



# TÓPICOS SELECTOS de CIENCIAS QUÍMICAS

*Coordinador* Leobardo Manuel **Gómez Oliván**



# TÓPICOS SELECTOS de CIENCIAS QUÍMICAS

2a edición impresa, abril 2018  
1a edición para Internet, abril 2018

ISBN: 978-607-422-928-8  
ISBN versión digital: 978-607-422-929-5

D. R. © Universidad Autónoma del Estado de México  
Instituto Literario núm. 100 ote.  
Centro, C.P. 50000,  
Toluca, Estado de México  
<http://www.uaemex.mx>

Este libro cuenta con el aval de dos pares externos.

El contenido de esta publicación es responsabilidad de los autores.

En cumplimiento del Reglamento de Acceso Abierto de la Universidad Autónoma del Estado de México, la versión digital de esta obra se pone a disposición del público en el repositorio de la UAEM (<http://ri.uaemex.mx>) para su uso en línea con fines académicos y no de lucro, por lo que se prohíbe la reproducción parcial o total, directa o indirecta del contenido de esta presentación impresa sin contar previamente con la autorización expresa y por escrito de los editores, en términos de lo así previsto por la *Ley Federal del Derecho de Autor* y, en su caso, por los tratados internacionales aplicables.

Impreso y hecho en México

# Índice

Prólogo.....	11
I. Comparación de tratamientos electroquímicos en la remoción de fenol.....	13
Rosalinda Marín Nava, Gabriela Roa Morales, Reyna Natividad Rangel, Jaime Espino Valencia y Rubí Romero Romero	
II. Configuraciones alternas de un reactor con intercambio de calor y membranas por simulación .....	39
Ángel Bautista Delgado, Armando Ramírez Serrano, Rubí Romero Romero y César Pérez Alonso	
III. Estudio económico de una columna de absorción para la captura de CO <sub>2</sub> emitido en una planta termoeléctrica.....	59
Vidal Morales Mercado, Rosa Hilda Chávez Torres, Rubí Romero Romero y Reyna Natividad Rangel	
IV. Preparación de catalizadores heterogéneos de sodio soportados en zeolita NaX para la obtención de biodiesel .....	81
Sandra Luz Martínez Vargas, Rubí Romero Romero, Reyna Natividad Rangel y Víctor Sánchez Mendieta	
V. Recubrimiento de monolitos con LaMnO <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	101
María del Carmen Zepeda Mondragón, Reyna Natividad Rangel, Ramón Montiel López, Armando Ramírez Serrano, Rosa María Gómez Espinosa	
VI. Estabilidad térmica oxidativa de un sistema nutracéutico incorporando aceite esencial de chía ( <i>Salvia hispanica</i> L.) y ácido ascórbico en emulsiones dobles.....	121
Héctor Carrillo Navas, Julián Cruz Olivares, Juan Orozco Villafuerte, Eleazar Aguirre Mandujano y César Pérez Alonso	
VII. Purificación de un antígeno recombinante de hepatitis E expresado en <i>Hansenula polymorpha</i> .....	139
Abraham Álvarez García, Jorge Javier Ramírez García y Néstor Octavio Pérez	

VIII. Estrés oxidativo producido por antiinflamatorios no esteroideos sobre el bioindicador <i>Hyalella azteca</i> .....	181
Leobardo Manuel Gómez Oliván, Marcela Galar Martínez, Nadia Neri Cruz, Hariz Islas Flores, Arturo Colín Cruz, Patricia Vieyra Reyes, Nely San Juan Reyes, Octavio Dublán García y Leticia Xóchitl López Martínez	
IX. Evaluación de la utilización de herceptin® (Traztuzumab) como tratamiento adyuvante de cáncer de mama tipo HER2 en el Centro Oncológico Estatal del ISSEMYM.....	213
Gerardo Daniel Miranda Mendoza, Leobardo Manuel Gómez Oliván, Marcela Galar Martínez, Paula Anel Cabrera Galeana, Patricia Vieyra Reyes, Octavio Dublán García y Leticia Xóchitl López Martínez	
X. IMC, niveles de adiponectina E IL-6 como factores interrelacionados en la carcinogénesis mamaria, implicación de la vía de señalización de leptina y adiponectina en la respuesta al tratamiento.....	245
Jonnathan Guadalupe Santillán Benítez, Juan Juventino Torres Juárez, Hugo Mendieta Zerón y Leobardo Manuel Gómez Oliván	
XI. Farmacología de la nicotina y sus efectos en el sistema nervioso central.....	265
Patricia Vieyra Reyes, Clementina Jiménez Garcés, Margarita Hernández González y Leobardo Manuel Gómez Oliván	
XII. Actividad antioxidante <i>in vitro</i> e <i>in vivo</i> del extracto acuoso de pèrsimo ( <i>Diospyros kaki</i> L.), maracuyá ( <i>Passiflora edulis</i> var Sims) y flor de jamaica ( <i>Hibiscus sabdariffa</i> L.).....	295
Tania Andrómeda Romero Herrera y María Dolores Hernández Navarro	
XIII. Cinética del daño al DNA por la incorporación del radiofármaco <sup>99m</sup> Tc-N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> -TAT (49-57) Lys3-BN empleando el ensayo cometa en linfocitos humanos.....	313
Myrna Alejandra Luna Gutiérrez, Julieta Castillo Cadena, Guillermina Ferro Flores y Rafael Valencia Quintana	

