

**“Producción de biodiésel a partir de aceites no
comestibles empleando el material metal-orgánico
MOF-5 como catalizador”**

TESIS

PRESENTADA COMO REQUISITO PARA OBTENER EL
GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS EN MANEJO DE
RECURSOS NATURALES TROPICALES**

POR

Ingeniero Ambiental

Alexis Chávez Yam

Asesores:

Dr. Alejandro Zepeda Pedreguera

Dra. Susana Rincón Arriaga

Mérida, Yuc., México, Septiembre de 2016

“El presente trabajo no ha sido aceptado o empleado para el otorgamiento de título o grado diferente o adicional al actual. La tesis es resultado de las investigaciones del autor, excepto donde se indican las fuentes de información consultadas. El autor otorga su consentimiento a la UADY para la reproducción del documento con el fin del intercambio bibliotecario siempre y cuando se indique la fuente”.

AGRADECIMIENTOS

A mi familia: primeramente a mi madre, mi guía, ejemplo de fortaleza, empeño y dedicación, mi hermana y mis abuelos pilares importantes de mi vida, a mi padre por su apoyo y a esos tres seres de cuatro patas que alegran todos mis días.

A mis asesores la Dra. Susana Rincón y el Dr. Alejandro Zepeda por permitirme formar parte de un maravilloso grupo de trabajo, por los conocimientos y valores académicos transmitidos pero sobre todo por el apoyo y la motivación para crecer en lo profesional y en lo personal.

A la Dra. Alma Corona y al Dr. J. Enrique Ruiz, por su tiempo dedicado a la revisión de mi proyecto de investigación, por sus valiosas aportaciones, correcciones y consejos brindados

A mis compañeros de laboratorio: Henry, Ángel, Alejandro, Eva, Adriana, Roberto por hacer siempre ameno el tiempo dedicado al trabajo, por compartir sus experiencias, apoyo y alegrías y sobre todo por permitirme siempre disfrutar de su compañía estos dos últimos años en el laboratorio.

Agradezco al Universidad Autónoma de Yucatán por todas las facilidades otorgadas para la realización de esta tesis, así como al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por el apoyo económico brindado a través de su beca nacional para jóvenes estudiantes de posgrado en México, y al apoyo financiero del proyecto Conacyt 215242.

.

Y a mi compañera de alegrías, tristezas aventuras y retos, a ti Eugenia, por lograr que en mi vida las palabras amor, esperanza y sueños sean realidad.

RESUMEN

En los últimos años a nivel mundial la producción de biocombustibles ha ganado mayor importancia debido a que se presenta como una solución alternativa a los problemas, tanto ambientales como económicos, derivados del uso de combustibles fósiles. Un ejemplo es el biodiésel; combustible obtenido de aceites vegetales o grasas animales, que puede ser usado total o parcialmente como sustituto del diésel de petróleo en los motores de ignición, sin requerir modificaciones sustanciales de los mismos. Actualmente uno de los retos que se presenta con el biodiésel es la búsqueda de cultivos o fuentes alternativas para emplear como materias primas y evitar el uso de aceites destinados al sector de alimentos, así como reducir costos y a aumentar la sustentabilidad del proceso. Sin embargo, estos cultivos o fuentes alternativas son de menor calidad que los aceites comestibles, comúnmente empleados en la producción de biodiésel, impidiendo su uso en los sistemas tradicionales de catálisis homogénea. Es por ello que surge la necesidad de investigar nuevos catalizadores capaces de tolerar y llevar a cabo la producción de biodiésel con estos tipos de materia prima, en busca de alcanzar los mismos rendimientos que los sistemas tradicionales de producción. En este trabajo de tesis se evaluó la capacidad catalítica del material metal-orgánico MOF-5, como catalizador ácido heterogéneo para llevar a cabo las reacciones de esterificación y transesterificación de manera simultánea con dos aceites vegetales no comestibles (aceite de *Jatropha curcas* y aceite reciclado de cocina) empleados como fuentes alternativas de materia prima para la producción de biodiésel. Para el estudio se estableció una metodología de superficie de respuesta (MSR), que permitió evaluar los efectos individuales y combinados de cuatro variables de reacción (relación molar metanol/aceite, tiempo de reacción, temperatura y cantidad de catalizador), así como establecer sus valores óptimos sobre la producción de biodiésel a partir de cada aceite. Por último se evaluó la capacidad de reutilización del MOF-5 en la producción de biodiésel a partir del aceite reciclado de cocina, bajo las condiciones óptimas establecidas con la MSR.

