

## **OBTENCIÓN DE BIODIESEL SOBRE HIDROTALCITAS TIPO: Mg-Al, Co-Mg-Al, Ni-Mg-Al y Cu-Mg-Al ASISTIDA POR RADIACIÓN DE MICROONDAS**

I. R. Córdova\*, S.P. Paredes, S.O. Flores, F. J. Zarco, O. Díaz, O. Ríos Berny, M. A. Valenzuela.

Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Laboratorio de Catálisis y Materiales, Av. IPN s/n Zacatenco, 07738 México, México

\*Tel/Fax: (+7) 52 55 57 29 60 00, ext 55293 ; mail: [iacordova@ipn.mx](mailto:iacordova@ipn.mx)

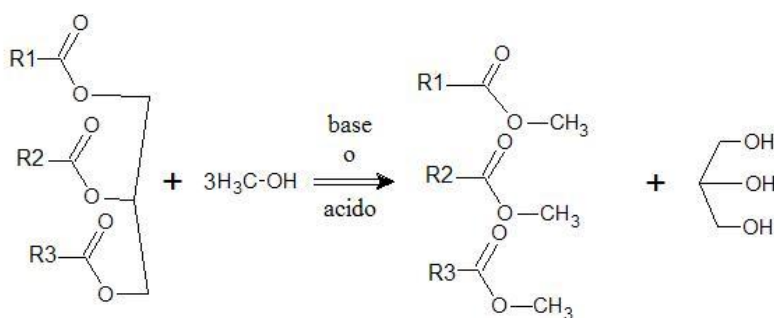
### **RESUMEN**

Se sintetizaron Compuestos Tipo Hidrotalcita (CTH) Mg-Al, Co-Mg-Al, Ni-Mg-Al y Cu-Mg-Al por el método de co-precipitación con una relación metálica molar de  $X=0.33$ , empleando para la formación de la fase cristalina radiación de ultrasonido. En las hidrotalcitas trimetálicas el contenido de Co, Ni y Cu fue del 20%. Todos los materiales sintetizados exhiben los patrones característicos de DRX y las vibraciones metal-oxígeno características observadas por FT-IR que corresponden a CTH libres de impurezas; los CTH se calcinaron a 853 K durante 18 h en atmósfera de aire.

Se optimizó el tiempo de reacción, la relación molar metanol/aceite y la masa de catalizador en la transesterificación del aceite de canola en biodiesel asistida por microondas para la hidrotalcita bimetalica calcinada Mg-Al. Se encontró que en el caso de las hidrotalcitas trimetálicas calcinadas las conversiones de biodiesel presentan el siguiente comportamiento: Mg-Al > Co-Mg-Al > Ni-Mg-Al, Cu-Mg-Al. El biodiesel obtenido, se identificó por espectroscopia FT-IR y las conversiones se calcularon por datos de RMN  $^1\text{H}$ .

## 1.- Introducción

En los últimos años la disminución de las reservas de combustibles de origen fósil, aunado a los problemas que han ocasionado al medio ambiente desafía a muchos investigadores a desarrollar combustibles alternos en lugar del petróleo y sus derivados. Entre ellos el biodiesel obtenido por la transesterificación de aceite vegetal y/o de grasa animal con alcoholes de cadena corta empleando un ácido y/o base como catalizador (Figura 1), promete ser una fuente de energía limpia que puede reemplazar al petrodiesel en dispositivos como calentadores domésticos y en motores de combustión interna sin mayores ajustes.



*Figura 1. Reacción de transesterificación*

Actualmente el estudio de la reacción de transesterificación principalmente se centra en la sustitución de catalizadores homogéneos ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) por sólidos porosos, debido a que estos se pueden regenerar, ser amigables con el medio ambiente y se elimina el uso de grandes cantidades de agua en la purificación del biodiesel[1,3].

Los catalizadores sólidos porosos, presentan diferentes grados de acidez/basicidad y pueden potenciarse sus propiedades catalíticas, empleando mezclas con hidróxidos metálicos y/o por modificación de su red cristalina, como en el caso de los compuestos tipo hidrotalcitas (CTH). Estos catalizadores sólidos en su forma calcinada, al presentar mayor basicidad y área de superficie específica pueden incrementar la conversión y la selectividad en la obtención de biodiesel.

