moléculas en sus grandes superficies interiores y en el espacio dentro de los poros.

La nanotecnología es muy interesante, ya que en esta escala los átomos y moléculas interactúan y se ensamblan en estructuras que poseen propiedades diferentes.

Como señala el Nobel de Química Laureate, "La nanotecnología es la manera de controlar la construcción de estructuras grandes y pequeñas, con propiedades complejas"⁴⁰.

La manipulación de la materia a una escala tan pequeña con un control preciso de sus propiedades es una de las características distintivas de la nanotecnología⁴⁰.

Tabla 1.9. Escala de las principales áreas de la nanotecnología⁴⁰

MACRO				MICRO			NANO		
FÍSICA				BIOLOGÍA			QUÍMICA		
0.1 m	1 cm	1 mm	0.1mm	10 μm	1 μm	0.1 μm	10 nm	1nm	0.1 nm

1.8.2 Poros y materiales porosos

La presencia de poros en un material hace que tenga además de las propiedades generales, otras propiedades útiles que el material no tendría y que son provenientes de los poros.

Generalmente los materiales porosos tienen porosidad (relación de volumen de espacio de los poros al volumen total del material) entre 0.2-0.95.

Los poros se clasifican en dos tipos:

1. Abiertos que se conectan a la superficie del material
2. Cerrado que están aisladas del exterior

En aplicaciones tales como la adsorción, la catálisis y la detección, se prefiere los poros abiertos en lugar de los poros cerrados, estos son útiles en el aislamiento acústico y térmico, además de una estructura clara, que permite libertad de movimiento en las moléculas y átomos dentro de la estructura del material, entre otras aplicaciones⁴⁰.

Los poros tienen diferentes formas y morfología (propiedades de la forma), tales como tipos cilíndricos, esféricos, entre otras. También hay poros que tienen formas más complejas, como la forma hexagonal, estos generalmente se presentan en los materiales mesoporosos.

Los poros pueden tener estructuras unidimensionales, bidimensionales y tridimensionales, es decir los unidimensionales son aquellos que no tienen

interconexiones con otros poros y solo tienen un canal por el cual pueden pasar las moléculas, los bidimensionales son poros apareados que tienen interconexión entre ellos mismos sin embargo no necesariamente tienen la misma entrada o salida para las moléculas, los sistemas tridimensionales son aquellos que están conectados entre sí en toda la estructura del material. Otro factor importante es la tortuosidad que presentan estos poros ya que no son simétricos en la mayoría de las ocasiones y por tanto se tienen que utilizar diámetros promedio para realizar cálculos de áreas superficiales y otros⁴⁰.

La definición de tamaño de poro de acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) es: los poros se clasifican de acuerdo al diámetro, los microporos 2 nm de diámetro, mesoporos 2 a 50 nm y macroporos mayores que 50nm.

Materiales nanoporosos: son un subconjunto de los materiales porosos, que tienen típicamente porosidades grandes (mayores de 0,4), y diámetros de poro entre 1 a 100 nm⁴⁰.

Los materiales nanoporosos tienen alta relación de la superficie con el volumen del poro, con gran área superficial y gran porosidad, muy ordenada, y con estructura uniforme. Tienen una composición en la superficie, la cual aporta propiedades que pueden ser utilizados para aplicaciones funcionales tales como catálisis, cromatografía, separación y detección.

Propiedades y características de materiales nanoporosos

Poseen un conjunto único de propiedades que otros materiales no tienen, como gran área superficial, permeabilidad y selectividad. Existen diferentes materiales nanoporosos con diferentes tamaños de poros, porosidad, distribución de poro y composición, por lo que sus propiedades cambian.

Dependiendo la aplicación, existen características de los materiales que otorgan las propiedades específicas que se requieran⁴⁰.

(1) Alta capacidad de adsorción. Las propiedades fundamentales que afectan este parámetro son área superficial, la naturaleza química de la superficie, y el tamaño de poro. Estos parámetros determinan la cantidad de adsorbatos (sustancia adsorbida en la superficie de un adsorbente) que puede ser acumulado por unidad de masa de adsorbentes⁴⁰.

(2) Alta selectividad. Es altamente importante para la separación. La selectividad de un adsorbente dependerá del tamaño de poro, la forma y distribución del poro así como la naturaleza del adsorbato⁴⁰.

(3) Cinética de adsorción. Se determina por el tamaño de la partícula (cristalitos), macro, meso y microporosidad del adsorbente. A veces, el tipo y la cantidad de ligante también afectan a la adsorción⁴⁰.

(4) Propiedades mecánicas. Obviamente, los adsorbentes tienen que ser mecánicamente fuertes como para soportar el desgaste y erosión en las columnas de adsorción o recipientes⁴⁰.

(5) Buena estabilidad y durabilidad. Los adsorbentes son sometidos a un manejo químico agresivo, presión y ambientes térmicos. Por lo que requiere Buena estabilidad para asegurar un adecuado uso y larga vida⁴⁰.

Al sintetizar materiales nanoporosos pueden o no tener todas estas propiedades, dependiendo de los sistemas de síntesis, métodos y las condiciones de procesamiento. Es por eso que se tienen que cuidar las condiciones durante la síntesis para que el material cumpla con las propiedades que requerimos para su aplicación⁴⁰.

Por lo tanto dependiendo la aplicación en la que se vaya a emplear el material nanoporoso, se podrán manipular las variables para que adquiera las propiedades específicas deseadas.

1.8.3 Soportes

La tecnología de membrana de separación se ha usado para muchas aplicaciones en los campos fuera de la producción de biodiesel y purificación, tales como la desalinización de agua de mar, para el tratamiento de efluentes industriales, y la purificación de los productos alimentarios y farmacéuticos. Hay un gran potencial para las membranas, ya que puede proporcionar soluciones para muchos problemas ambientales mediante la recuperación de productos valiosos, así como el tratamiento de efluentes y minimizar su daño a la atmósfera⁴².

Una membrana presenta una barrera física que limita el transporte de diversas especies químicas de una manera más específica, puede ser homogéneo o heterogéneo, simétrico o asimétrico en su estructura, y puede ser neutro, o pueden llevar cargas positivas o negativas, o ambos. Su espesor puede variar entre menos de 100 nm a más de un centímetro. Los procesos comunes incluyen membranas de microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), la ósmosis inversa (RO), electro-diálisis (ED), separación de gas (GS), nanofiltración (NF), entre otras. Estos se diferencian en gran medida por el tamaño de las moléculas que se separan y / o el tamaño de los poros de la membrana⁴².

El rendimiento óptimo de una membrana a menudo se relaciona directamente con la adecuada selección del material de la membrana.

Varios MF y membranas de UF son capaces de separar partículas en el rango de tamaño aproximado de 0,1 a 10 micras y 1 a 100 nm, respectivamente⁴².

Las características que se deben tener para la elección de la membrana son:

1. El tamaño de los poros de la membrana, se determina en gran medida por las sustancias que van a pasar a través de la membrana y que sustancias se van a retener.
2. La resistencia química y la interacción con las partículas.
3. La solubilidad y resistencia entre el solvente y la membrana.

Las ventajas de las membranas cerámicas son la robustez de su estructura, resistencia térmica y a la corrosión, estable a las características de operación y la posibilidad de regeneración múltiple⁴².

En base a sus características la membrana se puede usar para la separación de soluciones con cualquier rango de acidez (pH de 0 a 14), además de altas temperaturas y presiones y en medios corrosivos, debido a que el pH puede facilitar el transporte o impedirlo, facilitando o complicando la difusión de determinadas moléculas⁴².

El objetivo principal del uso de la membrana es separar el glicerol, y crear un proceso continuo a través de la recirculación de la solución de los reactivos a través de la membrana.

1.8.4 Soportes de alúmina

Tienen como función principal proveer la superficie a las especies activas, estabilizadores y aditivos que forman al catalizador, encontrándose entre los de uso más común están las alúminas, ya que tienen una gran importancia en el arreglo de su estructura cristalina, proporcionando propiedades físicas relevantes como área superficial, volumen de poro y actividad catalítica⁴³.

Entre las características más importantes para un soporte, se encuentran la porosidad y la permeabilidad ya que de estos depende que se lleve a cabo la transferencia de masa que facilitará las reacciones.

Un soporte por sí solo puede no contener la resistencia adecuada a las condiciones del proceso y con el transcurso del tiempo la estructura porosa del soporte se va deteriorando y la efectividad de sus funciones se minimiza. Es por tal motivo que dichos soportes se modifican con metales que favorezcan el almacenaje de iones oxígeno y así la estructura sea más estable y las fases cristalinas se retengan por más tiempo⁴³.

Es el óxido de aluminio (Al_2O_3), existe en la naturaleza en forma de corindón (mineral formado por óxido de aluminio) y de esmeril (compuesta mayormente de corindón, se usa para hacer piedras de afilar). La alúmina se halla también en forma de óxidos hidratados que son los componentes de la bauxita y de la laterita (suelo de regiones cálidas).

El óxido de aluminio presenta diversas formas cristalinas, siendo todas ellas metaestables a excepción de su fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ estable a alta temperatura. Las diversas estructuras de la alúmina se pueden clasificar en dos categorías atendiendo al empaquetamiento de sus átomos: la cúbica centrada en las caras o el empaquetamiento hexagonal compacto de aniones oxígeno.

Es la distribución de los cationes dentro de cada subgrupo lo que resulta en las diferentes estructuras cristalinas. Las estructuras basadas en el empaquetamiento aniónico incluyen las formas γ (cúbica), η (cúbica), θ (monoclínica), δ (tetragonal u ortorrómbica), mientras que las estructuras basadas en el empaquetamiento hexagonal compacto se representan en las fases α (romboédrica), κ (ortorrómbica) y χ (hexagonal). Las fases metaestables pueden transformarse unas en otras hasta la fase más estable termodinámicamente ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) según la siguiente figura⁴³.

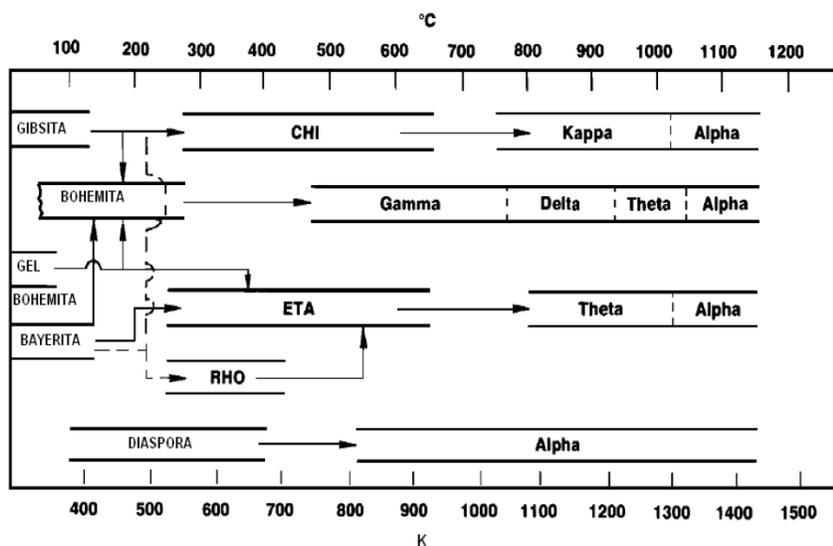


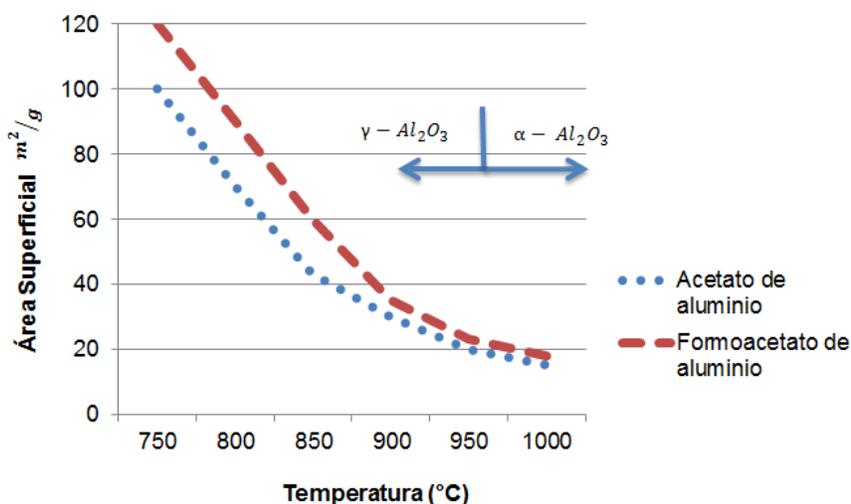
Figura 1.4. Fases del óxido de aluminio⁴³

Las alúminas de transición, especialmente en la forma de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ encuentran aplicaciones como adsorbentes, soportes, recubrimientos, etc. gracias a su pequeño tamaño de partícula a su elevada área superficial y a la alta actividad catalítica de sus superficies.

Por otra parte, la excelente estabilidad que ofrece la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hace que se emplee por ejemplo como óxido protector en la superficie de metales y aleaciones.

Una de las características del soporte de alúmina es que puede provocar reacciones catalizadas por bases, en especial cuando ha sido activada a alta temperatura. La alúmina utilizada más frecuentemente es la γ -alúmina, activada a baja temperatura (200°C) con un área superficial de 100 a 200 m^2/g ⁴⁰.