Palabras clave: Ácidos grasos libres, metil ésteres, biodiésel, transesterificación, esterificación, aceites comestibles, aceites no comestibles, catálisis heterogénea, catálisis ácida, metodología de superficie de respuesta, materiales metal-orgánicos.

ÍNDICE GENERAL

I. INTRODUCCIÓN GENERAL.....	1
II. MARCO TEÓRICO	2
<u>1.</u> BIODIÉSEL	2
<u>2.</u> MATERIAS PRIMAS.....	3
<u>2.1</u> Aceites comestibles	5
<u>2.2</u> Aceites no comestibles.....	5
<u>3.</u> MÉTODOS DE PRODUCCIÓN	10
<u>3.1</u> Reacción de transesterificación	10
<u>4.</u> MATERIALES METAL-ORGÁNICOS	15
III. OBJETIVO	19
IV. BIBLIOGRAFÍA.....	20
V. ARTICULO CIENTÍFICO	30
VI. CONCLUSIONES GENERALES DE LA TESIS	51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distribución global aproximada de la <i>J. curcas</i>	6
Figura 2. Proceso de transesterificación de triglicérido a glicerol	11
Figura 3. Estructura del MOF-5	16

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Ventajas y desventajas del biodiésel.....	3
Cuadro 2. Clasificación de materias primas en la producción de biodiésel	4
Cuadro 3. Rendimiento por hectárea de cultivos utilizados para biodiésel.....	7
Cuadro 4. Catalizadores ácidos heterogéneos en la producción de biodiésel	15
Cuadro 5. Propiedades estructurales del MOF-5.....	17
Cuadro 6. Área superficial de diversos catalizadores heterogéneos.....	17

I. INTRODUCCIÓN

El biodiésel es un biocombustible utilizado en motores diésel, obtenido de aceites vegetales o grasas animales, cuyos beneficios ambientales, operacionales y económicos asociados a su utilización como combustible alternativo han sido reportados ampliamente en la literatura. A nivel industrial su método de producción más empleado involucra la transesterificación por catálisis alcalina de aceites vegetales comestibles con un alcohol, logrando altos rendimientos y tiempos cortos de reacción bajo condiciones moderadas de temperatura y presión. Sin embargo, la industria de biodiésel basada en materias primas comestibles es un inconveniente debido a su competencia con los alimentos, propiciando la escasez y el aumento de precios en ellos. Además, esta materia prima puede llegar a constituir hasta el 80 % del costo global de producción, provocando precios elevados del biodiésel.

Debido a esto, grandes esfuerzos se han llevado a cabo en la búsqueda de materias primas alternativas de bajo costo, como los aceites vegetales no comestibles y las grasas animales, logrando reducir los costos de producción y eliminar la competencia con la producción de alimentos. Sin embargo, las altas cantidades de ácidos grasos libres (AGL) y agua en estas materias primas no permiten llevar a cabo la transesterificación a través de catalizadores básicos, debido principalmente a problemas de saponificación. Por tal motivo el empleo de catalizadores heterogéneos ácidos como alternativa para la producción del biodiésel ha aumentado desde la última década, por su mayor tolerancia a la presencia de agua y a un alto contenido de AGL en la materia prima, su fácil separación de los productos de reacción y reutilización; ayudando a disminuir los costos e incrementar la sustentabilidad del proceso. Un ejemplo de estos catalizadores son los materiales metal-orgánicos los cuales han sido escasamente estudiados en dicho proceso a pesar de mostrar una alta actividad catalítica y selectividad en varias aplicaciones (hidrogenación, reacciones de alquilación, alcoholisis).

Debido a lo antes mencionado, el objetivo principal de este trabajo fue evaluar el uso del material metal-orgánico MOF-5 como posible catalizador ácido heterogéneo en la transesterificación de aceites vegetales no comestibles (*Jatropha curcas* y aceite residual de cocina) para la producción de biodiésel.

II. MARCO TEÓRICO

1. BIODIÉSEL

El diésel de petróleo desempeña un papel vital en el desarrollo industrial, el transporte, el sector agrícola y para satisfacer muchas otras necesidades humanas básicas. Sin embargo, su impacto negativo en el ecosistema y la salud humana, por el aumento de emisiones de gases contaminantes (CO_2 , HC, NO_x , SO_x) durante su combustión, sumado a la disminución drástica de las reservas de petróleo y las regulaciones ambientales, han provocado el aumento en la demanda de biodiésel, para ser utilizado como un sustituto sustentable del diésel de petróleo (Parawira 2009; Rincón et al. 2014).

