



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**EVALUACIÓN DEL ALUMINATO DE LITIO (Li_5AlO_4) COMO
CATALIZADOR BÁSICO HETEROGÉNEO EN LA PRODUCCIÓN DE
BIODIESEL.**

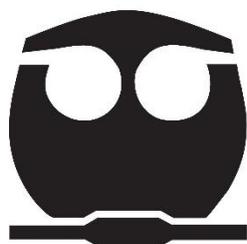
TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA**

**PRESENTA
JAZMÍN YURITZI VALENZUELA LÓPEZ**

MÉXICO, CD.MX.

2017





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor Francisco Rojo Callejas
VOCAL: Profesora Ana Adela Sánchez Mendoza
SECRETARIO: Profesor Heriberto Pfeiffer Perea
1er. SUPLENTE: Profesor Gloria García Ramírez
2° SUPLENTE: Profesora Tania Ariadna García Mejía

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies, Edificio E,
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Heriberto Pfeiffer Perea

SUSTENTANTE:

Jazmín Yuritzi Valenzuela López

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, por la asesoría de este trabajo de tesis, llevado a cabo en el Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS) del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

Al Proyecto PAPIIT (IN-101916), por el apoyo financiero otorgado para la realización del presente proyecto.

Al CONACYT, por la beca apoyo económico bajo el concepto de Ayudante de Investigador.

A la M. en C. Ana Adela Sánchez Mendoza y al Dr. Francisco Rojo Callejas, por la revisión y retroalimentación de esta tesis.

A la M.C. Adriana Tejeda Cruz y al M. en C. Gerado Cedillo Valverde, por el apoyo técnico.

A la Dra. Margarita Judith Ramírez Moreno por sus valiosas aportaciones a este trabajo.

A México, por invertir en mi educación.

CONTENIDO

Capítulo 1. Introducción	4
1. 1 Referencias del capítulo.....	6
Capítulo 2. Antecedentes.....	8
2.1 Biodiesel.....	8
2.2 Materias primas: el aceite vegetal.....	9
2.3 Reacción de transesterificación.....	11
2.4 Catalizadores.....	12
2.4.1. Catalizadores Ácidos.....	12
2.4.2. Catalizadores básicos.....	13
2.4.3. Catalizadores Enzimáticos.....	14
2.4.4. Condiciones supercríticas.....	15
2.5 Cerámicos.....	15
2.5.1 Beta aluminato de litio (β -Li ₅ AlO ₄).....	18
I. Conductividad.....	19
II. Captura de CO ₂	20
III. Fuente de tritio.....	20
2.6 Referencias del capítulo.....	22
Capítulo 3. Hipótesis y objetivos	27
3.1 Hipótesis.....	27
3.2 Objetivos.....	27
3.2.1 Objetivo general.....	27

3.2.2	Objetivos particulares.....	27
Capítulo 4.	Metodología	29
4.1	Síntesis del catalizador (β -Li ₅ AlO ₄)	29
4.2	Caracterización del catalizador, reactivos y productos.....	30
4.2.1	Difracción de Rayos X.....	30
	I.Conceptos básicos	31
	II.Fundamento general de la difracción de rayos X	32
4.2.2	Adsorción de gases.....	33
	I.Conceptos básicos	34
	II.Obtención y clasificación de isotermas de adsorción	35
	III.El Método BET (Brunauer-Emmet-Teller).....	37
4.2.3	Espectroscopía Infrarroja (IR)	38
	I.Fundamento de la técnica	38
4.2.4	Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	40
	I.Fundamento de la técnica	40
4.2.5	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas	42
	I.Fundamentos de cromatografía de gases	42
	II.Fundamento de espectrometría de masas	43
4.3	Síntesis de biodiesel	44
4.3.1	Montaje del sistema de reacción y metodología general	45
4.3.2	Cantidades de reactivos a utilizar	46
	I.Variación en la cantidad de catalizador	47
	II.Variación en el tiempo de reacción.....	47
	III.Variación en la cantidad de metanol.....	48

4.4 Referencias del capítulo	49
Capítulo 5. Resultados y Análisis	53
5.1 Caracterización del beta aluminato de litio (β -Li ₅ AlO ₄)	53
5.1.1. Caracterización por difracción de rayos X.....	53
5.1.2. Adsorción-desorción de nitrógeno.....	55
5.2 Caracterización de los reactivos.....	57
5.3 Caracterización del biodiesel obtenido	59
5.3.1 Caracterización por CG-EM	60
5.3.2 Caracterización del biodiesel obtenido por RMN- ¹ H: identificación de grupos funcionales	65
5.3.3 Caracterización de la sal de ácido graso obtenida.....	66
5.4 Cuantificación del biodiesel obtenido	68
5.4.1 Variación del tiempo de reacción	68
5.4.2 Variación del tiempo de reacción	70
5.4.3 Variación en la cantidad de metanol utilizado	73
5.5 Mecanismo de reacción de transesterificación del aceite de soya.	74
5.6 Referencias del capítulo	76
Capítulo 6. Conclusiones.....	77

Capítulo 1. *Introducción*

Los combustibles fósiles representan aproximadamente el 80% de la energía que se utiliza en la vida diaria de la especie humana.

Esta energía es empleada principalmente en el transporte: aéreo, marítimo y terrestre. De estos, los transportes terrestres representan la mayor contribución a las emisiones de bióxido de carbono (CO₂), en gran medida por la cantidad de automóviles que existe y que se ha incrementado conforme a la industrialización, en concordancia con el crecimiento de la población, entre otros factores.

Desde hace algunos años, con el fin de alcanzar los objetivos presentados en el Protocolo de Kyoto y más recientemente, las actualizaciones de los Acuerdos de París, se busca disminuir el impacto de las emisiones del transporte. Esto se puede lograr a través del mejoramiento de las tecnologías que utilizan los vehículos^{1,2,3,4}. Sin embargo, desde 1990, el porcentaje relativo de las emisiones de CO₂ de los países en vías de desarrollo y de las economías emergentes, se ha incrementado hasta superar la contribución de los países desarrollados (*de los cuales, hay una disminución*), debido principalmente al aumento del número de automóviles y a la instalación de nuevas industrias^{5,6}. Por todo lo anterior, es necesario reemplazar de forma definitiva dichos combustibles, ya que de acuerdo con el Quinto Informe de Evaluación del IPCC (Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, por sus siglas en inglés), como resultado del uso de combustibles fósiles y del crecimiento económico y demográfico, se han alcanzado concentraciones de dióxido de carbono, metano y óxido nitroso que no tienen comparación (*en el año 2016 se alcanzó el máximo histórico de 400 ppm de dióxido de carbono*⁷). Estas cantidades de contaminantes contribuyen en gran medida a las afectaciones en el sistema climático, es decir, el calentamiento global es en parte antropogénico partir de la segunda mitad del siglo XX⁸.

Por otra parte, al tener en cuenta nuestra dependencia (*económica, de transporte, de materias primas, etc.*), se genera una gran preocupación por lo que ocurrirá en el mundo una vez que las reservas de combustibles fósiles se agoten, por lo que, en algunos países

como Estados Unidos, se tienen en progreso diversos proyectos que buscan continuar con el desarrollo de tecnologías que funcionen con “energía limpia”⁹.

Con este panorama se ha recurrido a las fuentes de energía renovables (*también llamadas fuentes de energía alternativas*), que son una característica del desarrollo sustentable¹⁰.

Como parte de ellas se tienen los biocombustibles, clasificación que contempla combustibles líquidos o gaseosos, que podrán ser usados para el sector del transporte y que son predominantemente producidos a partir de biomasa. Poseen las siguientes ventajas principales sobre los combustibles fósiles: son obtenidos de fuentes renovables (*que se regeneran en un tiempo menor al de una vida humana*), se pueden obtener fácilmente de fuentes de biomasa vegetal comunes, son amigables con el ambiente, son biodegradables y en su ciclo de producción son captadores de CO₂. Esto último quiere decir que no hay un aporte neto de carbono a la atmósfera, porque, aunque en su proceso de combustión también emiten dióxido de carbono, este es absorbido durante el crecimiento de las plantas. Los combustibles fósiles sí modifican la cantidad de carbono presente en la atmósfera, debido a que se extraen de depósitos a los que no regresan¹⁰.

Con base en lo anterior y con el objetivo de contribuir en la búsqueda de fuentes de energía menos contaminantes, en el presente trabajo de investigación se estableció el objetivo de sintetizar el material cerámico β -Li₅AlO₄ y utilizarlo como catalizador en la reacción de transesterificación del aceite de soya con metanol para obtener biodiesel.

En esta tesis, en el capítulo 2, se describen los antecedentes del biodiesel, de las reacciones de transesterificación y de los catalizadores que se usan para llevar a cabo dichas reacciones de transesterificación. En el capítulo 3 se plantean los objetivos del proyecto. En el capítulo 4 se presentan los equipos, materiales y reactivos empleados, así como la metodología que se siguió para obtener el catalizador y el biocombustible. En el capítulo 5 se muestran los resultados obtenidos, así como su discusión. Finalmente, en el capítulo 6 se presentan las conclusiones a las que se llegaron en el presente trabajo.

1. 1 Referencias del capítulo

1. United Nations Framework Convention on Climate Change. (2014). *Kyoto Protocol*. Tomado de: http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php Consultado por última vez el 08/08/17.
2. Comisión Europea. Acción por el Clima (2017, 26 de enero) *Acuerdo de París*. Tomado de: https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_es Consultado por última vez el 08/08/17.
3. European Comission. Climate Action (2017, January 26) *First European Climate Change Programme*. Tomado de: http://ec.europa.eu/clima/policies/eccp/first_es Consultado por última vez el 08/08/17.
4. Miller, J., (2016, June 21). *EU: Light-duty: Emissions*. Tomado del sitio TransportPolicy.net, colaboración entre el Consejo Internacional de Transporte Limpio (ICCT por sus siglas en inglés) y DieselNet: <http://www.transportpolicy.net/index.php?title=EU: Light-duty: Emissions> Consultado por última vez el 08/08/17.
5. Olivier JGJ, Janssens-Maenhout G, Muntean M & Peters JAHW (2015), *Trends in global CO₂ emissions; 2015 Report* (Infografía), Tomado del sitio web: The Hague: PBL Netherlands Environmental Assessment Agency; Brussels: Joint Research Centre: <http://infographics.pbl.nl/website/globalco2-2015/> Consultado por última vez el 08/08/17.
6. Dargay, J., Gately, D., Sommer, M. (2007). Vehicle Ownership and Income Growth, Worldwide: 1960-2030. *The Energy Journal*, 28 (4), 143-170. Consultado por última vez el 08/08/17.

7. Kahn, B. (2016, September 28). The world passes 400ppm carbon dioxide threshold. Permanently. *The Guardian*. Tomado de: <https://www.theguardian.com/environment/2016/sep/28/the-world-passes-400ppm-carbon-dioxide-threshold-permanently> Consultado por última vez el 08/08/17.
8. IPCC (2014). Cambio climático 2014. Informe de síntesis. Resumen para responsables de políticas. 1-33 p. https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/AR5_SYR_FINAL_SPM_es.pdf Consultado por última vez el 08/08/17.
9. Department of Energy of the United States of America. (2016) *Federal Financing Programs for Clean Energy*. Tomado de: <https://energy.gov/sites/prod/files/2016/05/f32/Federal%20Financing%20Programs%20for%20Clean%20Energy.pdf> Consultado por última vez el 08/08/17.
10. Demirbas, A., (2008). *Biodiesel. A realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*. London: Springer.

Capítulo 2. *Antecedentes*

En los últimos años uno de los problemas más acuciantes que enfrenta la humanidad es la disminución de los combustibles fósiles, por lo que es una necesidad imperiosa buscar fuentes alternativas que sustituyan estos combustibles. Actualmente, una gran cantidad de investigadores a nivel nacional e internacional están buscando combustibles que cumplan esta función. Una de estas alternativas son los biocombustibles, clasificación que contempla combustibles líquidos o gaseosos, que podrán ser usados para el sector del transporte y que son predominantemente producidos a partir de biomasa¹.

Entre los biocombustibles que pueden ser una alternativa, se encuentra el biodiesel, que puede ser usado para los motores de ignición/compresión, ya que su combustión es similar a la del diesel proveniente del petróleo¹.

2.1 Biodiesel

De forma general, A. Demirbas define al biodiesel como un combustible procesado¹, derivado de una fuente biológica. Según la ASTM, el biodiesel se compone de “ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales o grasas animales”. Es un combustible alternativo de combustión limpia hecho con grasas o aceites vía reacción de transesterificación, que se ha sujetado a un proceso químico para separarlo de la glicerina^{1,2}.

Entre las ventajas que tiene el biodiesel sobre el diesel de petróleo, se encuentran su portabilidad, y en general, menor riesgo de manejo, transporte y almacenaje, ya que el biodiesel no es explosivo como el diesel. También, es de fácil disponibilidad, mayor eficiencia de combustión, mayor número de cetano, mayor poder lubricante, mejor biodegradabilidad, menor contenido de azufre y compuestos aromáticos. Su alto contenido en oxígeno mejora la combustión, conduciendo a un menor nivel de emisiones de contaminantes. Para algunas regiones, el biodiesel tiene importancia estratégica, ya que para las naciones que carecen de reservas petrolíferas, contribuye a la disminución de la dependencia de las importaciones de crudo¹.

2.2 Materias primas: el aceite vegetal

Existe una amplia variedad de lípidos que pueden usarse para producir biodiesel, mismos que se pueden agrupar de la siguiente forma: a) aceites vegetales comestibles nuevos, b) aceites vegetales usados, c) grasas animales y d) aceites vegetales no comestibles. Entre los aceites vegetales no comestibles se encuentra el aceite de algas, que es muy prometedor, debido a que, a comparación de los cultivos convencionales, las algas producen más aceite, ocupan menos espacio y podrían crecer en sitios inadecuados para la agricultura³. Se ha reportado que el rendimiento en la producción de aceite de alga es 200 veces mayor que el obtenido de la palma, que es el cultivo convencional del que mayor rendimiento de aceite que se tiene.

El aceite comestible es la materia prima principal para la obtención del biodiesel, acaparando un 95% de la producción del biocombustible alrededor del mundo. Se obtiene de las semillas de colza, soya, girasol y de la palma⁴.

Todas las semillas y frutos contienen aceite, pero sólo los llamados oleaginosos pueden servir para la producción industrial de biodiesel⁵.

Típicamente, los aceites empleados para la producción del biodiesel se componen aproximadamente de un 95% de triglicéridos y 5% de ácidos grasos, ceras, esteroides y otros componentes minoritarios. Los triglicéridos (*Figura 1*) son estructuras mayoritariamente alifáticas, que se componen por una molécula de glicerol unida a tres ácidos grasos⁵.

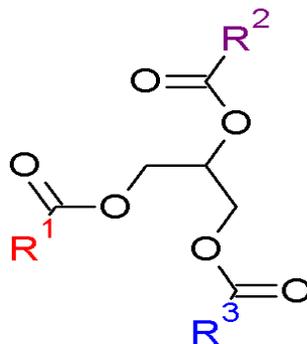
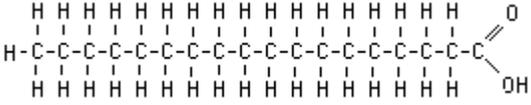
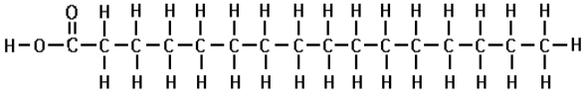
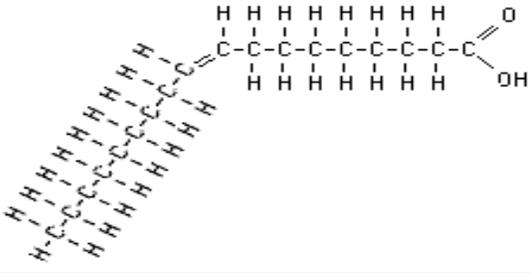
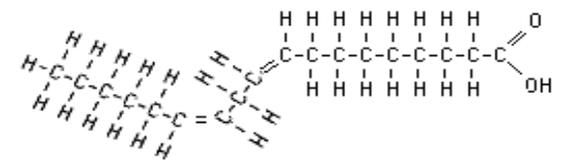
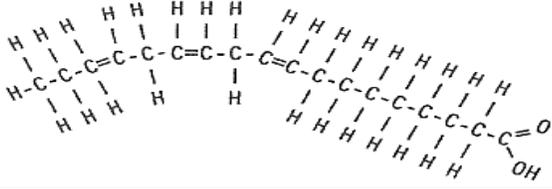


Figura 2.1. Estructura de un triglicérido. Los sustituyentes R^n pueden ser iguales.

Los ácidos grasos pueden ser:

- Saturados:** Son aquellos que en su estructura no poseen enlaces dobles entre carbonos. Los más comunes en el aceite son el ácido palmítico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$) y el ácido esteárico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$)⁶, cuyas estructuras se muestran en la tabla 2.1, incisos b) y a), respectivamente.
- Monoinsaturados:** Éstos sólo tienen un enlace doble en la cadena de carbonos. El más común es el ácido oleico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{-COOH}$)⁶. Su estructura corresponde al inciso c) de la tabla 2.1
- Poliinsaturados:** Ésta clasificación comprende aquellos ácidos grasos que tienen más de un enlace en su cadena alifática. Los más comunes en aceites, son el ácido linoleico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{-COOH}$) y el ácido linolénico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH=CH})_3\text{-(CH}_2)_7\text{-COOH}$)⁶, correspondientes a los incisos d) y e) de la tabla 2.1

Tabla 2.1 Estructuras de ácidos grasos típicos.	
<p>(a) Ácido esteárico</p> 	<p>(b) Ácido palmítico</p> 
<p>(c) Ácido oleico</p> 	<p>(d) Ácido linoleico</p> 
<p>(e) Ácido linolénico</p> 	

La concentración o cantidad de estos ácidos grasos depende del origen del aceite, es decir, si este es de soya, canola, colza, maíz, etc., estos ácidos grasos estarán presentes en diferentes proporciones⁶. La concentración de estos ácidos grasos para el aceite de soya se presenta en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Cantidad de ácidos grasos presentes en el aceite de soya común, su desviación estándar y el intervalo reportado. [Referencia 30].		
Componente	Valor típico¹ %	Intervalo
Miristato	0.04±0.5	Trazas-0.03
Palmitato*	10.57±0.43	3.2-26.4
Palmitoleato	0.02±0.04	Trazas-0.7
Estearato*	4.09±0.34	2.6-32.6
Oleato*	22.98±2.01	8.6-79.0
Linoleato*	54.51±1.54	35.2-64.8
Linolenato*	7.23±0.78	1.7-19.0
Furanoide III	0.015±0.0076	0.0084-0.0272
Ánalisis	Valor típico¹ %	Rango
Número de saponificación	190.4	188.5-201.6
Índice de yodo	132.7	114.0-18.5
1: Basado en 21 muestras comerciales. * Los más abundantes		

La producción del biodiesel se realiza a partir de estos ácidos grasos o de estos aceites vegetales, los cuales requieren inicialmente una purificación para remover agua y pequeñas cantidades de material no adecuado en la producción de biodiesel. Una vez que el aceite está libre de impurezas se puede llevar a cabo la reacción de transesterificación.

2.3 Reacción de transesterificación.

De entre los métodos de obtención de biodiesel, la transesterificación es el más común. La transesterificación es el desplazamiento de un alcóxido de un éster por otro. Este

proceso ha sido ampliamente utilizado para disminuir la viscosidad de los triglicéridos⁷. La reacción de transesterificación ocurre como se muestra en la figura 2.2.