Por lo general en la capa superficial se hallan presentes iones óxido (O^{2-}) y en la capa inmediatamente inferior iones aluminio (Al^{3+}). El agua puede estar presente indistintamente en forma de grupos hidróxido o de agua adsorbida. Un calentamiento a unos 300°C elimina la mayor parte de agua adsorbida y da lugar a una reacción de formación de grupos hidróxido, los cuales a su vez pueden eliminarse por calefacción a unos 800°C. La actividad superficial disminuye con la temperatura, por ejemplo a altas temperaturas (1100°C) se forma α -alúmina, la cual posee un área superficial pequeña⁴⁰.



Gráfica 1.4. Comportamiento del área superficial respecto de la temperatura⁴⁴

α -Alúmina:

Como se observa la calcinación a alta temperatura de la bohemita y alúminas bayerita, se tiene un área de superficie $8 \text{ m}^2/\text{g}$. La evolución con mayor temperatura de transición, transforma la morfología definiendo mejor el grano como la estructura. La calcinación genera poros, menor densidad, una forma coral como microestructura que puede desaglomerarse a partículas más pequeñas.

La morfología del calcinado de la bayerita genera un mayor grado de conectividad entre los granos.

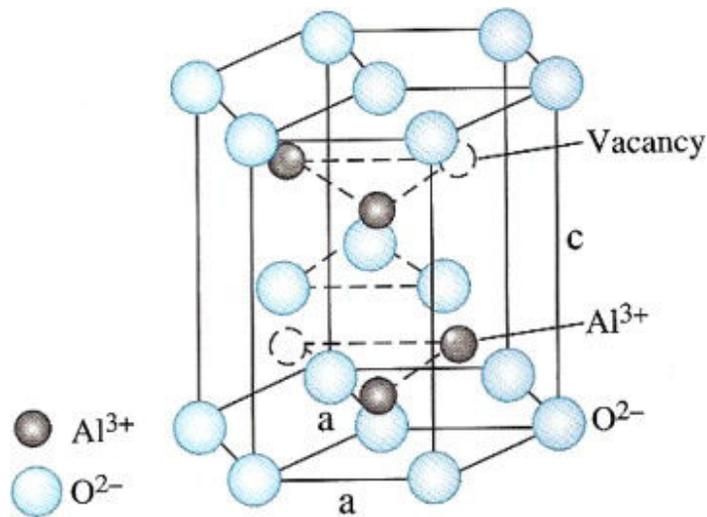


Figura 1.5. Estructura de la α -alúmina⁴⁵

1.8.5 Catalizador

Es un material que funciona como promotor de reacciones, debido a que cada paso de la reacción tiene menor energía que en un proceso no catalizado, facilitando así la formación de compuestos e incrementando los beneficios dentro de un proceso.

La actividad de los catalizadores depende de la extensión de su área superficial, por consiguiente los catalizadores sólidos casi siempre son porosos⁴³.

1.8.6 MOF's

Metal-organic frameworks (MOF's) son una clase de materiales cristalinos formados por la unión de átomos o agregados metálicos a través de ligandos orgánicos. Estos materiales han generado un gran interés durante los últimos años debido a las múltiples aplicaciones que pueden encontrar en muy diversas áreas, incluyendo la adsorción de gases o la catálisis heterogénea, entre otras. Los MOF's han dado lugar al desarrollo de una nueva área en la ciencia de materiales gracias a su combinación de las aplicaciones de la química inorgánica con la orgánica y la riqueza estructural de la química del estado sólido⁴⁶.

Los materiales porosos tienen una gran importancia porque los poros y cavidades que poseen en sus estructuras permiten la difusión de distintos tipos de moléculas. Históricamente, materiales porosos inorgánicos como arcillas, zeolitas y silicatos mesoporosos han recibido gran atención, debido a sus numerosas aplicaciones en diversas áreas como el almacenamiento y separación de gases, intercambio iónico o catálisis, entre otras.

Los metal organic frameworks (MOF's) han aparecido como una nueva e importante clase de materiales porosos.

Los MOF's son compuestos de coordinación que están formados por la unión de centros metálicos a través de ligandos orgánicos para generar estructuras que se extienden en el espacio en varias dimensiones. A pesar de que las redes extensas formadas por compuestos de coordinación son conocidas desde hace décadas, los MOF's empezaron a generar mayor interés en los años 90 después de que se probara, mediante técnicas de adsorción de gases, que estos materiales pueden exhibir porosidad permanente, y por ello en la actualidad son objeto de estudio alrededor de todo el mundo.

A diferencia de otros materiales porosos sintéticos como por ejemplo las zeolitas, que en general se preparan como compuestos de intercalación con el uso de moléculas plantilla o agentes directores de estructura, los poros y cavidades de los MOF's están determinados únicamente por las características geométricas de sus

unidades básicas de construcción, es decir, los ligandos orgánicos y los agregados metálicos.

El enorme número de posibles variaciones en sus componentes da lugar a materiales que encuentran aplicaciones en muy diversos campos de la ciencia de materiales, como la catálisis heterogénea, la adsorción de gases, óptica, magnetismo, etc.⁴⁶

1.8.7 Zeolitas

En 1756 el mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt observó que el mineral despedía vapor cuando se calentaba. Este resultado le llevó al término zeolita, que se deriva de dos palabras griegas "zeo", hervir, y "lithos", piedra.

Las zeolitas son minerales aluminosilicatos microporosos que destacan por su capacidad de hidratarse y deshidratarse reversiblemente. Hasta octubre del 2012 se han identificado 206 tipos de zeolitas según su estructura, de los cuales más de 40 provienen de la naturaleza, el resto son sintéticos. Las zeolitas naturales ocurren tanto en rocas sedimentarias, como volcánicas y metamórficas.

Las zeolitas están compuestas por tetraedros formados por un catión y cuatro átomos de oxígenos, es decir TO_4 . El catión, T, puede ser sílice (Si) o aluminio (Al), aunque el sílice es más común. Al estar interconectados los tetraedros su fórmula es TO_2 , ya que los tetrahedros adyacentes comparten oxígenos. Debido a que el aluminio tiene cargas más bajas que el sílice la introducción del aluminio es compensada químicamente por la introducción del K, Na y Ca o en otros casos por Li, Mg, Sr y Ba. Estos siete cationes si bien forman parte de las zeolitas no llegan a formar parte del (tetraedro) TO_2 . Las zeolitas se asemejan en estructura y química a los feldespatos (grupo de minerales tecto y aluminosilicatos, tiene una estructura en forma de red tridimensional de tetraedros, contiene un almacén de silicio y aluminio con bases alcali y metales alcalinotérreo en los espacios vacíos) con la diferencia de que las zeolitas tienen cavidades más grandes y que guardan agua generalmente⁴⁷.

Las aplicaciones industriales de las zeolitas son consecuencia de sus propiedades físico-químicas, entre las principales están:

a) Adsorción: Es característica común de las zeolitas que al ser calentadas a vacío o en corriente de gas (N_2 , He, aire) pierdan el agua de hidratación que alojan en sus cavidades, sin que se modifique su estructura. En este estado de deshidratación, y dada su gran superficie interna ($300-800 \text{ m}^2/\text{g}$), las zeolitas presentan una gran capacidad para la adsorción selectiva de cualquier molécula que pueda penetrar en sus cavidades⁴⁷.

Las zeolitas sintéticas poseen características especiales que las diferencian de otros materiales adsorbentes (carbón activo, gel de sílice, alúmina) entre las que destacan:

- Distribución de poro uniforme, que les imprime carácter de tamiz molecular para separar moléculas de distintos tamaños.
- Adsorben preferentemente sustancias polares o no polares a bajos o altos valores de la relación silicio/aluminio, respectivamente.
- Mayor afinidad por lo que les permite separar compuestos no sólo en razón de su tamaño, sino, por diferencias de configuración.
- Mayor capacidad de adsorción, teniendo mejores rendimientos incluso en condiciones desfavorables (elevadas temperaturas y bajas concentraciones).

Como consecuencia de estas propiedades las zeolitas se aplican con buenos resultados en el secado de gases y líquidos y en la separación y purificación de mezclas tanto líquidas como gaseosas.

b) Intercambio iónico: La importancia de la capacidad de las zeolitas para intercambiar sus cationes radica en que pueden modificar sus propiedades de adsorción (variando el tamaño de poro o la fuerza de interacción con los adsorbatos) y sus propiedades catalíticas⁴⁷.

La mayor o menor capacidad de intercambio de una zeolita depende fundamentalmente de la mayor o menor proporción de aluminio en su estructura, mostrando cada tipo de zeolita una selectividad diferente hacia determinados cationes.

La capacidad de intercambio va a depender de:

- Naturaleza, tamaño (tanto anhidro como hidratado) y carga del catión.
- Temperatura a la cual se realiza el intercambio.
- Concentración de las especies catiónicas en disolución.
- Especies aniónicas asociadas con las catiónicas en disolución.
- Naturaleza del disolvente (acuoso u orgánico).
- Características estructurales de cada zeolita en particular.

La posibilidad de las zeolitas de actuar como tamiz iónico ha encontrado sus aplicaciones en operaciones de separación de cationes por intercambio iónico, sustituyendo a los intercambiadores convencionales. Sin embargo, aunque tienen la ventaja de poseer mayor capacidad de intercambio, presentan el inconveniente de ser inestables en medios fuertemente ácidos o básicos. Por ello, se aplican principalmente en procesos tales como la desalinización del agua, formulación de detergentes, eliminación de residuos radiactivos, etc.⁴⁷.

c) Actividad catalítica:

Las zeolitas son los catalizadores más utilizados a nivel mundial, por esa razón son, probablemente, el grupo de catalizadores heterogéneos que ha sido mejor caracterizado. Han recibido una atención especial debido a sus propiedades (estructura microporosa, composición química muy variada y facilidad de intercambio de los cationes compensadores de carga) lo que hace de ellas un grupo de materiales muy usados en procesos catalíticos como la conversión de hidrocarburos (alquilación, craqueo, hidrocraqueo, isomerización,

deshidrogenación, deshidratación, conversión de metanol a gasolina); reacciones inorgánicas, oxidación de monóxido de carbono (CO), disociación de agua; y en reacciones de química orgánica⁴⁷.

Los factores que influyen en la actividad catalítica de las zeolitas son:

- La estructura de la zeolita, determinada por la forma y tamaño de sus poros.
- El tipo, tamaño y carga del catión de la red.
- La localización de los cationes en la zeolita y el grado de intercambio.
- La relación silicio/aluminio, que puede afectar a la actividad y selectividad.
- La cantidad de protones donadores presentes en la estructura.
- La presencia de elementos metálicos activados en estado de dispersión.

Una ventaja que presentan las zeolitas, en su uso como catalizadores heterogéneos, es que al generar centros activos en los tamices moleculares además de la selectividad debida a la fuerza de los centros existe una selectividad de forma. Esta consiste en que el tamaño y la forma de los reactivos, los intermedios de reacción y los productos debe coincidir con la estructura de la zeolita.

La actividad catalítica es la propiedad más sobresaliente de las zeolitas en la actualidad, sobre todo si se tiene en cuenta que estas representan más del 95% de los catalizadores utilizados en la industria petroquímica⁴⁷.

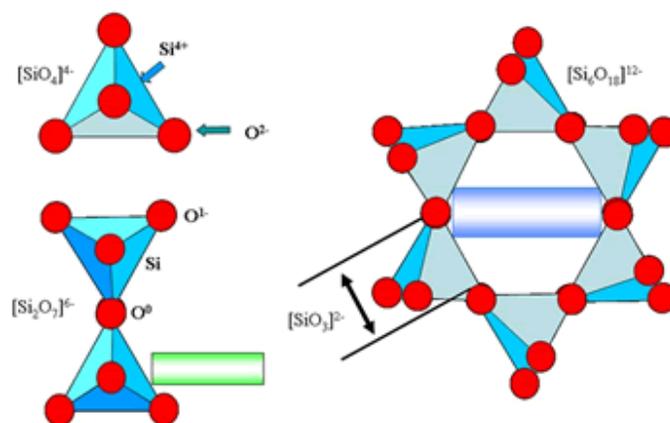


Figura 1.6. Estructura de la zeolita⁴⁸

1.8.8 ZIF (zeolitic imidazolate frameworks)

Un objetivo principal de la química de la zeolita, es crear una estructura en la que los iones metálicos y unidades orgánicas funcionales formen una parte integral del marco. Dicha estructura, en virtud de la flexibilidad con la que los iones metálicos y restos orgánicos se pueden variar, es una clave para mejorar las propiedades de la zeolita y el acceso a nuevas aplicaciones².

Las estructuras zeolítico imidazolato (ZIF's) son una subclase de las redes metal orgánicas (MOF's por sus siglas en inglés) que tienen mayores áreas de superficie que las zeolitas y mayor estabilidad térmica, hidrotérmica y química que la mayor parte de los MOF's. Son una de las clases más interesantes de materiales porosos, que muestran un gran potencial en el almacenamiento de gas, separación y catálisis⁴⁹.

La estabilidad química y térmica del ZIF permite muchas aplicaciones, tales como la captura de CO₂ y su separación selectiva de mezclas de gases de interés industrial.