El biodiésel es un combustible alternativo, no tóxico y biodegradable para motores de combustión interna. Este combustible es una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga, derivado de una materia prima renovable de lípidos, como los aceites vegetales o la grasa animal, que se presenta en estado líquido y se puede utilizar puro o en mezclas con el diésel de petróleo (Demirbas 2009; Guan y Kusakabe 2012). Este biocombustible ha ido ganando atención, gracias a que su uso en motores de combustión reduce claramente las emisiones de escape de gases de efecto invernadero, material particulado, hidrocarburos no quemados, poliaromáticos y óxidos de azufre (Lin et al. 2009).

El biodiésel, presenta ventajas no solo ambientales sino también sociales, técnicas, y económicas respecto al diésel de petróleo, que han ayudado en los últimos años a aumentar su producción y utilización. Sin embargo, a pesar de las múltiples ventajas, aún sufre de desventajas puntuales con respecto al diésel (mayor costo de producción y uso de materias primas que sirven de alimento a la sociedad), que han frenado su comercialización a gran escala (Santacesaria et al. 2012), estas ventajas y desventajas se presentan en el Cuadro 1.

Cuadro 1. Ventajas y desventajas del biodiésel

ASPECTO	VENTAJAS	DESVENTAJAS	REFERENCIAS
Ambiental	<ul style="list-style-type: none"> • Combustible biodegradable y no tóxico • Materia prima renovable • Reducción de emisiones de CO₂, SO_x, material particulado e hidrocarburos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Mayor emisión de NO_x durante su combustión 	(Aransiola et al. 2014; Bazooyar et al. 2016)
Técnico y Operacional	<ul style="list-style-type: none"> • Su uso es seguro para todos los motores diésel convencionales • Reducción de las emisiones del tubo de escape, humo visible y olores • Mejora la lubricación • Su manejo y almacenamiento son más seguros por su mayor punto de inflamación 	<ul style="list-style-type: none"> • Menor contenido energético • Dificultades de bombeo por su mayor viscosidad respecto al diésel • Insuficiente estabilidad oxidativa • Problemas de arranque en frío 	(Demirbas 2009; Zare et al. 2016)
Social	<ul style="list-style-type: none"> • Revitalización de las zonas rurales promoviendo su autosuficiencia y generando nuevos puestos de trabajo • Aprovechamiento de terrenos no aptos para cultivos de consumo humano • Mayor seguridad energética 	<ul style="list-style-type: none"> • El uso de aceites comestibles como materia prima, tiene implicaciones negativas en la disponibilidad de alimento 	(Achten et al. 2014; Aransiola et al. 2012; Escobar et al. 2009)
Económico	<ul style="list-style-type: none"> • Contribuye a reducir la dependencia del país de las importaciones de petróleo crudo • Apoya la agricultura, proporcionando nuevas oportunidades laborales y de mercado para los cultivos nacionales 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevado costo de producción (de 1.5 a 3 veces superior al del diésel de petróleo) • Elevado costo de materias primas de alta calidad 	(Demirbas 2009)

2. MATERIAS PRIMAS

El costo de la materia prima para la producción de biodiésel representa aproximadamente del 60 al 80 % del costo operativo (Demirbas 2009). Mientras que los gastos de su transformación (alcohol, energía, mano de obra, catalizadores) representan solo alrededor

del 10 % en grandes instalaciones, y entre el 25 y el 40 % en pequeñas instalaciones, por lo que la materia prima a emplear es un factor de suma importancia a considerar (Mythili et al. 2014). Es por ello que una amplia variedad de lípidos han sido empleados para la producción de este proceso, siendo los aceites vegetales comestibles los más empleados hasta ahora por la alta pureza que presentan. La clasificación de estas materias primas se muestra en el Cuadro 2.

Cuadro 2. Clasificación de materias primas en la producción de biodiésel

Materia Prima	Ejemplos	Referencias
Aceites vegetales comestibles	Aceite de canola, Aceite de soya	(Babaki et al. 2015; Sun et al. 2014)
Aceites vegetales no comestibles	Aceite de <i>Jatropha curcas</i> Aceite de microalgas	(Cheng et al. 2014; Torres et al. 2016)
Grasas animales	Grasa amarilla y Cebo	(Tejada et al. 2013)
Residuos de aceite vegetal	Aceites residuales de freír	(de Almeida et al. 2015)

La elección del aceite para la producción de biodiésel dependerá principalmente de la disponibilidad local y la asequibilidad correspondiente. Actualmente los aceites de soya y canola son los más utilizados en EE.UU y los países europeos respectivamente (Aransiola et al. 2014). En países costeros como Malasia e Indonesia se ha empleado aceite de coco y palma mientras que en países como China e India se han usado principalmente aceites vegetales no comestibles, como la *Jatropha curcas* y la *Pongamia pinnata* (Khan et al. 2014; Murphy 2009).