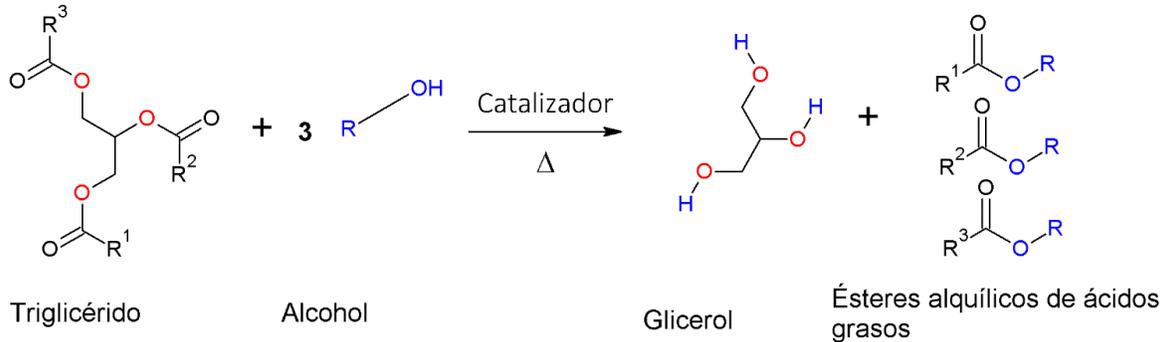


Figura 2.2 Esquema de la reacción de transesterificación, catalizada para la obtención de biodiesel.

Si se utiliza metanol en el proceso, este se denomina metanólisis. La transesterificación es una reacción reversible y lenta con rendimientos bajos. Esto ha llevado a que se realicen investigaciones con el objetivo a aumentar la velocidad de reacción y los rendimientos. Para lograr este objetivo se han empleado diferentes metodologías; algunos autores reportan el uso de un exceso del alcohol empleado y otros el uso de catalizadores⁷ y el proceso se puede realizar de forma homogénea o heterogénea.

2.4 Catalizadores

Para la obtención de biodiesel, es posible utilizar catalizadores líquidos, sólidos o no usarlos⁸. De forma general, los catalizadores empleados en la reacción de transesterificación se pueden clasificar en cuatro grupos:

2.4.1. Catalizadores Ácidos.

Este grupo no requiere materias primas de alta calidad (es decir, se podría utilizar aceite de desecho) ni produce saponificación. Sin embargo, para producir rendimientos altos

se requieren largos tiempos de reacción. Se llevan a cabo esterificaciones de forma simultánea a las transesterificaciones¹¹. Este proceso puede realizarse de forma homogénea o heterogénea:

a) Homogéneos: los catalizadores ácidos homogéneos más comunes son el ácido sulfúrico^{7, 9} (H_2SO_4), ácido clorhídrico⁹ (HCl) y el ácido sulfónico. Algunas desventajas de los catalizadores ácidos homogéneos es que son muy corrosivos con los equipos industriales y se necesita una mayor temperatura de reacción. Adicionalmente, al no ser posible su separación de la mezcla de reacción (al menos de la fase prótica) deben ser neutralizados, por lo que la obtención de biodiesel con este tipo de catalizadores implica un gran volumen de agua residual originada en su proceso de purificación, glicerol contaminado y costos de operación⁸.

b) Heterogéneos: algunos ejemplos de catalizadores ácidos heterogéneos son óxido de zinc soportado en yodo (ZnO/I_2), zirconato de zinc soportado en sulfato (ZrO_2/SO_4^{2-}), resinas de intercambio iónico, zeolitas, heteropoliácidos (por ejemplo, el ácido fosfotúngstico [$H_3PW_{12}O_{40}$]), diferentes materiales cristalinos móviles (MCM por sus siglas en inglés) modificados, derivados de desperdicios de carbono (*desechos de granos no comestibles, residuos de algas*), etc. Se pueden reciclar, son fácilmente separables, el proceso es generalmente continuo y mejoran la calidad del glicerol obtenido, ya que no sale tan contaminado como en el caso de la catálisis ácida homogénea. Presentan limitaciones de difusión, además, en comparación con los catalizadores básicos heterogéneos, tienen baja reactividad^{10, 11}.

2.4.2. Catalizadores básicos.

Este tipo de catálisis necesita materias primas de alta calidad. Suelen obtenerse rendimientos altos en poco tiempo, pero se produce la saponificación en algunos casos¹¹. La catálisis básica también puede llevarse a cabo de forma homogénea o heterogénea:

a) Homogéneos: los catalizadores básicos homogéneos más usados a nivel industrial, son el hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH), metóxido de sodio (NaOCH₃) y etóxido de sodio (NaOCH₂CH₃). Presentan las mismas dificultades de separación que los catalizadores ácidos homogéneos (*imposibilidad de separación, que origina gran volumen de residuos*), aunque tienen la ventaja de que son menos corrosivos para los reactores. Actualmente, la mayor parte del biodiesel sintetizado industrialmente es a través de este tipo de catalizadores debido a que se obtienen mayores rendimientos en menor tiempo¹².

b) Heterogéneos: en la literatura, se pueden encontrar de forma frecuente los siguientes catalizadores básicos heterogéneos: óxido de calcio^{7,13} (CaO), óxido de magnesio¹³ (MgO), litio soportado en óxido de calcio⁷ (Li-CaO), óxido de lantano⁷ (La₂O₃), carbonato de potasio⁷ (K₂CO₃), zirconato de calcio (CaZrO₃), diferentes metales u óxidos soportados en alúmina (Al₂O₃), hidrotalcitas, zeolitas, MCMs modificados¹², etc. No son corrosivos, producen menor cantidad de agua de desecho, son reciclables, fácilmente separables y altamente selectivos. Lamentablemente, se tiene la desventaja de que, al ser sólidos, se presenta una nueva fase en la reacción, y muchas veces la transferencia de masa limita la reacción. Algunos presentan transferencia de metales al metanol^{10, 11}.

2.4.3. Catalizadores Enzimáticos

Con el uso de catalizadores enzimáticos no se produce saponificación, y la purificación del biodiesel obtenido es más sencilla que en los casos de la catálisis homogénea, pero las enzimas suelen ser costosas y solamente se puede trabajar con ellas en intervalos de temperatura moderada, ya que pueden sufrir desnaturalización. También, suelen ser necesarios largos tiempos de reacción. El almacenamiento de las enzimas no es trivial y en algunos casos no producen altos rendimientos, por lo que actualmente no se les considera una opción viable^{10, 11}.

2.4.4. Condiciones supercríticas

Son los casos en los que no se utilizan catalizadores, pero se modifican las condiciones de presión y temperatura de forma que se lleva al metanol a sus condiciones supercríticas, también obteniéndose biodiesel. Como ventaja de este caso, se tiene que se lleva a cabo la esterificación de los ácidos grasos libres (*con la catálisis básica no ocurre*), no se produce saponificación y puede obtenerse una conversión total del aceite, pero se requieren altas temperaturas (200-400°C), altas presiones (6-42 MPa) y relaciones metanol: aceite también altas, lo que convierte a este método en un procedimiento costoso¹⁰.

Como se puede observar en este apartado, existen una gran cantidad de tipos de catalizadores, estos pueden ser ácidos o básicos y pueden emplearse en fase homogénea o heterogénea. Además, si bien ya fueron mencionados, los catalizadores heterogéneos como son resinas de intercambio iónico, zeolitas, heteropoliácidos ($H_3PW_{12}O_{40}$), MCMs modificados, derivados del carbono etc., existen también otros materiales los cuales pueden ser empleados como catalizadores y estos son los materiales cerámicos. Y debido a que en el presente trabajo de investigación se empleó un cerámico básico, se profundizará en este tipo de catalizadores en la reacción de transesterificación.

2.5 Cerámicos

Los materiales cerámicos son materiales inorgánicos compuestos por elementos metálicos y no metálicos vinculados químicamente. Pueden ser cristalinos, no cristalinos o una mezcla de ambos. Entre sus propiedades se encuentran resistencia a altas temperaturas y presiones. Los cerámicos suelen poseer una combinación de enlaces. Son arreglos de átomos interconectados (no hay moléculas). Esta característica distingue a los cerámicos de los sólidos moleculares. Generalmente, son óxidos, nitruros y carburos¹⁵.

De forma clásica, se describe a los cerámicos como quebradizos, malos conductores de la electricidad y el calor, resistentes a altas presiones, con considerable resistencia química, etc. Sin embargo, gracias al desarrollo de la ciencia de los materiales, muchos cerámicos actuales poseen altas conductividades eléctricas y térmicas, por lo que actualmente se denominan cerámicos a materiales obtenidos mediante determinadas síntesis¹⁶.

El “Método Cerámico”, “Shake and bake” (Agita y hornea), o también denominado “Reacción en estado sólido” es una de las formas más viejas, comunes y sencillas de obtener cerámicos. Consiste en la homogeneización de los reactivos pulverizados y su posterior calentamiento en una mufla. En ocasiones, con los reactivos mezclados deben hacerse pastillas, y/o permanecer dentro de la mufla por períodos prolongados, pero no implican mayores complicaciones, y de ahí su nombre^{14,15}.

En otros proyectos de investigación se han utilizado materiales cerámicos de carácter básico para obtener biodiesel. Se enumeran los siguientes ejemplos:

Zirconato de sodio (Na_2ZrO_3): se obtiene por una reacción en estado sólido entre carbonato de sodio (Na_2CO_3) y óxido de zirconio (ZrO_2), a 900°C por 4 horas, produciendo un sólido monofásico, no poroso con un área superficial de $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Con este cerámico se obtuvo un rendimiento de 98.3%, a 65°C , con tres horas de reacción, manteniendo una relación molar metanol:aceite de 30:1. Se llevaron a cabo pruebas de ciclabilidad, en las que se observó que el rendimiento disminuye conforme se reutiliza el catalizador¹⁶.

Metasilicato de litio (Li_2SiO_3): se reporta que se puede obtener por el método del estado sólido y por el método hidrotermal, variando solamente en el área superficial por gramo de cada material. La síntesis por el método del estado sólido da lugar a un cerámico en que se encuentran presentes dos fases cristalinas: metasilicato de litio (Li_2SiO_3) y ortosilicato de litio (Li_4SiO_4). En esta misma referencia se reporta que por el método hidrotermal solamente se obtuvo una fase cristalina, el metasilicato de litio. Ambos cerámicos, tanto la mezcla de fases como el metasilicato puro permiten obtener biodiesel¹⁷.

Se obtuvo un rendimiento de 99% utilizando un 3% de $\text{Li}_2\text{SiO}_3/\text{Li}_4\text{SiO}_4$ en peso de aceite, a 65°C , con relación molar metanol:aceite de 16:1, por seis horas. Bajo las mismas condiciones, el metasilicato obtenido por el método hidrotermal arrojó un rendimiento de 91%¹⁷.

Metasilicato de sodio (Na_2SiO_3): se encuentra reportado que se obtuvo por los métodos del estado sólido e hidrotermal; ambos métodos permitieron la obtención de sustancias sin impurezas detectables por difracción rayos X. El metasilicato de sodio obtenido por el método del estado sólido se utilizó para producir biodiesel, con rendimiento de 97%, temperatura de 65°C , con duración de una hora, 3% de catalizador en peso de aceite, relación molar metanol:aceite 8:1. Este catalizador conserva su actividad catalítica hasta por cinco ciclos de síntesis. Por otra parte, con el metasilicato obtenido por la reacción hidrotermal arrojó un rendimiento de 87% con las mismas condiciones que el catalizador obtenido por el estado sólido¹⁷.

Aluminato de zinc (ZnAl_2O_4): este cerámico se obtuvo por el método hidrotermal utilizando microondas, a partir de nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) y nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), a 150°C por 30 minutos. Se reporta un área de $241.8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para el aluminato de zinc. Se obtuvo un rendimiento de biodiesel de 45.44%, utilizando 2% de catalizador en peso de aceite, a 180°C , con una relación molar de 20:1 de metanol: aceite, durante tres horas¹⁸.

En los ejemplos previos de cerámicos utilizados como catalizadores de la reacción de transesterificación se observa la obtención de altos rendimientos en la conversión del aceite de soya. Otra particularidad de estos experimentos es que la mayoría son cerámicos de carácter alcalino o alcalinotérreo.

Con base en los resultados obtenidos con los catalizadores Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 , Na_2SiO_3 , ZnAl_2O_4 , y Na_2ZrO_3 en donde se emplearon soportes con carácter ácido y soportes con carácter básico, así como metales de basicidad relativamente baja, en el presente trabajo de investigación se propone emplear un catalizador básico heterogéneo, teniendo como soporte a la alúmina y agregando litio para obtener el aluminato de litio, el cual posee características básicas, y se tiene la hipótesis de que será un catalizador efectivo de la reacción de transesterificación entre el aceite vegetal y el metanol.

2.5.1 Beta aluminato de litio (β - Li_5AlO_4)

El beta aluminato de litio es un cerámico de carácter básico, con un alto contenido en litio (la relación Litio: Aluminio es 5: 1). Tiene una densidad de 2.23 g cm^{-3} y es de color blanco¹⁹.

Se conocen dos polimorfos del aluminato de litio: α y β . La fase β - Li_5AlO_4 es la forma cristalina del Li_5AlO_4 estable a altas temperaturas. De acuerdo con el diagrama de fases de la figura 4, este polimorfo puede ser obtenido a partir de 785°C (este dato puede variar dependiendo de la fuente consultada). A temperatura ambiente, la fase estable es α - Li_5AlO_4 (también observable en la figura 4). Teóricamente, ambos polimorfos (α y β) se obtienen con un 20% en mol de Li_2O . Cuando la obtención de las fases se lleva a cabo mediante una reacción en estado sólido, se agrega un exceso de litio por las pérdidas que ocurren durante el tratamiento térmico²¹.

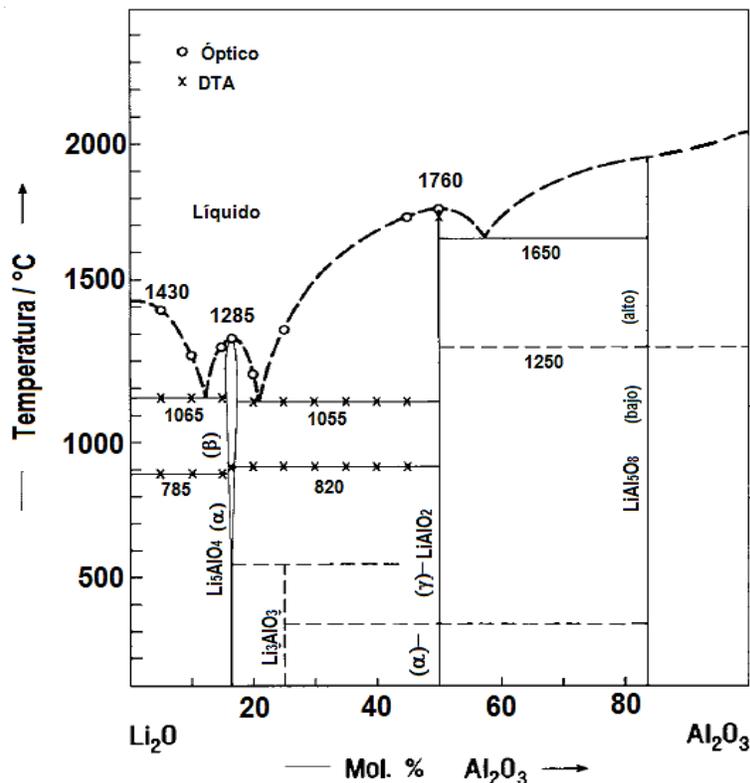


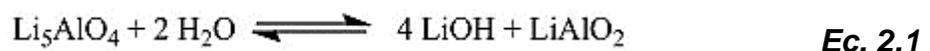
Figura 2.4. Diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (20).

La fase beta aluminato de litio posee una simetría ortorrómbica y pertenece al grupo puntual D_{2h} . Sus parámetros de red son $a= 6.424 \text{ \AA}$, $b=6.305 \text{ \AA}$ y $c= 4.623 \text{ \AA}$, con $Z=2$ (es decir, dos unidades fórmula por celda unitaria). En ambas fases, el aluminio y el oxígeno están enlazados de forma tetraédrica, y están rodeados por átomos de litio. Por sus bandas prohibidas de 4.82 (fase alfa) y 5.16 eV (fase beta), ambas fases cristalinas se clasifican como aislantes eléctricos²². El beta aluminato de litio puede ser identificado por difracción de rayos X a través de la ficha del JCPDS de número 01-070-0432. Para la obtención de ambas fases de aluminato se requieren tratamientos térmicos a altas temperaturas. Esto se menciona en todas las referencias de este apartado.

El aluminato de litio se ha estudiado con diferentes propósitos, de los cuales los más sobresalientes son los siguientes: en sus dos fases conocidas se ha analizado su potencial como captor de bióxido de carbono, fuente de tritio en reacciones nucleares y como conductor iónico a altas temperaturas.

I. Conductividad

A temperaturas menores a 100°C , la conductividad iónica del aluminato de litio es baja, pero al incrementar la humedad del sistema estudiado, hay un marcado incremento a partir de 385°C , alcanzando $0.3 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 450°C , un valor comparable con el de una sal fundida²³. A través de diversos estudios se encontró que la conductividad iónica del aluminato del litio depende de la cantidad de agua presente. Esto se debe a que reacciona con agua para producir el equilibrio mostrado en la ecuación 2.1. Este equilibrio es responsable de la conductividad iónica tan alta del aluminato de litio a altas temperaturas²⁴. Por otra parte, aunque se ha estudiado más la conductividad de la fase alfa, ambas fases de aluminato poseen una conductividad similar, en ambientes húmedos y secos²⁴.



La alta conductividad iónica del aluminato de litio convierte al cerámico en un buen candidato para baterías térmicas (a altas temperaturas)²⁵. Aunque esto es prometedor,

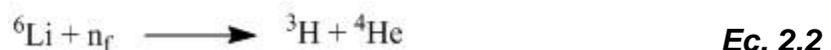
está limitado a ambientes húmedos, lo cual también podría significar que el aluminato de litio puede estudiarse como sensor de humedad²³.

II. Captura de CO₂

La captura de CO₂ por ambas fases de aluminato de litio se ha estudiado extensivamente: a altas temperaturas (más de 500°C), la fase α puede quimisorber hasta 53.14% en peso de CO₂ en condiciones anhidras²¹; con 80% de humedad relativa y con temperaturas menores a 100°C, la quimisorción de CO₂ aumenta a un 90% en peso (esta ganancia se debe a la hidroxilación de la superficie del material, debida al equilibrio esquematizado por la ecuación 2.1)²⁶. La fase β puede capturar hasta 67.21% en peso de CO₂, también a altas temperaturas y en condiciones anhidras²¹. Los experimentos llevados a cabo con la fase beta en presencia de humedad, mostraron una disminución en la captura de dióxido de carbono en muestras dopadas con potasio y sodio²⁷.

III. Fuente de tritio

Los aluminatos de litio se consideran para el desarrollo de nuevos tipos de reactores nucleares, debido a que hay una reacción nuclear (Ec. 2.2) entre el isótopo ⁶Li y los neutrones, produciendo iones tritio (³H).



La abundancia natural del ⁶Li es 7.5%, por lo que los aluminatos de litio no necesitan someterse a ningún proceso de enriquecimiento. Los iones de tritio son importantes porque son combustible de plasma para dispositivos de fusión. Los materiales necesarios, además de producir iones tritio, deben poseer una alta estabilidad mecánica y térmica, por lo que los aluminatos de litio, específicamente el Li₅AlO₄, son opciones atractivas²⁸. El Li₅AlO₄ sobresale entre los aluminatos por la alta densidad de litio que posee (0.62 g/cm³, sólo por debajo del Li₂O y del Li₈ZrO₆), así como por su velocidad de

liberación del mismo a temperatura moderada (770 K)²². De entre las dos fases de aluminato, el β -Li₅AlO₄ posee la mayor velocidad de liberación de litio²⁹.