Actualmente, los ZIF's son los mejores materiales porosos para la captura selectiva de CO₂. La estabilidad de los ZIF's también ha permitido transformaciones orgánicas que se lleva a cabo en los cristales, obteniendo estructuras isoreticulares funcionalizadas en la que la topología, la cristalinidad, y la porosidad de la estructura del ZIF se mantienen durante todo el proceso de

reacción. Las reacciones, se llevan a cabo en cristales macroscópicos que se comportan como moléculas individuales, lo que ha permitido la utilización de "cristales en forma de moléculas", abriendo el camino para la aplicación en las reacciones orgánicas y funcionalización en estructuras porosas².

Los ZIF's están constituidos por iones metálicos ($M = Zn^{+2}$ o Co^{+2}) los cuales están unidos a cuatro imidazolatos (Im). Cada Im se coordina por dos iones metálicos a través de sus átomos de nitrógeno. El ángulo de M-Im-M es de 145° , similar al ángulo Si-O-Si en zeolitas, los marcos poseen topologías tetraédricas en los ZIF's, idéntico a las zeolitas⁵⁰.

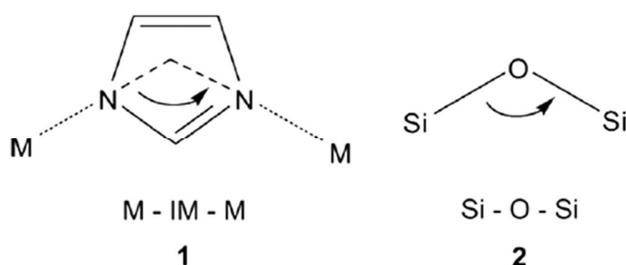


Figura 1.7. Estructura del ángulo IMs (1) y zeolitas (2)⁵⁰

La combinación de cuatro iones de metales de transición en coordinación y el imidazolato abre nuevas oportunidades para sintetizar materiales porosos con poros grandes, zonas de alta superficie y ajustables funcionalidades.

Debido a los conectores de imidazolato robustos y fuertes entre la unión de los iones de metales de transición e imidazolatos, los ZIF's muestran alta estabilidad frente al calor, la humedad y disolventes.

Las grandes capacidades de ZIF's de absorber, almacenar y separar gases e hidrocarburos han impulsado su uso en películas y membranas.

En general los ZIF's tienen características semejantes, aunque varían dependiendo el tipo de ZIF sintetizado, por ejemplo todos tienen alta afinidad por el CO_2 pero actúan de forma diferentes, el ZIF-69 puede almacenar CO_2 en mayor medida que el carbono utilizado industrialmente, por otro lado el ZIF-7 puede

separar el CO_2 del N_2 en el gas de combustión además de algunos alcanos y alquenos.

Las propiedades de los materiales porosos no sólo dependen de la estructura de marco, tamaño de poro y áreas superficiales, sino también en el tamaño de los cristales y la morfología. Por lo que es importante el control del tamaño y la morfología, en función de la aplicación en el almacenamiento de gases, separación y catálisis⁴⁹.

Los marcos zeolíticos se denominan de la siguiente forma ZIF-1, ZIF-2, etc. Los primeros 12 han sido sintetizados en forma de cristales por copolimerización de sea Zn (II) (ZIF-1 a -4, -6 a -8, y -10 a -11) o Co (II) (ZIF-9 y -12), de esto depende las propiedades que adquieran los cristales. Por ejemplo se ha demostrado que el ZIF-8 y ZIF-11 tienen un área superficial de $1810 \text{ m}^2/\text{g}$, alta estabilidad térmica mayor de $550 \text{ }^\circ\text{C}$ y resistencia química a soluciones alcalinas y solventes orgánicos.

La habilidad de incorporar un ion de un metal de transición y una unidad orgánica dentro de sus poros y que forme parte del marco de la zeolita, sería muy útil en aplicaciones catalíticas, porque los poros se recubrirían con una alta concentración de metal de transición en sitios cuyas propiedades estéricas y electrónicas pueden ser adaptados con la funcionalización de los ligantes orgánicos.

Los ZIF's se sintetizan mediante el uso del método solvotermal (serie de técnicas en las que un líquido en un recipiente cerrado es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica). Los materiales altamente cristalinos se obtienen mediante la combinación de la sal metálica hidratada (generalmente nitrato) y el tipo de imidazol ligante en un disolvente de amida tal como el N, N-dietilformamida (DEF). La disolución resultante se calienta (85 a $150 \text{ }^\circ\text{C}$) donde el ZIF se precipita al dejar en reposo⁴⁹.

1.8.9 ZIF-7

Existe un gran número de ZIF's que presentan una excepcional estabilidad térmica y química. Otra característica importante de los ZIF's son sus superficies hidrófobas, que dan a las membranas de ZIF ciertas ventajas sobre las membranas de zeolita y el sol-gel derivado de las membranas de sílice en la separación de H₂ en presencia de vapor.

Muy recientemente se informó el primer resultado de la permeación en una membrana de ZIF-8. La membrana de ZIF-8 mostró un factor de separación de H₂/CH₄ mayor de 10.

Considerando los poros del ZIF-8 (0.34 nm) son un poco más grandes que el diámetro cinético de CO₂ (0.33 nm), y son muy flexibles, la separación de H₂/CO₂ muestra cierta selectividad en el ZIF-8. El ZIF-7 es un candidato competente para el desarrollo de una membrana selectiva de H₂⁵¹.

El ZIF-7 (Zn- (bim)₂) está formado por un puente de benzimidazol (BIM) aniones y cationes de zinc con topología de la sodalita (SOD). El tamaño de poro del ZIF-7 (el tamaño de la ventana hexagonal en la jaula SOD) fue estimado a partir de datos cristalográficos, y es de aproximadamente 0,3 nm, que es justo entre el tamaño del H₂ (0,29 nm) y del CO₂ (0,33 nm)⁵¹.

Por tanto, se elige una membrana de ZIF-7 para lograr una alta selectividad de H₂, CO₂ y otros gases a través de un efecto de tamizado molecular.

En muchos casos, se ha reportado que la heterogénea densidad de nucleación de cristales de MOF sobre soportes cerámicos es muy baja, lo que hace que sea difícil preparar soportes de MOF por una ruta de síntesis in situ.

Las modificaciones químicas de las superficies del sustrato han sido propuestas para dirigir la nucleación y la orientación de las capas de MOF. En base al desarrollo de membranas de zeolita, se adoptó un sembrado de método de crecimiento secundario para la preparación de la membrana de ZIF-7 para eliminar la influencia de la química de la superficie y promover el crecimiento de ZIF-7 sobre los soportes.

ZIF-7 se sintetizan a temperatura ambiente en la que el enlazador (BIM) de zinc aumentó desde 0,74 a 6,5. Similar al caso de la síntesis de nanocristales de ZIF-8 donde se examinó que el exceso de BIM podría actuar tanto como un enlazador y con su forma desprotonada termina el crecimiento y lo estabiliza en su forma neutra.

En comparación con los reportes estructurales de rayos X, el tamaño medio de la partícula de ZIF-7 es de 30 nm según se estima (ver figura 1.8)⁵¹.

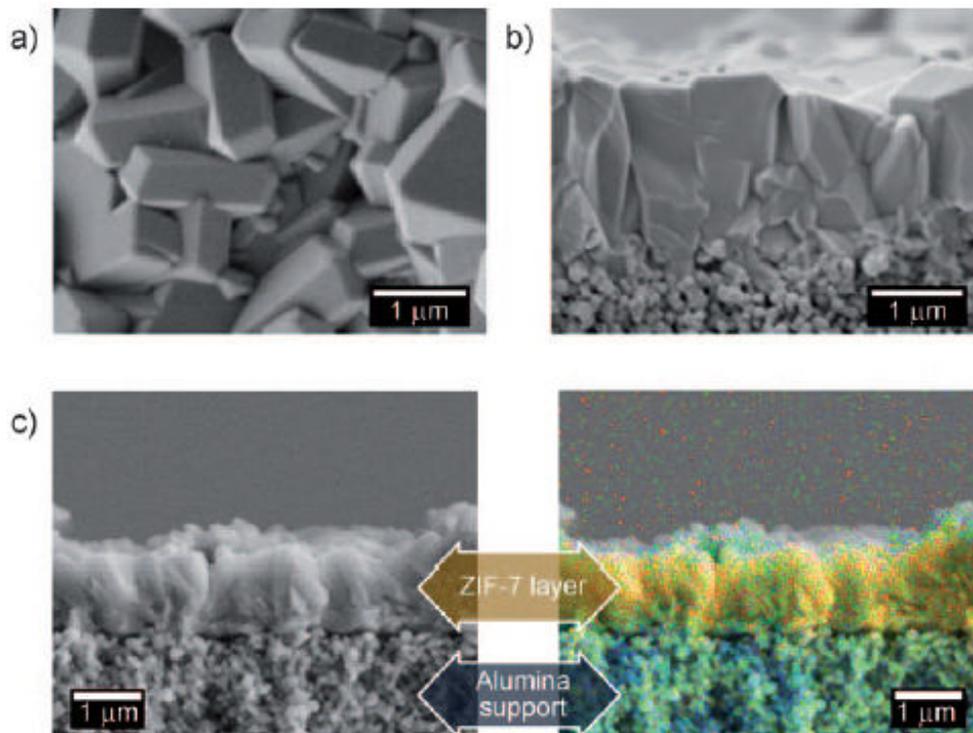


Figura 1.8. a) Superficie de la membrana⁵¹

b) Sección transversal de la membrana de ZIF-7 (SEM)⁵¹

c) EDXS mapeo de la membrana de ZIF-7 (color anaranjado Zn)⁵¹

Las membranas de ZIF-7 son impermeables a todos los gases incluyendo H_2 , ya que pueden contener las moléculas dentro de sus cavidades.

Las moléculas huésped que se permearon de una mezcla de N_2 e H_2 empezaron a salir de las cavidades cuando la celda se calentó hasta $100\text{ }^\circ\text{C}$, en cuyo punto la membrana ZIF-7 puede ser permeable.

Para aplicaciones a temperatura elevada, la membrana activa de ZIF-7 fue probada en un solo gas y con una mezcla de gases, la permeación fue a los 200°C .

La permeabilidad a través de la membrana ZIF-7 está en función del diámetro de la cinética de las moléculas de gas y la selectividad.

La no permeación de CO_2 , N_2 , CH_4 se puede atribuir a la influencia del transporte de masa en donde el tamaño no tiene influencia en la selectividad de la molécula a través del sellado imperfecto o a través de los límites de grano de la capa policristalina de ZIF-7.

Cabe destacar que en el estudio la membrana de ZIF-7 había sido probada por más de una semana a $200\text{ }^\circ\text{C}$ y no mostró degradación, esto indica que el ZIF-7 tiene una buena estabilidad térmica.

En conclusión, una estructura de zeolítico imidazolato ZIF-7, tiene varias ventajas:

- 1) Su dimensión de poro se acerca al tamaño de H_2 , por lo tanto tiene una alta selectividad.
- 2) Es térmicamente estable para el uso en temperaturas elevadas (es estable por lo menos hasta 500°C de acuerdo con el análisis TG).
- 3) Su propiedad hidrofóbica brinda una buena estabilidad hidrotérmica.

También se encuentra que hay alta calidad de producción de membranas MOF sobre soportes cerámicos con capacidad de coordinación, por lo que las membranas MOF pueden ser capaces de revolucionar separaciones de gas molecular mediante el uso de tamices moleculares⁵¹.

CAPÍTULO II: METODOLOGÍA

Objetivo:

Desarrollar un proceso continuo de producción de biodiesel a partir de aceite de casa, empleando como catalizador membranas catalíticas, con el fin de reducir las emisiones siendo este combustible amigable con el ambiente, además de usar materias primas accesibles.

2.1 Proceso de elaboración de biodiesel

A continuación se describirán cada una de las etapas del proceso de obtención del biodiesel mediante membranas catalíticas, desde la síntesis y preparación de las membranas, además del análisis del producto obtenido y algunas de sus propiedades como viscosidad, densidad y punto de neblina.

En la siguiente figura se presenta un diagrama de flujo, que muestra las diferentes etapas que se llevaron a cabo en el desarrollo experimental.