- XIV. Polimorfismos de la glutatión S-transferasa GSTM1 y GSTT1 en leucemia aguda y la respuesta al tratamiento, utilidad del meta-análisis..... 335  
Jonnathan Guadalupe Santillán Benítez y Julieta Castillo Cadena
- XV. Estudio de la reactividad de hidruros de aluminio estéricamente protegidos con moléculas pequeñas insaturadas..... 361  
Mónica Mercedes Moya Cabrera, Vojtěch Jančík, Rosa María Gómez Espinosa y Telésforo Jesús Morales Juárez
- XVI. Formación y estructura cristalina de dos diferentes compuestos a partir de la sulfonación de trifenilestibina..... 381  
Rosa María Gómez Espinosa, Iván García Orozco, Marisol Reyes Lezama, Fernando Cortés Guzmán, Mónica Mercedes Moya Cabrera, Vojtěch Jančík y Telesforo Jesús Morales Juárez
- XVII. Síntesis de un análogo de AZT, un compuesto anti-HIV ..... 397  
Davir González Calderón, Carlos Augusto González González, Aydeé Fuentes Benítes, Erick Cuevas Yáñez, David Corona Becerril y Carlos González Romero
- XVIII. Uso de la reacción de Heck en la síntesis de compuestos orgánicos mediada por microondas..... 415  
Ana María Llaguno Rueda, Erick Cuevas Yáñez, Aydeé Fuentes Benites, Carlos González Romero y David Corona Becerril

## Capítulo IV

# Preparación de catalizadores heterogéneos de sodio soportados en zeolita NaX para la obtención de biodiesel

Sandra Luz Martínez Vargas<sup>1</sup>  
Rubí Romero Romero<sup>1\*</sup>  
Reyna Natividad Rangel<sup>1\*\*</sup>  
Víctor Sánchez Mendieta<sup>2</sup>



## 1. Introducción

La mayor parte de la energía producida en el mundo, aproximadamente el 80%, proviene de combustibles fósiles: petróleo, carbón, gas natural; sin embargo, estos son recursos no renovables, y podrían acabarse en 30 años aproximadamente (Demirbas, 2005). Por ello, el estudio de la sustitución de éstos por otras fuentes de energía tales como: energía eólica, energía solar, energía geotérmica, energía nuclear y biocombustibles han cobrado gran importancia en los últimos años.

Se llaman biocombustibles a todos aquellos combustibles líquidos obtenidos a partir de productos biomásicos, que se utilizan principalmente en motores de combustión interna o en calderas de calefacción; entre estos se incluyen al biodiesel, bioetanol, biometanol, entre otros. Estos combustibles pueden ser técnicamente viables, económicamente competitivos, presentar ventajas medioambientales y ser fácilmente disponibles (Blommel, 2008; MacLeod, 2008).

*Definición de biodiesel.* De acuerdo con la norma D6751-07b del American Society for Testing and Material Standard, biodiesel es el conjunto de esteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables, como los aceites vegetales empleados en los motores de ignición de compresión ó en calderas de calefacción. El biodiesel no tiene una fórmula molecular definida porque está constituido por una mezcla de diferentes moléculas que dependen del tipo de aceite que se haya empleado (Marchetti, 2007).

*Ventajas medioambientales del uso del biodiesel.* El biodiesel presenta varias ventajas medioambientales, a continuación se listan algunas de éstas: alta biodegradabilidad, 98.3% en 21 días; reducción de un 48% de las emisiones de monóxido de carbono; reducción de un 40% de las emisiones de óxidos de nitrógeno; en su combustión no se generan productos orgánicos aromáticos; disminución del efecto invernadero; contiene 11% de oxígeno en peso y no contiene azufre; disminución en un 47% de las emisiones de las partículas sólidas; mejora la lubricidad del combustible, aumentando la vida útil de los motores; es altamente biodegradable en el agua; no es tóxico, aproximadamente 10 veces menos tóxico que la sal común; reduce el calentamiento global debido a que emite menos CO<sub>2</sub> (78% menos) en su ciclo de vida, que el fijado mediante el proceso de fotosíntesis por las plantas usadas para producirlo (Filippis, 2005; Fukuda, 2001).

*Normas para la caracterización del biodiesel.* Los métodos analíticos usados para determinar las características del biodiesel son recomendados por la Organización Europea para la Normalización (UNE-EN 14214 *Esteres de metilo de ácidos grasos (FAME) para motores diesel*) esta organización especifica los criterios que debe de satisfacer un biodiesel de alta calidad, o una mezcla de diesel y biodiesel, para su uso en motores de vehículos. De la norma UNE-EN 14214, el porcentaje de ésteres metílicos, la viscosidad y el índice de acidez son las más importantes, ya que determinan la calidad del biocombustible.

*Métodos de obtención del biodiesel.* Existen tres procesos para la obtención de biodiesel, a continuación se detalla cada uno de ellos y se hace énfasis en el de transesterificación, que es el método que se aplicó para probar la actividad catalítica de los materiales propuestos.

**Pirólisis o craqueo térmico.** El biodiesel que se obtiene a través de éste método, es por la aplicación de energía térmica en presencia de aire o nitrógeno (entre 500 y 850 °C); la descomposición térmica de los triglicéridos produce una mezcla de compuestos: alcanos, alquenos, compuestos aromáticos y ácidos carboxílicos. Mientras que la irolisis de aceites vegetales genera aceptables cantidades de azufre, agua y cenizas, es inaceptable la cantidad de residuos de carbono, esto representa una desventaja en este proceso. Los productos que se obtiene son químicamente similares a los derivados del petróleo (gasolina y diesel). Otra desventaja es que al remover el oxígeno durante el proceso térmico, también se elimina cualquier beneficio ambiental por el uso de combustible oxigenado (Demirbas, 2005).