Convencionalmente la reacción de transesterificación se lleva a cabo por calentamiento en reflujo. No obstante, muchos trabajos científicos publicados recientemente presentan el uso de la radiación de microondas como una ventaja frente al calentamiento en placas eléctricas o baños de aceite, debido a los cortos tiempo de reacción que se atribuye específicamente al efecto de sobrecalentamiento y el aumento de presión en los reactores[2]. El mecanismo de interacción de la radiación de microondas con las moléculas, consiste en provocar la rotación de los dipolos dentro del líquido lo que causa que las moléculas polares se alineen y luego relajen en el campo oscilante de la radiación electromagnética. Cuando la energía de la rotación de esos dipolos se disipa se produce el calentamiento del líquido.

En este trabajo se sintetizaron los CTH: bimetalico Mg-Al y trimetalicos Co-Mg-Al, Ni-Mg-Al y Cu-Mg-Al mediante irradiación por ultrasonido, con esta técnica se disminuye el tiempo de reacción y las condiciones de operación (presión y temperatura) en comparación con los métodos convencionales de síntesis. Este método además contribuye a controlar las propiedades de textura (área de superficie específica, porosidad, distribución de tamaño de poro, etc) y estructurales (grado de cristalinidad u ordenamiento) variando el tipo de anión interlamilar, el tiempo y la intensidad de la irradiación[4].

Los CTH en su forma calcinada se evaluaron en la transesterificación de aceite de canola asistida por radiación de microondas.

## **2.- Parte Experimental**

### **2.1 Síntesis de Compuestos Tipo Hidrotalcitas (CTH) por irradiación de ultrasonido.**

Los CTH I – IV (Tabla 1) con una relación metálica molar de  $M^{+3}/(M^{+3} + M^{+2}) = 0.33$  se sintetizaron por el método de co-precipitación empleando una solución de NaOH, en un intervalo de pH = 12–13. Las soluciones de los reactantes se adicionaron en forma simultánea gota a gota bajo agitación constante, manteniendo la mezcla en un medio inerte de nitrógeno. La etapa de formación de las estructuras de las hidrotalcitas formadas se llevó a cabo por irradiación de ultrasonido empleando el equipo Branson 5510 a 60°C durante 15

minutos. La optimización del proceso de síntesis, se llevó a cabo, mediante el análisis de difractogramas de rayos X de las muestras obtenidas.

Los CTH se calcinaron a sus respectivos óxidos en un horno tubular, bajo flujo constante de aire, a 853 K durante 18h.

*Tabla1. Relación de metales empleados en la síntesis de CTH I - IV*

<i>CTH</i>	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>
$M^{+2}$	Mg	Mg-Ni	Mg-Co	Mg-Cu
$M^{+3}$	Al	Al	Al	Al
$A^{-}$	NO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub>

## 2.2 Caracterización de CTH

Los patrones de difracción de los CTH, se obtuvieron en un difractómetro Bruker Discovery D-8, con ánodo de cobre. La estructura de los CTH y sus óxidos mixtos respectivos así como el biodiesel obtenido de la evaluación de los mismos en la transesterificación del aceite de canola, se analizaron en el equipo Nexus 470 FT-IR en el infrarrojo medio. La identificación de las muestras de biodiesel se llevó a cabo por espectroscopia de RMN  $^1H$ , en un equipo Varian 300 MHZ, en CDCl<sub>3</sub>.

## 2.3 Transesterificación del aceite de canola con irradiación de microondas

En un tubo de cultivo con tapa de rosca (Pyrex de 25 ml. de volumen) se colocó una mezcla de 250mg de hidrotalcita Mg-Al calcinada (5% en peso) con 2.2 g. de Metanol Anhidro (Relación molar 12:1) (Fermont), posteriormente se adicionaron 5 g. de aceite de canola comestible y se mezclaron durante 1 h hasta emulsionar. El tubo cerrado se colocó en un cristizador con agua dentro del horno de microondas comercial (Marca LG, 1000W) y la mezcla se irradió durante 15 minutos a una potencia del 80%.

Los productos se separaron por decantación. El biodiesel se desecó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro (Alyt 99.99%), finalmente se analizó por FT-IR y RMN <sup>1</sup>H, obteniéndose una conversión del 41%.