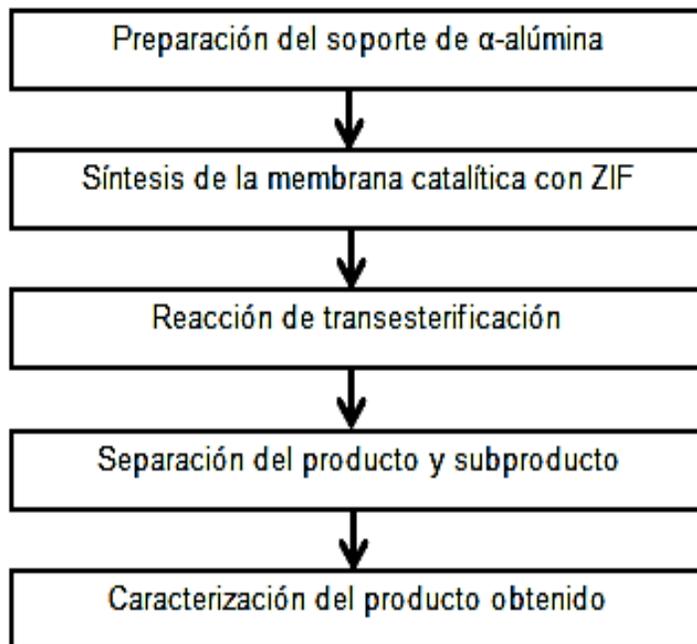


Figura 2.1. Diagrama de flujo de la experimentación

2.1.1 Reactivos empleados

- Aceite vegetal usado y sin usar de canola (marca Capullo[®])
- Etanol (99.8% pureza, Fermont)
- Óxido de aluminio “alúmina” (Al_2O_3) (99.7% pureza, Sigma Aldrich)
- Agua destilada y de grifo
- Benzimidazol “b-IM” ($\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$) (98% pureza, Sigma Aldrich)
- Nitrato de zinc hexahidratado ($\text{ZnNO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) (98% pureza, Sigma Aldrich)
- Hidróxido de sodio (NaOH) (Grado Técnico, Química Meyer)
- Diclorometano (CH_2Cl_2) (99.7% pureza, Fermont)
- Sulfato de sodio (Na_2SO_4) (Grado Técnico, Química Meyer)
- Cloroformo (CHCl_3) (99.9% pureza, Fermont)
- Cloroformo deuterado (CDCl_3) (99.8% pureza, Sigma Aldrich)
- Hexano (C_6H_{14}) (98.7% pureza, Fermont)
- Etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) (99.9% pureza, Sigma Aldrich)

2.1.2 Materiales

- Vasos de precipitados de 250 ml
- Cápsula de porcelana
- Pipeta Pasteur
- Agitador magnético
- Espátulas
- Embudo de separación
- Pipeta volumétrica
- Termómetro
- Tubos de ensayo

2.1.3 Equipos

- Balanza analítica
- Parrilla de calentamiento con agitación
- Autoclave

- Sonicador
- Mufla de calentamiento
- Rota vapor
- Enfriador de laboratorio
- Celda Térmica
- Controlador de Temperatura

2.2 Preparación del soporte de α -alúmina

Para hacer los soportes de α -alúmina se pesa una muestra de alúmina en una cápsula y con la pipeta pasteur se le agrega 1 ml de agua destilada, se mezcla hasta eliminar los grumos y tener una consistencia fina.

Posteriormente se toma una muestra de esta mezcla y se coloca en los dados, con el uso de la prensa hidráulica la mezcla se prensa a 4 toneladas para formar los soportes.

Ya que se terminaron de hacer los soportes, se calcinan en la mufla y se calentarán hasta 1100°C, que es la temperatura a la cual se obtiene la forma más estable de la alúmina, la cual como se menciona anteriormente es el α -alúmina.

Se deja en la mufla por 24 h, después de este tiempo se deja enfriar lentamente 1°C/min aproximadamente, para después hidratar el soporte con menos de 0.5 ml de agua, con el objetivo de fortalecer los enlaces de OH, formados en el soporte.

Se ingresan nuevamente a la mufla a la misma temperatura y se repite este procedimiento tres veces.

Al finalizar este procedimiento, se toma la superficie más uniforme y se lija hasta dejar la superficie lisa, se sónica en agua y se seca en la estufa, y es así como el soporte de α -alúmina queda listo para usarse, hasta que se considera que la superficie del soporte es suficientemente homogénea para utilizarse.

2.3 Síntesis de la membrana catalítica con ZIF

Se coloca el soporte de α -alúmina en la estufa calentándolo a 120°C por 30 min., durante este tiempo se procede a preparar la solución precursora con el ligante, con el fin de que vayan depositándose los cristales en la superficie del soporte.

La solución para sintetizar el ZIF-7 usa como ligante el benzimidazol, a diferencia del ZIF-8 que utiliza el 2-metilimidazol. Se toma una cantidad de benzimidazol y se disuelven en etanol, se agita la solución y se mantiene a temperatura ambiente.

Una vez que se calentó el soporte y la solución del ligante está lista, se toma con la pipeta pasteur de 0.5 a 1 ml de la solución y se coloca sobre el soporte cubriendo toda la superficie sin sacar el soporte de la estufa, después se deja secando por 10 min.

El soporte se saca de la estufa y se sónica durante 10 -20 segundos con etanol, con el fin de que los cristales que no se adhieren bien a la superficie, se desprendan para que otro cristal pueda anclarse con más fuerza.

En seguida se vuelve a ingresar el soporte a la estufa para que se seque y se le coloca de nuevo la solución del ligante, éste procedimiento se repite seis veces. El color de la superficie del soporte cambia de color de blanco a café-negro.

La siguiente figura ilustra este proceso en el que la solución precursora inicia el crecimiento de los cristales.

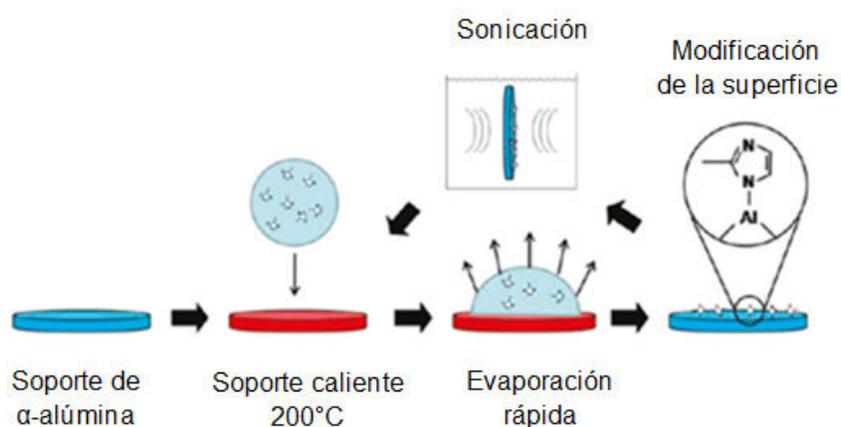


Figura 2.2. Crecimiento de cristales en el soporte⁵²

Por otro lado se prepara la solución que hace que crezcan los cristales de la membrana de ZIF-7 sobre la superficie del soporte. Se coloca nitrato de zinc hexahidratado ($\text{ZnNO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), benzimidazol "b-IM" ($\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$), NaOH y se disuelven en 40 ml de etanol, agitándose durante 20 min en la parrilla a temperatura ambiente.

El soporte se saca de la estufa y se coloca en un sujetador de soportes con una inclinación de 45° , la solución preparada se coloca en un autoclave de 45 ml y se sumerge el soporte.

El autoclave se ingresa a la estufa a 120°C durante 3 h, al terminar el crecimiento se saca de la estufa y se deja enfriar gradualmente, una vez que ya se enfrió sacar el soporte y sonicarlo, para así quitar los cristales que no se depositaron bien en la membrana, a simple vista podemos observar que la superficie del soporte brilla, esto debido a la membrana que contiene.

En las siguientes figuras se observa la membrana catalítica por medio del microscopio óptico del laboratorio (ver fig. 2.3).

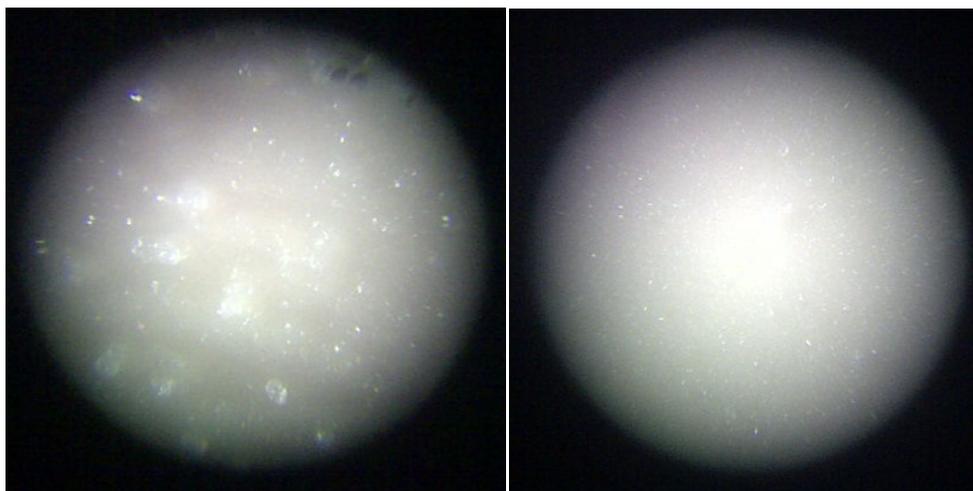


Figura 2.3. Membranas catalíticas de ZIF-7

- Método para medir la porosidad en el soporte

Método de Saturación de Barnes

Este método consiste en saturar una muestra limpia y seca con un fluido de densidad conocida y determinar el volumen poroso por ganancia en peso de la muestra⁵³.

Este método se realiza tanto para el soporte de α -alúmina como para el soporte que contiene la membrana catalítica de ZIF-7.

Se pesan ambos soportes en la balanza analítica y se registra su peso en seco, posteriormente se sumergen en un envase con agua destilada, se deja reposando un día y posteriormente se mide el peso del soporte húmedo, registrando la ganancia de peso que se tuvo.

- Análisis de SEM

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características.

Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras⁵⁴.

La muestra debe estar seca, y se corta un pequeño pedazo del soporte que contiene los ZIF-7, en un porta muestra para el SEM se le coloca cinta adhesiva de carbón y se manipula la muestra adhiriéndola a la cinta, se introduce en una bolsa cubriéndola de la humedad para así mandarla al análisis del SEM.

2.4 Reacción de transesterificación

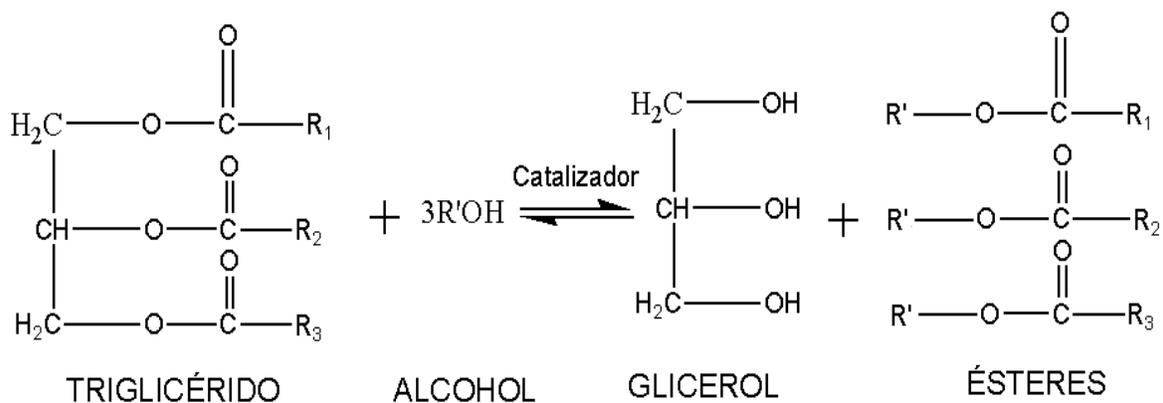
El proceso continuo inicia con la preparación de los reactivos (etanol y aceite 5:1) los cuales se ingresan mediante la corriente de alimentación, posteriormente pasan a través de la membrana catalítica la cual se encuentra en la celda térmica, en esta etapa se lleva a cabo la reacción por medio del contacto de los reactivos con los cristales del catalizador y a través de los poros de la membrana y del soporte.

Debido a que el tiempo de contacto de una filtración es de 15 s, la corriente de salida se vuelve a recircular, resultando lo siguiente:

Tabla 2.1. Parámetros del proceso continuo

Parámetros del Proceso Continuo	
Temperatura	60°C
Presión atmosférica de Toluca	558 mmHg
Filtraciones Totales	15
Tiempo de contacto total	4 min

A continuación se describe la instalación empleada para llevar a cabo la reacción de transesterificación representada en la figura 2.4, se observa el proceso continuo a través de una membrana catalítica que se utilizó para llevar a cabo las experimentaciones.



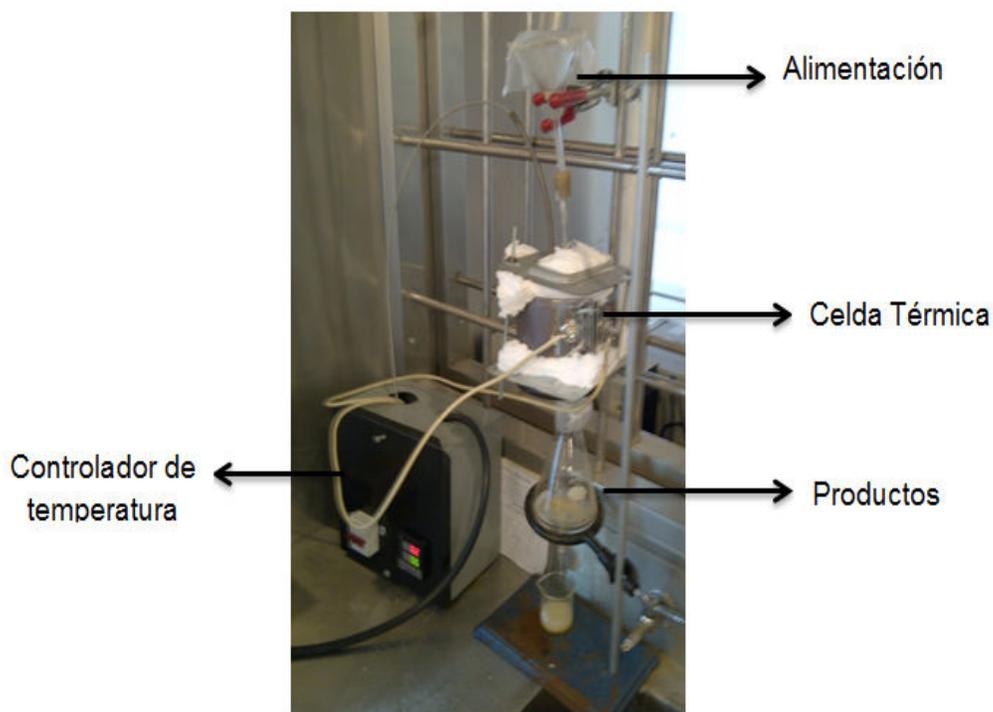


Figura 2.4. Proceso continuo de producción de biodiesel

- Alimentación

En la sección de la alimentación se agrega la mezcla de los reactivos, la cual previamente es preparada con etanol y aceite usado. En cuanto a la naturaleza del aceite el único tratamiento previo que se le da al aceite usado es la filtración que consiste en papel con poros de 1 micrómetro de diámetro para eliminar cualquier partícula que contenga, en cuanto a los ácidos grasos que contiene no se realiza alguna neutralización, ya que se usa el soporte de α -alúmina, el cual es básico y neutralizaría el exceso de los ácidos grasos, en cuanto al contenido de agua se presupone que no era muy alto debido a que después del calentamiento no se tuvo una pérdida de masa significativa (debido al requerimiento energético del agua y del aceite, hay que considerar que para el aceite es el doble en comparación con el del agua).