Las propiedades físicas y químicas del aceite influyen en las propiedades y calidad del biodiésel, por lo que deben de ser tomadas en cuenta. La presencia de metil ésteres de ácidos grasos saturados (C16:0, C18:0) y poliinsaturados (C18:2, C18:3) conduce a propiedades en el biodiésel de calidad inferior (Hong et al. 2014; Ghazali et al. 2015). Es por esto que se ha determinado que la composición del aceite vegetal ideal para biodiésel debe incluir un alto porcentaje de ácidos grasos monoinsaturados (C16:1, C18:1), una baja proporción de ácidos poliinsaturados y una cantidad controlada de ácidos grasos saturados (Wang et al.

2011d). Otros factores como el suministro, el costo, propiedades de almacenamiento y el rendimiento en el motor determinan el potencial de la materia prima para la producción de biodiésel (Refaat 2009).

2.1 Aceites comestibles

La principal ventaja de los aceites comestibles como materia prima, es que las plantaciones y la infraestructura están bien establecidas en la mayoría de los países, lo que facilita su producción y expansión para lograr satisfacer la creciente demanda. Sin embargo, la industria de biodiésel basada en materias primas comestibles es un inconveniente debido a su competencia con la industria alimentaria por estos cultivos, lo que puede conducir a la escasez y el aumento de precios en los alimentos (Rincon et al. 2014).

Por otra parte, la expansión de estos cultivos requeriría de monocultivos, que podrían afectar a los recursos hídricos y la biodiversidad. Es por ello que una materia prima adecuada para la producción de biodiésel debe ser de fácil acceso, sin afectar negativamente a la seguridad alimentaria y el medio ambiente, siendo una mejor alternativa los aceites no comestibles y las grasas animales (Granjo et al. 2009)..

2.2 Aceites no comestibles

El uso de materias primas menos costosas, como los aceites no comestibles, grasas animales y aceites de cocina usados, pueden ser una manera efectiva de reducir los costos en la producción de biodiésel y la eliminación de la competencia con la demanda de alimento, que provocan los aceites comestibles (Zhang et al. 2014; Zillillah et al. 2012). Además de que los cultivos para producir estos aceites son capaces de crecer en terrenos no aptos para la producción de cultivos alimentarios, lo que reduciría sustancialmente el costo de su producción (Leung et al. 2010).

Por estas razones, el desarrollo de nuevas tecnologías para la producción de biodiésel, se centra en el aprovechamiento de materias primas con alto contenido de ácidos grasos libres (AGL) y agua, debido a los problemas de implementación de los métodos

tradicionales en presencia de materias primas de baja calidad. A continuación se describen dos aceites a evaluar como materias primas en la producción de biodiésel en México.

2.2.1 Aceite de *Jatropha curcas*

La *Jatropha curcas* es una especie tropical nativa de México y Centro América (Achten et al. 2014), aunque con una amplia distribución geográfica por todo el mundo, como se aprecia en la Figura 1, gracias al auge que ha tenido su uso como materia prima en la producción de biocombustibles. Es un cultivo muy resistente, capaz de sobrevivir en “tierras marginales”, tierras de mala calidad en términos de uso agrícola y por lo general no aprovechables para la producción de alimento (King et al. 2009). Gran parte del interés en la *J. curcas* ha surgido por esta característica, sumado a la facilidad de crecer en zonas de baja o alta precipitación, siendo fácilmente cultivable con pequeños esfuerzos (Achten et al. 2014).

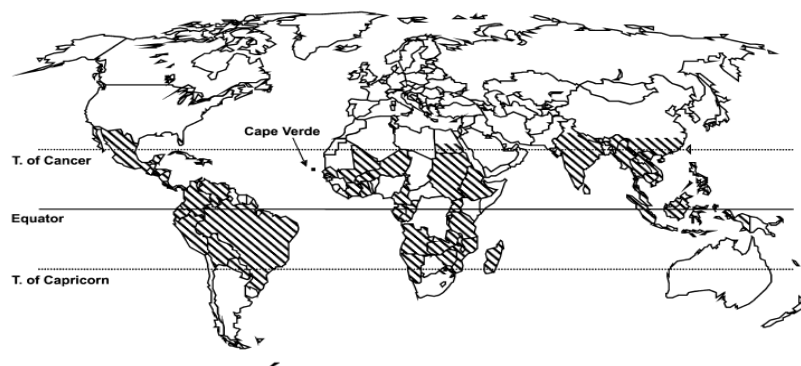


Figura 1. Distribución global aproximada de la *Jatropha curcas*. Las regiones sombreadas indican las áreas donde se ha encontrado la *Jatropha curcas* (King et al. 2009).