2.6 Referencias del capítulo

1. Demirbas, A., (2008). *Biodiesel. A realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*. London: Springer.
2. Nelson, K. (2009, Febrero). ASTM establece las normas para biodiésel. De ASTM International. Tomado de: http://www.astm.org/SNEWS/SPANISH/SPJF09/nelson_spjf09.html Consultado por última vez el 08/08/17.
3. Demirbas, A., Demirbas, M. F., (2010). *Algae Energy. Algae as a New Source of Biodiesel*. London: Springer.
4. Ahmia, A. C., Danane, F., Bessah, F. & Boumesbah, I. (2014). Raw material for biodiesel production. Valorization of used edible oil. *Revue des Energies Renouvelables*, 17 (2), 335 – 343. Tomado de: http://www.cder.dz/download/Art17-2_14.pdf Consultado por última vez el 08/08/17.
5. Legaz Berbel, R. (2010). *Estudio de la viscosidad y densidad de diferentes aceites para su uso como biocombustible* (Tesis de Maestría, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, España). Tomado de: <http://upcommons.upc.edu/pfc/handle/2099.1/9403> Consultado por última vez el 08/08/17.
6. Belitz, H.-D., Grosch, W., Schieberle, P. (2009). *Food Chemistry* (4th Ed., pp. -). Berlin: Springer.
7. Lee, A. F., Bennet, J. A., Manayil, J. C. & Wilson, K. (2014). Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification, *Chem. Soc. Rev.*, 43, 7887-7916. doi: 10.1039/c4cs00189c

8. Meher, L. C., Vidya-Sagar, D. & Naik, S. N. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10 (3), 248–268. doi: [10.1016/j.rser.2004.09.002](https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.09.002)
9. Ejikeme, P. M., Anyaogu, I. D., Ejikeme, C. L., Nwafor, N. P., Egbuonu, A. C., Ukogu, K. & Ibemesi J. A. (2009). Catalysis in Biodiesel Production by Transesterification Processes – An Insight, *E-Journal of Chemistry*, 7(4), 1120-1132. doi: [10.1155/2010/689051](https://doi.org/10.1155/2010/689051)
10. Narasimharao, K., Lee, A. & Wilson, K (2007). Catalysis in Production of Biodiesel: A Review, *Biobased Materials and Bioenergy*, 1(1), 1-12. doi: [10.1166/jbmb.2007.002](https://doi.org/10.1166/jbmb.2007.002)
11. Leung, D. Y. C., Wu, X. & Leung, M. K. H. (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, *Applied Energy*, 87, 1083-1095. doi: [10.1016/apenergy.2009.10.006](https://doi.org/10.1016/apenergy.2009.10.006)
12. Guo, F. & Fang, Z. G. (2011). Biodiesel Production with Solid Catalysts. In Stoytcheva, M. & Montero (Eds.), *Biodiesel – Feedstocks and Processing Technologies* (pp. 339-354). Tomado de: <https://www.intechopen.com/books/biodiesel-feedstocks-and-processing-technologies> Consultado por última vez el 08/08/17.
13. Hernández Hipólito, P. (2015). *Desarrollo de nuevos catalizadores nanoestructurados para la producción de biodiesel* (Tesis doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México). Tomado de <http://oreon.dgbiblio.unam.mx/F?RN=508378568> Consultado por última vez el 08/08/17.
14. Carter, B.C. & Norton, M. G. (2007). *Ceramic Materials. Science and Engineering*. USA: Springer.

15. West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its Applications* (2nd Ed.). United Kingdom: Wiley.
16. Santiago-Torres, N., Romero-Ibarra, I. C., Pfeiffer, H. (2013). Sodium zirconate (Na_2ZrO_3) as a catalyst in a soybean oil transesterification reaction for biodiesel production. *Fuel Processing Technology* 120, 34-39. doi: 10.1016/j.fuproc.2013.11.018
17. Sacristán Civera, A. (2015). *Silicatos de sodio y litio: síntesis, caracterización y evaluación como posibles catalizadores en la producción de biodiesel*. (Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México). Tomado de: TESIUNAM, http://oreon.dgbiblio.unam.mx/F/PLAGBLV36FIQH7UKCBNCG99ITQUARDP4192QIDUNVEIB1T53KY-40727?func=full-set-set&set_number=023389&set_entry=000011&format=999 Consultado por última vez el 08/08/17.
18. Quirino, M. R., Oliveira, M. J. C., Keyson, D., Lucena, G. L., Gama, L. (2016). Synthesis of zinc aluminate with high surface area by microwave hydrothermal method applied in the transesterification of soybean oil (biodiesel). *Materials Research Bulletin* 74, 124-128. doi: 10.1016/j.materresbull.2015.10.027
19. Springer (2016). Springer Materials (Version 2016.10) [online]. Tomado de: http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1712278 Consultado por última vez el 08/08/17.
20. Skokan, A. (1991). Phase stability investigations in the ceramic breeder systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$. In Keen, B.E., Huguet, R. & Hemsworth, R. (Eds.), *Fusion Technology 1990: Vol. 1.* (772-776). Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science Publishers. ISBN: 0 444 88508 0.

21. Ávalos-Rendón, T., Lara, V. H., Pfeiffer, H. (2012). CO₂ Chemisorption and Cyclability Analyses of Lithium Aluminate Polymorphs (α and β -Li₅AlO₄). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 2622-2630. doi: 10.1021/ie201616h
22. Guan, Q., Chen, X., Gao, T., Xiao, C., Zhao, L., He, J. (2015). First-principles study of the structural, electronic, dynamical, and thermodynamic properties of Li₅AlO₄. *Journal of Nuclear Materials*, 465, 170-176. doi: 10.1016/j.jnucmat.2015.05.015
23. Johnson, R. T., Biefeld, R. M. & Keck, J. D. (1977). Ionic conductivity in Li₅AlO₄ and LiOH. *Materials Research Bulletin*, 12, 577-587. doi: 10.1016/0025-5408(77)90066-6
24. Biefeld, R. M. & Johnson, R. T. (1979). Ionic Conductivity of Li₂O-Based Mixed Oxides and the Effects of Moisture and LiOH on Their Electrical and Structural Properties. *Journal of the Electrochemical Society*, 126 (1), 1-6. doi: 10.1149/1.2128980
25. Raistrick, I. D., Ho, C. & Huggins, R. A. (1976). Lithium ion conduction in Li₅AlO₄, Li₅GaO₄ and Li₆ZnO₄. *Materials Research Bulletin*, 11, 953-958. doi: 10.1016/0025-5408(76)90169-0
26. Ávalos-Rendón, T. & Pfeiffer, H. (2012). High CO₂ Chemisorption in α -Li₅AlO₄ at Low Temperatures (30-80°C): Effect of the Water Vapor Addition. *Energy Fuels*, 26, 3110-3114. doi: 10.1021/ef3004416
27. Flores-Martínez, M. & Pfeiffer, H. (2015). CO₂ Chemisorption on Li₅AlO₄: Effects of Sodium and Potassium Carbonate Addition. *MRS Proceedings*, 1765, 109-114. doi: 10.1557/opl.2015.815
28. Wilding, M. C. (2008). Aluminates. In Shackelford, J. F. & Doremus, R. H. (Eds.), *Ceramics and Glass Materials: Structure, Properties and Processing* (49-60). New York, USA: Springer. doi: 10.1007/978-0-387-73362-3.
29. Guggi, D., Ihle, H. L. & Kurz, U. (1976). Tritium release from neutron irradiated lithium-aluminium oxides. In *Proceedings of the 9th Symposium on Fusion Technology* (pp.

337-344). Exeter, Great Britain: Comission of the European Communities, Pergamon Press.

30. Hammond, E.G., Johnson, L. A., Su, C., Wang, T. & White, P.J. (2005). Soybean Oil. In Shahidi, F.(Ed.), Bailey's Industrial Oil and Fat Products (6th ed., vol. 2, pp. 581). New Jersey, U.S:Wiley.
<https://www.pharosproject.net/uploads/files/cml/1360080729.pdf> Consultado por última vez el 08/08/17.

Capítulo 3. *Hipótesis y objetivos*

3.1 Hipótesis

Debido a sus propiedades básicas conferidas por la relación Li:Al, se propone al beta aluminato de litio ($\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$) como catalizador básico heterogéneo para la reacción de transesterificación entre aceite de soya y metanol para producir biodiesel, esperando que, por el carácter básico del cerámico, se puedan obtener altos rendimientos.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo general

Evaluar por primera vez al $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ como catalizador básico heterogéneo en la producción de biodiesel, a través de la reacción de transesterificación de aceite de soya con alcohol metílico.

3.2.2 Objetivos particulares

- i. Sintetizar y caracterizar (fase cristalina y microestructura) al material cerámico Li_5AlO_4 por análisis de difracción de rayos X y adsorción-desorción volumétrica de nitrógeno.
- ii. Llevar a cabo la síntesis de biodiesel a través de una reacción de transesterificación, utilizando como reactivos aceite de soya y metanol, empleando como catalizador básico heterogéneo al cerámico $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$. Se propone determinar las condiciones óptimas en las cuales se obtenga el mayor rendimiento de biodiesel y su mayor calidad, al modificar las siguientes

variables: duración de la reacción, cantidad de catalizador y relación molar metanol: aceite.

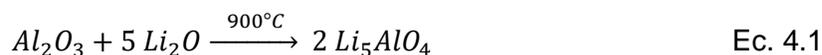
- iii. Caracterizar el biodiesel obtenido a través de las técnicas analíticas de cromatografía de gases acoplada a espectroscopía de masas (CG-MS), espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (RMN-¹H) y espectroscopía infrarroja (IR).

Capítulo 4. Metodología

4.1 Síntesis del catalizador (β -Li₅AlO₄)

La síntesis del aluminato de litio (β -Li₅AlO₄) utilizado en la obtención de biodiesel, se llevó a cabo por el método del estado sólido. Las condiciones experimentales y el procedimiento se llevaron a cabo de acuerdo a lo reportado por Ávalos-Rendón y colaboradores (2012)¹. Para obtener una relación molar estequiométrica de alúmina y óxido de litio, con un exceso del 20% en mol de óxido de litio, se pesaron 0.8206 g de alúmina y 1.4320 g de óxido de litio (Li₂O 97%, Sigma-Aldrich) en polvo, para obtener 1.8686 gramos de la fase β -Li₅AlO₄. Se pulverizó la alúmina en un mortero de ágata y luego se adicionó el óxido de litio, para posteriormente hacer una mezcla uniforme de los reactivos en el mismo mortero, integrando la mezcla por quince minutos. Para favorecer la obtención de la fase cristalina deseada, se hicieron pastillas, utilizando una prensa hidráulica, aplicando una presión uniaxial de 5 ton/cm². Las pastillas obtenidas se depositaron en crisoles de cerámica y se introdujeron en una mufla (Vulcan) donde se programó una rampa de calentamiento de 5°C/min, para llegar a 900°C, manteniendo esta temperatura durante 24 horas.

La adición del exceso de óxido de litio se hizo para compensar las pérdidas por sublimación de litio durante el tratamiento térmico¹. La reacción de obtención de la fase beta del aluminato de litio es la siguiente:



Después del tratamiento térmico, se pulverizaron las pastillas en un mortero de ágata. Una vez pulverizado, el catalizador fue caracterizado y posteriormente utilizado en la síntesis de biodiesel.

4.2 Caracterización del catalizador, reactivos y productos.

El aluminato de litio se caracterizó mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX) por el método de polvos, así como por adsorción volumétrica de nitrógeno. La difracción de rayos X permitió la identificación de la fase cristalina y la adsorción volumétrica de nitrógeno permitió conocer el área superficial específica del cerámico, así como su clasificación de acuerdo a su porosidad. La técnica de resonancia magnética nuclear, en conjunto con la espectroscopía infrarroja, permitieron caracterizar al aceite y al biodiesel por sus grupos funcionales. Estas técnicas fueron de utilidad para conocer la presencia de materias primas en el biodiesel. Las sales de litio de ácidos grasos también fueron caracterizadas por espectroscopía infrarroja. Por su parte, la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas fue determinante para comprobar la producción de biodiesel por el método que se propone en el presente trabajo.

4.2.1 Difracción de Rayos X

El análisis por difracción de rayos X se llevó a cabo en un equipo Bruker AX8 D8 Advance, con un tubo de rayos X de ánodo de cobre. El intervalo de análisis de la muestra fue de 20 a 70 en escala de 2θ , con un tamaño de paso de 0.020. El cerámico obtenido fue identificado mediante la comparación del patrón de difracción obtenido con la carta del Comité de Estándares de Difracción de Polvos (JCPDS por sus siglas en inglés) de número 01-070-0423². De forma general, esta técnica permite conocer si un material sólido es cristalino u amorfo, su estructura, una estimación de su pureza, etc. Las sustancias que se analizaron mediante esta técnica fueron pulverizadas de forma que se apreciara una textura uniforme.

I. Conceptos básicos

Un material es cristalino cuando los átomos que lo integran están ordenados de forma regular y periódica; en otras palabras, un cristal es la reproducción infinita de un motivo o unidad, llamado celda unitaria, que se define como la unidad más pequeña que se puede repetir⁵. Cuando un material no posee dicho orden, se considera amorfo.

El espectro de ondas electromagnéticas, que es una forma de clasificar las radiaciones, está dividido en regiones de acuerdo a la longitud de las ondas (Ver tabla 4.1). Conforme disminuye la longitud de onda en el espectro, aumenta frecuencia, lo que implica un incremento en la energía de las mismas⁸.

Tabla 4.1. Regiones del espectro electromagnético y sus longitudes de onda (Santiago-Romero, 2014)³.	
<i>Nombre de la región</i>	<i>Longitud de onda</i>
Ondas de radio	Mayores que 187 mm
Microondas	187 - 1 mm
Infrarrojo	1 mm a 750 nm
Visible	750 - 400 nm
Ultravioleta	400 - 10 nm
Rayos X	10 - 0.01 nm
Rayos Gamma	> 0.01 nm

Los rayos X, que como se indica en la tabla 4.1, pueden tener una longitud de onda que varía entre 10 y 0.01 nm, son útiles para determinar la cristalinidad de un material porque los enlaces químicos suelen tener magnitudes entre 0.5 y 2.5 Å (0.05-0.25 nm), intervalo comprendido entre las longitudes de onda que pueden tener los rayos X. Se producen cuando partículas cargadas, de alta energía (por ejemplo, electrones acelerados a 30,000 V) son aceleradas desde un cátodo hacia un blanco metálico (ánodo)^{2,5,8}.

II. Fundamento general de la difracción de rayos X

La difracción de rayos X es la interacción de dicha radiación con la materia que permite, entre otros, conocer la estructura de los materiales cristalinos. Consiste en tres fenómenos: dispersión elástica, dispersión inelástica y absorción; la dispersión inelástica y la absorción de rayos X suelen ser despreciables⁸. La dispersión elástica (también llamada dispersión coherente) ocurre cuando un haz incide sobre un átomo que absorbe la radiación y, a través de sus electrones emite otro haz de la misma longitud de onda, frecuencia, y con el mismo ángulo que el incidente⁹. La ley de Bragg considera que los cristales son como espejos semitransparentes, formados por capas o planos, que reflejan los haces incidentes, como en la figura 4.1, en la que la línea A representa un plano, que se encuentra equidistante, paralelo y en una posición superior a la representación de un segundo plano, B (también representado por una línea).

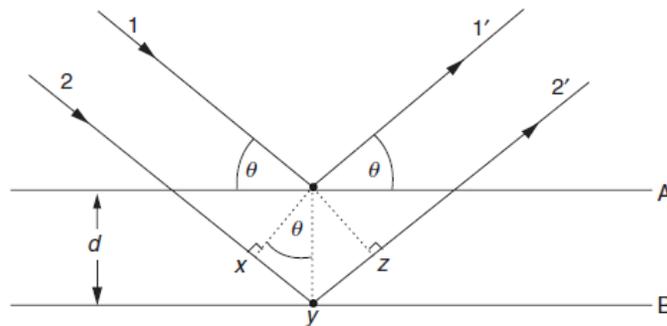


Figura 4.1. Esquema representativo de la derivación de la Ley de Bragg¹.

Los rayos que no son reflejados por el plano A, lo atraviesan y el plano B sí los refleja. La distancia entre los planos, d , y el ángulo de incidencia, θ , o ángulo de Bragg, están relacionados con la distancia xy , mediante la ecuación $xy=yz=d\text{sen}\theta$, que se reinterpreta como $2d\text{sen}\theta=n\lambda$. Los rayos que no son reflejados con el mismo ángulo de incidencia, producen interferencia destructiva, mientras que los que sí lo hacen, producen interferencia constructiva, que en suma forman haces que permiten que se lleve a cabo la identificación del material, dado que dichos haces al llegar al detector, son interpretados para proponer una estructura⁵. De forma general, un experimento de

difracción requiere una fuente de rayos X, una muestra y un detector, como se esquematiza en la figura 4.2.

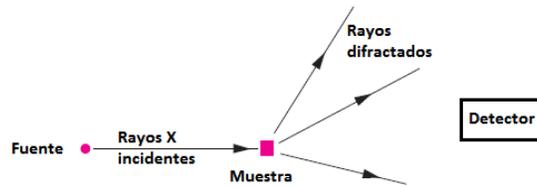


Figura 4.2. Esquema simplificado de un experimento de difracción de rayos X¹.

Para aquellos materiales de los que no es posible obtener un monocristal, se utiliza la técnica de polvos, en la que un haz monocromático de rayos X se dirige hacia una muestra finamente pulverizada (*con cristales orientados aleatoriamente*) que incide en dicha muestra en un determinado intervalo de ángulos, con el fin de que la sustancia difracte los rayos X⁵.

4.2.2 Adsorción de gases

Para este análisis se utilizó un equipo Bel-Japan Minisorp II a 77 K, con la técnica multipunto. Antes de dicho análisis, la muestra fue desgasificada, con vacío, a temperatura ambiente por 24 horas, en un equipo Belprep II vac, Bel Japan, Inc. Esta limpieza se hace para poder llevar a cabo la adsorción-desorción del gas nitrógeno. Para el análisis de las muestras por este método, los sólidos se pulverizan durante quince minutos, para poder obtener muestras con características uniformes.

Esta técnica es útil en la caracterización de sólidos porosos y polvos finos. A través del uso de modelos como BET se puede conocer el área específica y el tamaño de poro de los materiales¹⁰.

I. Conceptos básicos

La palabra fase se define como una región de un sistema, que tiene las mismas propiedades (temperatura, presión, densidad, color, composición, etc.)¹¹ y se encuentra separada de otras regiones con propiedades distintas¹².

Un aspecto que permite distinguir una fase de otra es cuando existen discontinuidades, es decir, se observa un cambio entre una parte y otra de un sistema. En estas discontinuidades, el área que separa dos fases, es una zona de transición conocida como interfase¹⁰ (como la que se ilustra en la figura 4.3).

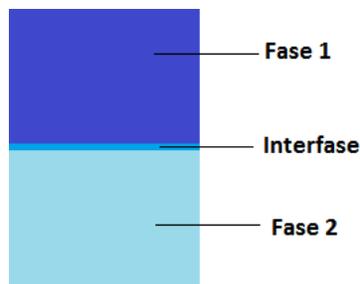


Figura 4.3. Esquema de una interfase.

Existen diferentes tipos de interfases, tales como líquido-líquido, sólido-líquido, líquido-gas, sólido-gas, etc¹³. La adsorción es la acumulación de una sustancia en una interfaz, llamada adsorbente. La sustancia acumulada en el adsorbente se denomina adsorbato¹³ (Ver figura 4.4).

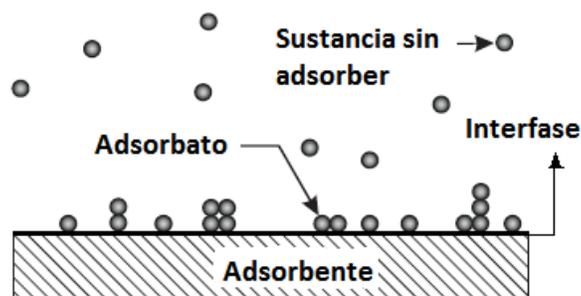


Figura 4.4. Esquema de adsorción¹³.

La adsorción puede ser química o física. La adsorción física o fisisorción se da cuando un gas o líquido entra en contacto con la superficie de un sólido¹⁰; el adsorbato es libre de difundirse o rotar, la estructura del adsorbente no cambia con la fisisorción (excepto algunos casos, como la parafina, hielo, algunos polímeros, etc.), la energía de sublimación es del orden de 20-40 kJ, y se establece un equilibrio de adsorción, en el que, al disminuir la presión del gas, la desorción es reversible. Cuando la energía de adsorción es del orden de energías de enlace, el fenómeno se denomina quimisorción o adsorción química. Este tipo de adsorción tiene energías de sublimación de entre 100 y 400 kJ, el adsorbato se encuentra relativamente inmóvil y las moléculas usualmente no se desorben con las variaciones de presión del gas quimisorbido¹³. Debe diferenciarse la adsorción de la absorción: en la adsorción, el adsorbato no penetra la capa superficial del sólido, no entra en contacto con el bulto (parte del sólido donde una partícula tiene el mismo ambiente químico en todas direcciones y sus propiedades no se deben a las características de la superficie), y en la absorción sí¹⁰.