Después del tratamiento del aceite vegetal usado, éste y el etanol se colocan en la parrilla con agitación a temperatura ambiente para después agregarla por medio

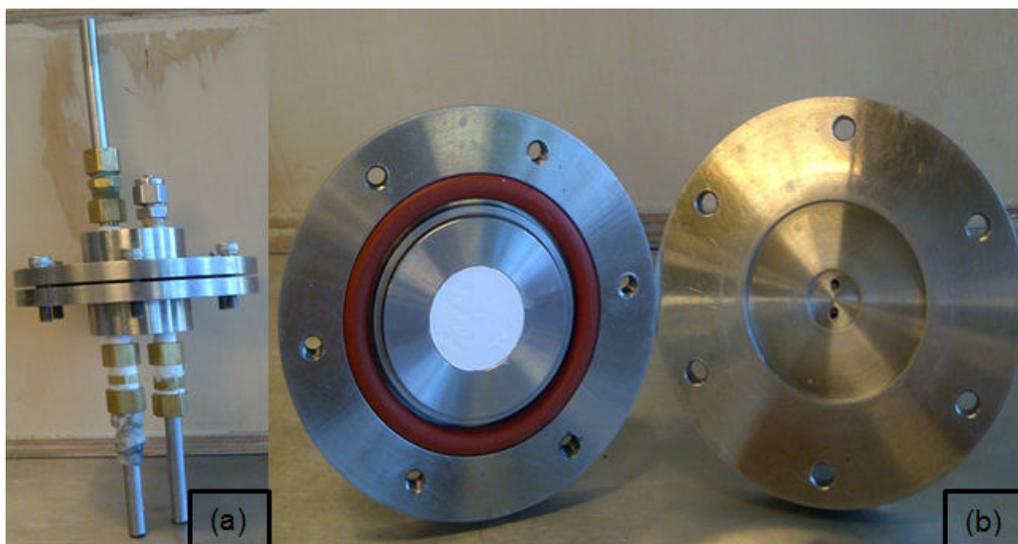
del embudo. En la parte superior se observa que la corriente de alimentación pasa a través de un tubing de $\frac{1}{4}$.

La relación molar óptima en catálisis básica es 6:1 de acuerdo a lo reportado en la literatura, sin embargo esta también depende del tipo de aceite que se tenga, por lo que al emplear el aceite vegetal usado se usa una relación molar de 5:1.

- Celda térmica

Como se muestra en la siguiente figura, la celda contiene al soporte en su interior además de un empaque que tiene como función ser un cierre hermético, acoplando el espacio para el soporte y evitar fugas. Por la parte superior e inferior tiene líneas de tubing que representan las corrientes de entrada y salida.

La celda es de acero inoxidable debido a su elevada resistencia a la corrosión y a altas temperaturas.



**Figura 2.5. (a) celda equipada con corrientes de entrada y salida
(b) interior de la celda, contiene el soporte y los empaques**

La celda equipada se coloca en el centro de una resistencia circular térmica, mediante la cual con el paso de corriente eléctrica se calienta, además de tener

una capa de aislante entre la celda y la resistencia. La resistencia se maneje a través del controlador de temperatura que se explica a continuación.

- Controlador de temperatura

El controlador de temperatura es un dispositivo con el cual se establece la temperatura que se desea de un medio, con este dispositivo se monitorea la temperatura, y se produce una orden de cambio de ésta misma al alcanzar la temperatura deseada la cual se registra por medio del sensor.

2.5 Separación del producto y subproducto

Debido a que se usa una membrana catalítica el biodiesel producido ya no contiene alguna cantidad significativa del catalizador sobrante, el cual no reaccionó. Ya que en el proceso al emplear una membrana catalítica, el catalizador está sobre el soporte de alúmina, cabe señalar que la reacción se lleva sobre la superficie y a través del soporte, por lo que dicha filtración no permite el paso del catalizador.

Por lo que en este proceso solo debemos extraer el etanol y la glicerina del biodiesel obtenido, el procedimiento que se siguió para limpiar el biodiesel se describe en la sección 2.6.

2.6 Caracterización del producto obtenido

El biodiesel fue analizado en dos etapas, la primera etapa es la técnica analítica del NMR (resonancia magnética nuclear por sus siglas en inglés) con la cual se mide la conversión que tuvo la reacción, la segunda etapa es probar la calidad del biodiesel, esta se realiza midiendo las propiedades del biodiesel obtenido, como la viscosidad, la densidad y el punto de neblina y se comparan con las especificaciones establecidas en las normas para el uso del biodiesel.

- Análisis por NMR

La resonancia magnética nuclear (RMN) es el método espectroscópico más poderoso y utilizado para la determinación de la estructura molecular en disolución. En muchos casos da información sobre la forma y simetría con un grado de precisión mayor que otras técnicas como la espectroscopia infrarroja. La RMN se observa en compuestos que contengan elementos con núcleos magnéticos (aquellos cuyo espín nuclear sea distinto de cero). La sensibilidad depende de varios parámetros, entre ellos la abundancia del isótopo y la magnitud de su movimiento magnético nuclear.

Por ejemplo el ^1H con una abundancia natural de 99.98% y un momento magnético grande es más fácil de observar que el ^{13}C , que tiene un momento magnético menor y una abundancia de 1.1% [55].

Procedimiento para preparar la muestra después de la transesterificación para analizar en NMR

1. La muestra se coloca en el rotavapor a 80°C para eliminar el etanol.
2. Después se colocan 50 ml de diclorometano y 50 ml de agua junto con la muestra en un embudo de separación.
3. El embudo se tapa y se agita, la muestra se agita tres veces y entre cada agitación se destapa para liberar el aire.
4. Al dejar en reposo se separan las dos fases, y se procede a extraer la fase inferior (ver figura 2.7).
5. A la fase superior se le vuelve a adicionar el diclorometano y el agua y se repite el proceso tres veces desde el paso 2.
6. La muestra se extrae del embudo y se adiciona lentamente el Na_2SO_4 hasta que ya no forme grumos, este con el fin de absorber residuos de agua.
7. La muestra se separa por decantación y la parte superior libre de Na_2SO_4 se ingresa al rotavapor, a una temperatura de 45°C esto con el fin de separar el contenido de CH_2Cl_2 en la muestra.
8. Para el NMR se usan como solventes más comunes el CDCl_3 y el DMSO, para saber cual es el que se va elegir, se hace una prueba de solubilidad la

cual consiste en pesar 20 mg de la muestra limpia y disolverlos en 0.4 ml del solvente.



Figura 2.6. Separación de las dos fases

Este procedimiento de preparación de muestra nos sirve para las dos etapas de análisis, la técnica analítica del NMR y las propiedades del biodiesel.

En el espectro de NMR (^1H), vamos a observar la presencia de los grupos del glicerol, del etil éster y de los triglicéridos contenidos en la muestra.

Además con el área bajo la curva en la frecuencia donde se encuentra el etil éster se podrá calcular la conversión que se tuvo en la reacción de transesterificación.

- Análisis de las propiedades del biodiesel

Muchas propiedades pueden variar en el proceso de producción dependiendo el tipo de proceso y las condiciones de operación a las que se llevó a cabo, todos estos factores influyen en las propiedades del biodiesel, las cuales deben de

coincidir con los estándares de calidad del biodiesel según normas técnicas internacionales y nacionales ya establecidas (ver Tabla 1.1).

Por ejemplo, una reacción incompleta tendría como resultado el contenido del glicerol que todavía permanece en el biocombustible. Esto aumentaría la viscosidad del biodiesel y podría dañar los motores. Las sencillas pruebas de calidad del biodiesel descritas más adelante nos informan de lo que ocurre en el proceso de producción.

1. Determinando la densidad

La masa por unidad de volumen, o densidad del biodiesel, afecta al consumo del combustible, ya que la cantidad de combustible que entra en la cámara del motor es volumétrica. La densidad del biodiesel se incrementará por los restos de glicerina existentes y disminuirá por los de metanol.

Como la densidad varía con la temperatura (en general, la densidad descende cuando la temperatura aumenta), debe ser medida a una temperatura constante.

Esta se midió a una temperatura de 15°C, las muestras se colocaron en un baño de agua fría para mantener esta temperatura y simplemente se midió en una balanza analítica lo que pesaba 1ml de la muestra, repitiendo el procedimiento tres veces para reducir el posible error. Sin embargo cabe señalar que existen otras técnicas más precisas para medir la densidad como lo es el uso del picnómetro.

2. Analizando la viscosidad

La resistencia a fluir, o viscosidad, del biodiesel final suministra una importante información sobre su calidad. Una viscosidad alta indica niveles altos de glicerina en el biodiesel. Esto puede tener un impacto en los inyectores de combustible de los automóviles al aumentar la resistencia al flujo del combustible. También puede provocar problemas de almacenamiento ya que el exceso de glicerina puede precipitar en el fondo de los depósitos del combustible.

La viscosidad se determina anotando el tiempo que tarda el biodiesel en fluir a través del tubo capilar. La viscosidad depende de la temperatura (aumenta al descender la temperatura) y por tanto debe ser medida a temperatura constante.

El procedimiento que se realizó fue el siguiente: se midió 1 ml de cada una de las muestras y se colocaron en sus respectivos tubos de ensayo a 20°C, posteriormente se cargó la pipeta con cada una de las sustancias cuya viscosidad se quería medir. Se tomó el tiempo necesario para vaciar la pipeta, este procedimiento se repitió tres veces. La calibración del equipo se realizó utilizando tres sustancias de viscosidad conocida (hexano, etilenglicol y aceite de oliva).

3. Calculando el punto de neblina

El punto de neblina describe la temperatura a la que aparece en el biodiesel una neblina o nubosidad de cristales sólidos; ello señala el inicio de un cambio de fase de líquido a sólido. Este enturbiamiento afectará al fluir del combustible a bajas temperaturas. El punto de neblina depende de la composición química del aceite usado para hacer el biodiesel. Por ejemplo, las grasas trans y saturadas tienden a enturbiarse a temperaturas más altas que las insaturadas.

El funcionamiento de un motor por debajo del punto de neblina de su combustible puede potencialmente bloquear los conductos y obstruir los filtros. Esta prueba consiste en enfriar una muestra de biodiesel y examinar visualmente su enturbiamiento.

Esta prueba se realizó colocando 1 ml de cada una de las muestras en tubos de ensayo, luego se ingresaron a un refrigerador el cual puede llegar a una temperatura de - 40°C, se observó cada uno de los tubos hasta que la muestra se enturbió y en ese momento se midió la temperatura a la cual estaba la muestra.

CAPÍTULO III: RESULTADOS

3.1 Análisis del soporte

- Medición de la porosidad

Se sumergieron ambos soportes en 30 ml de agua destilada a temperatura ambiente, durante un día, y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Resultados de la porosidad

Soporte	Peso en seco (g)	Peso del catalizador (g)	Peso en húmedo (g)	Ganancia de peso (g)	% en peso
Soporte de α -alúmina	1.716	0	2.062	0.346	20
Soporte con el catalizador	1.994	0.278	2.339	0.345	17

Como se observa en la tabla 3.1 y suponiendo que el peso de los soportes es el mismo nos damos cuenta que el porcentaje de ganancia en peso es mayor en los soportes de α -alúmina en comparación con el soporte que ya tiene el catalizador.

Esto debido a que en la superficie de este soporte se ha formado una capa de catalizador, es decir la membrana catalítica, la cual obstruye los poros, ya que los cristales se ligan (depositan) en la superficie de los poros los cuales ya no están completamente vacíos con lo que resulta que no absorbe más agua que los soportes de α -alúmina, esto a pesar de que la cantidad de catalizador de la membrana es poca, aproximadamente menor a 0.3g.

- Análisis de SEM

Con el uso del SEM se observa en la figura 3.1 la superficie del soporte, en la cual vemos el acomodo y la forma de los gránulos del α -alúmina, los cuales no tienen una forma ni tamaño uniforme.