La *J. curcas* ha recibido cierta atención como un potencial cultivo para biocombustibles a partir de la segunda mitad de la década de los noventa (Achten et al. 2014). El aceite de *J. curcas* es considerado como un potencial de materia prima barata para la producción de biodiésel en comparación con aceites refinados y comestibles (Deng et al. 2010). La producción de aceite con este cultivo puede ser hasta tres veces superior respecto a los cultivos más empleados en la industria del biodiesel (Cuadro 3), lo que supone una ventaja a nivel industrial para lograr disminución de costos e impactos ambientales.

Cuadro 3. Rendimiento por hectárea de cultivos utilizados para biodiésel (Fairless 2007)

Cultivos para biodiésel	Litros de aceite por hectárea
<i>Jatropha curcas</i>	1,300
Canola	1,100
Girasol	690
Soya	400

El aceite de *J. curcas*, como la mayoría de los aceites no comestibles o sin refinar, presenta el problema de un alto contenido de AGL (mayor a 14 %), el cual es superior al límite de 1 % requerido para la obtención del biodiésel a través de los métodos tradicionales (Verma y Sharma 2016). Para disminuir esta desventaja, se ha estudiado el uso de aceite de *J. curcas* bajo diferentes metodologías, como los procesos de dos etapas (esterificación-transesterificación) (Ong et al. 2013), la transesterificación por catálisis heterogénea (Meloni et al. 2016) y bajo condiciones supercríticas (Teo et al. 2015), obteniendo rendimientos de conversión de hasta un 99 %.

Por ejemplo, Ong et al., en 2013 realizaron a través de un proceso de dos etapas la producción de biodiésel a partir de aceite crudo de *J. curcas*, con una cantidad de AGL del 6.4 %. En la primera etapa se redujo el contenido de AGL por esterificación con H₂SO₄ a 60 °C durante 3 horas de reacción, para luego realizar la transesterificación del producto obtenido a 50 °C por 2 h de reacción, empleando NaOH como catalizador. Como resultado se obtuvo una conversión a biodiésel del 96.7 %, el cual cumplía con todas las regulaciones de la norma ASTM 6751 para biodiésel comercial.

Para el 2014 Gandhi y Kumaran estudiaron la producción y optimización de biodiésel a partir de aceite crudo de *J. curcas* (6.85 % AGL) en dos etapas, esterificación/transesterificación empleando H₂SO₄ y KOH como catalizadores respectivamente. Logrando establecer bajo una metodología de superficie de respuesta un rendimiento de 93.55 % de metil ésteres con las condiciones óptimas de reacción determinadas (0.5 % de catalizador con una relación molar metanol/aceite de 6:1 a 61.5 °C).

Recientemente Meloni et al., llevaron a cabo la obtención de biodiésel a partir de aceite de *Jatropha* (5.5 % de AGL) en una sola etapa (esterificación y transesterificación simultánea). Posteriormente realizaron el mismo procedimiento a partir del aceite de canola (0.10 % de AGL) para una comparación de resultados. A pesar del mayor contenido de AGL fue con el aceite de *Jatropha* con el que se logró el mayor rendimiento (100 %) y pureza en el biodiésel. La capacidad de realizar en una sola etapa la transformación del aceite con alto contenido de AGL a biodiésel se le adjudica a la distribución de la concentración y la fuerza de los sitios ácidos en el catalizador.

Estos ejemplos demuestran como la elevada cantidad de AGL del aceite de *J. curcas*, no es un impedimento para su uso en la producción de biodiésel, pudiendo alcanzar elevados rendimientos bajo moderadas condiciones de reacción; siendo de mayor interés el desarrollar procesos de producción en una sola etapa (reacciones de esterificación y transesterificación simultáneas).