La superficie de los sólidos suele clasificarse en interna y externa, siendo la interna los poros y la externa la región externa a ellos. La porosidad de un sólido es la relación que existe entre el volumen total de la partícula y el volumen de sus poros. Los poros se clasifican en macroporos cuando su ancho excede los 50 nm, se llaman mesoporos cuando su ancho se encuentra entre 2 y 50 nm, y son microporos cuando éstos poseen diámetros menores a 2 nm. En fisisorción, se define el término capacidad de monocapa como la cantidad de adsorbato suficiente para cubrir la superficie adsorbente con una monocapa (capa con grosor de una molécula)¹⁰.

II. Obtención y clasificación de isotermas de adsorción

Una isoterma de adsorción es un gráfico de presión relativa (p/p_0) vs. cantidad adsorbida, que se obtiene al introducir un sólido en un recipiente con una cantidad conocida de un gas y se deja que alcance el equilibrio. Se repite el procedimiento a varias presiones para obtener resultados de gas adsorbido versus la presión en equilibrio a una temperatura

dada. Para poder llevar a cabo este tipo de análisis, la superficie del sólido debe limpiarse a través de calentamiento y tratamiento de vacío¹¹.

Hay seis tipos de isotermas de adsorción, mismas que se ilustran en la figura 4.5, y se explican a continuación:

Tipo I: La cantidad adsorbida aumenta con la presión hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Esta isoterma es típica de la quimisorción¹¹. Son típicas de sólidos microporosos. La Tipo I(a) posee un tamaño de poro estrecho, menor a 1 nm. La isoterma tipo I(b) tiene tamaño de poro ligeramente superior al del tipo a, incluyendo en algunos casos, algunos mesoporos pequeños (diámetro menor a 2.5 nm)¹⁰.

Tipo II: Isooterma reversible, obtenida de sólidos no porosos o macroporosos. Su forma se debe a la formación de multicapas. Cuando hay una pendiente inicial alta suele atribuirse a la formación de la monocapa, seguida de la aparición de multicapas, donde la zona de menor pendiente es donde aparecen las multicapas^{10,11}.

Tipo III: En este tipo de isoterma no se identifica la formación de una monocapa. Las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles, y las moléculas se aglomeran en los sitios más favorables de una superficie no porosa o macroporosa¹⁰.

Tipo IV: Las isotermas de tipo IV son originadas por materiales mesoporosos. La tipo IV(a) indica que el gas se condensa en los poros, lo que ocasiona irreversibilidad y da lugar a una segunda línea en la isoterma de adsorción, en la dirección de la desorción. Las isotermas tipo IV(b), a diferencia del tipo (a), sí son reversibles, ya que sólo se observa una línea y no dos¹⁰.

Tipo V: La afinidad adsorbato-adsorbente es débil. A altas presiones parciales se forman aglomerados y se llenan los poros. Es distintiva de la adsorción de agua en superficies hidrofóbicas.

Tipo VI: Isooterma que indica adsorción capa por capa, es decir, que no forma aglomerados, es característica de materiales no porosos.

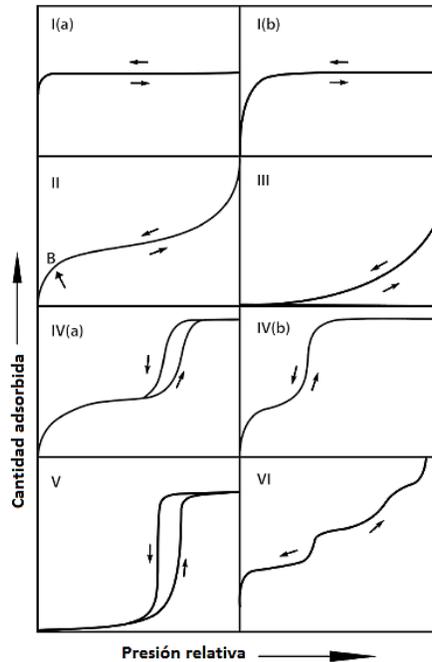


Figura 4.5. Clasificación de isothermas de fisisorción.

III. El Método BET (Brunauer-Emmet-Teller)

Con el fin de determinar el área específica de un material se pueden utilizar diversos modelos. El de uso más frecuente es el modelo BET, que tiene los siguientes postulados:

- Todos los centros de adsorción en la superficie son equivalentes
- La capacidad de ocupación de un centro no depende de sus vecinos
- Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas (con la misma energía de adsorción, excepto para la primera capa).

La forma lineal de la ecuación BET es la siguiente:

$$\frac{p/p_0}{(1-p/p_0)n} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} (p/p_0) \quad \text{Ec. 4.2}$$

Donde n es la cantidad adsorbida a la presión parcial p/p_0 , n_m es la capacidad específica de monocapa y C es un parámetro relacionado con la energía de adsorción de monocapa.

El método BET se aplica en dos etapas: primero es necesario transformar la isoterma de adsorción en un gráfico BET, para obtener la capacidad de monocapa n_m . Luego, se obtiene el área específica a_s del material a través de la ecuación:

$$a_s = n_m L \sigma_m / m \quad \text{Ec. 4.3}$$

Donde σ_m es el área que ocupa una molécula del adsorbato, m es la masa del adsorbato y L es el número de Avogadro¹⁰.

4.2.3 Espectroscopía Infrarroja (IR)

Para el análisis por espectroscopía IR se utilizó un espectrómetro Brucker FT-IR ALPHA-Platinum, realizando 32 barridos en un intervalo de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} . Los espectros se obtuvieron a través del programa OPUS y se procesaron con Origin Pro 8.

El equipo permite analizar sólidos y líquidos, por lo que solamente es necesario que la muestra cubra un área circular con un diámetro de 1 cm. Dependiendo del líquido, se necesitan de dos a cuatro gotas del mismo. La cantidad de un sólido necesaria para cubrir la ventana es variable, pero siempre en cantidades pequeñas (menos de 0.1 gramos).

I. Fundamento de la técnica

Tal como se observa en la Tabla 4.1, presentada en el apartado de Difracción de Rayos X, hay una región del espectro electromagnético denominada infrarrojo, cuyas ondas pueden poseer longitudes de entre 12800 y 10 cm^{-1} . La región infrarroja puede dividirse en tres partes: Infrarrojo cercano (12800-4000 cm^{-1}), infrarrojo medio (4000-400 cm^{-1}) e infrarrojo lejano (400-10 cm^{-1}); la región que más se aprovecha es la del infrarrojo medio, por encontrarse en ella las vibraciones de los grupos funcionales de muchos compuestos orgánicos¹⁵, de ahí su utilidad.

Para que una molécula presente absorción en el infrarrojo, es necesario que posea un momento dipolar eléctrico, con el fin de que este cambie durante la absorción de la radiación, tal como se muestra en la figura 4.6. Una molécula diatómica homonuclear tendrá un momento dipolar igual a cero, por lo que será invisible en un espectro infrarrojo¹. Otra condición para que la molécula vibre en el infrarrojo es que la radiación incidente sea de la misma frecuencia que alguno de los modos normales de vibración de la molécula¹⁴.

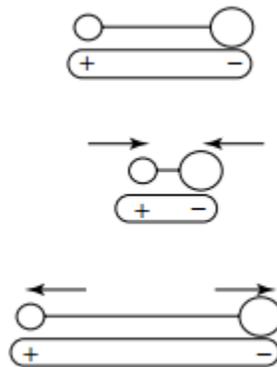


Figura 4.6. Cambio en el momento dipolar de una molécula heteronuclear.

Un espectro de infrarrojo comúnmente es obtenido al hacer incidir radiación infrarroja sobre una muestra. Se hace un barrido, esto es, se hace incidir radiación de todas las frecuencias que se encuentran en un intervalo determinado (infrarrojo cercano, medio o lejano). La radiación interactúa con la materia de forma que las moléculas absorben energía, que perturba su estado de equilibrio, lo que ocasiona que vibren. Las moléculas emiten parte de la radiación que absorbieron para volver a su estado basal. Dichas vibraciones pueden ser estiramientos (cambio en la longitud del enlace) o torsiones (cambio en el ángulo del enlace). Posteriormente, a nivel macroscópico, se determina la fracción de la radiación incidente que fue absorbida a una determinada cantidad de energía. La energía a la que aparece cada señal en el espectro corresponde a la frecuencia de vibración de una parte de la molécula (o moléculas) que componen la muestra¹⁴. Una de las técnicas más comunes, es la espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés), que instrumentalmente se esquematiza en la figura 4.7.

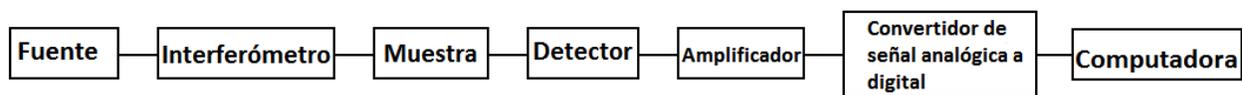


Figura 4.7. Partes básicas de un espectrómetro FTIR.

4.2.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron en un equipo Bruker 400 UltraShield, con una sonda BBI SB 400 MHz, usando el programa TopSpin 2.1 en su adquisición y MestReNova 8.1 en su procesamiento.

Las muestras se prepararon pesando aproximadamente 30 mg del líquido, que se vierte en el portamuestras, en el que se adiciona cloroformo deuterado (CDCl_3) hasta una altura de cinco centímetros.

Esta técnica permite identificar moléculas, determinar su estructura, estudiar procesos dinámicos (aplicaciones médicas), entre otros¹⁶. Es una técnica no destructiva¹⁷ muy versátil, ya que puede ser aplicada en el análisis de líquidos, gases, cristales líquidos y sólidos (incluyendo polímeros). Pueden analizarse una gran variedad de moléculas, simples o complejas, orgánicas, inorgánicas y organometálicas.

I. Fundamento de la técnica

La Resonancia Magnética Nuclear puede utilizarse sólo para estudiar átomos que tengan un número impar de protones o neutrones (o de ambos), ya que este tipo de núcleos poseen un espín magnético diferente de cero, es decir, son magnéticamente activos.

En ausencia de un campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. En el caso contrario, al aplicar un campo magnético, los núcleos con espín positivo se orientan en la dirección del campo en un estado de mínima energía denominado **a**, mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en sentido opuesto al campo, en un estado de mayor energía denominado **b**, tal como se ilustra en la Figura 4.8²⁰. Los estados de

espín a se encuentran en mayor cantidad que los estados de espín b, y a mayor intensidad del campo magnético aplicado, la diferencia entre la energía de un estado a y uno b será más grande. La técnica de RMN consiste en irradiar, con una radiofrecuencia, núcleos bajo un campo magnético, con el fin de promover los núcleos con estado de espín a al estado b. Después de la irradiación, los núcleos promovidos vuelven a su estado inicial, emitiendo una señal con una frecuencia que depende de la diferencia de energía b-a. Las señales emitidas por los núcleos son detectadas y posteriormente graficadas con su intensidad, formando un espectro de resonancia. Esta técnica debe su nombre a que los núcleos están en resonancia con la radiofrecuencia que se les irradia^{18,19}.

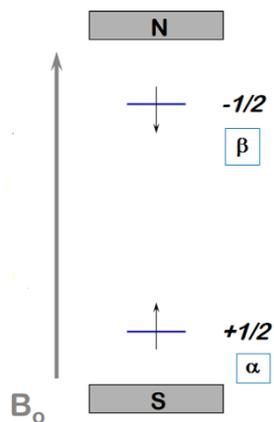


Figura 4.8. Representación de la dirección de dos espines nucleares de signo contrario bajo la influencia de un campo magnético B_0 .

Típicamente, un espectrómetro de resonancia magnética se compone por: un imán superconductor que genera el campo magnético al que se someten los núcleos, un generador de radiofrecuencias, un detector y una computadora¹⁹.

4.2.5 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

Se utilizó un cromatógrafo de gases acoplado a masas de la marca Shimadzu, modelo GCMS-2010, con una columna modelo RTX-2330 (columna capilar de sílice fundida, con fase estacionaria muy polar, de biscianopropil y cianopropilfenil polisiloxano). El gas acarreador utilizado fue helio.

En un vial de capacidad de 1000 μL se vertieron 100 o 200 μL de la muestra que se deseaba analizar, para posteriormente depositar en el mismo vial cuanto etanol bastó para completar 1000 μL .

En cromatografía de gases se tiene como objetivo la separación de una mezcla multicomponente, con ayuda de los equilibrios de reparto de cada componente entre dos fases. De forma particular, la cromatografía de gases permite separar mezclas complejas mediante la manipulación de la temperatura y del tiempo de análisis, utilizando cantidades de muestra pequeñas (del orden de microlitros) y con poco tiempo de análisis. Con la cromatografía también se puede cuantificar un componente, si se cuenta con estándares. Acoplada a la cromatografía, la espectrometría de masas permite que, ya separados los componentes de la mezcla, éstos puedan ser identificados²¹.

I. Fundamentos de cromatografía de gases

En esta técnica, el analito es transportado en forma gaseosa a lo largo de una columna, arrastrado por una fase móvil gaseosa, denominada gas acarreador o portador. Si la fase estacionaria es un líquido no volátil que recubre la pared interior de la columna o un soporte, se tratará de una cromatografía de reparto. Cuando sea un sólido, se tratará de cromatografía de adsorción, intercambio iónico o filtración. La elección de la fase estacionaria líquida dependerá del tipo de mezclas que se deseen separar. Los recubrimientos más comunes son mezclas de difenil y dimetil polisiloxanos (baja polaridad), cianopropilfenil y dimetil polisiloxanos (polaridad intermedia),

biscianopropilfenil y cianopropilfenil polisiloxanos (polaridad alta) y polietilenglicol (polaridad alta)²¹.

Al inicio de la columna, hay un septum (pequeño disco de goma) por el que se inyecta la muestra y que la conduce a una zona caliente que la vaporiza, y una vez en este estado, el gas acarreador (que puede ser He, N₂ o H₂) transporta el vapor a través de la columna. La columna debe estar a ciertas condiciones de temperatura y presión que permitan que las sustancias no se condensen (altas temperaturas y muy bajas presiones). Suelen diseñarse programas en los que se hacen variaciones en la temperatura de la columna con el fin de mejorar la separación. La presión se mantiene constante²¹.

Al final de la columna hay un detector, que permite conocer la cantidad de componentes en una mezcla, gracias a que cada componente sale de la columna a un tiempo diferente, llamado tiempo de retención. Los detectores suelen estar en comunicación con computadoras que, con la información recibida, elaboran unos gráficos llamados cromatogramas, en los que se representa a los componentes mediante señales que se asemejan a campanas de Gauss. Estos gráficos tienen dos dimensiones, Intensidad vs. Tiempo de retención, que permiten conocer la abundancia del componente a través del cálculo del área bajo la curva y con ayuda de estándares^{21, 22}.

II. Fundamento de espectrometría de masas

En el caso de esta tesis, el detector utilizado fue un espectrómetro de masas acoplado al final de la columna cromatográfica. La espectrometría de masas es una técnica que permite conocer las masas de átomos, moléculas o fragmentos de moléculas. En el caso del equipo utilizado, se detectan moléculas y sus fragmentos. Un espectro de masas es una representación del número de iones detectados para cada valor del cociente masa/carga (m/z). Comúnmente un espectrómetro de masas se compone de tres partes 1) fuente de iones, 2) separador de masas, 3) detector. Para obtener un espectro de masas el espectrómetro lleva a cabo el siguiente proceso: la muestra gaseosa que recorrió la columna es ionizada por un haz de electrones (fuente de iones), de modo que cada molécula pierde un electrón, convirtiéndose en un ion molecular, M^+ , que después

de la ionización tiene suficiente energía para romperse en fragmentos. No todas las moléculas se fragmentan (pero sí la mayoría), y los fragmentos son diferentes, ya que hay algunos que son más grandes que otros. Los iones fragmentados bajan a través de un tubo rodeado por magnetos, que los aceleran para separarlos de acuerdo a su cociente masa/carga (separador de masas). Los fragmentos más pequeños, al ser más ligeros, viajan a mayor velocidad y esto les permite llegar antes al detector, por lo que son detectados antes que los más grandes, y de esa forma se va construyendo un espectro de masas, con la abundancia de cada ion. Las moléculas tienen espectros de masas característicos, por lo que, aunque no aparezca el ion molecular en el espectro, si se cuenta con una base de datos será posible identificar muchos compuestos^{21, 22, 23}.

4.3 Síntesis de biodiesel

El biodiesel, tal como se menciona en los antecedentes, se puede obtener a partir de la reacción entre los triglicéridos que componen al aceite vegetal y metanol, mediante la reacción de transesterificación, que se esquematiza a continuación en la figura 4.9:

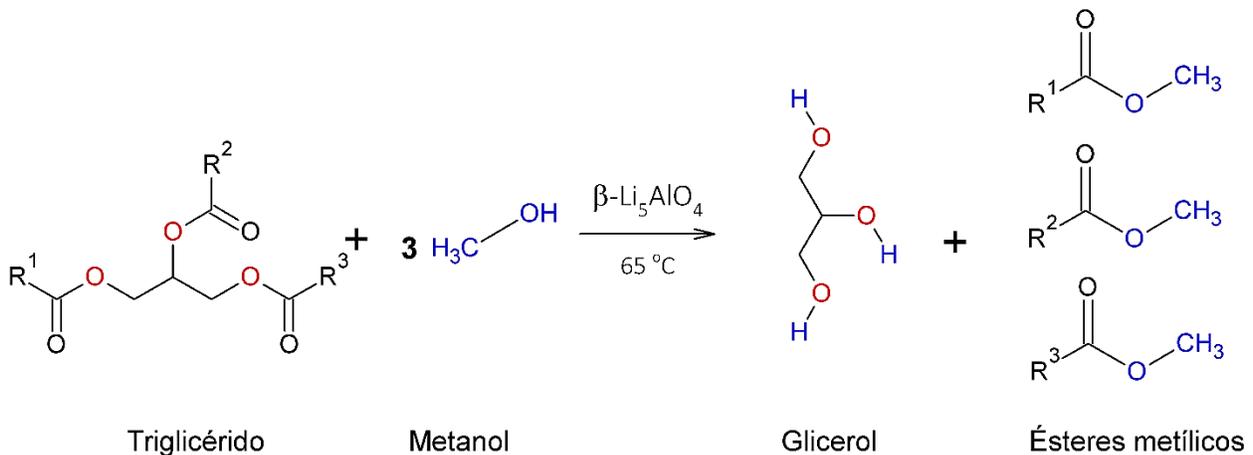


Figura 4.9. Reacción de transesterificación de un triglicérido con metanol, catalizada por $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$.

Para el inicio de los experimentos, se utilizaron las condiciones de temperatura y relación molar metanol: aceite especificadas como ideales por Santiago-Romero, ya que en esta referencia se utilizó el mismo aceite y el mismo alcohol³: 3 horas de reacción, 3% de catalizador en peso de aceite, relación molar metanol: aceite de 30: 1 y 65°C.

4.3.1 Montaje del sistema de reacción y metodología general

Sobre una parrilla de calentamiento y con agitación se pone un recristalizador con glicerol como medio de control de temperatura, la cual se fija en 65°C y se monitorea con un termómetro (tomar como ejemplo el esquema de la figura 4.10). Se sumerge en el glicerol un matraz de 25 mL de fondo redondo, que se conecta a un refrigerante por el que circulará agua fría. El sistema refrigerante es importante debido a la temperatura a la que se trabaja con el metanol, ya que se alcanza la temperatura de ebullición del alcohol (64.7°C).