**Microemulsiones.** El uso de microemulsiones con solventes como el metanol, etanol y 1-butanol para la producción del biodiesel, han sido estudiados como un medio para resolver el problema de la alta viscosidad de los aceites vegetales; las microemulsiones están formadas por una dispersión estable entre el alcohol y el aceite, éstas son isotrópicas y termodinámicamente estables en el aceite, el agua y el surfactante. Las desventajas de utilizar este método son la producción de residuos de carbono, una incompleta combustión y un incremento de la viscosidad del producto final (Mittelbach, 2004; Zmijewski, 1983).

**Transesterificación o alcoholólisis.** El biodiesel también se obtiene a través de la transesterificación de aceites y grasas con alcoholes de bajo peso molecular, en presencia de un catalizador adecuado. Generalmente, un mol de triglicérido reacciona con tres moles de alcohol para formar un mol de glicerina y tres moles de esteres del ácido graso respectivo; sin embargo, por ser una reacción reversible, en la práctica es necesario un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio de ésta hacia los productos (Bournay, 2006; Mittelbach, 2004; Suppes, 2004).

La misión del catalizador es la de aumentar la solubilidad del alcohol en el aceite, facilitando el progreso de la reacción de transesterificación. De acuerdo a Suppes *et al.* (2004) actualmente, a nivel industrial se emplea la catálisis básica homogénea, alcanzando altas conversiones (> 98%), con condiciones moderadas de operación; sin embargo, la etapa de remoción de las trazas del catalizador y de los subproductos requiere de técnicas adicionales, lo que incrementa los costos de producción. Por lo anterior, el desarrollo de catalizadores heterogéneos que puedan disminuir dichos costos, representa un desafío (Romero, 2004).

*Variables de la reacción de transesterificación.* Marchetti *et al.* (2007) establecen que las variables más importantes en la reacción de transesterificación son el tipo de aceite, el tipo de alcohol, la relación molar alcohol: aceite, la temperatura de reacción, el tipo de catalizador y su concentración.

**Tipos de aceites.** Se utilizan aceites vegetales, grasas animales y aceites de reuso, principalmente. Los ácidos grasos que conforman los triglicéridos varían según el tipo de aceite (girasol, colza, coco, soya, palma, canola, etc.) o la grasa animal, de estas la más utilizada ha sido la grasa de pollo (Marchetti, 2007; Mittelbach, 2004; Ma, 1995).

**Tipo de alcohol.** Se utilizan alcoholes desde 1 hasta 8 átomos de carbonos, como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol y alcohol amílico. Generalmente se utilizan el metanol y el etanol, porque requieren condiciones moderadas de temperatura de reacción (aproximadamente 60 °C) con relaciones molares, alcohol: aceite, similares (6:1 a 15:1); mientras que para relaciones molares similares con otros alcoholes, como butanol, se requieren temperaturas de hasta 114 °C para alcanzar conversiones óptimas de la reacción. El metanol es el alcohol más usado en la reacción de transesterificación, por su bajo precio comparado con el precio de los otros alcoholes, y por sus propiedades físicas y químicas (carácter polar y su número de carbonos) que favorecen tiempos cortos de reacción, si se compara con el etanol en condiciones similares de reacción. La desventaja del uso de metanol es que éste se obtiene a partir de combustibles fósiles, mientras que el etanol se obtiene de fuentes renovables además de ser menos tóxico que el primero (Plentz Meneghetti, 2006; Demirbas, 2005; Geise, 2002). La reacción de transesterificación con etanol (etanólisis), produce biodiesel con un mayor índice de cetano. Sin embargo la separación del biodiesel de la glicerina es más difícil por la formación de emulsiones (esteres etílicos-glicerina) estables, además de que no se dispone de alcohol etílico puro, el contenido de agua presente promueve reacciones secundarias que reducen la cantidad de biodiesel (Plentz Meneghetti, 2006; Zhou, 2006).

**Relación molar alcohol: aceite.** La relación óptima entre el alcohol y el aceite depende del tipo de catalizador que se utilice, el aumento de la relación molar permite alcanzar conversiones mayores al 90% en tiempos más cortos, debido a que un exceso de alcohol desplaza el equilibrio hacia la formación de los productos. Freedman *et al.*, (1986) mostraron que con una relación molar metanol: aceite de 6:1, se obtiene un máximo de rendimiento de esteres (93 a 98%) en un medio homogéneo básico y aceites como los de soya, girasol o cacahuete. Si se aumenta la cantidad de alcohol por encima de relaciones 15:1, separar la glicerina es difícil y el rendimiento aparente de los esteres desciende debido a que parte de ésta se disuelve en el biodiesel. Las reacciones catalizadas por ácidos requieren relaciones mayores, del orden de 30:1 (Freedman, 1984). Yan *et al.*, (2008) reportaron el efecto de relaciones molares metanol/ aceite de colza, de 3:1, 6:1, 12:1, 18:1, 36:1 y 42:1, con el sistema heterogéneo (CaO/MgO), obteniendo porcentajes desde 13% hasta 92%.

**Temperatura de reacción.** La transesterificación puede llevarse a cabo a diferentes temperaturas, dependiendo del aceite o grasa utilizada. Las temperaturas de reacción reportadas en la mayoría de los trabajos van de 20 a 65 °C, ya que un aumento de ésta produce un aumento de la saponificación del aceite, disminuyendo en consecuencia el porcentaje de ésteres (Vicente, 1998). La reacción a presión atmosférica se realiza a temperaturas cercanas al punto de ebullición del alcohol utilizado, en el caso del metanol de 60 a 70 °C. De acuerdo a Gerpen (2005), la mayoría de los procesos industriales, con sistemas homogéneos, trabajan a bajas temperaturas, presión atmosférica y tiempos de reacción largos para disminuir sus costos de producción.