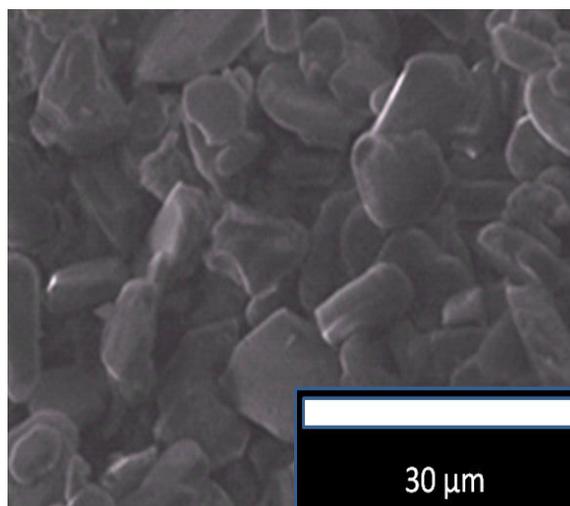


Figura 3.1. Superficie del soporte de alúmina

En la figura 3.2 se muestra la superficie (a) y la sección transversal del soporte de α -alúmina con catalizador (b), esto con el fin de definir si es membrana o película además de ver el tamaño y la forma de los cristales. En estas figuras podemos observar que los cristales forman una membrana en la superficie ya que los cristales tienen un acomodo uniforme.

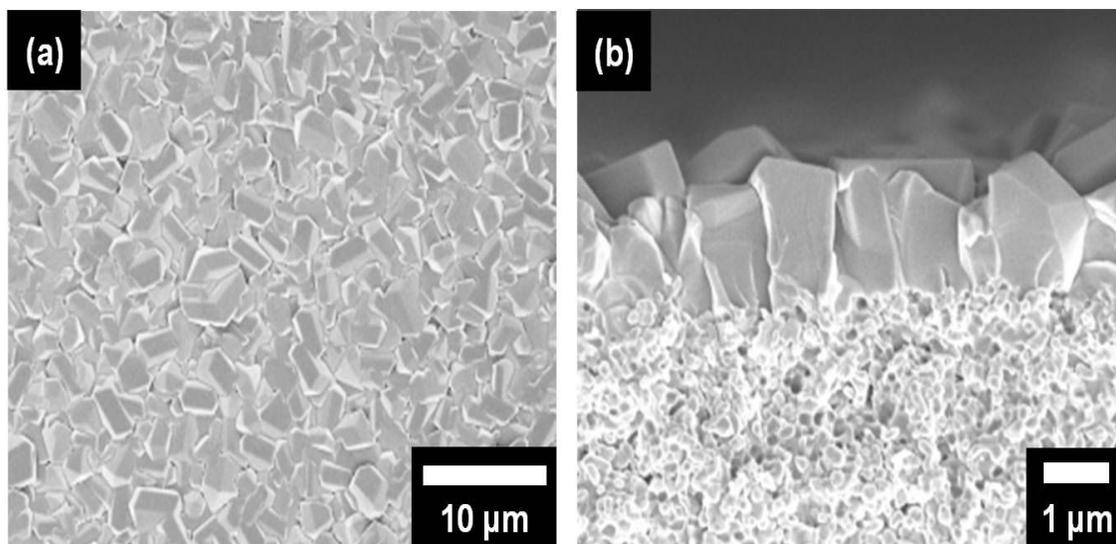


Figura 3.2. (a) Superficie del soporte de alúmina con catalizador ZIF-7
(b) Sección transversal del soporte de alúmina con catalizador ZIF-7

3.2 Espectros obtenidos del NMR ^1H

NMR Aceite de canola

El aceite de canola como se vio en la tabla 1.11 su composición está mayormente conformada por el ácido oleico (60%) el cual tiene la siguiente fórmula química $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ y su forma de triglicérido se presenta a continuación (ver figura 3.3), además se muestra la señal que tiene el ^1H en el número de carbón que lo contiene.

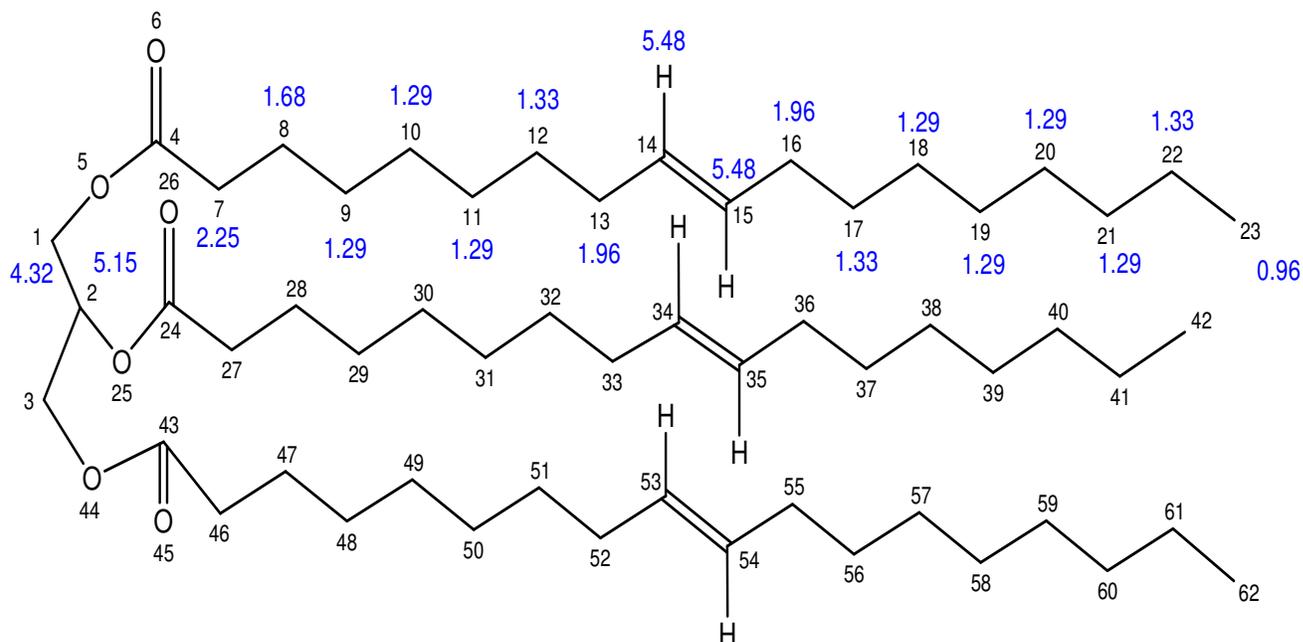


Figura 3.3. Estructura del ácido oleico

En la siguiente tabla se presenta los números de carbón que contienen ^1H y su respectiva señal en el NMR.

Tabla 3.2. Señal de lo ^1H en cada uno de los carbonos

Número de carbón que contiene el H	Señal
23, 42, 62	0.96
9, 10, 11, 18, 19, 20, 21, 29, 30, 31, 38, 39, 40, 48, 49, 50, 57, 58, 59, 60	1.29
12, 17, 22, 32, 37, 41, 51, 56, 61	1.33
8, 28, 47	1.68
13, 16, 33, 36, 52, 55	1.96
7, 27, 46	2.25
1, 3	4.32
2	5.15
14, 15, 34, 35, 53, 54	5.48

A continuación en la figura. Se presenta la simulación del NMR para el triglicérido del ácido oleico mediante el programa de Chem Draw.

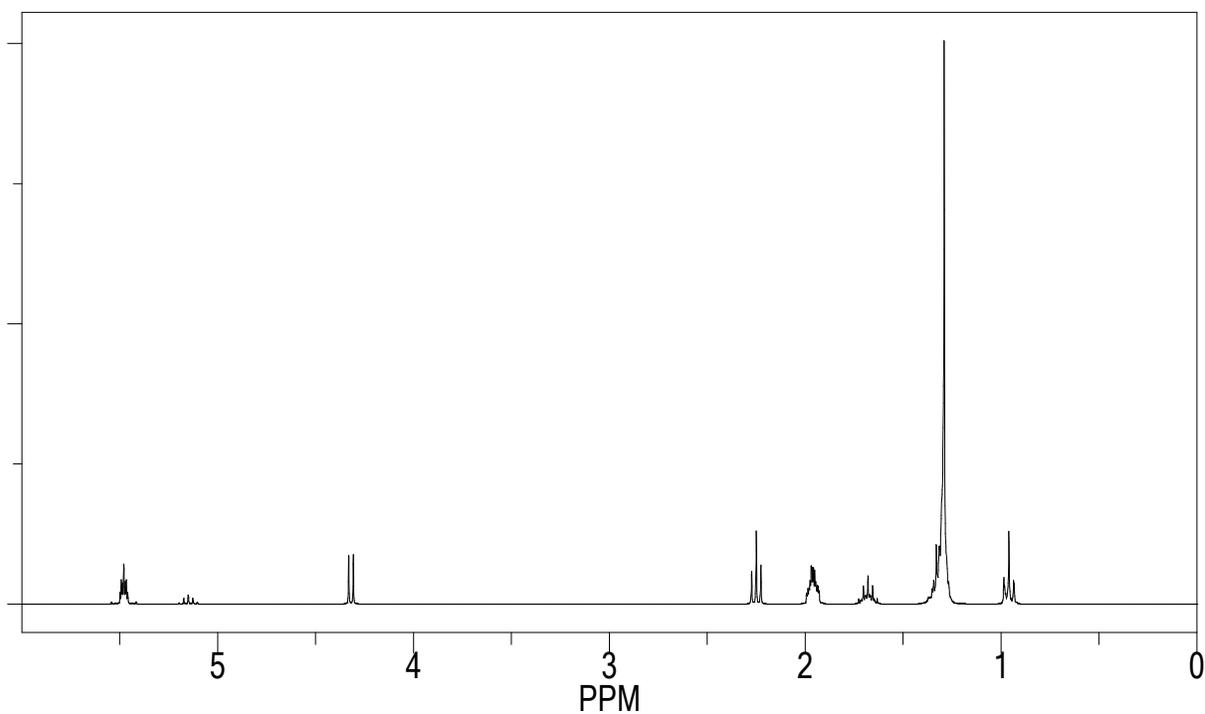


Figura 3.4. Espectro del triglicérido de ácido oleico (Chem Draw)

Se realizó el análisis de NMR para el aceite de canola y el resultado del espectro es el siguiente (ver figura 3.5)

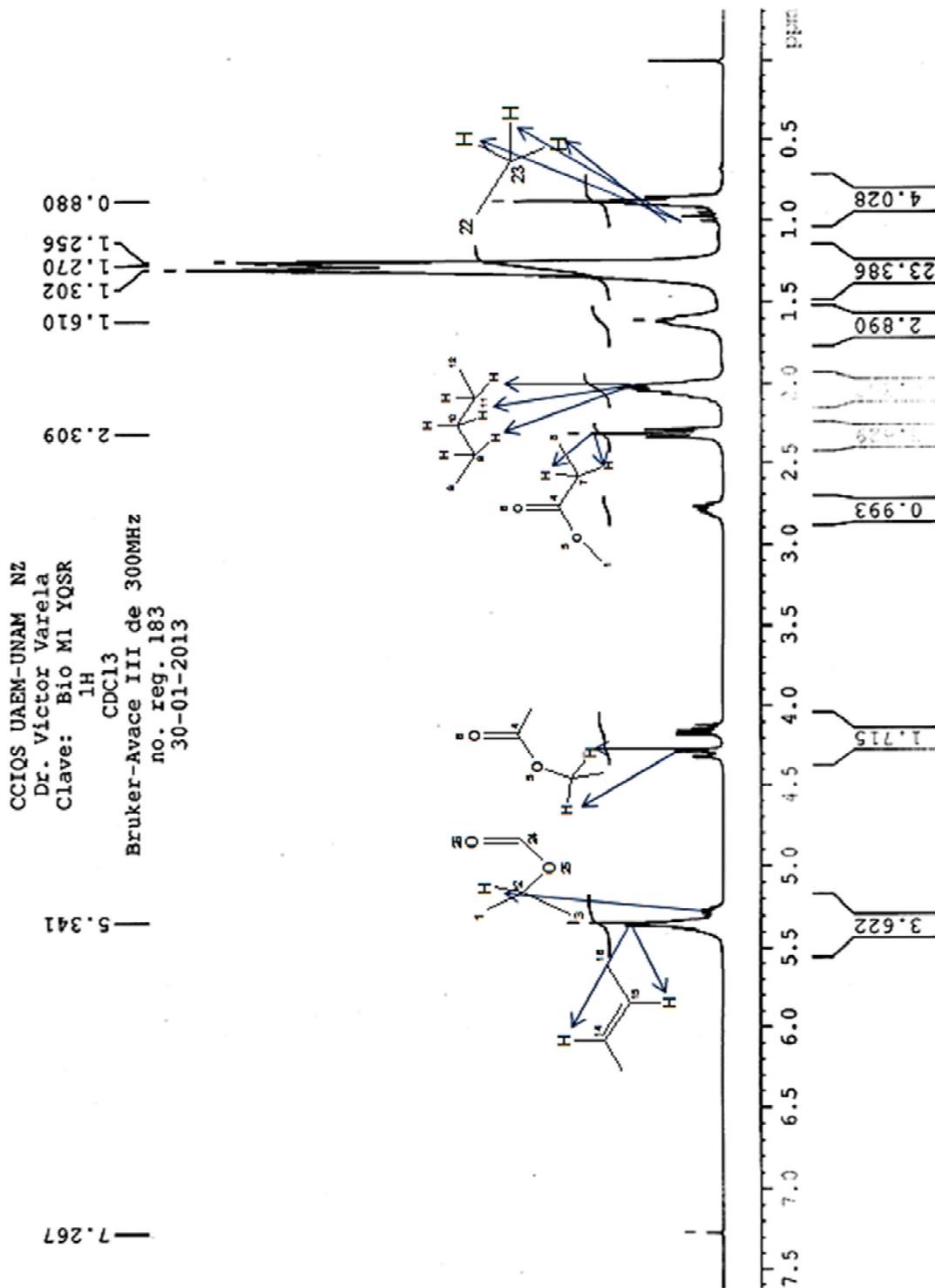


Figura 3.5. Espectro del aceite de canola usado

NMR del éster etílico (biodiesel) a partir de aceite de canola usado

El éster etílico que se obtuvo en la reacción de transesterificación a partir del aceite de canola usado tiene la siguiente estructura, en la cual señala el número de cada uno de los carbonos y la señal que muestra en el NMR.