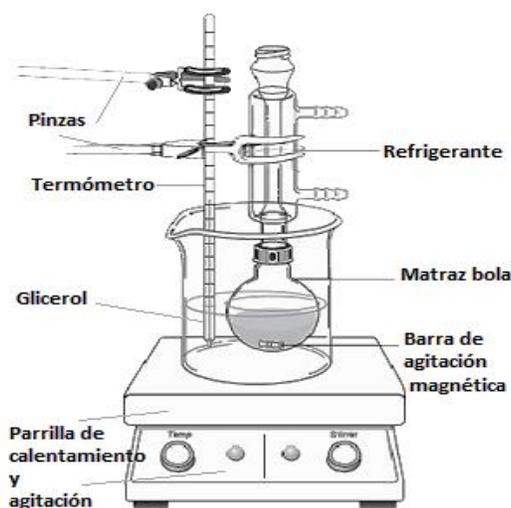


Imagen 4.10. Esquema del montaje del sistema de reacción⁴.

Una vez que se haya montado el sistema descrito por la figura 4.10, se depositan en el matraz las cantidades de catalizador sintetizado, metanol (metanol anhidro, 99.8%, Aldrich) y aceite (puro de soya de la marca Nutrioli®) determinadas para cada caso, de acuerdo con las tablas 4.2, 4.3, 4.4 y 4.5 que se presentan más adelante. Luego se pone

una barra de agitación magnética para favorecer el contacto entre las fases de la mezcla de reacción. En ese punto, se enciende la agitación y se considera que la reacción ha comenzado.

Para detener la reacción, al término del lapso de tiempo definido, se retira el matraz del sistema y se mete en un baño de hielo por 15 minutos. Luego se separan las fases, se determina la masa y el volumen de cada una.

4.3.2 Cantidades de reactivos a utilizar

Se llevaron a cabo tres series de experimentos, en los que en cada serie se estudió una variable: cantidad de catalizador, tiempo de reacción y relación molar metanol: aceite. Cada experimento se hizo por triplicado y en los resultados se presentan los promedios de los triplicados. De forma general los experimentos realizados se pueden esquematizar en la tabla 4.2, que se presenta a continuación:

Variables ↓	Serie 1 Variación en la cantidad de catalizador	Serie 2 Variación en el tiempo de reacción	Serie 3 Variación en la relación molar metanol:aceite
Temperatura	65°C	65°C	65°C
Cantidad de catalizador	3%, 1%, 0.75 % y 0.5%	0.5%	0.5%
Tiempo de reacción	3 horas	1, 2, 3, 4 y 6 horas	3 horas
Relación molar metanol:aceite	30:1	30:1	10:1
			15:1
			20:1
			25:1
			30:1

En las tablas 4.3, 4.4 y 4.5 se muestran las cantidades de cada reactivo utilizado por serie de experimentos.

I. Variación en la cantidad de catalizador

Tabla 4.3. Cantidades de reactivos por serie de experimentos para determinar la cantidad ideal de catalizador.					
Serie de experimentos por triplicado	% de catalizador	Masa de catalizador	Metanol	Aceite	Tiempo de reacción
1	3	0.1830 g	8.4 mL	6.6 mL	3 horas
2	1	0.0610 g			
3	0.75	0.0458 g			
4	0.5	0.0305 g			

Al determinarse la cantidad de catalizador idónea, se procede a determinar el tiempo de reacción.

II. Variación en el tiempo de reacción

Tabla 4.4. Cantidades de reactivos por serie de experimentos para determinar el tiempo de reacción ideal.				
Serie de experimentos por triplicado	Tiempo de reacción	Masa de catalizador	Volumen de aceite	Volumen de metanol
1	1 hora	0.0305 g	6.6 MI	8.4 mL
2	2 horas			
3	3 horas			
4	4 horas			
5	6 horas			

Después de determinar la duración de la reacción, los siguientes experimentos permitieron conocer la relación molar metanol: aceite que permite obtener los mayores rendimientos con las condiciones establecidas.

III. Variación en la cantidad de metanol

Tabla 4.5. Cantidades de reactivos por serie de experimentos para determinar la relación molar metanol: aceite ideal.					
Serie de experimentos por triplicado	Relación molar metanol: aceite	Volumen de metanol	Masa de catalizador	Volumen de aceite	Duración de la reacción
1	10: 1	2.8 mL	0.0305 g	6.6 mL	3 horas
2	15: 1	4.2 mL			
3	20: 1	5.6 mL			
4	25: 1	7.0 mL			
5	30: 1	8.4 mL			

4.4 Referencias del capítulo

1. Ávalos-Rendón, T., Lara, V. H., Pfeiffer, H. (2012). CO₂ Chemisorption and Cyclability Analyses of Lithium Aluminate Polymorphs (α and β -Li₅AlO₄). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 2622-2630. doi: 10.1021/ie201616h
2. Hoppe, R., Koenig, H., Z., (1977). JCPDS 01-070-0432. *Anorg. Chem.*, 430, pp. 211.
3. Santiago-Romero, N., Romero-Ibarra, I. C. & Pfeiffer, H. (2014). Sodium Zirconate (Na₂ZrO₃) as a catalyst in a soybean oil transesterification reaction for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, 120, 34-39. doi: [10.1016/j.fuproc.2013.11.018](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.11.018)
4. University of Toronto Scarborough, Chemistry Online. (sin fecha). Imagen "reflux_2" Tomada de: http://www.utoronto.ca/webapps/chemistryonline/production/reflux_images/reflux2.png Consultado por última vez el 08/08/17.
5. West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its Applications* (2nd Ed., pp. 1, 232, 239-241.). United Kingdom: Wiley.
6. Universidad de Zaragoza, Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Consejo superior de Investigaciones Científicas. (sin fecha). *Difracción con Rayos X*. Tomado de: <http://www.unizar.es/icma/divulgacion/pdf/pdfdifraccionrayos.pdf> Consultado por última vez el 08/08/17.
7. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Astronomía. (sin fecha). *Astronomía de altas energías. Ondas gravitacionales. Origen de las ondas gravitacionales*. Tomado de: <http://www.astroscu.unam.mx/~wlee/OC/SSAAE/AEE/Ondas%20Gravitacionales/Origen%20Ondas.html> Consultado por última vez el 08/08/17.

8. Cullity, S.R. (2014). *Elements of X-Ray Diffraction* (3rd Ed.). United Kingdom: Pearson Education.
9. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Biotecnología. (sin fecha). *Cristalografía*. Tomado de: <http://www.ibt.unam.mx/computo/pdfs/met/Cristalografia.pdf> Consultado por última vez el 08/08/17.
10. M. Thommes et al. (2015) *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report, Pure Appl. Chem. 2)*. Tomado del sitio web de la Escuela de Ingeniería Rutgers (SOE Rutgers, por sus siglas en inglés). http://sol.rutgers.edu/~aneimark/PDFs/IUPAC_Report_PAC_2015.pdf Consultado por última vez el 08/08/17.
11. Tuñón García de Vicuña, I. (sin fecha). *Química Física III. Tema 5. Fenómenos de Superficie*. Tomado del sitio web del Departamento de Química Física de la Universidad de Valencia. http://www.uv.es/tunon/QFIII/tema_5.pdf Consultado por última vez el 08/08/17.
12. Universidad de Salamanca, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Agua. (sin fecha). *Agua y educación ambiental. Unidad 2. Investigando las disoluciones del agua. Conceptos. Equilibrio entre fases*. http://cidta.usal.es/cursos/agua/modulos/conceptos/uni_02/u1c2s2.htm Consultado por última vez el 08/08/17.
13. Butt, H.J, Graf, K., & Kappl, M. (2003). *Physics and Chemistry of Interfaces* (1st Ed., pp. 1, 177). Federal Republic of Germany: Wiley.
14. Stuart, B. H. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals And Applications* (1st Ed.). Great Britain: Wiley.

15. Serrano Martínez, J.L. (sin fecha). *TEMA: Espectroscopía Infrarroja 1-Fundamentos*. Tomado del sitio web del Curso de Instrumentación y Análisis Químico, del Posgrado en Ingeniería del agua y del terreno, Universidad Politécnica de Cartagena: http://www.upct.es/~minaeees/espectroscopia_infrarroja.pdf Consultado por última vez el 08/08/17.
16. Tuñón García de Vicuña, I. (sin fecha). *Química Física III. Tema 1. Resonancia Magnética Nuclear*. Tomado del sitio web del Departamento de Química Física de la Universidad de Valencia. http://www.uv.es/tunon/QFIII/tema_1.pdf Consultado por última vez el 08/08/17.
17. Universidad de Sevilla, Vicerrectorado de Investigación, Secretariado de Centros, Institutos y Servicios de Investigación, Servicios de Investigación. (sin fecha). *Resonancia Magnética Nuclear. Presentación*. Tomado de: <https://investigacion.us.es/scisi/sgi/servicios/rmn> Consultado por última vez el 08/08/17.
18. Mitchel, T.N. & Costisella, B. (2007). *NMR- From Spectra to Structures. An Experimental Approach* (2nd Ed.). Germany: Springer.
19. Universidad Jaume I, Grupo de Síntesis Orgánica (2011). *Tema 10. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear. Fundamentos de Química Orgánica. Apuntes*. Tomado de: <http://www.sinorg.uji.es/Docencia/FUNDQO/TEMA10FQO.pdf> Consultado por última vez el 08/08/17.
20. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Programas Audiovisuales. (sin fecha). *Resonancia Magnética Nuclear*. Tomado de: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/RMN1_22732.pdf Consultado por última vez el 08/08/17.
21. Harris, D.C. (2016). *Quantitative Chemical Analysis* (9th Ed., pp. 559-666). W.H. United States of America: Freeman & Company.

22. Rojo Callejas, F. (sin fecha). *Cromatografía de gases. Introducción. Química Analítica Instrumental I*. Tomado del sitio web del Departamento de Programas Audiovisuales de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/5.1CromatografiaIntroduccion_2620.pdf Consultado por última vez el 08/08/17.
23. Agencia Estatal Española Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Museo Nacional de Ciencias Naturales, Servicios de Apoyo a la Investigación, Laboratorio de Cromatografía. (sin fecha). *Cromatografía de gases*. Tomado de: http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es_ES/investigacion/cromatografia/cromatografia_de_gases.pdf Consultado por última vez el 08/08/17.

Capítulo 5. Resultados y Análisis

5.1 Caracterización del beta aluminato de litio (β -Li₅AlO₄)

La figura 5.1 muestra un sólido blanco, que es el β -Li₅AlO₄ obtenido después de ser pulverizado.



Figura 5.1. β -Li₅AlO₄ pulverizado.

5.1.1. Caracterización por difracción de rayos X

Se identificó la fase cristalina del cerámico sintetizado como beta aluminato de litio mediante la técnica de difracción de rayos X por el método de polvos, a través de la comparación con la tarjeta de la base de datos JCPDS, con número 01-070-0432¹. De acuerdo con la tarjeta de identificación, el aluminato posee un sistema cristalino ortorrómbico, Z=2, y parámetros de red $a=6.42 \text{ \AA}$, $b=6.302 \text{ \AA}$ y $c=4.62 \text{ \AA}$. En la figura 5.2 se muestra el patrón de difracción del catalizador sintetizado. De acuerdo con los datos obtenidos de la tabla 5.1, la fase cristalina del cerámico obtenido corresponde a β -Li₅AlO₄.

Tabla 5.1. Datos de 2θ vs. Intensidad del patrón de difracción del aluminato de litio							
2θ	Intensidad	2θ	Intensidad	2θ	Intensidad	2θ	Intensidad
19.196	39	36.932	192	44.789	5	51.002	111
19.724	999	37.242	173	45.390	9	55.546	3
23.708	954	38.958	1	46.743	259	55.923	2
23.862	313	40.066	36	47.509	92	57.118	519
27.769	60	41.512	18	48.514	38	57.363	184
28.300	49	41.606	19	48.846	3	58.540	130
33.980	639	44.034	55	49.051	11	59.424	8
34.424	872	44.685	8	49.708	23	60.026	1

Como se puede observar en el difractograma (Figura 5.2), no se presenta material amorfo y todo el material es fase cristalina del $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$, por lo que se puede considerar que se obtuvo una sustancia pura, cuando menos al límite de detección de la técnica (~3%).

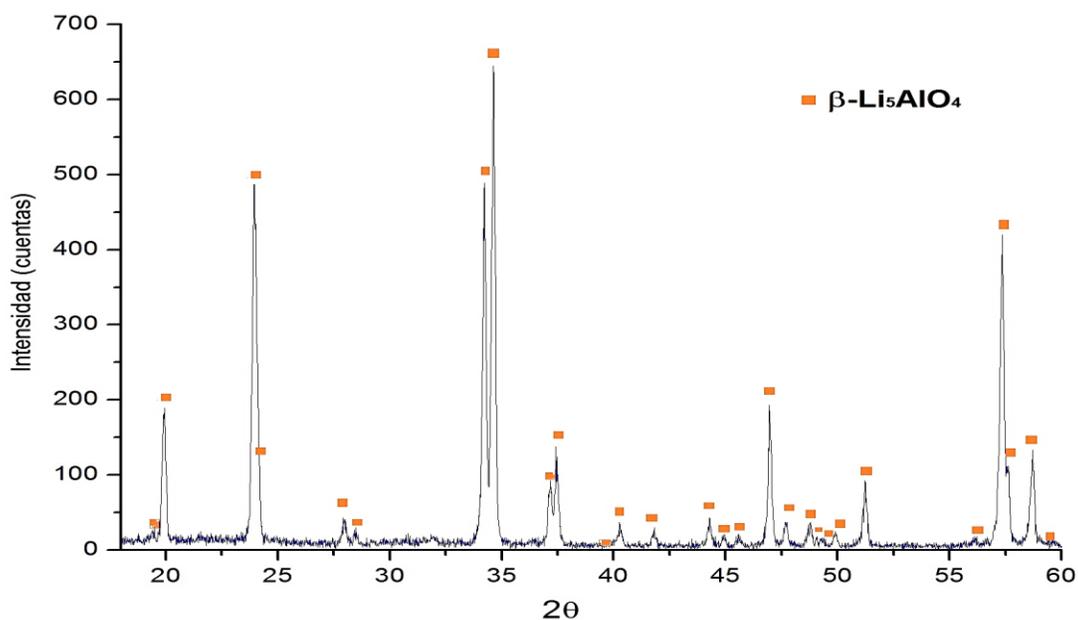


Figura 5.2. Patrón de difracción de rayos X del $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$. Carta de identificación del JCPDS, con número 01-070-0432.

En la figura 5.3 se representa la celda unitaria de la fase $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$.

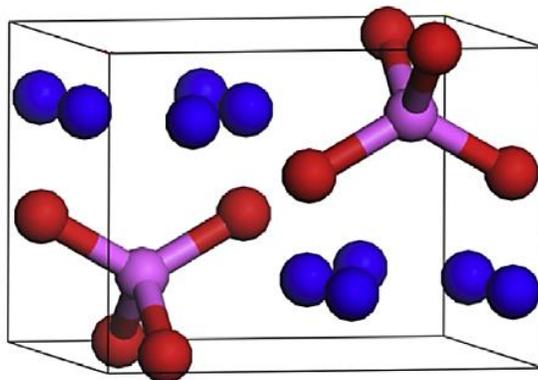


Figura 5.3. Estructura cristalina del β - Li_5AlO_4 , Las esferas azules representan átomos de litio, las rojas representan átomos de oxígeno y las moradas representan átomos de aluminio².

Una vez caracterizado el cerámico se procedio a determinar sus propiedades microestructurales, para lo que se empleó la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno.

5.1.2. Adsorción-desorción de nitrógeno

En la figura 5.4 se encuentran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno del catalizador cerámico. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, la isoterma tiene un comportamiento del tipo II, que coloca al Li_5AlO_4 en el grupo de los sólidos no porosos o macroporosos.

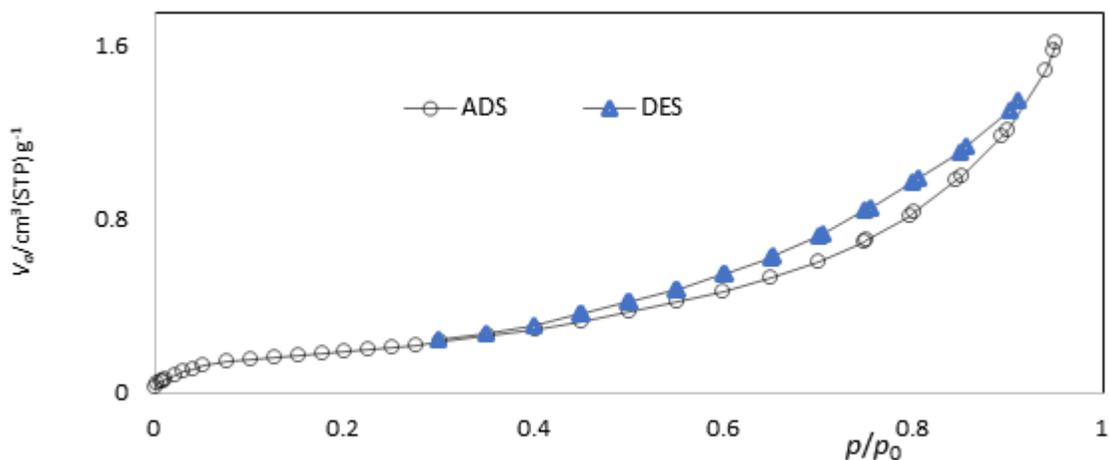


Figura 5.4. *Isoterma de adsorción-desorción del beta aluminato de litio. Los círculos indican la adsorción, y los triángulos la desorción.*

Los resultados obtenidos del análisis por el método BET se presentan en la tabla 5.2; se puede observar que el área superficial ($0.7 \text{ [m}^2\text{g}^{-1}\text{]}$) y el volumen de poro ($0.0025 \text{ [cm}^3\text{g}^{-1}\text{]}$) son muy pequeños. Estos valores fueron calculados de acuerdo con la ecuación de BET, y son concordantes con los materiales no poroso o macroporosos, así como con el método de síntesis utilizado.

Tabla 5.2. Resultados del Análisis por adsorción-desorción de gases	
Parámetro	Valor [unidades]
Volumen de monocapa	$0.1664 \text{ [cm}^3\text{(STP)g}^{-1}\text{]}$
C	39.5 (adimensional)
Diámetro de poro	13.8 [nm]
Área superficial por método BET	$0.7 \text{ [m}^2\text{g}^{-1}\text{]}$
Volumen total de poro	$0.0025 \text{ [cm}^3\text{g}^{-1}\text{]}$

De los datos obtenidos por difracción de rayos-X y análisis por adsorción-desorción de nitrógeno, se puede concluir que se obtuvo el beta aluminato de litio (β -Li₅AlO₄) de alta cristalinidad y pureza.

5.2 Caracterización de los reactivos

Una vez caracterizado el catalizador, se procedió a realizar la caracterización del aceite de soya de la marca Nutrioli®. Para tener un mayor control de la reacción se decidió caracterizar el aceite. Inicialmente se caracterizó por resonancia magnética nuclear de protones (RMN de ¹H) para determinar su pureza. En el espectro de RMN de ¹H (Figura 5.5) se puede observar un triplete en 0.98 ppm asignado a los grupos CH₃ del aceite, en 1.26 ppm se observa una señal ancha correspondiente a los grupos CH₂ de la cadena alifática intermedia en 2.05, 2.33 y 2.78 ppm tres multipletes asignados a los grupos CH₂ unidos a los carbonos de las dobles ligaduras, en 4.16 y 4.28 ppm los ésteres del aceite y finalmente un multiplete en 5.35 ppm asignado a los protones de las dobles ligaduras.