2.2.2 Aceites residuales de fritura

Los aceites de residuales de fritura se generan en grandes cantidades durante la comida o la preparación de productos fritos en un entorno industrial (cadenas de comida rápida, grandes restaurantes y comedores) (Charpe y Rathod 2011). En México el sub-sector de restaurantes reportó para el año 2009 que 1 de cada 10 establecimientos comerciales es de elaboración de comidas, contando con cerca de 353, 210 establecimientos de preparación de alimentos, con un potencial de generación de aceites usados de 1.5 a 6 litros por persona al año (Caballero et al. 2012). Si tomáramos el valor más bajo de 1.5 litros por persona, podemos pensar que en México se pueden estar generando por lo menos 177, 595, 500 litros al año, convirtiéndose en un importante residuo contaminante, debido que actualmente no se cuenta con la legislación adecuada para una disposición final adecuada,

El uso de estos aceites constituye una materia prima importante debido a su bajo costo y la ventaja ambiental de la valorización de residuos. La desventaja de estos aceites es su contenido adicional (polímeros, dímeros, triglicéridos oxidados, hidroperóxidos,

aldehídos y cetonas) formado por la exposición de oxígeno, calor y luz a la que son sometidos durante su uso en la cocina; provocando una disminución en el rendimiento para la conversión a biodiésel (Sharma et al. 2012; Zou et al. 2013). Sin embargo, en la literatura ya se han reportado estudios sobre la producción de biodiésel a partir de aceites residuales de freír, con rendimientos desde 64 % hasta 92 % (Al-Hasan 2013; El-Gendy et al. 2014)

Por ejemplo, Sabudak y Yildiz en 2010 estudiaron la producción de biodiésel a partir de aceites residuales de freír con niveles de AGL de 2% y de 4.6 %, a través de tres procesos de transesterificación: catálisis alcalina en una etapa, catálisis alcalina en dos etapas y catálisis ácida-alcalina en dos etapas. Para la catálisis alcalina en una y dos etapas la producción de biodiésel fue nula a partir de aceites con valores de 4.6 % de AGL, al presentar problemas de saponificación, mientras que la producción por catálisis ácida-alcalina en dos etapas, sin importar la cantidad de AGL, obtuvo rendimientos de conversión del 90 %. Al final se concluyó en la necesidad de involucrar una etapa de catálisis ácida para la producción de biodiésel a partir de aceites con elevadas cantidades de AGL.

La viabilidad de estos aceites como materia prima en la producción de biodiésel a nivel industrial también ha sido ya reportada en la literatura con resultados prometedores. Varanda et al., en 2011 simularon y evaluaron 6 procesos de síntesis de biodiésel (4 a partir de aceites vegetales y 2 a partir de aceites residuales de cocina) para determinar su viabilidad económica, el ciclo de vida de sus productos y evaluar sus impactos ambientales. Para todos los procesos se demostró una viabilidad económica adecuada, sin embargo, los menores impactos ambientales globales y sobre la salud humana se registraron con los procesos donde se utilizaron aceites residuales de cocina como materia prima.

Para el 2012 Caballero et al., llevaron a cabo la implementación de un proyecto de recolección y aprovechamiento de aceites usados para la producción de biodiésel y su consumo en los sistemas de transporte público de los municipios de Tuxtla Gutiérrez y Tapachula, Chiapas, México durante los años 2010 y 2011. Durante este periodo se logró demostrar la factibilidad, desde el punto de vista técnico, del aprovechamiento de este

aceite como materia prima para la producción de biodiésel, logrando una reducción del 45 % en el costo total de producción comparado con el producido a base de aceite crudo de palma. Por su parte ese mismo año Sharma et al., reportaron en su estudio un rendimiento de 82 % en la transesterificación de aceite residual de freír, bajo condiciones moderadas de reacción (0.6 % de catalizador (CH_3ONa) con una relación molar metanol/aceite de 10:3 durante 2 horas de reacción). Con este y los anteriores estudios mencionados se pone de manifiesto la factibilidad tanto económica como ambiental del uso de estos aceites como materia prima en la obtención de biodiésel.

3. MÉTODOS DE PRODUCCIÓN

Debido que los aceites vegetales no se pueden usar directamente en los motores de combustión por su alta viscosidad, se han desarrollado diferentes métodos con el objetivo de poder emplearlos; convirtiéndolos en un combustible apto para los motores (biodiésel).

Los métodos más comunes de producción de biodiésel son las diluciones (Serin y Akar 2013), las microemulsificaciones (Arpornpong et al. 2014; Nguyen et al. 2012), la pirolisis o cracking (Peng y Chen 2010) y las reacciones de transesterificación (Shu et al. 2015), siendo esta última la más empleada por su sencillez y eficacia para la conversión de aceites vegetales a biodiésel. En los últimos años se han venido desarrollando nuevos métodos entre los que destacan la transesterificación asistida por ultrasonido (Ramachandran et al. 2013), transesterificación sin catalizador (supercrítica metanólisis) (Teo et al. 2015) y la irradiación de microondas (Wahidin et al. 2014).