Con base en la conversión obtenida para la hidrotalcita Mg-Al bajo estas condiciones de reacción, se variaron los siguientes parámetros experimentales: Tiempo de irradiación (5, 10, 15 y 20 min.), Relación molar metanol/aceite (6:1, 12:1 y 18:1), Masa de catalizador (5, 10 y 15% en peso), con el objeto de evaluar los CTH calcinados Co-Mg-Al, Ni-Mg-Al y Cu-Mg-Al en condiciones óptimas.

## 2.4 Cuantificación de FAME por RMN <sup>1</sup>H

La conversión de los ésteres metílicos (FAME), se determinó por espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H (Varian 300MHz) mediante la ecuación 1 [5], a partir de la integración de las señales de los protones del grupo metoxi del éster metílico (-OCH<sub>3</sub>) observada a 3.63 ppm y de el grupo alfa-metileno exhibida a 2.3 ppm.

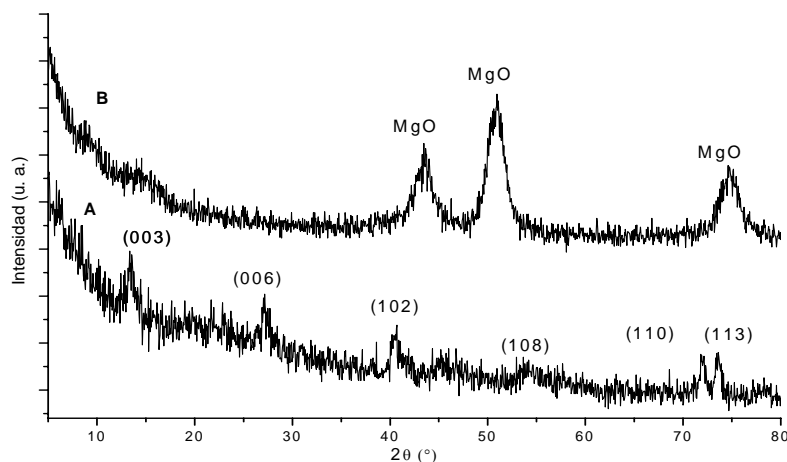
$$\%Conversion = 100 \cdot \frac{2 \cdot (A_{-OCH_3})}{3 \cdot (A_{\alpha CH_2})} \quad (1)$$

## 3.- Resultados y discusión

### 3.1 Caracterización de los CTH

Los patrones de difracción de rayos X de los CTH bimetalica de Mg-Al (2A) y trimetálicas calcinadas de M<sup>+2</sup>-Mg-Al (M<sup>+2</sup> = Co, Ni y Cu)(2B) se presentan en la Figura 2. En las gráficas se indican los compuestos identificados para cada caso.

Se identificó a la periclase (MgO) en los productos de la calcinación de los CTH bimetalica(2A) y trimetálicas (2B)[6,7].



*Figura 2. Patrones de DRX de los CTH*

Al término de la calcinación los productos resultan en una mezcla de óxidos monometálicos, estos óxidos poseen un tamaño de cristal aproximado de 6 a 7 nm estimado de acuerdo con la ecuación de Scherrer.

Los CTH en su forma natural y calcinada se identificaron además por FT-IR espectroscopia. En la Tabla 2 se muestran las bandas de vibración de estiramiento de los principales grupos funcionales identificados [8,9].

*Tabla 2 Identificación de CTH por FT-IR*

Señal (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3696	$\nu(\text{O-H libre})$
3525	$\nu(\text{O-H agua})$
1380	$\nu(\text{NO}_3)$
1440	$\nu(\text{CO}_3)$
649, 571, 547, 466	$\nu(\text{M}^{2+}-\text{O}), \nu(\text{M}^{3+}-\text{O})$

En relación al tratamiento con ultrasonido de las especies sintetizadas, se encontró que la cristalinidad se favorece con el incremento del tiempo de irradiación hasta aproximadamente 20 minutos, por el contrario a tiempos mayores de irradiación se presenta una pérdida de cristalinidad de las mismas.

Con el fin de aumentar la porosidad y el carácter básico, los CTH se calcinaron a 853 K durante 18 h bajo flujo de aire. Los óxidos metálicos obtenidos, se evaluaron en la reacción de transesterificación de aceite de canola con metanol.

### 3.2 Transesterificación del aceite de canola (evaluación catalítica de los CTH)

En la Tabla 3, se presentan las conversiones porcentuales de los ésteres metílicos obtenidos para cada catalizador empleado en la transesterificación del aceite de canola. Los porcentajes relativos, se calcularon a partir de la integración de la señal del grupo metoxi – OCH<sub>3</sub> (3.63 ppm) de los espectros de RMN <sup>1</sup>H medidos [5].