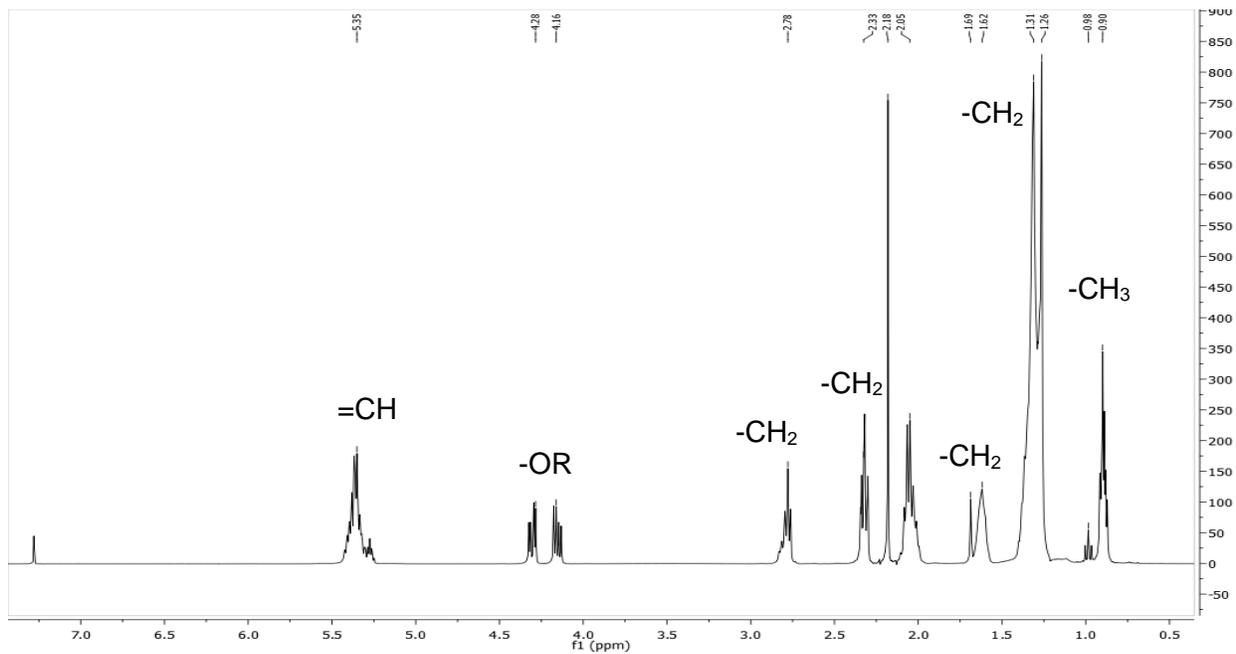


Figura 5.5. Espectro de RMN de ¹H del aceite de soya.

El aceite de soya también fue caracterizado por espectroscopía de infrarrojo y en la figura 5.6 se presenta el espectro, en donde se puede observar la señal característica de los grupos carbonilo en 1740 y, en 2920 y 2835 cm^{-1} se presentan señales particulares de los metilenos de las cadenas alifáticas de los ácidos grasos del aceite. Hay una señal pequeña, en 3000 cm^{-1} correspondiente a las insaturaciones presentes en los ácidos oleico, linoleico y linoléico. En 1150 y 1250 cm^{-1} se observan señales características de un carbonilo de éster y finalmente en 700 cm^{-1} aparece una señal correspondiente a cadenas alifáticas de más de siete carbonos, concordante con los ácidos palmítico y esteárico. Todas estas señales se enlistan en la tabla 5.3, donde también se describe el tipo de movimiento molecular que las origina.

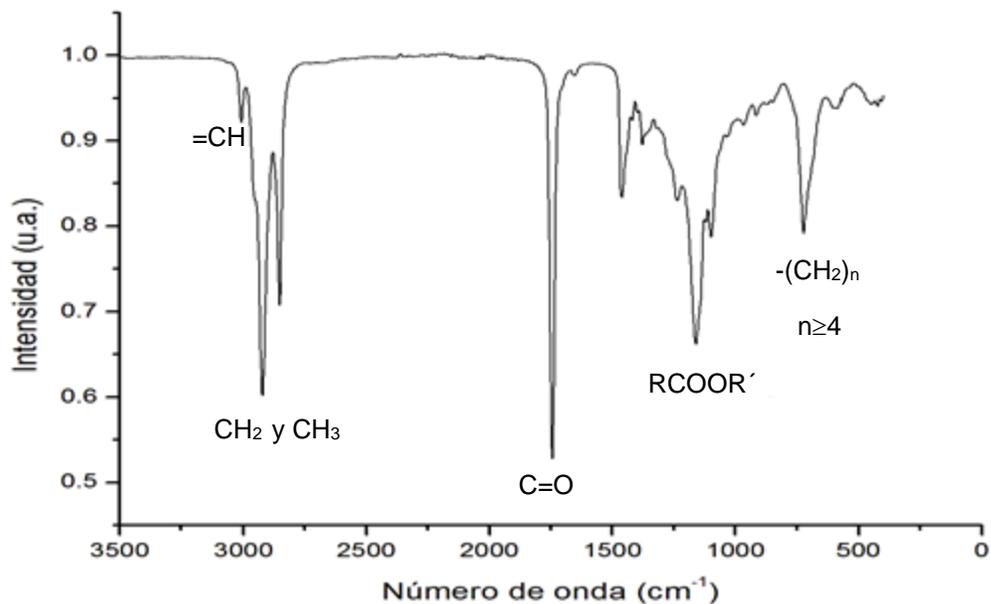


Figura 5.6. Espectro IR del aceite de soya

Tabla 5.3. Identificación de grupos funcionales del aceite de soya Nutrioli® en el espectro infrarrojo		
Longitud de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Vibración
3000	Insaturación	C-H (v _s -CH ₂)
2920	Alifático	C-H (v _{as} -CH ₂)
2835	Alifático	C-H (v _s -CH ₃), C-H (v _s -CH ₂)
1740	Carbonilo	v _s -C=O (Estiramiento simétrico)
1450	Alifático	C-H (δ _{as} -CH ₃) (tijera CH ₂)
1250	Carbonilo de éster	R-(C=O)-O (Estiramiento simétrico)
1150	Carbonilo de éster	(C=O)-O-C (Estiramiento asimétrico)
700	Cadena alifática de más de 4 carbonos	Rocking-(CH ₂) _n - Torsión fuera del plano de C=C cis

Una vez caracterizado el catalizador y la materia prima, se continuó con la determinación de la actividad catalítica del aluminato de litio (β -Li₅AlO₄).

5.3 Caracterización del biodiesel obtenido

De la reacción de transesterificación entre el aceite y metanol se obtuvo biodiesel. La reacción se presenta a continuación en la figura 5.7.

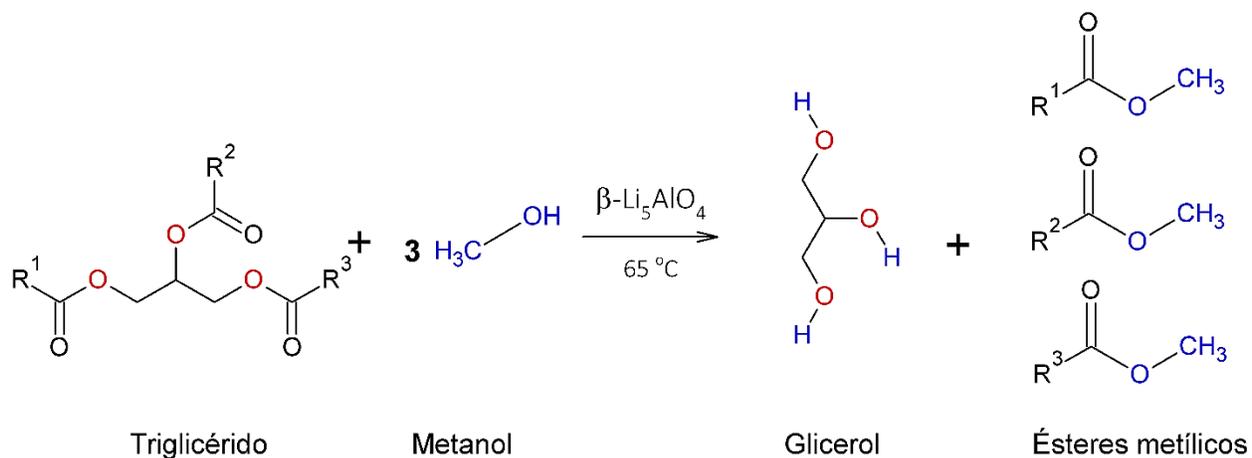


Figura 5.7. Reacción de transesterificación de triglicérido con metanol, catalizada por $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$.

Después de enfriar la mezcla de reacción, se obtuvieron dos fases líquidas inmiscibles: una era amarilla y la otra de color rojo pálido. Se separaron las fases obtenidas y a la fase de color rojo pálido, presuntamente biodiesel, se le realizó un análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrómetro de masas.

5.3.1 Caracterización por CG-EM

En la figura 5.8 se presenta el cromatograma correspondiente, en el que se pueden observar 5 picos, cada uno perteneciente a un componente de la mezcla de ésteres que es el biodiesel: el primer pico tiene un tiempo de retención de 12.25 min y corresponde al palmitato de metilo; el segundo pico salió a los 13.93 min y corresponde al estearato de metilo; el tercer pico salió a los 14.20 min, siendo oleato de metilo; el cuarto pico, con un tiempo de retención de 14.71 min, corresponde al linoleato de metilo y por último, el quinto pico, con un tiempo de retención de 15.28 min, corresponde al linolenato de metilo.

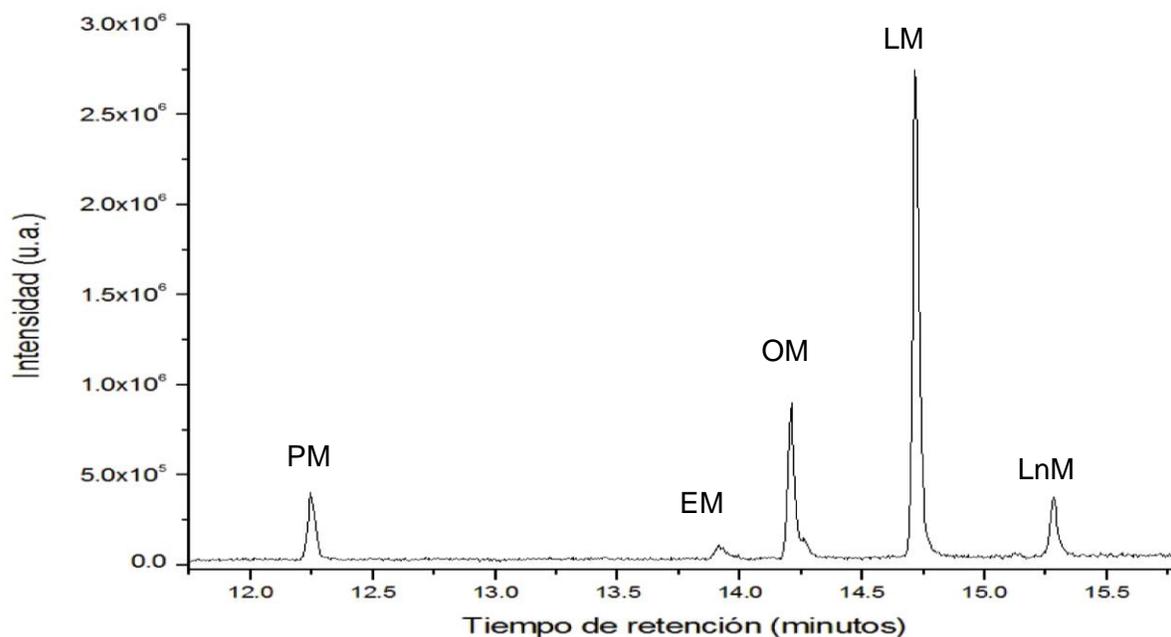


Figura 5.8. Cromatograma del biodiesel donde se observan cinco señales correspondientes a cada uno de los ésteres metílicos que componen al biocombustible: palmitato de metilo (PM), estearato de metilo (EM), oleato de metilo (OM), linoleato de metilo (LM) y linolenato de metilo (LnM).

En la tabla 2.1 (Capítulo 2) se pueden observar las estructuras de los ácidos grasos de los que provienen los ésteres metílicos, y en la figura 5.9, se muestran las estructuras de dichos ésteres.

En las figuras 5.10-5.14 se presentan los espectros de masas de los ésteres metílicos que componen al biodiesel obtenido. En dichos espectros se pueden observar los siguientes fragmentos: a 270 m/z, un pico asignado al palmitato de metilo (*Figura 5.10*), a 298 m/z, un pico asignado al estearato de metilo (*Figura 5.11*), A 296 m/z. un pico asignado al del oleato de metilo (*Figura 5.12*), A 294 m/z, un pico asignado al linoleato de metilo (*Figura 5.13*), a 292 m/z, un pico correspondiente al linolenato de metilo (*Figura 5.14*).

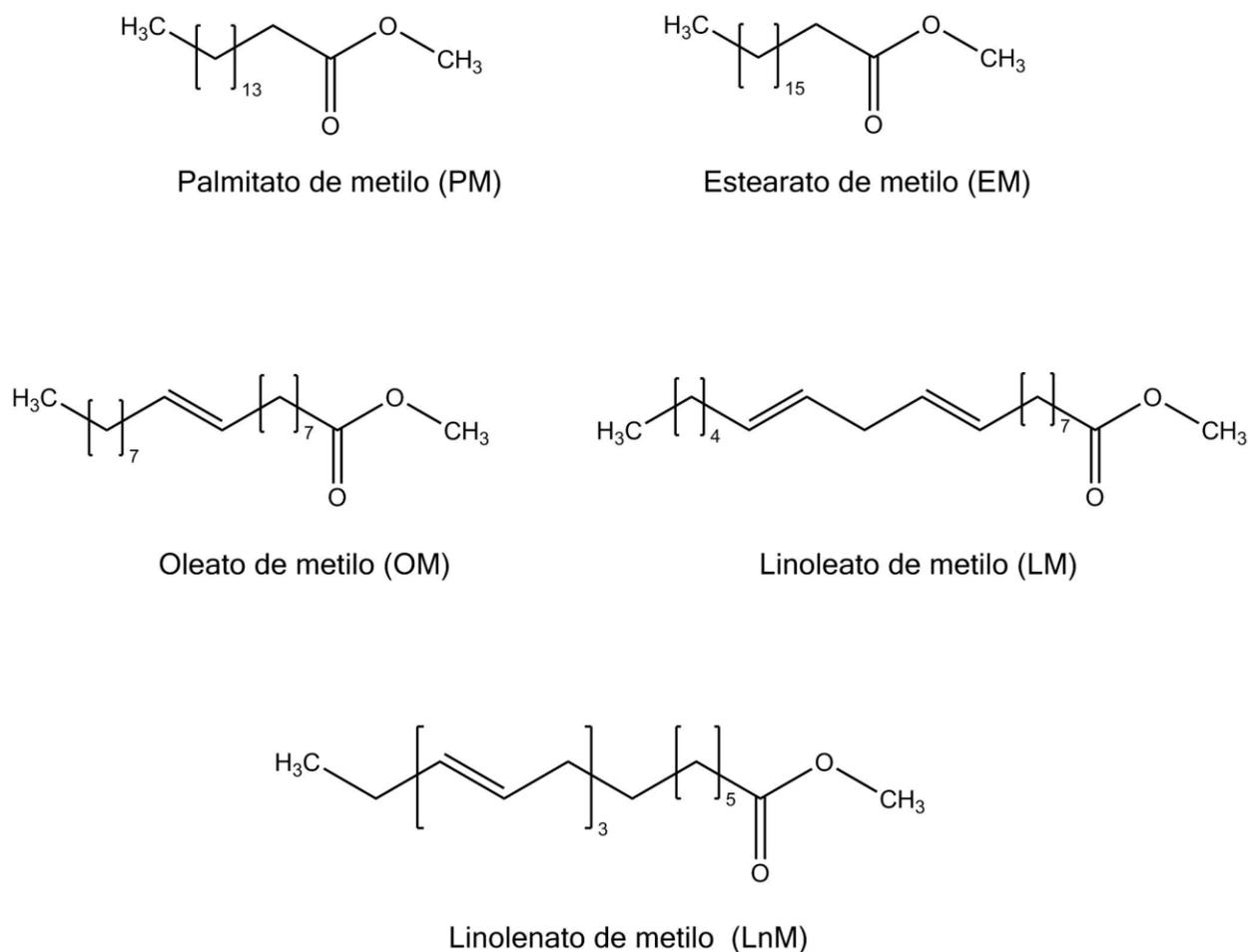


Figura 5.9. Estructuras de los ésteres metílicos que componen al biodiesel obtenido.

En todos los espectros de masas se marcó al ión molecular, así como la pérdida de un grupo metoxi (OCH_3), y en algunos se señaló la pérdida de un metilo (CH_3). En todos los espectros se pueden observar los fragmentos de $m/z = 74$ y 87 (*propios de ésteres metílicos*), que corresponden a transposiciones de McLafferty. En el caso de los ésteres palmitato (*Figura 5.10*) y estearato (*Figura 5.11*), se enmarcó una región donde aparecen fragmentos de la serie típica $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$, con m/z de 43 y 57. Estos fragmentos sólo aparecen en hidrocarburos alifáticos saturados.

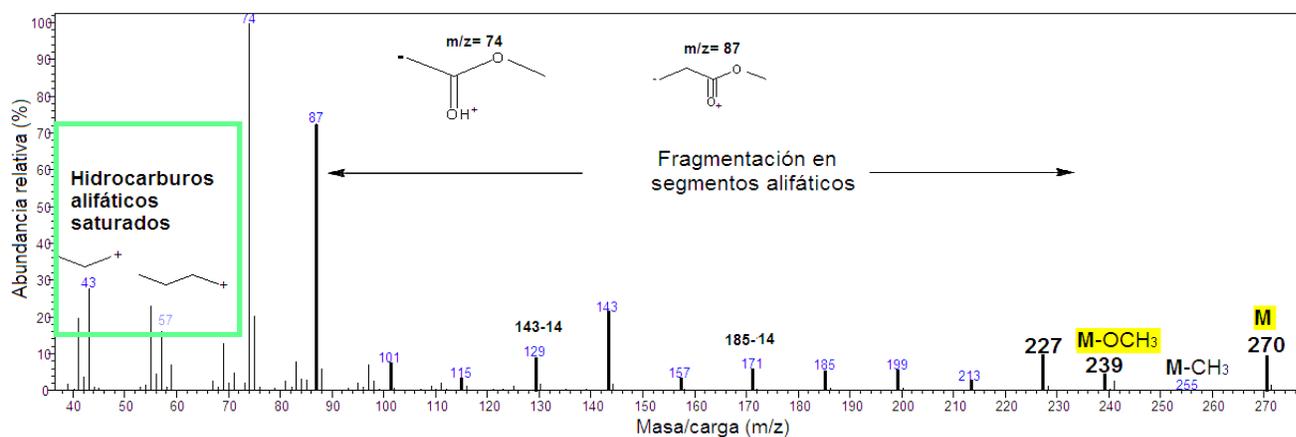


Figura 5.10. Espectro de masas del palmitato de metilo. Se identifica como tal por su ión molecular de 270 m/z.

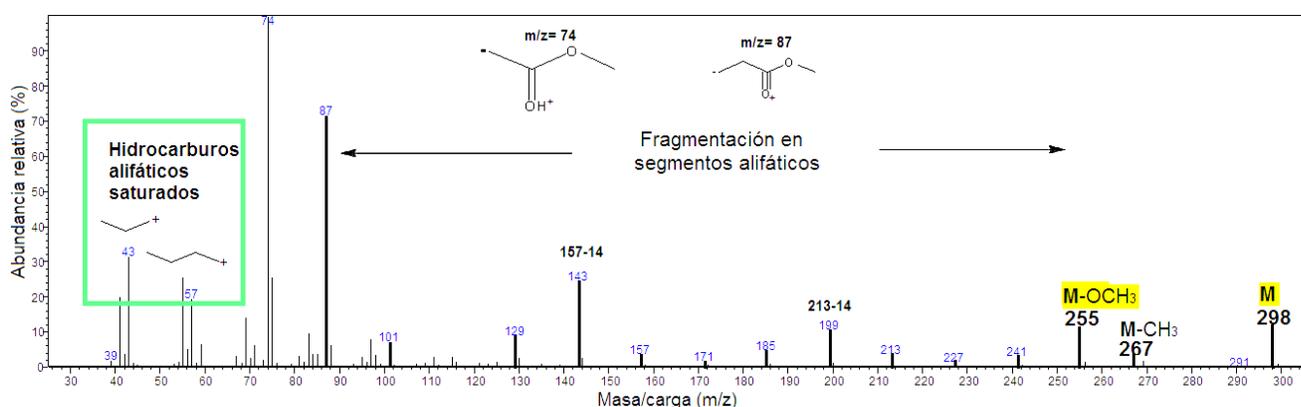


Figura 5.11. Espectro de masas del estearato de metilo. Se identifica como tal por su ión molecular de 298 m/z.