3.1 Reacción de transesterificación

La transesterificación o alcoholólisis es el término generalmente usado para describir la clase de reacción orgánica en donde un éster es transformado en otro a través del intercambio del grupo alcoxi, en un proceso similar a la hidrólisis, exceptuando el uso de un alcohol en lugar del agua (Rincón et al. 2014). La transesterificación se ha mostrado como la ruta más simple y más eficiente para la producción de biodiésel en grandes cantidades y puede llevarse a cabo mediante tres reacciones consecutivas y

reversibles (Figura 2) (Lourinho y Brito 2015; Murugesan et al. 2009). El primer paso es la conversión de triglicérido a diglicéridos, seguidamente de su conversión a monoglicéridos para finalmente obtener glicerol, liberando en cada etapa un mol de éster metílico.

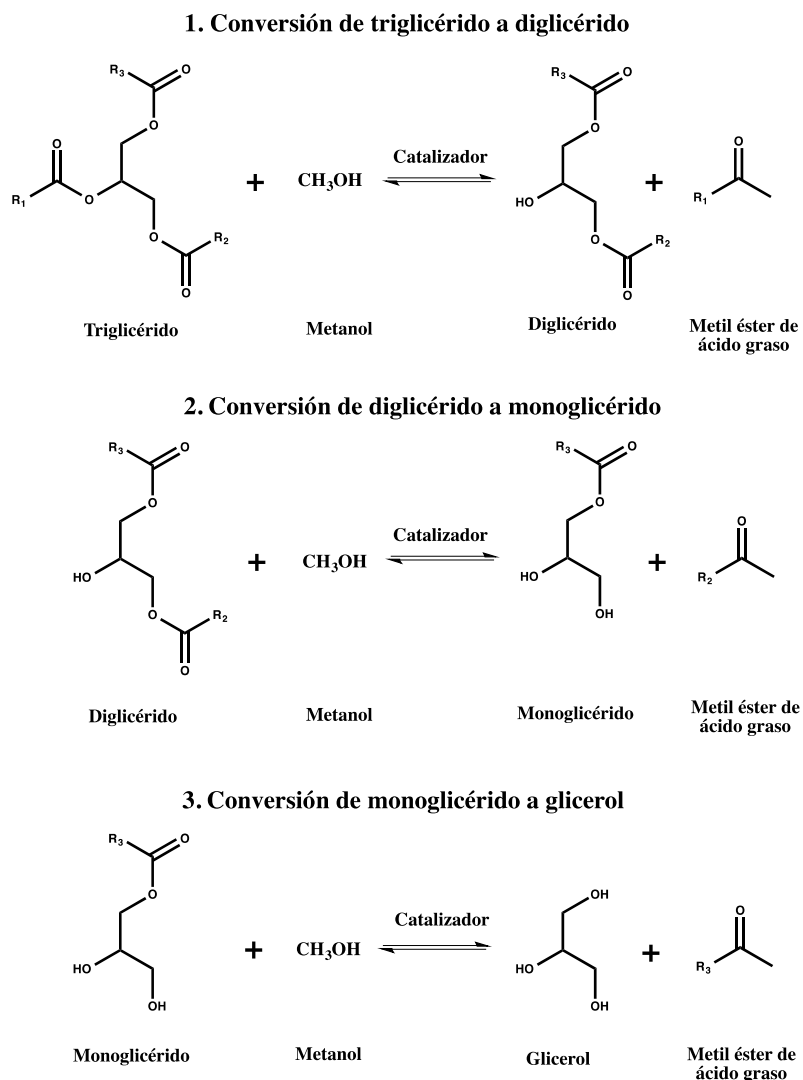


Figura 2. Proceso de transesterificación de triglicérido a glicerol (Murugesan et al. 2009)

La reacción de transesterificación es bastante sensible a diversos parámetros, entre los que se incluyen a los ácidos grasos libres (AGL), contenido de agua, la relación molar alcohol-aceite, el catalizador, la temperatura de reacción y la agitación (Verma y Sharma 2016). La transesterificación puede llevarse a cabo por medio de catalizadores

homogéneos o heterogéneos. En la primera los catalizadores se encuentran en la misma fase que los reactivos, mientras que en la heterogénea, el catalizador se encuentra en una fase distinta a ellos. En la producción de biodiésel se han utilizado principalmente catalizadores alcalinos, aunque en los últimos años el desarrollo de catalizadores ácidos ha ganado mayor relevancia (Borugadda y Goud 2012). A continuación se describe cada uno de ellos.