Se observa que para las hidrotalcitas Mg-Al y Co-Mg-Al, en su forma calcinada presentan la mayor actividad catalítica. Las conversiones varían desde un 51.5 hasta el 15 % respectivamente. Estos valores de conversión están relacionados con un mayor contenido de la periclase (MgO) en los productos calcinados. Además, se observa un efecto del tamaño del cristal sobre la conversión; mayores tamaños de cristal resultan en valores mayores de conversión. En los demás catalizadores empleados (Ni y Cu), el bajo rendimiento obtenido de biodiesel (~7 %), se relaciona con la disminución del contenido de óxido de magnesio[3].

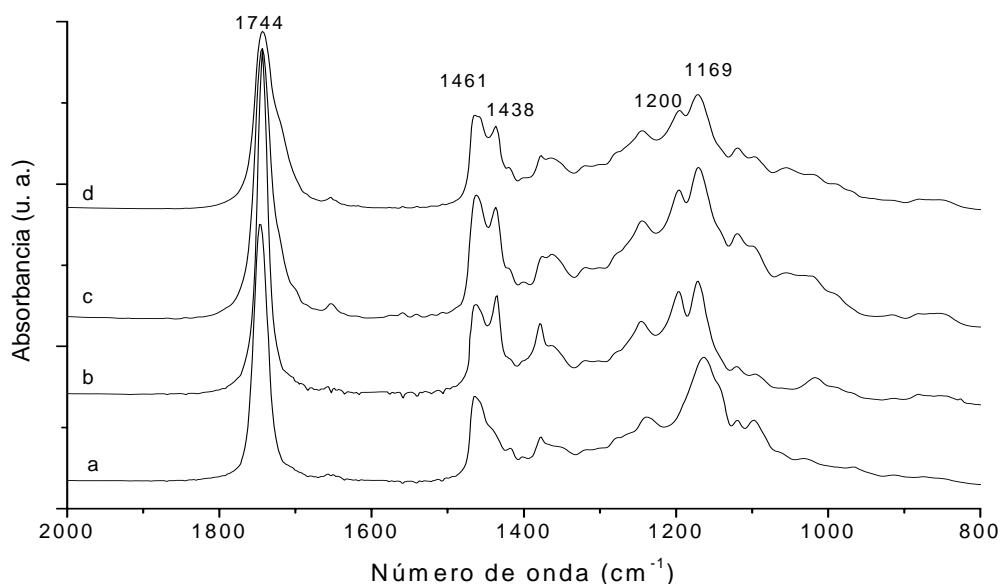
*Tabla 3. Rendimiento de ésteres metílicos*

CTH	Estructura	% de Ésteres Metílicos
Mg-Al	<b>Óxido</b>	51.5
Co-Mg-Al	<b>Óxido</b>	15
Ni-Mg-Al	<b>Óxido</b>	7
Cu-Mg-Al	<b>Óxido</b>	7

### 3.3 Identificación de biodiesel

#### 3.3.1 Identificación de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) por FT-IR

La identificación del biodiesel se llevó a cabo en el espectrómetro de FT-IR Nicolet Nexus 470 mediante películas esparcidas sobre cristal de KBr. En la Figura 3 se exhiben los espectros de las muestras analizadas (b, c y d) presentan las mismas señales características de la mezcla de ésteres metílicos de los ácidos oléico y linoléico (FAME) del biodiesel obtenido, mientras que en el espectro (a) se aprecian las bandas características del triglicérido en el intervalo de  $1400$  a  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Las principales bandas de absorción se presentan a  $3008$ ,  $2925$  y  $2853\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a vibraciones de estiramiento de los grupos  $\nu(\text{CH}_3)$  y  $\nu(\text{CH}_2)$  de la cadena alifática. A  $1744\text{ cm}^{-1}$  aparece una intensa y fina banda que se atribuye al grupo  $\nu(\text{C}=\text{O})$ . En el intervalo de número de onda de  $1169 - 1200\text{ cm}^{-1}$  se exhibe la banda de mediana intensidad del grupo  $\nu(\text{C}-\text{O})$  del éster metílico de los ácidos oléico y linoléico.