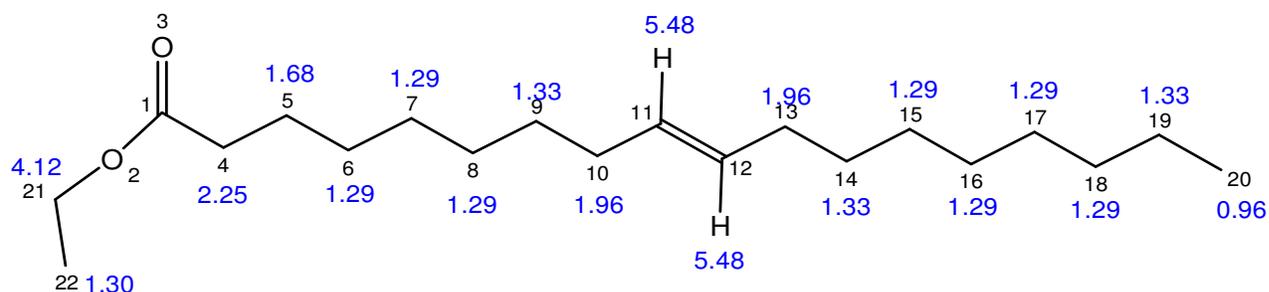


Figura 3.6. Estructura del éster etílico

A continuación en la figura. Se presenta la simulación del NMR para el éster etílico del ácido oleico mediante el programa de Chem Draw.

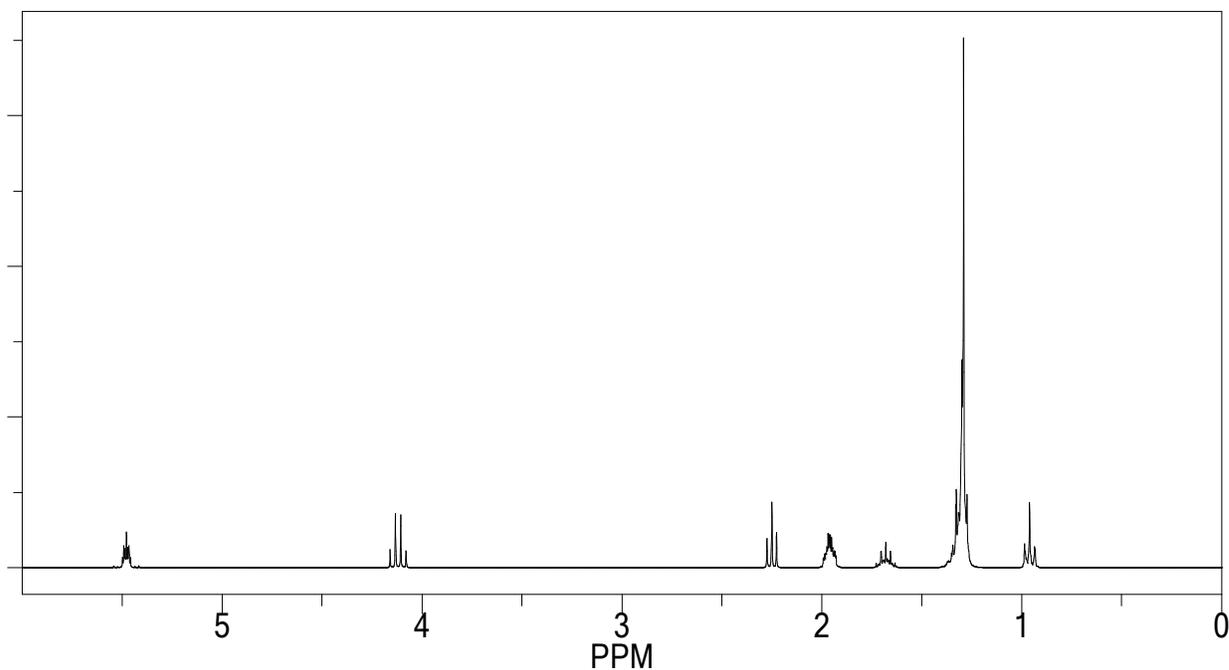


Figura 3.7. Espectro del éster etílico (Chem Draw)

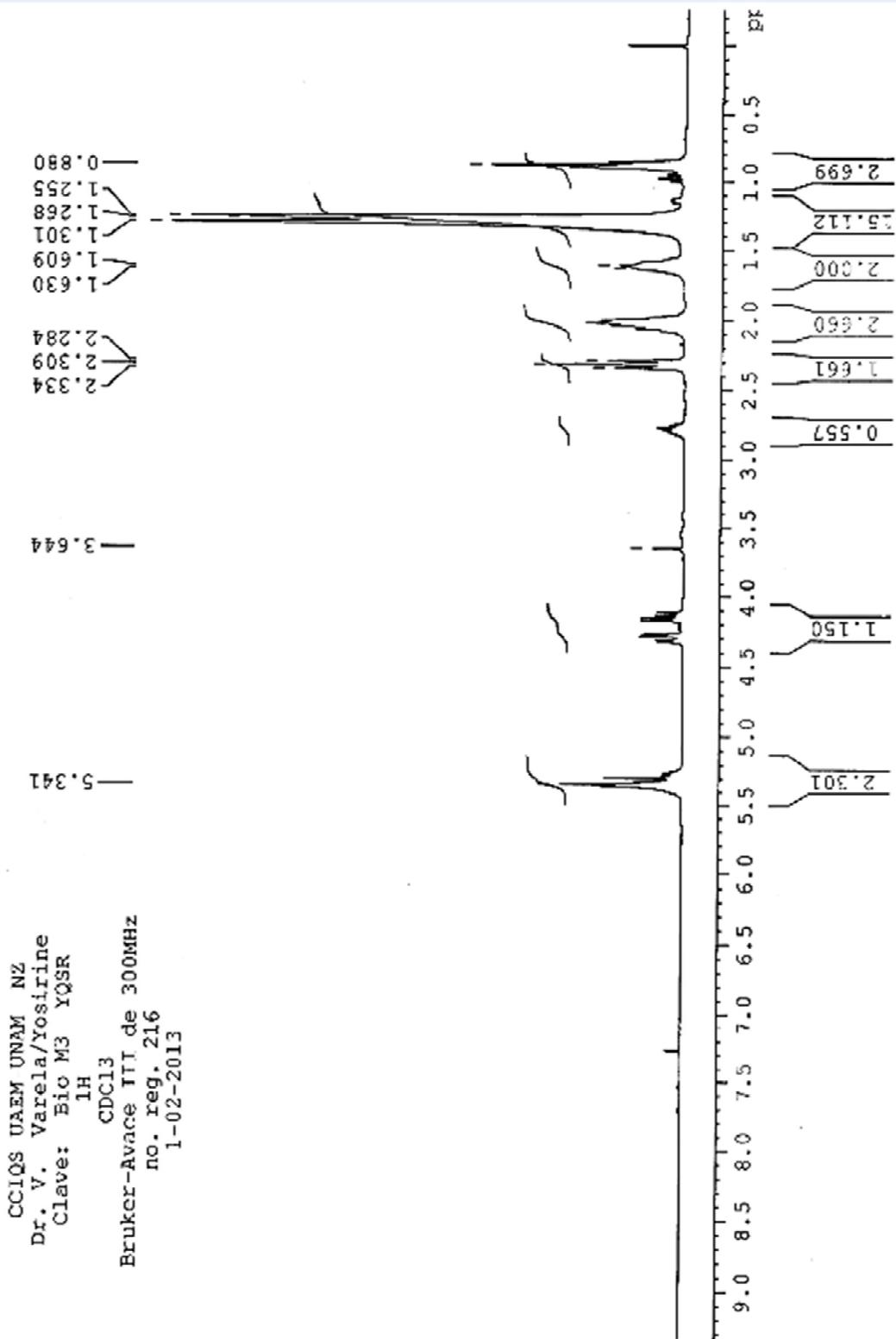


Figura 3.8. Espectro del éster etílico del biodiesel obtenido

Con el espectro del NMR y el área bajo la curva obtenidos del biodiesel, con el uso de la siguiente ecuación podremos calcular la conversión que tuvo la reacción de transesterificación⁵⁵. Incluso se observa que la señal en 3.6 muestra la presencia de etil éster.

$$C = \frac{100 (5 * 1pe)}{5(1pe) + 6(1pg)}$$

Donde:

C: Conversión

1pe: Protones de etileno – área 2.301

1pg: Protones de glicerol – área 1.150

$$C = \frac{100 (5 * 2.301)}{5(2.301) + 6(1.150)}$$

$$C = 62.51 \%$$

3.3 Propiedades físicas del biodiesel

1. Densidad

Da idea del contenido en energía del combustible. Mayores densidades indican mayor energía térmica y una economía mejor del combustible⁵⁶.

Tabla 3.3. Normas específicas para la densidad del biodiesel

Norma	Densidad a 15°C (g/ml)
ASTM D1298	0.860-0.900
EN ISO 12185	0.860-0.900

Tabla 3.4. Resultado de la densidad del biodiesel

Muestra	Densidad a 15°C (g/ml)
Aceite de canola sin usar	0.895
Aceite de canola usado	0.9216
Biodiesel obtenido	0.8803

Como se observa en la tabla 3.4 el valor obtenido de la densidad del aceite sin usar en comparación con el aceite usado es menor, esto debido a que el aceite sin usar está limpio de partículas, agua y otras cosas a diferencia del aceite usado el cual si las contiene.

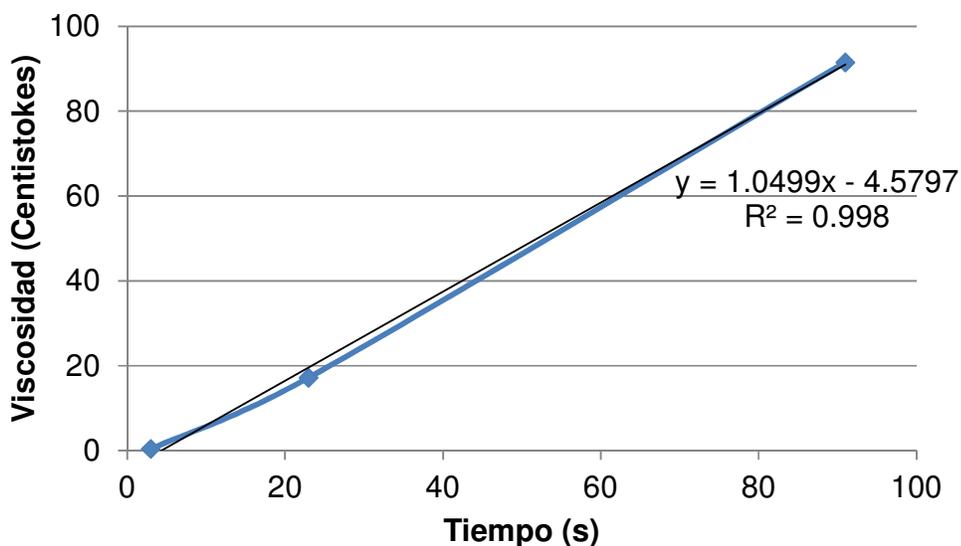
El biodiesel como se observa al comparar el valor obtenido con el de las normas de la tabla 3.3, la densidad que tiene está dentro de los límites permitidos, lo cual es de mucha importancia debido a las propiedades que se relacionan con la densidad.

2. Viscosidad

Debe poseer una viscosidad mínima para evitar pérdidas de potencias debidas a las fugas en la bomba de inyección. Además le da características de lubricidad al sistema de combustible. Aunque también se limita la viscosidad máxima por consideraciones de diseño y tamaño de los motores y en las características del sistema de inyección.

Se calibró el aparato utilizando tres sustancias de viscosidad conocida (hexano, etilenglicol y aceite de oliva).

A partir de la ecuación de la recta de tendencia, se calculó la viscosidad del biodiesel y de los aceites de canola usado y virgen (ver gráfica 3.1).



Gráfica 3.1. Curva de calibración de la viscosidad

Tabla 3.5. Normas específicas para la viscosidad del biodiesel

Norma	Viscosidad a 20°C (mm ² /s)
ASTM D445	6.5 – 9.0

Tabla 3.6. Resultado de la viscosidad del biodiesel

Muestra	Tiempo (s)	Viscosidad a 20°C (mm ² /s)
Aceite de canola	26	22.7177
Aceite de canola usado	30	26.9173
Biodiesel obtenido	25	21.6678

Como se puede observar el aceite de canola está libre de partículas y fluye más rápido que el aceite usado, el cual contiene agua y otras partículas que dificultan su fluidez. En cuanto al biodiesel obtenido se observa que la viscosidad obtenida está fuera del límite permitido, esto representa que la reacción no fue completa y contiene otros compuestos, esta es una desventaja ya que la viscosidad es muy importante porque afecta el flujo del combustible en las tuberías y el inyector.