En el caso de los espectros de masas de los ésteres oleato (*Figura 5.12*), linoleato (*Figura 5.13*) y linolenato (*Figura 5.14*), se enmarcó una región donde aparecen fragmentos de la serie típica $C_nH_{2n-1}^+$, que es característica de cadenas alifáticas largas que posean insaturaciones (es suficiente una insaturación para poder observar esta serie típica).

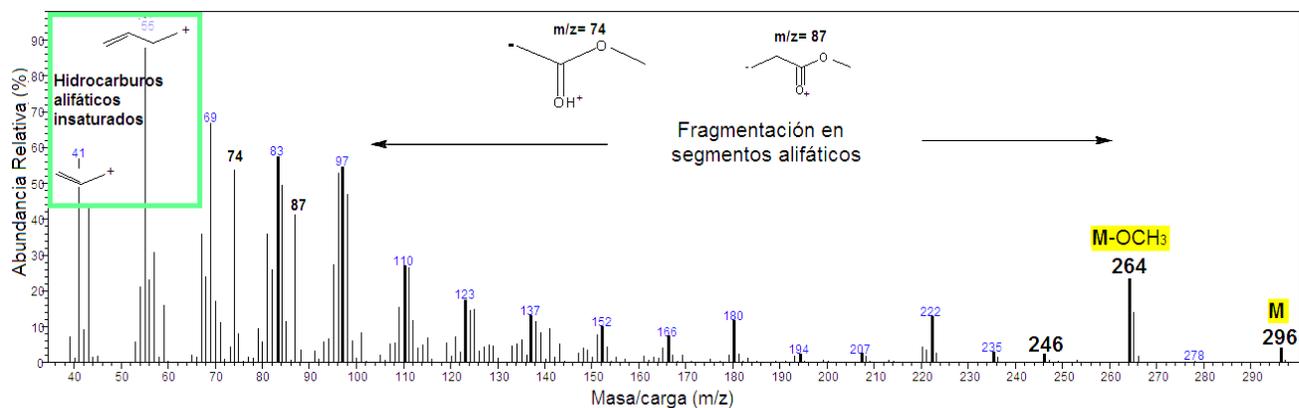


Figura 5.12. Espectro de masas del oleato de metilo. Su ión molecular de 296 m/z lo identifica.

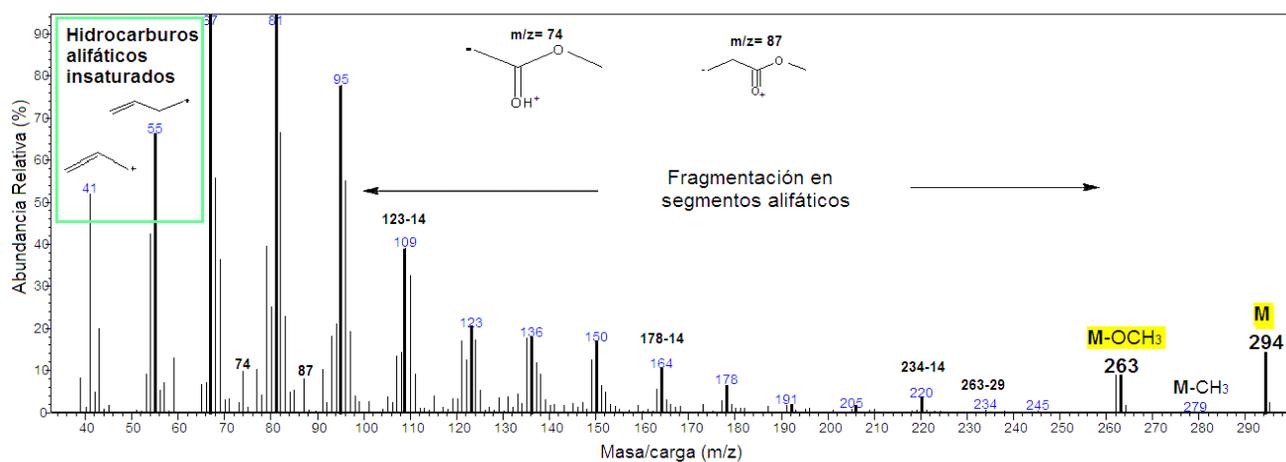


Figura 5.13. Espectro de masas del linoleato de metilo. Se sabe que es dicha sustancia por su ión molecular de 294 m/z.

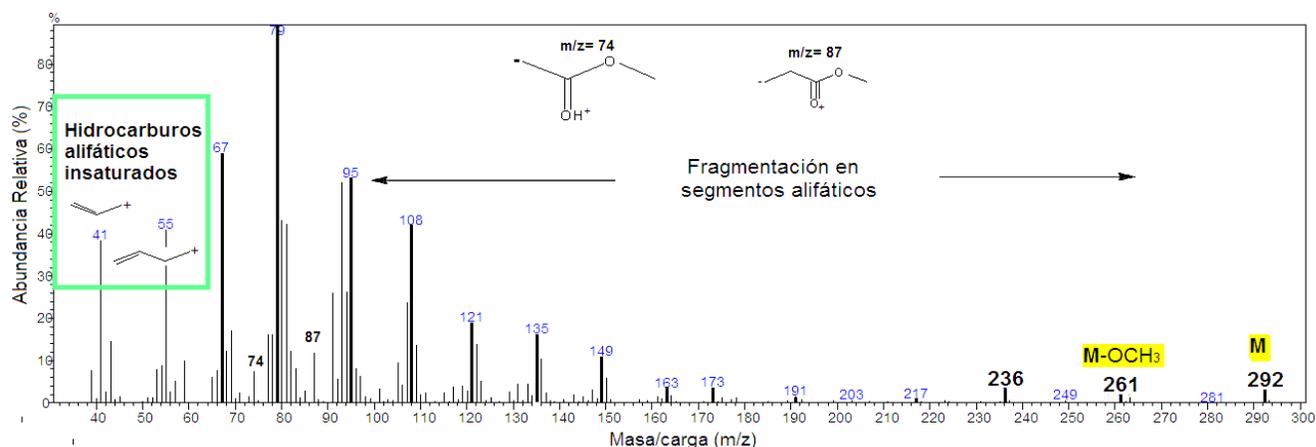


Figura 5.14. Espectro de masas del linolenato de metilo. Se identificó por tener un ión molecular de 294 m/z.

Se puede observar que, conforme aumenta el número de insaturaciones en la cadena alifática, crece la diversidad de fragmentos que puede producir un éster metílico al ser analizado por espectrometría de masas. En los patrones de fragmentación de los ésteres metílicos saturados se observa que entre la señal correspondiente al grupo OCH₃ y el fragmento m/z= 87 la diferencia entre un fragmento y otro se mantiene constante en 14 m/z, sin embargo, al haber insaturaciones, esta uniformidad se pierde.

5.3.2 Caracterización del biodiesel obtenido por RMN-¹H: identificación de grupos funcionales

Finalmente, el biodiesel obtenido fue caracterizado por RMN de ¹H (Figura 5.15) en donde se pueden observar las siguientes señales: una señal triple a 0.85 ppm asignado a los grupos CH₃ del aceite, en 1.26 ppm se observa una señal ancha correspondiente a los grupos CH₂ de la cadena alifática intermedia en 1.57, 2.00, y 2.27 y 2.73 ppm tres multipletes asignados a los grupos CH₂ unidos a los carbonos de las dobles ligaduras, en 3.61 ppm un singulete asignado al grupo O-CH₃, y a 5.30 ppm asignado a los protones de las dobles ligaduras.

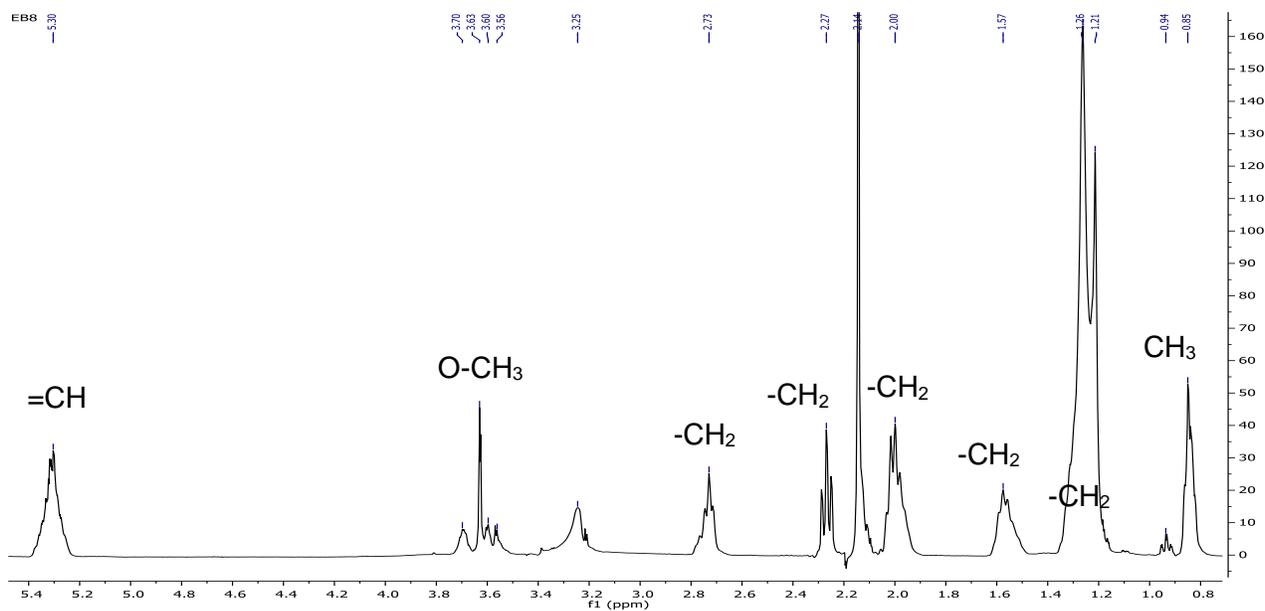


Figura 5.15. Espectro de RMN de ¹H del biodiesel obtenido.

Como se puede observar en el espectro de RMN de ¹H, se muestra una señal a 3.63 ppm (ver Figura 5.5) correspondiente al grupo -OCH₃ producto de la reacción de transesterificación con el metanol. Se observa la presencia de señales de impurezas de biodiesel, en 3.56, 3.60 y 3.70, que, de acuerdo con el mismo espectro de resonancia, podrían tener propiedades similares, lo cual es un indicio de que no se llevó a cabo por completo la transesterificación, por lo que se decidió continuar la experimentación modificando la cantidad de catalizador.

Del cromatograma y del espectro de resonancia magnética nuclear de ¹H se puede concluir que sí ocurre la reacción de transesterificación, y que el beta aluminato de litio puede utilizarse como catalizador.

5.3.3 Caracterización de la sal de ácido graso obtenida

Al emplear el 3% de catalizador en la reacción de transesterificación se obtuvo un sólido color marfil, el cual fue caracterizado por espectroscopía de infrarrojo. Este análisis permitió observar que casi todo el aceite de soja se saponificó. En el espectro infrarrojo

obtenido (*Figura 5.16*) se presentan dos señales en 1570 y 1400 cm^{-1} , que corresponden al carbonilo de una sal metálica de ácido graso, ya que, de acuerdo con la literatura³, en un espectro de infrarrojo se podrá detectar que hubo una saponificación si desaparece la señal típica de carbonilo en 1750 cm^{-1} y aparecen dos señales, una entre 1550 y 1600 cm^{-1} , y la otra entre 1400 y 1300 cm^{-1} . En el caso del espectro de la figura 5.16 aparecen ambos tipos de carbonilo, por lo que se tiene una mezcla de la sal de litio con aceite o biodiesel, y las señales en 3300 cm^{-1} y en 1050 cm^{-1} indican la presencia de metanol.

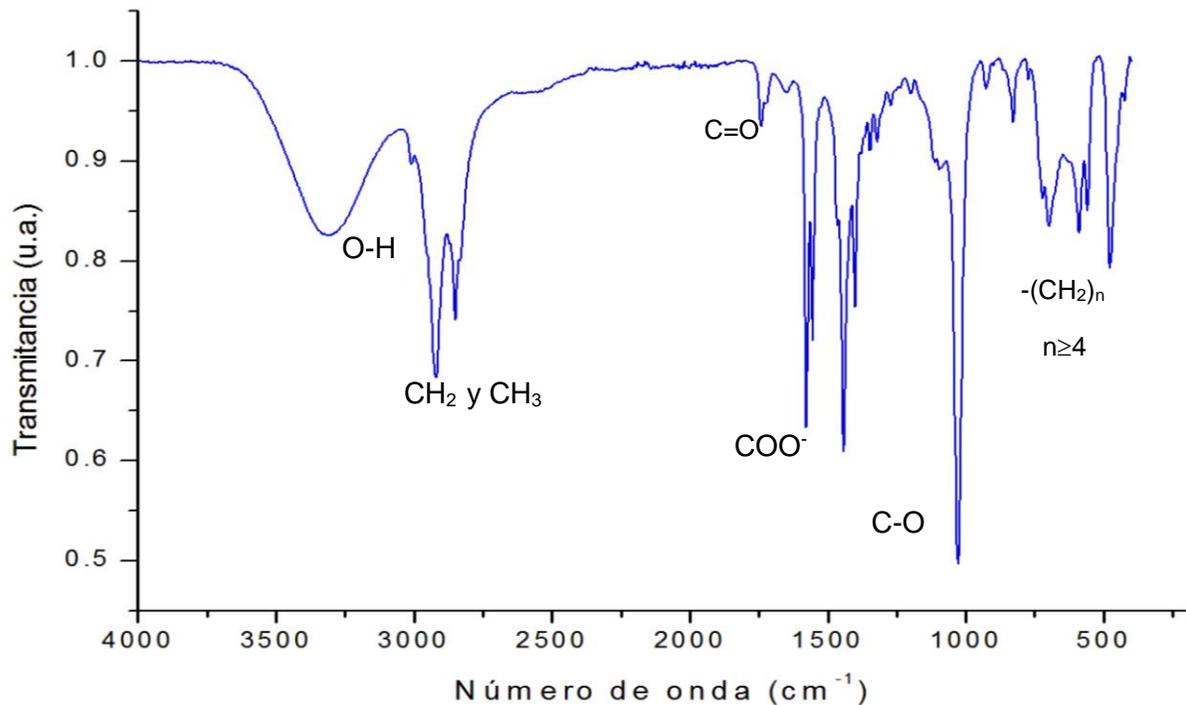


Figura 5.16. Espectro de infrarrojo de las sales de litio de los ácidos grasos del aceite de soya.

5.4 Cuantificación del biodiesel obtenido

5.4.1 Variación del tiempo de reacción

Para poder determinar la concentración óptima de catalizador en la reacción de transesterificación se inició con 3% de catalizador, y se fue disminuyendo en cada reacción de la siguiente forma: 1, 0.75 y 0.5%.

Se observó que usar 3 % de catalizador producía en su mayoría sales de ácido graso y muy poco biodiesel, por lo que se decidió reducir la cantidad de aluminato de litio usado hasta 1%, produciéndose un cambio notorio, ya que disminuía considerablemente la presencia de las sales de litio de los ácidos grasos del aceite, y aumentaba la cantidad de un líquido de color rojo pálido, presumiblemente el biodiesel. Esto se mantuvo igual con concentraciones de catalizador menores: 0.75 y 0.5%. El tiempo de reacción fue de 3 horas en todos los experimentos. El biodiesel obtenido se caracterizó por resonancia magnética nuclear de ^1H . En la figura 5.17 se presentan los espectros de resonancia magnética.

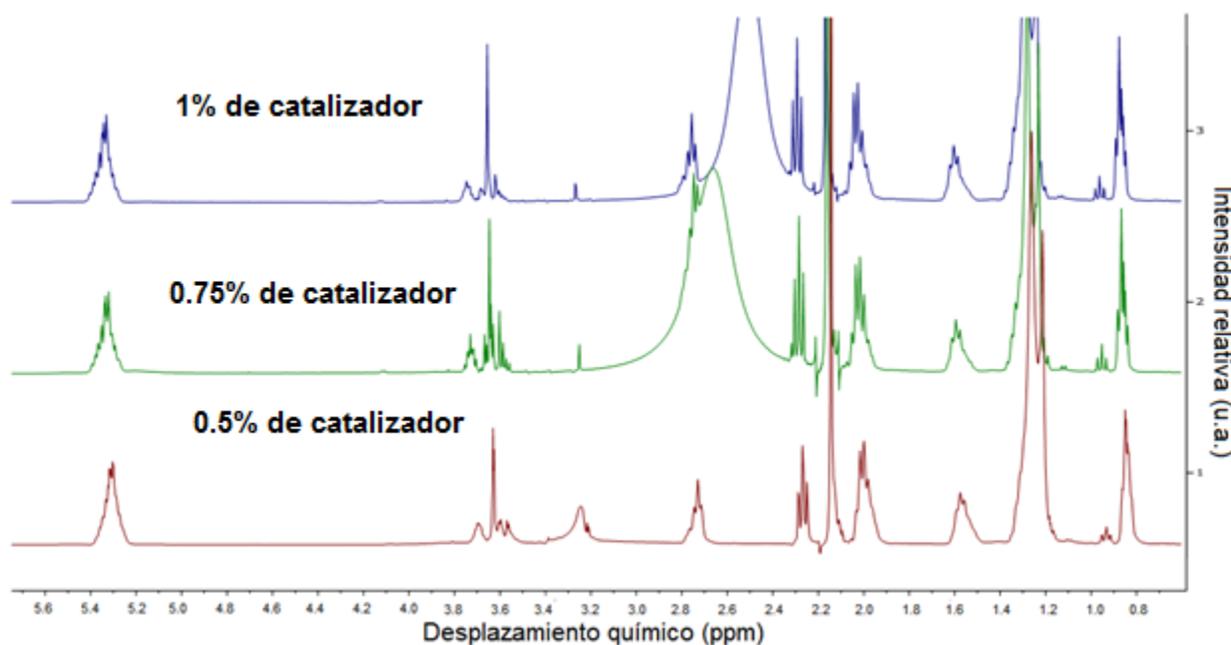


Figura 5.17. Espectros de RMN de ^1H del biodiesel empleando diferentes concentraciones del catalizador 1% (**azul**), 0.75 % (**verde**) y 0.5 % (**rojo**).

Como se puede observar en los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H la señal a 3.63 ppm aumenta conforme disminuye la cantidad de catalizador, esto indica que a menores concentraciones de catalizador el rendimiento aumenta (tal como se muestra en la tabla 5.4). Esto se confirmó cuando se utilizó la fórmula $\% \text{rendimiento} = (2a/3b) * 100$, donde (a) es el área bajo la curva del singulete en 3.63 ppm, correspondiente a los protones del grupo OCH_3 , y (b) es el área bajo la curva de la señal en 2.27 ppm, correspondiente al grupo CH_2 . En los espectros se pueden observar señales que circundan la señal en 3.63 ppm, que no pertenecen al biodiesel.

Tabla 5.4. Rendimiento de biodiesel como función de la cantidad de catalizador.		
Serie de experimentos	% Catalizador (en peso de aceite)	Promedio de % Rendimiento
1	3	----*
2	1	27
3	0.75	29
4	0.5	45
*No se efectuó análisis por RMN		

De los rendimientos obtenidos a partir de los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H se puede concluir que la concentración óptima con la que se obtienen los mejores resultados de transesterificación es 0.5% de catalizador en peso de aceite.

Se observó que la saponificación era directamente proporcional a la cantidad de catalizador, por lo que, al disminuir la cantidad de catalizador, también se redujo la producción de sales de litio de ácido graso, y de esa forma se incrementó el rendimiento de la transesterificación.