**Tipos de catalizadores.** La transesterificación de triglicéridos se produce en ausencia de catalizadores si las condiciones de presión y temperatura son supercríticas, lo que encarece el proceso y lo hace poco viable (Tan, 2010). La principal ventaja de no utilizar un sistema catalítico en la reacción de transesterificación, es que se obtienen ésteres de alta pureza (> 96.5%) y glicerina sin jabón. Los catalizadores pueden ser homogéneos, heterogéneos o enzimáticos. A continuación se hace un análisis del estado actual del uso de catalizadores heterogéneos para la reacción de transesterificación, se incluyen algunos de los trabajos más relevantes sobre este tópico, en función de las condiciones de operación o del porcentaje de biodiesel obtenido.

### *Catálisis heterogénea*

En la última década se ha dado un desarrollo importante de sistemas heterogéneos a nivel laboratorio, generalmente utilizando aceites vegetales y metanol (Xie, 2006); sin embargo, algunos de estos catalizadores son difíciles de preparar, lo que incrementa su costo, y otros requieren condiciones supercríticas de operación (Albuquerque, 2008). Las ventajas del uso de los catalizadores heterogéneos es la minimización de las etapas finales de purificación de los productos, ya que estos catalizadores se eliminan fácilmente del medio de reacción (utilizando un solvente) por no estar disueltos; además de mejorar el rendimiento de la reacción, ya que se reducen o eliminan reacciones secundarias indeseables (hidrólisis y saponificación). Al no producir jabones por neutralización de los ácidos grasos libres ni por saponificación de los triglicéridos, su uso en aceites y grasas de alto índice de acidez mejora el rendimiento de la reacción. Adicionalmente estos catalizadores se pueden regenerar para

ser utilizados nuevamente y tienen un bajo grado de corrosión. Por lo antes citado, el uso de catalizadores heterogéneos disminuye los costos de producción y resultan medioambientalmente amigables (Dossin, 2006; Fukuda, 2001).

De acuerdo con diferentes estudios el carácter del catalizador (ácido o básico), determina la velocidad de la reacción de transesterificación. Este aspecto está relacionado con la fuerza básica del material y su número de sitios activos, que favorecen la reacción de transesterificación; por ello el biodiesel es usualmente producido utilizando catalizadores básicos, sin embargo existen diferentes estudios con sistemas ácidos (Di Serio, 2008; MacLeod, 2008; Marchetti, 2007; Bournay, 2006; Zhu, 2006; Lote-ro, 2005). Entre los catalizadores heterogéneos desarrollados en diferentes investigaciones se encuentran: carbonatos ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ); óxidos alcalinos ( $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ) y alcalinotérreos ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ); óxidos metálicos como  $\text{ZnO}$ , resinas de intercambio iónico, zeolitas, entre otros (Verziu, 2008; MacLeod, 2008; Liu, 2007; Dossin, 2006; Encinar, 2005; Suppes, 2004; Fukuda, 2001). En este contexto se ha evaluado la actividad catalítica de los óxidos de metales alcalinotérreos, presentando el siguiente orden:  $\text{MgO} < \text{CaO} < \text{SrO} < \text{BaO}$ , debido a su radio iónico y su alcalinidad. En otro estudio se probaron diferentes óxidos metálicos,  $\text{SrO}$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{ZnO}$  para la obtención de biodiesel; en todos los casos se observó un mecanismo homogéneo: leaching y una cantidad importante de subproductos no deseables: jabones metálicos o gliceratos metálicos (Ramos, 2008; Bournay, 2006).

La oclusión de especies activas como son los óxidos, en diferentes soportes como zeolitas, alúminas y otros, tiene como propósito incrementar la actividad catalítica del material y/o la formación de un material altamente reactivo pero más económico que al utilizar el óxido solo. En este sentido, Davis (2000) ha reportado que los óxidos metálicos soportados en zeolitas ha dado como resultado un incremento en la basicidad del catalizador. El precursor es introducido al soporte a través de impregnación o por intercambio iónico y por medio de un tratamiento térmico se forma el óxido del metal.

Para la propuesta de los catalizadores se consideraron las ventajas de la zeolita  $\text{NaX}$ , material débilmente básico y aplicable a utilizarse a nivel industrial. La especie activa que se eligió fue  $\text{Na}_2\text{O}$ , para incrementar el carácter básico del soporte, tomando como base que se han reportado

resultados moderados con este metal. Se espera obtener porcentajes mayores al 90% de biodiesel a condiciones moderadas de reacción. Se considera que la propuesta es novedosa puesto que no existen trabajos previos que utilicen este sistema ni el método de preparación.

## 2. Experimentación

### *Reactivos*

**Aceite.** Se utilizó como materia prima aceite de girasol, adquirido en un centro comercial.

**Alcohol.** Se utilizó el metanol, adquirido con J. T. Baker, con una pureza del 99.98%.

**Catalizador.** La zeolita Faujasita (NaX), con una relación molar silicio/aluminio de 1.3, fue suministrada por Fluka. La sal precursora fue acetato de sodio anhidro con una pureza del 99.3%, proporcionada por Fermont.

### *Preparación de los catalizadores*

Los catalizadores preparados para el desarrollo de este trabajo son catalizadores soportados, ya que la especie activa ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) se depositó sobre la zeolita NaX, la cual también actúa en la reacción por presentar un carácter débilmente básico, ejerciendo una acción paralela o cooperativa con la fase activa (catalizador bifuncional) (Walton, 2006; Barthomeuf, 2003; Perego, 1997). Ertl (1997) ha reportado que el uso de la zeolita NaX como soporte, también se justifica por su gran superficie específica y porosidad, con objeto de extender el área del agente activo ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), y mejorar la estabilidad del catalizador evitando la unión o sinterización de los sitios activos por efecto de la alta temperatura y mejorar las características mecánicas. Para la preparación de los catalizadores se siguieron las etapas de preparación reportadas por Pinna (1998), estas etapas son: precalcinción, secado, calcinción y reducción.