3. Punto de neblina

Este indica la temperatura a la cual empiezan a precipitar ciertos compuestos del combustible, es una medida muy importante a tener en cuenta cuando se usa el motor en climas fríos. El valor debe ser definido por el usuario, ya que depende del clima en el cual el motor se utilice. En la tabla 3.8 se muestran los resultados obtenidos del punto de neblina de cada una de las muestras.

Tabla 3.7. Normas específicas para el punto de nube del biodiesel

Norma	Punto de nube (°C)
ASTM D2005	Variable

Tabla 3.8. Resultado del punto de nube del biodiesel

Muestra	Punto de nube (°C)
Aceite de canola sin usar	- 3
Aceite de canola usado	- 15
Biodiesel obtenido	2

En la tabla 3.8 podemos ver el requerimiento térmico del aceite el cual es muy alto tanto para el aceite sin usar pero mayor en el aceite usado. Aunque por otro lado el valor obtenido para el biodiesel es de 2°C, este valor del punto de nube no debe ser alto aproximadamente 2.6°C⁵⁷, ya que si es mayor esta propiedad nos muestra que el principal responsable de este valor es el jabón (sales de esteres) producido durante la reacción de transesterificación, porque este solidifica durante el proceso de enfriamiento del combustible generando cristales (punto de nube), que pueden contribuir al taponamiento de los filtros y a la pobre inyección del combustible.

El valor obtenido para el punto de nube, podría presentar ciertas restricciones para ser utilizado en climas donde se alcancen bajas temperaturas, a diferencia de las regiones cálidas.

CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES

- Es posible producir continuamente biodiesel con características deseables y en poco tiempo, dichas características comparadas con las normas de la ASTM, obteniendo un 62.51% de conversión en la reacción de transesterificación.
- En base al proceso empleado con la membrana catalítica ya no es necesario separar el catalizador del producto final, ya que los cristales del catalizador se anclan sobre la superficie.
- Es posible reutilizar directamente la membrana lavándola y quitando el exceso de los ácidos grasos que no se convirtieron durante la reacción.
- La cantidad de catalizador utilizada es menor en comparación con los procesos de tipo batch, ya que en la membrana catalítica se emplean aproximadamente 0.4 g de catalizador.
- Se puede emplear el aceite vegetal usado sin el previo tratamiento de neutralización, el cual se realiza a través del soporte de alúmina.
- Se comprobó que la actividad catalítica no depende de la cantidad de catalizador, sino del tiempo de contacto, sin embargo se observa que el tiempo de contacto afecta en forma mínima la conversión, es decir 1%.

Esto debido a que el área de contacto que tiene el soporte es limitada, el único factor que influye es el tiempo, sin embargo este no tuvo una gran influencia como se esperaba, ya que la velocidad de flujo y la transferencia de masa son los que dominan la reacción, esto se concluye en base a las pruebas que se realizaron con el polvo de ZIF y se obtuvo un 4% más de conversión.

BIBLIOGRAFÍA

1. Blanco, E. L. Memoria de biodiesel. <http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/10147/1/Mem%C3%B2ria.pdf> (accessed 3 marzo 2013).
2. Phan, A.; Doonan, C. J.; Uribe-Romo, F. J.; Knobler, C. B.; O'keeffe, M.; Yaghi, O. M., Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. *Acc. Chem. Res* **2010**, *43* (1), 58-67.
3. Ma, F.; Hanna, M. A., Biodiesel production: a review. *Bioresource technology* **1999**, *70* (1), 1-15.
4. Benavides, A.; Benjumea, P.; Pashova, V., Castor oil biodiesel as an alternative fuel for diesel engines. *DYNA* **2007**, *74* (153), 141-150.
5. Callejas, E. S.; Quezada, V. G., Los biocombustibles. *El Cotidiano* **2009**, *157*(157), 75-82.
6. Protocol, K., United Nations framework convention on climate change. *Kyoto Protocol, Kyoto* **1997**.
7. Bleu, P., Changement climatique et énergie en Méditerranée. *Sophia Antipolis* **2008**.
8. Charnley, G.; Doull, J., Human exposure to dioxins from food, 1999–2002. *Food and chemical toxicology* **2005**, *43* (5), 671-679.
9. Ali, Y.; Hanna, M., Alternative diesel fuels from vegetable oils. *Bioresource technology* **1994**, *50* (2), 153-163.
10. Anónimo Brasil, Argentina y Colombia lideran producción de biocombustibles en la región, según estudio de CEPAL. <http://www.aciamericas.coop/Brasil-Argentina-y-Colombia>.
11. Anónimo Reoil México. <http://www.reoil.net/cleantech.html> (accessed 20 enero 2013).
12. Anónimo Biofuels México. <http://www.recoleccionaceite.com/index.php> (accessed 21 enero 2013).
13. Blangino, A.; Romano, S. In *Modelado y correlación de propiedades en biodiesel*, Anales Afa, 2004.
14. Rosario La calidad del Biodiesel en la elaboración y comercialización del GASOILBIO. http://www.biodiesel.com.ar/download/foroglobalbioenerros07/Rodriguez_Gasoil_Bio_Repsol_YPF.pdf (accessed 1 marzo 2012).
15. Harrington, K. J., Chemical and physical properties of vegetable oil esters and their effect on diesel fuel performance. *Biomass* **1986**, *9* (1), 1-17.
16. Vidal, G. L. Estándares de Calidad y la Infraestructura para su Manipulación. <http://www.renovables.gob.mx/res/Jueves%2019/1%20-%20Gabriel%20Lopez.pdf> (accessed 2 marzo 2013).
17. Freedman, B.; Pryde, E.; Mounts, T., Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists Society* **1984**, *61* (10), 1638-1643.

18. Liu, X.; Piao, X.; Wang, Y.; Zhu, S.; He, H., Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol. *Fuel* **2008**, *87* (7), 1076-1082.
19. Meher, L.; Vidya Sagar, D.; Naik, S., Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and sustainable energy reviews* **2006**, *10* (3), 248-268.
20. Lang, X.; Dalai, A.; Bakhshi, N.; Reaney, M.; Hertz, P., Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. *Bioresource technology* **2001**, *80* (1), 53-62.
21. Sharma, Y.; Singh, B.; Upadhyay, S., Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. *Fuel* **2008**, *87* (12), 2355-2373.
22. Andrés Felipe Rojas González , E. G. G. y. H. G. T. C. Variables de operación en el proceso de transesterificación de aceites vegetales: una revisión - catálisis química.
http://www.scielo.unal.edu.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-56092009000300003&lng=es&nrm= (accessed 4 marzo 2013).
23. Barnwal, B.; Sharma, M., Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and sustainable energy reviews* **2005**, *9* (4), 363-378.
24. Kumar Tiwari, A.; Kumar, A.; Raheman, H., Biodiesel production from jatropha oil (< i> Jatropha curcas</i>) with high free fatty acids: An optimized process. *Biomass and Bioenergy* **2007**, *31* (8), 569-575.
25. Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R.; Silva, E. C.; Lima, G. E.; de Lira Silva, L.; Serra, T. M.; Cauduro, F.; de Oliveira, L. G., Biodiesel from castor oil: a comparison of ethanolysis versus methanolysis. *Energy & Fuels* **2006**, *20* (5), 2262-2265.
26. Recinos, G.; Rodriguez, A.; Hernández, C.; Yeomans, J., Metodología para la fabricación de biodiesel a partir de aceite de palma africana (*Elais guineensis*) y aceite de soya usado. *Revista Tierra Tropical* **2005**, *1*, 51-59.
27. Castro, P.; Coello, J.; Castillo, L.; Action, P., *Opciones para la producción y uso de Biodiesel en el Perú*. Soluciones Prácticas, ITDG: 2007.
28. Miguel A. Leiva, N. R. M. El diesel.
<http://www.ref.pemex.com/octana/e/24DIESEL.htm> (accessed 8 marzo 2013).
29. Riqué, J. B. Aceite de soya : su uso en la fabricacion de aceites y grasas comestibles. www.respyn.uanl.mx/especiales/ee-10-2004 (accessed 8 enero 2013).
30. Anónimo Aceite de canola.
<http://www.enbuenasmanos.com/articulos/muestra.asp?art=1893> (accessed 10 enero 2013).
31. Radavero, A. A. y. L. Aceite de canola, tan sano como el de oliva.
http://estilodevida.latam.msn.com/articulo_grupoq.aspx?cp-documentid=24209218 (accessed 11 enero 2013).
32. Capullo La canola. <http://www.capullo.com.mx/index.php/capullo/15-canola.html> (accessed 13 enero 2013).
33. Anónimo Aceite de canola. http://www.botanical-online.com/aceite_de_canola.htm (accessed 14 enero 2013).

34. Espósito, A. Perfil del mercado de aceite de colza. <http://www.sudesteagropecuario.com.ar/2013/01/30/perfil-del-mercado-de-aceite-de-colza/> (accessed 15 enero 2013).
35. Muerza, A. F. Biodiesel con aceite de cocina usado. http://www.consumer.es/web/es/medio_ambiente/energia_y_ciencia/2008/04/16/176201.php (accessed 15 enero 2013).
36. Sanz, E. Es malo recalentar el aceite usado para freír. <http://www.muyinteresante.es/salud/preguntas-respuestas/ies-malo-recalentar-el-aceite-usado-para-freir> (accessed 16 enero 2013).
37. Profeco Sondeo en línea sobre el consumo de aceite comestible. http://www.profeco.gob.mx/encuesta/mirador/2010/Aceite_2010.pdf.
38. Alison K. Varty, S. C. L. Haciendo Biodiesel de Aceite Vegetal Usado. <http://www.greenteacher.com/articulos/haciendobiodiesel.pdf>.
39. Burín, M. Plantas de biodiesel de aceite vegetal usado. Condiciones técnicas para la aprobación INTI de plantas discontinuas para autoconsumo. http://www.inti.gov.ar/upt/pdf/protocolo_biodiesel_AVU.pdf.
40. Lu, M.; Zhao, X. S., *Nanoporous materials science and engineering*. Imperial College Press: 2004.
41. Stair, P.; Marshall, C.; Xiong, G.; Feng, H.; Pellin, M.; Elam, J.; Curtiss, L.; Iton, L.; Kung, H.; Kung, M., Novel, uniform nanostructured catalytic membranes. *Topics in catalysis* **2006**, *39* (3-4), 181-186.
42. Saleh, J. A Membrane Separation Process for Biodiesel Purification. University of Ottawa, 2011.
43. Kimura, M.; Ozawa, M.; Isogai, A., Alumina catalyst supports. Google Patents: 1988.
44. Guzmán, G. Estabilidad térmica de soportes. http://www.unistmo.edu.mx/tesis_Teh/tesis_digitales/15.-%202010%20SEPTIEMBRE_%20Gervi%20Guzm%C3%A1n%20Toledo.pdf.
45. Ćurković, L.; Jelača, M. F.; Kurajica, S., Corrosion behavior of alumina ceramics in aqueous HCl and H₂SO₄ solutions. *Corrosion science* **2008**, *50* (3), 872-878.
46. Gándara, F. In *Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades*, Anales de la Real Sociedad Española de Química, Real Sociedad Española de Química: 2012; pp 190-196.
47. Gómez Martín, J. M., *Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas*. Universidad Complutense de Madrid, Servicio de Publicaciones: 2004.
48. Anónimo Las zeolitas son una nueva alternativa. <http://terkimltda.com/web/inicio/35-new-joomla-templates/50-zeolitas>.
49. Gustafsson, M.; Zou, X., Crystal formation and size control of zeolitic imidazolate frameworks with mixed imidazolate linkers. *Journal of Porous Materials* **2013**, *20* (1), 55-63.
50. Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, *103* (27), 10186-10191.

51. Li, Y. S.; Liang, F. Y.; Bux, H.; Feldhoff, A.; Yang, W. S.; Caro, J., Molecular sieve membrane: supported metal–organic framework with high hydrogen selectivity. *Angewandte Chemie* **2010**, *122* (3), 558-561.
52. McCarthy, M. C.; Varela-Guerrero, V.; Barnett, G. V.; Jeong, H.-K., Synthesis of zeolitic imidazolate framework films and membranes with controlled microstructures. *Langmuir* **2010**, *26* (18), 14636-14641.
53. Anónimo Porosidad.
<http://www.lacomunidadpetrolera.com/cursos/propiedades-de-la-roca-yacimiento/procedimientos-para-medir-la-porosidad.php>.
54. Montesinos, M. G. Z. y. S. Aplicaciones de microscopia electronica de barrido (sem) y analisis de fractura de una aleación.
<http://cabierta.uchile.cl/revista/28/articulos/pdf/edu3.pdf>.
55. Sharma, Y. C.; Singh, B.; Korstad, J., High yield and conversion of biodiesel from a nonedible feedstock (*Pongamia pinnata*). *Journal of agricultural and food chemistry* **2009**, *58* (1), 242-247.
56. Ciria, I. Propiedades y características de combustibles diesel y biodiesel.
www.wearcheckiberica.es (accessed 5 febrero 2013).
57. Cerdeira, D. S. Biodiesel en el laboratorio de biotecnología.
www.porquebiotecnologia.com.ar.