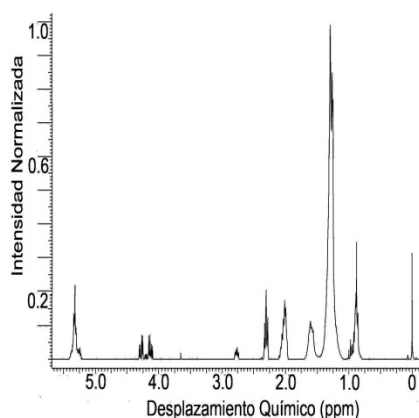


*Figura 3. Espectros de FT-IR de: a. Aceite de canola comercial, b. Biodiesel en Mg-Al, c. Biodiesel en Co-Mg-Al d. Biodiesel en Ni-Mg-Al.*

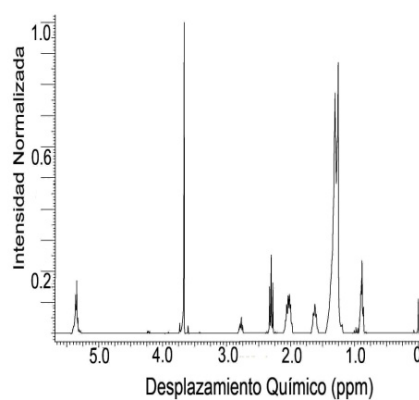


### 3.3.2 Identificación de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) por RMN $^1\text{H}$

En la Figura 4 se muestra el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del aceite canola y en la Figura 5 de una de las muestras sintetizadas de biodiesel. A 3.63 ppm, aparece un singulete intenso a 3.63 ppm (Figura 5) perteneciente a los protones de los ésteres metílicos ( $-\text{OCH}_3$ ) de los ácidos oleico y linoleico (FAME) y desaparecen las señales de los protones correspondientes al triglicérido que en el aceite de canola se exhiben en forma de multiplete en la región de 4.1 a 4.4 ppm (Figura 4).



*Figura 4. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de aceite de canola*



*Figura 5. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de biodiesel en Mg-Al calcinada*

## 4. Conclusiones

- 1.- Se sintetizaron catalizadores de CTH mediante el método de reconstrucción de las estructuras por irradiación de ultrasonido los cuales, se identificaron por patrones de DRX e infrarrojo espectroscopia.
- 2.- La actividad de los catalizadores en la transesterificación del aceite de canola, depende directamente del contenido de periclase formado durante la calcinación de los CTH.
- 3.- El tamaño del cristal de la periclase formada, tiene un efecto directo sobre la conversión del aceite de canola en biodiesel.

4.- La inclusión de los cationes divalentes de Co, Ni y de Cu en la estructura de los CTH tiene un efecto detrimental sobre la conversión de la transesterificación.

## 5.- Agradecimientos

Este trabajo fue auspiciado por el proyecto SIP No. 20090536 del Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México.

## 6.- Referencias

- [1] T.Palligarnai, M.B.Vasudevan, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 421(2008).
- [2] S.Zhang, Y. Zu, Y. Fu, M.luo, D. Zhang, T. Effert, *Bioresource Technology* 101, 931(2010)
- [3] G. C. Macala, A.W.Robertson, C.L. Johnson, Z.B. Day, R.S. Lewis, M.G. White, A.V. Iretskii, P.C.Ford; *Catal. Lett.* 205(2008).
- [4] S.P.Paredes, G.Fetter, P. Bosch and S. Bulbulian , *J. of Mater. Sci.* 41, 3377(2006)
- [5] G. Gelbard, O. Brés,R.M. Vargas; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72,1239(1995)
- [6] W. Xie, H. Peng, L. Cheng, *J. of Molecular catalysis A: Chemical* 246,24(2006)
- [7] J. I. Di Cosimo, V. K. Diez, M. Xu, E. Iglesia y C.R. Apesteguía, *Journal of Catalysis* 178,499(1998)
- [8] B. Zapata, P. Bosh, M.A. Valenzuela, G. Fetter, S.O. Flores, I. R. Córdova; *Mater. Lett.*57 (2002) 679
- [9] J. Sanchez Valente, F. Figueras, M. Gravelle, P. Kumbhar, J. Lopez and J.P. Besset; *J. of Catalysis* 189 (2000) 370
- osch, J. Mater. Chem., 12, 3832, (2002).