### *Catalizador con óxido de sodio*

Se utilizó la técnica de impregnación a humedad incipiente para soportar el óxido de sodio. Se trabajó con las concentraciones de 4.5 y 6%, en porcentajes en peso de sodio, en relación al peso de la zeolita NaX. Se esta-

blecieron estos porcentajes en base a trabajos reportados, con objeto de preparar un catalizador fuertemente básico, y obtener un porcentaje de biodiesel mayor al 90% (Albuquerque, 2008; Di Serio, 2008; Ramos, 2008; Yan 2008; Di Serio, 2006; Xie, 2006; Suppes, 2004; Barthomeuf, 2003).

### *Caracterización de los catalizadores*

Aunque actualmente hay una gran variedad de técnicas analíticas para la caracterización de catalizadores heterogéneos, la elección depende de la información que se desee obtener. Para este trabajo se emplearon las técnicas de Fisisorción de Nitrógeno, Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X, Absorción Atómica, Dispersión de Luz y el Método Cualitativo de Hammett.

### *Reacción de Transesterificación*

La actividad catalítica de los catalizadores fue evaluada en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con metanol, se llevo a cabo en un sistema por lotes, en un matraz de vidrio de 250 mL equipado con un condensador de reflujo y un agitador magnético, inmerso en un baño a temperatura constante. Al finalizar la reacción se separó el catalizador y la glicerina por centrifugación y decantación respectivamente; el metanol se eliminó por evaporación a vacío. Las variables de operación que se mantuvieron constantes en la reacción de transesterificación fueron: Tiempo de reacción 6 h, temperatura de reacción 65°C, relación molar alcohol: aceite 6:1, velocidad de agitación 70 rpm y presión atmosférica.

A partir de los mejores resultados obtenidos, se decidió hacer un diseño de experimentos para optimizar el sistema  $\text{Na}_2\text{O}$ -4.5/ $\text{NaX}$ . Los niveles establecidos para este sistema se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Rangos y niveles experimentales de las variables independientes para la reacción de transesterificación con  $\text{Na}_2\text{O}$ -4.5/ $\text{NaX}$

Variable de operación	Rango y niveles		
	-1	0	1
Temperatura de reacción (°C)	40	50	60
Relación molar alcohol: aceite	4:1	5:1	6:1
Catalizador (% en peso)	5	7.5	10

### *Caracterización del Biodiesel*

Para evaluar la calidad del biodiesel producido se determinaron las siguientes propiedades: contenido de ésteres metílicos, la viscosidad cinemática, el índice de acidez y el punto de inflamación; que se consideran requisito a cumplir para la comercialización del biocombustible, de acuerdo a la norma UNE-EN 14214.

### 3. Resultados y discusión

#### *Caracterización de los catalizadores Na<sub>2</sub>O/NaX.*

**Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).** Se consideraron las muestras de 4.5 y 6% de Na<sub>2</sub>O y la zeolita de partida, para analizar la morfología del material; en todos los casos no se observaron cambios en la estructura de la zeolita de partida. Por ejemplo, en el material Na<sub>2</sub>O-6/NaX se observa que el catalizador tiende a aglomerarse y se aprecia que la morfología de la zeolita patrón y su estructura *esférica* no se modifica, al tener sodio la zeolita de partida no se observa el metal sobre la superficie. Con esto se puede inferir que existe una buena dispersión del Na<sub>2</sub>O (Figuras 1 y 2).

**Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).** Esta técnica se utilizó para analizar la estructura electrónica de las moléculas de sodio de los materiales Na<sub>2</sub>O/NaX. Esto permitió comprobar la formación del óxido de sodio en el soporte, ratificando con ello que la técnica de impregnación fue eficaz. Por ejemplo, al analizar la señal asociada al sodio 1s, en el material con el 4.5% se observó que ésta incluía más de un grupo, se realizó su deconvolución y se identificaron las energías del sodio de la zeolita NaX y del sodio del Na<sub>2</sub>O, a 1070.55 eV y 1072.5 eV respectivamente (valores de energía de enlace del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología, NIST).

**Isotermas de fisisorción.** Se determinó la distribución de tamaño de poro y el área superficial de los materiales. Como se observar en la tabla 2, el área superficial y el volumen de poro decrecen con el incremento en el porcentaje de sodio impregnado en la zeolita; este comportamiento se debe a que el sodio ocupa el volumen de los poros del soporte, esto coincide con resultados reportados por otros autores (Ramos, 2008; Suppes, 2004).

Tabla 2. Características morfológicas de los catalizadores con sodio

Características morfológicas a 350 °C	NaX	Na <sub>2</sub> O-4.5%	Na <sub>2</sub> O-6/%
Área BET (m <sup>2</sup> /gr)	710	185	90
Diámetro medio de poro (Å)	16.61	20.93	24.71
Volumen total de poro (m <sup>3</sup> / g)	0.2951	0.0971	0.0256

**Absorción Atómica.** Esta técnica se utilizó para determinar la cantidad de metal soportado en la zeolita NaX. De acuerdo con los resultados obtenidos (no se incluyen), se puede concluir que el método de impregnación es eficaz y eficiente, puesto que se está impregnando la cantidad que se desea.

**Dispersión de Luz.** Esta técnica se basa en el análisis del patrón de dispersión generado al interactuar la luz para determinar el diámetro promedio de partícula y se utilizó con las muestras del 4.5 y 6% de sodio y la zeolita patrón, obteniendo 3.687  $\mu\text{m}$ , 3.687  $\mu\text{m}$  y 3.358  $\mu\text{m}$  respectivamente. Como se observa el incremento en el tamaño del diámetro no es significativo respecto a la zeolita patrón, esto es congruente si se considera que el porcentaje del metal soportado es menor al 10%. Es importante resaltar que no existe diferencia entre el 4.5 y el 6% de sodio, lo que confirma los resultados de las características morfológicas, que señalan una disminución importante en el área de microporos, estos resultados sugieren que para el material del 6% de sodio, el metal ocupa los espacios de los canales de la red de la zeolita disminuyendo el área superficial y aglomerando al soporte.