La reducción en el rendimiento de biodiesel se debe a que en el sistema de reacción hay dos reacciones en competencia, la transesterificación y la saponificación (ya que ambas requieren como reactivo los ácidos grasos del aceite). Otra fuente de sales de ácido graso es la saponificación de los ésteres metílicos producidos, lo cual también disminuye el

rendimiento, y quizá de forma más significativa, ya que, al tener menor impedimento estérico, los ésteres metílicos podrían ser más fáciles de saponificar que un triglicérido.

5.4.2 Variación del tiempo de reacción

Se llevó a cabo la transesterificación del aceite de soya utilizando 0.5% de catalizador, (ya que con esta cantidad se obtuvo el rendimiento de producción de biodiesel más alto) variando el tiempo de reacción de 1 a 6 horas. En los espectros de RMN de ^1H se observa una disminución considerable en las señales características del aceite de soya y un aumento en la señal correspondiente a los grupos O-CH_3 . La figura 5.18 corresponde a los espectros del biodiesel obtenido a 1 y 2 horas, mientras que la figura 5.19 corresponde a los del biodiesel obtenido a 3 y 4 horas.

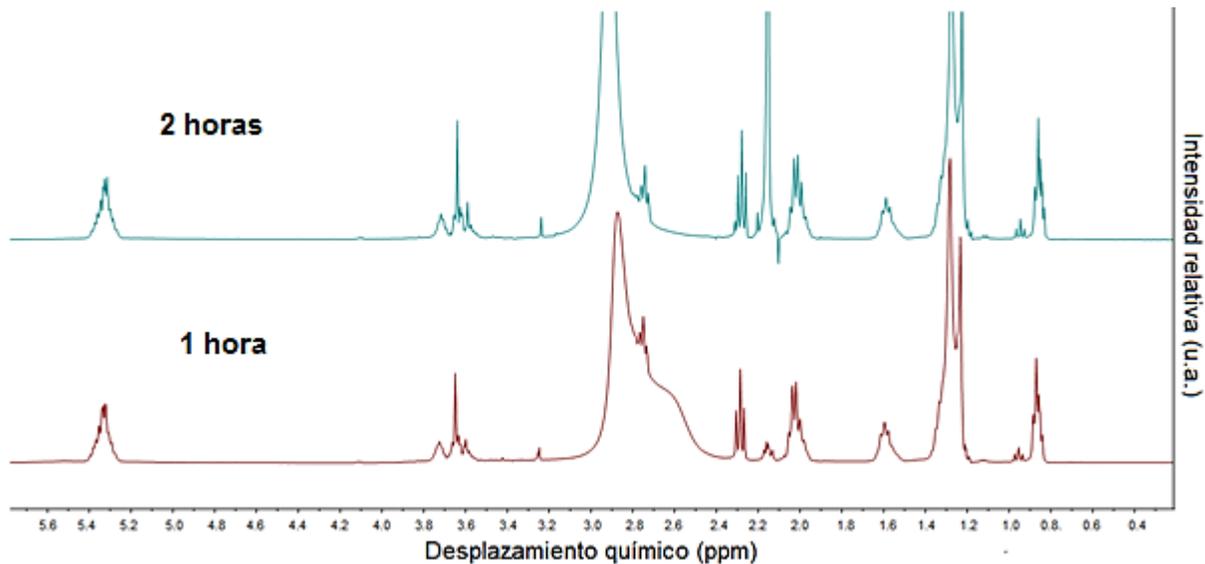


Figura 5.18. Espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H de la reacción con duración de 1 (**rojo**) y 2 horas (**azul**).

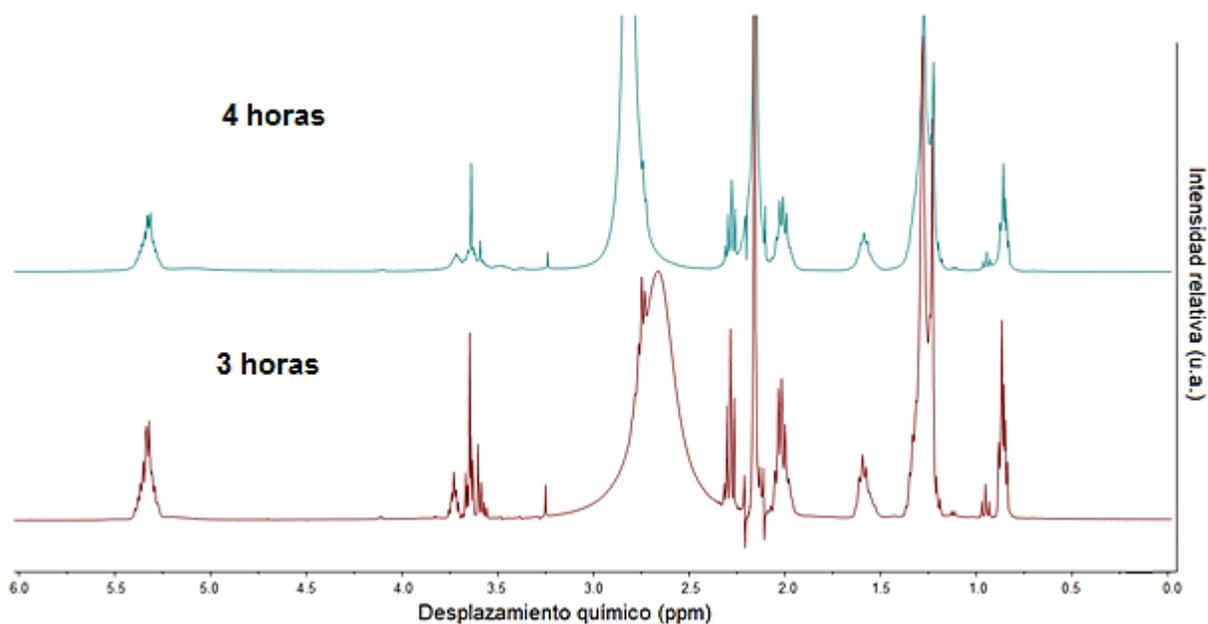


Figura 5.19. Espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H de la reacción con duración de 3 (**rojo**) y 4 horas (**azul**).

En la tabla 5.5 se presentan los rendimientos obtenidos variando el tiempo de reacción.

Tabla 5.5. Rendimiento de biodiesel como función de la duración de la reacción.	
Tiempo de reacción (horas)	Rendimiento (%)
1	39
2	44
3	45
4	51
6	39*
*Se observa saponificación.	

Se observa que, al aumentar el tiempo de reacción, también se incrementa el rendimiento, pero se alcanza un máximo y aunque se siga aumentando la duración de la reacción el rendimiento disminuye. En el caso de la reacción con duración 6 horas se observó que aparecían pequeñas gotas de producto de saponificación. La explicación de por qué hay una disminución en el rendimiento conforme transcurre el tiempo es la misma

que en el caso de la variación de la cantidad de catalizador: hay saponificación de ácidos grasos.

Estos datos fueron corroborados con ayuda de la cromatografía de gases (Figura 5.20), donde se presentan los cromatogramas correspondientes a cada tiempo de reacción, en donde se puede observar un incremento constante en la intensidad de todos los picos.

En los cromatogramas de la figura 5.20 se puede observar un ligero desplazamiento en el correspondiente al set de experimentos con duración de reacción de 4 horas, que puede ser atribuido a algún cambio involuntario en las condiciones de operación del equipo, como alguna variación en la temperatura del análisis, o bien, al incremento en el rendimiento de la reacción. Los demás parámetros, como disolvente de la muestra, proporción entre el disolvente y la muestra, etc., se mantuvieron constantes.

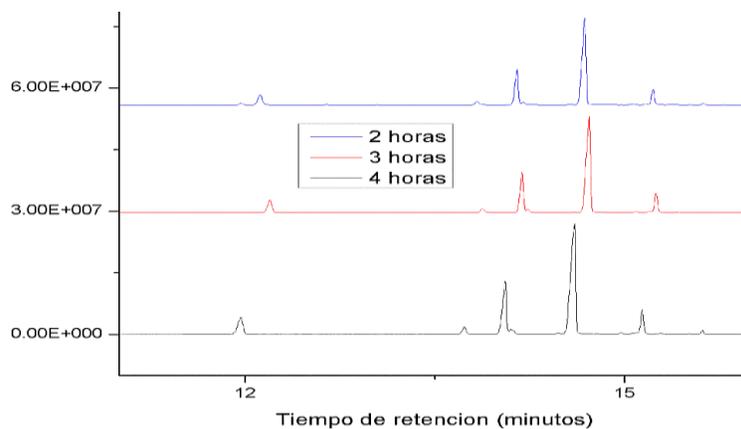


Figura 5.20. Cromatogramas de experimentos a 2, 3 y 4 horas.

Con base en los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y los cromatogramas se puede concluir que conforme se aumenta el tiempo de reacción, aumenta también la conversión del aceite a biodiesel, es decir, hay un incremento en la transesterificación. Se determinó que, para el aluminato de litio, el tiempo óptimo es de 4 horas, a una concentración del catalizador del 0.5%, con relación molar de metanol: aceite de 30:1, y a 65 °C.

5.4.3 Variación en la cantidad de metanol utilizado

Otra de las variables que se estudiaron fue la relación molar entre el metanol y el aceite de soya, para determinar cuál era la cantidad adecuada de metanol para obtener los mejores rendimientos. En la tabla 5.6 se presentan los resultados obtenidos. De esta serie de experimentos no se pudo calcular el rendimiento a partir de sus espectros de resonancia magnética nuclear, por lo que se hizo a partir del peso del biodiesel crudo, es decir, sin separar del metanol.

Relación molar metanol: aceite	% Rendimiento crudo*
10:1	17
15:1	25
20:1	57
25:1	68
30:1	75

*Rendimiento obtenido gravimétricamente, sin separar el biodiesel del metanol.

De los resultados de la variación de la relación molar entre el aceite de soya y el metanol, se puede concluir que el mejor rendimiento se obtiene cuando en la reacción de transesterificación se mantiene una relación molar metanol: aceite de 30:1.

Lo anterior ocurre debido a que, al ser la transesterificación una reacción con una constante de equilibrio muy pequeña (*reacción reversible*), para aumentar el rendimiento, es necesario “desplazar” al equilibrio hacia los productos, y según el Principio de Châtelier, esto se puede hacer modificando la cantidad de reactivos. Desde el punto de vista de la termodinámica, esto ocurre porque al haber mayor concentración de un reactivo y, por lo tanto, mayor cantidad de moléculas del mismo, la probabilidad de que ocurra un choque efectivo entre moléculas de dos reactivos aumenta. Por lo que, es lógico que se hayan obtenido los mayores rendimientos cuando la relación metanol/aceite tiene un mayor cociente.

5.5 Mecanismo de reacción de transesterificación del aceite de soya.

Con base en lo encontrado en la literatura⁴ a continuación se hace una propuesta del mecanismo de la reacción de transesterificación catalizada por el aluminato de litio.

Inicialmente el litio del catalizador se coordina con el oxígeno del metanol. El oxígeno vecino abstrae el protón del alcohol, originando así un alcóxido, que es un nucleófilo (Figura 5.21).

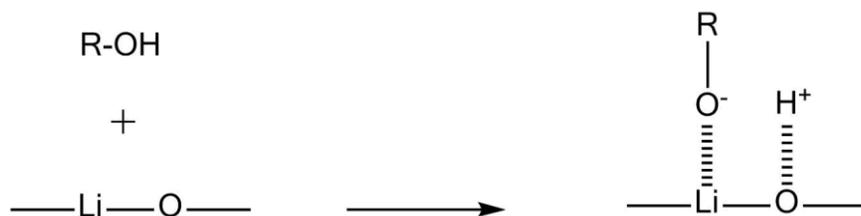


Figura 5.21. Formación del nucleófilo sobre la superficie del aluminato de litio.

El litio también se coordina con el oxígeno del carbonilo de los ésteres de los triglicéridos, haciendo al carbono del carbonilo aún más electrofílico (Figura 5.22).

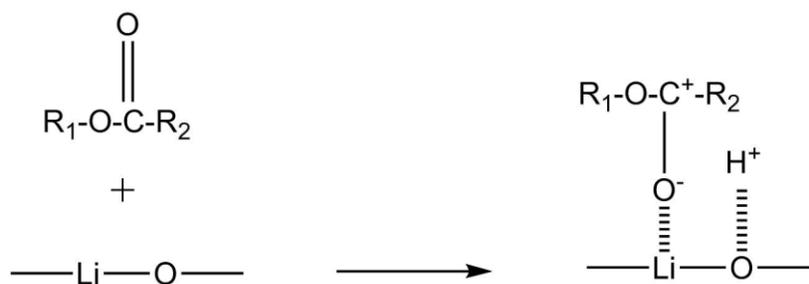


Figura 5.22. Formación del electrófilo sobre la superficie del aluminato de litio.

En estas condiciones, el alcóxido (nucleófilo) ataca al carbono (electrófilo).

Acto seguido, se forma un intermediario tetraédrico al descoordinarse el alcóxido (*Figura 5.23*).

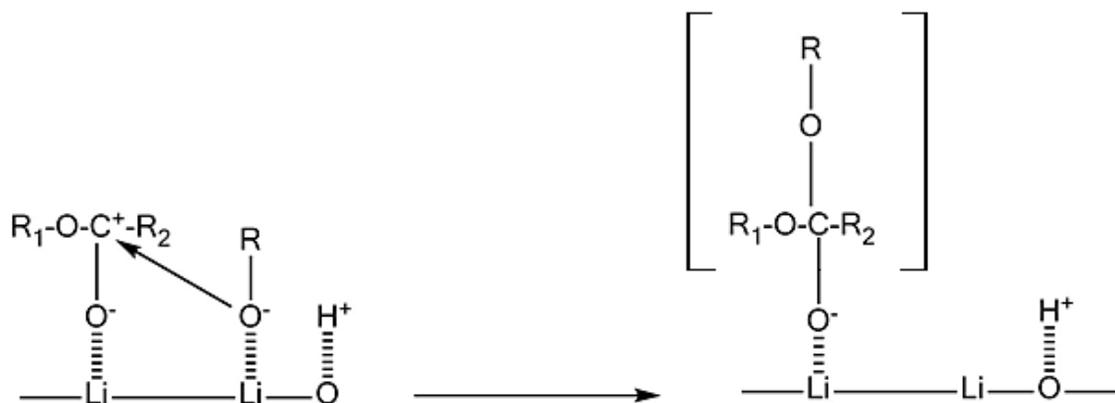


Figura 5.23. Formación del intermediario tetraédrico sobre la superficie del aluminato de litio.

Este intermediario, que sigue coordinado con el litio, por resonancia de electrones se descoordina, favoreciendo que se rompa el enlace del carbono con el grupo saliente R_1-O^- (*Figura 5.24*).

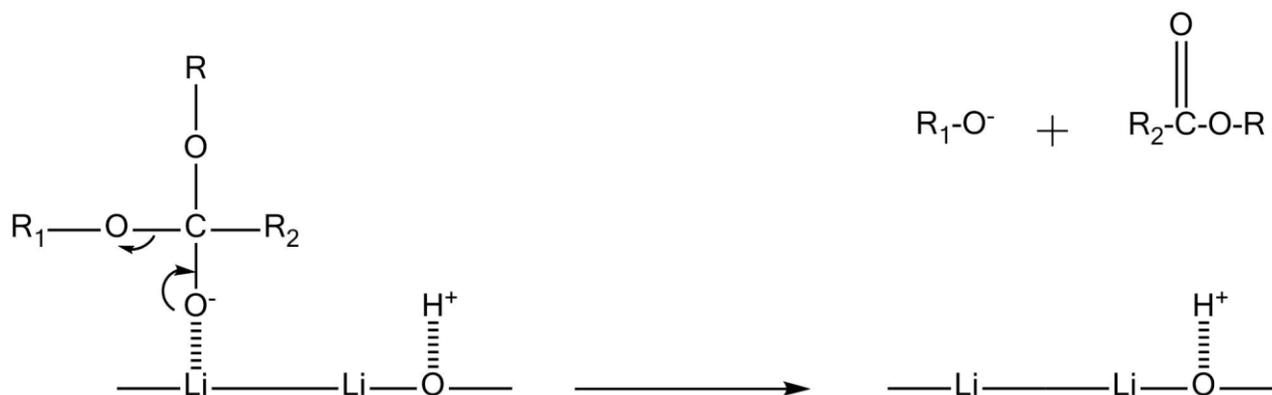


Figura 5.24. Formación del grupo saliente dejando la superficie del aluminato de litio.

El grupo saliente, en su forma de alcóxido, abstrae el protón que el oxígeno del catalizador tomó del alcohol inicial.

5.6 Referencias del capítulo

1. Hoppe, R., Koenig, H., Z. (1977). JCPDS 01-070-0432. *Anorg. Chem.* 430, 211.
2. Guan, Q., Chen, X., Gao, T., Xiao, C., Zhao, L., He, J., Long, X. (2015). First-principles study of the structural, electronic, dynamical, and thermodynamic properties of Li_5AlO_4 . *Journal of Nuclear Materials* 465, 170-176.
3. Chapman, D. (1958). An infrared Spectroscopic Examination of some Anhydrous Sodium Soaps. *J. Chem. Soc.*, 784-789.
4. M. R. Avhad & J. M. Marchetti (2016). Innovation in solid heterogeneous catalysis for the generation of economically viable and ecofriendly biodiesel: A review. *Catalysis Reviews*. doi: 10.1080/01614949.2015.1103594.

Capítulo 6. Conclusiones

Se obtuvo el beta aluminato de litio (β -Li₅AlO₄) por una reacción química en estado sólido. Esto fue confirmado por difracción de rayos X. El β -Li₅AlO₄ presentó una alta cristalinidad y pureza. El cerámico se caracterizó microestructuralmente por la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno, con análisis de datos por el método BET, encontrándose que es un sólido no poroso, con un área de 0.7 m²g⁻¹.

Se verificó que la reacción de transesterificación se lleva a cabo con el beta aluminato de litio como catalizador. Esto se confirmó por el análisis del biodiesel por cromatografía de gases y resonancia magnética nuclear de ¹H.

Por espectroscopía de infrarrojo y resonancia magnética nuclear de ¹H se determinó que la concentración con la que se obtienen los mejores rendimientos de la reacción de transesterificación es 0.5% de catalizador en peso de aceite. También se verificó que, a mayor cantidad de catalizador, tienen lugar dos reacciones secundarias que en conjunto disminuyen el rendimiento: la saponificación de los ácidos grasos del aceite, que es la competencia de la transesterificación y la saponificación de los ésteres metílicos.

Por cromatografía de gases y resonancia magnética nuclear de ¹H se comprobó que, si aumenta el tiempo de reacción, aumenta con ello la conversión del aceite a biodiesel. Es decir, se da un incremento en la transesterificación. Se determinó que, para el aluminato de litio, el tiempo de reacción óptimo es de 4 horas, a una concentración del catalizador del 0.5%, con relación molar de metanol: aceite de 30:1, y a 65°C. Se observó que el rendimiento disminuye a tiempos de reacción mayores a 4 horas, debido a que aparece nuevamente la reacción de saponificación de triglicéridos y de ésteres metílicos.

Del estudio de la relación molar entre el aceite de soya y el metanol se observó que el mejor rendimiento se obtiene cuando se mantiene un alto contenido de metanol, es decir, 30:1. Esto se debe a que las reacciones que se consideran equilibrios (*que no son cuantitativas, porque tienen una constante de equilibrio muy pequeña*), como la reacción de transesterificación, requieren de la perturbación de alguna de las variables que determinan su estado de equilibrio (temperatura, presión, concentración de los reactivos, etc.), para poder desplazar dicho equilibrio con el fin de contrarrestar el efecto causado por la perturbación. Por lo que, al poner una gran cantidad de metanol, se desplaza el equilibrio hacia los productos.

A través de la presente investigación se corroboró que se lleva a cabo la reacción de transesterificación del aceite con metanol en presencia del material cerámico aluminato de litio, siendo el primer estudio de dicho material como catalizador de la mencionada reacción.