**Método Cualitativo de Hammett.** En cuanto a los resultados obtenidos al aplicar la técnica de indicadores de Hammett se observó que, aun cuando la zeolita de partida contiene sodio no hubo un vire de color (de blanco a rosa) con la fenolftaleína, esto indica un carácter básico débil. Cuando el porcentaje impregnado de sodio es de 4.5 y 6% la fenolftaleína cambia a violeta, lo que indica que ambos catalizadores tienen la fuerza básica suficiente para transformar la fenolftaleína en sus bases conjugadas casi en su totalidad, numéricamente estos catalizadores tienen un  $\text{pK}_a$  cercano un  $\text{pK}_a$  de 15. Los resultados mostraron un aumento en la basicidad cuando se incrementa el porcentaje de sodio impregnado (tomando en cuenta la zeolita patrón y la de 4.5%), y sin cambio al incrementar el porcentaje de sodio impregnado de 4.5 a 6%. Este comportamiento se puede explicar

porque con el 4.5% sodio se favorece la formación de sitios básicos en el catalizador por la oclusión de óxidos de sodio en la zeolita y para el material con el porcentaje de sodio del 6%, el carácter básico es prácticamente el mismo, esto se confirma con el porcentaje de ésteres metílicos que se obtuvo con estos materiales.

#### *Reacción de Transesterificación.*

**Actividad catalítica.** El porcentaje óptimo de óxido de sodio fue de 4.5% con 98.6% de biodiesel, si se considera que la diferencia entre el porcentaje de ésteres metílicos con el 4.5 y el 6% de  $\text{Na}_2\text{O}$  no es significativa (0.5%). Es decir con el 6% de óxido se obtuvo un 99.1% de biodiesel. Como se observa, en ambos casos se cumple con la norma UNE 14214. También se evaluó la estabilidad del catalizador en un periodo de 12 semanas, en la semana 1 se obtuvo un 99.1% de ésteres metílicos, en la semana 4 el 98.8%, en la semana 8 se obtuvo el 98.2% y en la semana 12 el 97.9%. Se puede concluir que la disminución en el tiempo no es significativa, y que considerando que la zeolita de partida es higroscópica, el ensuciamiento del catalizador con compuestos del ambiente puede ocasionar su contaminación y con ello bloqueo de los poros.

**Caracterización del Biodiesel.** Las propiedades fueron evaluadas de acuerdo a la norma UNE-EN 14214. El producto obtenido con el 4.5 y el 6% de óxido de sodio cumple con todas las especificaciones, lo que asegura su viabilidad técnica, además en caso de utilizarse como biocombustible se podría disminuir su costo al utilizarse en mezclas con el diesel de origen fósil, siendo lo más común 20% de diesel fósil y 80% de biodiesel (Demirbas, 2005).

**Optimización del sistema con  $\text{Na}_2\text{O}$ -4.5/ $\text{NaX}$ .** Se decidió optimizar el sistema con el 4.5% de óxido de sodio, esto obedece a que en base a los resultados obtenidos con este catalizador, se esperaba poder escalar la reacción de transesterificación utilizando este material. Se trabajó con la metodología de superficies de respuesta. Esta técnica permite construir un modelo matemático para analizar una variable de interés (biodiesel) y como es influenciada por otras (cantidad de catalizador respecto al aceite, relación molar alcohol: aceite, temperatura de reacción). El objetivo es determinar las condiciones óptimas del sistema (condiciones de reacción) para obtener el mayor porcentaje de ésteres metílicos a condiciones moderadas de operación.

En la tabla 1 se presentaron los niveles de los factores con los que se trabajó. Se entiende por factor a las condiciones del proceso que influyen la variable respuesta: cantidad de catalizador respecto al aceite (en porcentaje); relación molar alcohol: aceite, temperatura de reacción. Y por respuesta se refiere a la cantidad medible cuyo valor se ve afectado al cambiar los niveles de los factores de estudio, en este caso el porcentaje de biodiesel. Se han reportado en otros trabajos que la función de respuesta para la reacción de transesterificación es una ecuación polinomial, y para este sistema se obtuvo una ecuación de segundo grado utilizando el SPSS versión 14 (Pinzi, 2010; Tan, 2010; Vicente, 1998).

$$B = 63.3083 + 10.1944 X_1 + 4.2650 X_2 + 9.2694 X_3 + 5.6583X_1^2 + 1.9633X_2^2 + 8.2333 X_3^2 + 1.6300 X_1X_2 - 0.9367 X_1X_3 + 0.6208 X_2X_3$$

Donde: B es el porcentaje de biodiesel (%),  $X_1$  es la temperatura de reacción ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $X_2$  es la cantidad de catalizador (% en peso), y  $X_3$  es la relación molar alcohol: aceite.

De acuerdo con los coeficientes de la ecuación codificada se puede deducir que las variables que tiene un mayor efecto en la reacción de transesterificación son: temperatura de reacción  $X_1$ , y la relación molar alcohol: aceite  $X_3$ , y la interacción de las variables  $X_1X_2$ . En cuanto a la interacción  $X_1X_3$  temperatura-relación molar alcohol: el aceite tiene un efecto negativo en dicha reacción. Estos valores permitirán proponer valores para optimizar el proceso, se podrán inferir los valores con el análisis de las superficies de nivel, o bien se pueden proponer valores y sustituirlos en la ecuación y con ello inferir el comportamiento del sistema. Se llevaron a cabo 30 reacciones, para modelar el sistema, los valores de porcentaje de biodiesel que se obtuvieron van desde 53.82 hasta 99.3%, dependiendo de las condiciones de reacción. Para cada condición se llevaron a cabo tres repeticiones.

El modelo se evaluó con un análisis ANOVA con un nivel de significancia del 95%. El nivel de correlación alcanzado fue del 92.5%, esto indica que el modelo es significativamente adecuado. Resultados similares han sido reportados en otros trabajos (Zhang, 2010). A continuación se incluyen las superficies de nivel que se obtuvieron a partir del modelo matemático, así como el análisis hecho a cada gráfica. Como se observa en la figura 3, a mayor temperatura de reacción el porcentaje de biodiesel se incrementa, en cuanto a la cantidad de catalizador se genera un mínimo

con el 7.5% en peso, y se presentan dos máximos con 5 y 10% en peso de catalizador a 40 °C. Sin embargo, a 60 °C se presenta un comportamiento prácticamente constante, sin importar la cantidad de catalizador, esto confirma lo mencionado en el modelo matemático. Además esto sugiere que a una mayor temperatura se tendrá un porcentaje de ésteres metílicos cercano o igual al 100%.

En la figura 4, se observa un comportamiento constante a prácticamente cualquier temperatura con una relación molar aproximadamente de 5.5:1, sin embargo, con una relación molar de 6:1 a 50 °C se presenta un mínimo, y un máximo a 60 °C. Esto sugiere que a temperaturas entre 60 y 65 °C con relaciones molares mayores de 6:1 es posible obtener un porcentaje de biodiesel cercano a 100%.

De la figura 5 es posible confirmar los resultados de las gráficas anteriores, como se observa con un 7.5% en peso de catalizador se tienen los porcentajes más bajos de biodiesel, ello sugiere que para obtener porcentajes de ésteres metílicos cercanos al 100% es necesario trabajar con porcentajes en peso de catalizador de 10% y una relación molar alcohol: aceite mayor o igual a 6:1.

#### 4. Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos, es posible concluir lo siguiente:

Se evaluó la actividad catalítica del material  $\text{Na}_2\text{O}-4.5/\text{NaX}$  en la reacción de transesterificación, a condiciones moderadas de operación, obteniendo un biocombustible cuya composición es mayor al 90% en peso de ésteres metílicos. Además, el biodiesel cumple con especificaciones establecidas en la norma europea UNE-EN-14214.

La estabilidad del material  $\text{Na}_2\text{O}-4.5/\text{NaX}$  es adecuada, con un buen manejo del material puede tener una vida útil de por lo menos 12 semanas, generando un producto de por lo menos 90% de ésteres metílicos.

De acuerdo con la optimización hecha del sistema, es posible escalar la reacción a diferentes relaciones de las variables y obtener un porcentaje de biodiesel en peso del 100%.

Con las técnicas de caracterización empleadas fue posible evaluar la técnica de impregnación seca que resultó ser eficaz y eficiente para el material  $\text{Na}_2\text{O}/\text{NaX}$ .

## 5. Referencias

- Albuquerque, M.C., Jiménez-Urbistondo, I., Santamaría-González, J., Mérida-Robles, J.M., Moreno-Tost, R., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A., Azevedo, D.C., Cavalcante Jr., C.L. y Maireles-Torres, P. (2008). CaO Supported on Mesoporous Silicas as Basic Catalysts for Transesterification Reactions. *J. Mol. Catal.* 334:35-43.
- Barthomeuf, D. (2003). Framework Induced Basicity in Zeolites. *Microporous Mesoporous Mat.* 66:1-14.
- Blommel, P.G. y Randy, D. (2008). *Production of Conventional Liquid Fuels from Sugar*. USA: Ed. Virent Energy Systems. Inc. Madison WI.
- Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillio, G. y Chodorge, J.A. (2006). New Heterogeneous Process for Biodiesel Production: A Way to Improve the Quality and the Value of the Crude Glycerin Produced by Biodiesel Plants. *Catal. Today.* 106:190-192.
- Davis, R.J. (2000). New Perspectives on Basic Zeolites as Catalysts and Catalyst Supports. *J. Catal.* 216:396-405.
- Demirbas, A. (2005). Biodiesel Production from Vegetable Oils Via Catalytic and Non-Catalytic Supercritical Methanol Transesterification Methods. *Prog. Energ. Combust.* 31:466-487.
- Di Serio, M., Ledda M., Cozzolino, M., Minutillo, G., Tesser, R. y Santacesaria, E. (2006). Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45:3009-3014.
- Di Serio, M., Tesser, R., Pengmei, L. y Santacesaria, E. (2008). Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. *Energy Fuels.* 22:207-217.
- Dossin, T.F., Reyniers, M.F., Berger, R.J. y Marin, G.B. (2006). *Simulation of Heterogeneously MgO-catalyzed Transesterification for Fine-chemical and Biodiesel Industrial Production*. *Appl. Catal. B: Gen.* 67: 136-148.
- Encinar, J.M., González, J.F. y Rodríguez-Reinares, A. (2005). Biodiesel from Used Frying Oil. Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44: 5491-5499.
- Ertl, G. (1997). *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Vol. 3. Estados Unidos: Ed. Wiley Online Library.

- Filippis, P.D., Borgianni, C. y Paolucci, M. (2005). Rapeseed Oil Transesterification Catalyzed by Sodium Phosphates. *Energy Fuels*. 19: 2225-2228.
- Freedman, B., Pryde, E.H. y Mounts, T.L. (1984). Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61: 1638-1643.
- Freedman, B., Pryde, E.H. y Mounts, T.L. (1986). Transesterification Kinetics of Soybean Oil. *J.AOCS*. 63: 1375-1380.
- Fukuda, H., Kondo, A. y Noda, H. (2001). Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *J. Biosci. Bioeng.* 95: 405-416.
- Geise, R. (2002). Biodiesel's Bright Future Deserves Equality. *Render Mag.* 31: 16-17.
- Gerpen, J.V. (2005). Biodiesel Processing and Production. *Fuel Process. Tech.* 86: 1097-1101.
- Liu, X., He, H., Wang, Y. y Zhu, S. (2007). Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel Using Sro as a Solid Base Catalyst. *Catal.s Commun.* 8: 1107-1111.
- Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D.E., Suwannakarn, K., Bruce, D.A. y Goodwin Jr., J.G. (2005). Synthesis of Biodiesel Via Acid Catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44: 5353-5363.
- Ma, F. and Milford, A.H. (1995). Biodiesel Production: A Review. *Bioresour. Technol.* 70: 1-15.
- MacLeod, C.S., Harvey, A.P., Lee, A.F. y Wilson, K. (2008). Evaluation of the Activity and Stability of Alkali-Doped Metal Oxide Catalysts for Application to an Intensified Method of Biodiesel Production. *Chem. Eng. J.* 135: 63-70.
- Marchetti, J.M., Miguel, V.U. y Errazu, A.F. (2007). Possible Methods for Biodiesel Production. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 11: 1300-1311.
- Mittelbach, M. y Renschmidt, C. (2004). *Biodiesel: The Comprehensive Handbook*. Austria: Ed. Boersedruck Ges.m.b.H.
- NBB (National Institute of Standard and Technology) (2009). Estados Unidos. Artículo en línea, disponible en: <http://srdata.nist.gov/xps/>. Consultado en enero 2010.

- Perego, C. y Villa, P. (1997). Catalyst Preparation Methods. *Catal. Today*. 34: 281-305.
- Pinna, F. (1998). Supported Metal Catalyst Preparation. *Catal. Today*. 41: 129-137.
- Pinzi, S., Lopez-Gimenez, F.J., Ruiz, J.J. y Dorado, M.P. (2010). Response Surface Modeling to Predict Biodiesel Yield in a Multi-Feedstock Biodiesel Production Plant. *Bioresour. Technol.* 101: 9587-9593.
- Plentz-Meneghetti, S.M., Meneghetti, M.R., Wolf, C.R., Silva, E.C., Lima, G.E., De Lira-Silva, L., Serra, T.M., Cauduro, F. y De Oliveira, L.G. (2006). Biodiesel from Castor Oil: A Comparison of Ethanolysis versus Methanolysis. *Energy Fuels*. 20: 2262-2265.
- Ramos, M.J., Casas, A., Rodriguez, L., Romero, R. y Pérez, A. (2008). Transesterification of Sunflower Oil over Zeolites Using Different Metal Loading. A Case of Leaching and Agglomeration Studies. *Appl. Catal. A: Gen.* 346: 79-85.
- Romero, M.D., Ovejero, G., Rodríguez, A., Gómez, J.M. y Agueda, I. (2004). O Methylation of Phenol in Liquid Phase over Basic Zeolites. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43: 8194-8199.
- Suppes, G.J., Desari, M.A., Daskocil, E.J. y Mankidy, E.J. (2004). Transesterification of Soybean Oil with Zeolite and Metal Catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 257: 213-223.
- Tan, T.K., Gui, M.M., Lee, K.T. y Mohamed, A.R. (2010). An Optimized Study of Methanol and Ethanol in Supercritical Alcohol Technology for Biodiesel Production. *J. Supercrit. Fluid.* 53: 82-87.
- Verziu, M., Cojocar, B., Hu, J., Richards, R., Ciuculescu, C. y Filip, P. (2008). Sunflower and Rapeseed Oil Transesterification to Biodiesel over Different Nanocrystalline MgO Catalysts. *Green Chem.* 10: 373-381.
- Vicente, G., Coteron, A., Martinez, M. y Aracil, J. (1998). Application of the Factorial Design of Experiments and Response Surface Methodology to Optimize Biodiesel Production. *Ind. Crops Products*. 8: 29-35.
- Walton, K.S., Morgan, B., Abney, M. y Le Van, D. (2006). CO<sub>2</sub> Adsorption in Y and X Zeolites Modified by Alkali Metal Cation Exchange. *Micropor. Mesopor. Mat.* 91: 78-83.
- Xie, W. y Huang, X. (2006). Synthesis of Biodiesel from Soybean Oil Using Heterogeneous KF/ZnO Catalyst. *Catal. Lett.* 107(1-2): 53-59.

- Yan, S., Lu, H. y Liang, B. (2008). Supported CaO Catalysts Used in the Transesterification of Rapeseed Oil for the Purpose of Biodiesel Production. *Energy Fuels*. 22: 646-651.
- Zhang, J., Chen, S., Yang, R. y Yan, Y. (2010). Biodiesel Production from Vegetable Oil Using Heterogeneous Acid and Alkali. *Catalyst. Fuel*. 89: 2939-2944.
- Zhou, W. y Boocock, D.G. (2006). Phase Behavior of the Base-Catalyzed Transesterification of Soybean Oil. *JAOCS*. 83: 1041-1045.
- Zhu, H., Wu, Z., Chen, Y., Zhang, P., Duan, S., Liu, X. y Mao, Z. (2006). Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process. *Chinese J. Catal*. 27: 391-396.
- Zmijewski, M. y Kaufman, K.R. (1983). Laboratory Endurance Test of a Sunflower Oil Blend in a Diesel Engine. *JAOCS*. 60: 1567-1573.