3.1.1 Catálisis homogénea alcalina

Este tipo de proceso es catalizado por alcóxidos e hidróxidos de metales alcalinos así como por carbonatos de sodio o potasio (Ahmad et al. 2010; Vargha y Truter 2005). Es el principal método aplicado en la actualidad a nivel industrial por los altos rendimientos obtenidos y pureza del biodiésel, empleando condiciones moderadas (temperatura y presión), y tiempos cortos de reacción (Verma y Sharma 2016).

Sin embargo, este método presenta serias deficiencias como la necesidad de aceites puros o refinados; ya que los altos niveles de ácidos grasos libres ($> 3\%$) y agua ($> 1\%$) conducen a reacciones indeseables como la saponificación, además la recuperación del glicerol es difícil, las aguas residuales del proceso requieren un tratamiento para su descarga y en la mayoría de los casos no es posible el reusó del catalizador, siendo la principal desventaja del proceso el elevado costo de producción comparado con el del diésel de petróleo (Benessere et al. 2016; Santacesaria et al. 2012; Sharma y Singh 2009).

3.1.2 Catálisis homogénea ácida

Este tipo de catálisis surge como la alternativa principal a la catálisis alcalina homogénea, por su tolerancia a materias primas con un alto contenido de ácidos grasos libres, $AGL \geq 6\%$ que son de menor costo, además con este tipo de catálisis se logra simultáneamente las reacciones de esterificación y transesterificación sin presentar problemas de saponificación (Sharma et al. 2008; Zheng et al. 2006). Los catalizadores

ácidos utilizados incluyen el ácido sulfúrico, clorhídrico, fosfórico y sulfónico principalmente (Santacesaria et al. 2012).

En 2014 Rincon et al., analizaron cinco materias primas: palma, jatropha, microalga, sebo y aceite usado de cocina para la producción de biodiésel a través de una catálisis alcalina con las tres primeras materias primas y por catálisis ácida con las últimas dos. En el estudio se determinó que la productividad para el proceso con catálisis alcalina era superior (1,010 kg biodiésel/kg de petróleo crudo), que la productividad con la catálisis ácida (0.85-0.95 kg biodiésel/kg de crudo). Sin embargo, los costos de las materias primas para el proceso de catálisis básica (USD 0.32-0.50 USD/L) resultaron superiores a los de la catálisis ácida (0.23-0.30 USD/L) al igual que los costos de producción (0.39-0.58 USD/L y 0.23-0.30 USD/L respectivamente). Por último el Potencial de Impacto Ambiental (PEI) realizado, arroja un mayor riesgo para el proceso de catálisis alcalina (PEI de 4 a 9 % por kg de producto) con respecto a la catálisis ácida (PEI de 2 a 6 % por kg de producto). Con estos datos se determinó como la mejor alternativa a la catálisis ácida con respecto a la catálisis alcalina, para la obtención de biodiésel.

La desventaja de esta catálisis es la necesidad de mayores tiempos de reacción, altas relaciones molares alcohol-aceite y grandes cantidades de catalizador (Helwani et al. 2009). Por otro lado, la separación y purificación de las aguas se vuelve un proceso tedioso y costoso, al igual que la separación y reciclaje del catalizador. En general la catálisis homogénea, sea ácida o alcalina, requiere de varios procesos de acondicionamiento y purificación de los productos de reacción (ésteres de metilo y glicerol) para la separación del catalizador, ya que éste es soluble en el medio de reacción y como resultado se presenta la formación de una sola fase (Soriano et al. 2009). Es por ello que las recientes investigaciones se centran en la aplicación de catalizadores heterogéneos con el fin de mejorar la productividad del proceso (Islam et al. 2013).

3.1.3 Catálisis heterogénea

Este tipo de catálisis simplifica en gran medida el proceso tecnológico de separación y recuperación del catalizador, con ahorros importantes de costos y aprovechamiento de materiales, además al encontrarse en diferente fase el catalizador a los productos de

reacción se reducen costos y consumo de agua en lavados y pasos de neutralización, para recuperar el catalizador empleado (Islam et al. 2013; Istadi et al. 2012). El agua contaminada del proceso se reduce considerablemente, disminuyendo la necesidad de tratamiento de aguas residuales (Islam et al. 2013). Es por esto que el desarrollado de la catálisis heterogénea ha venido en aumento en países productores de biodiésel, con el objetivo de alcanzar una mayor pureza de productos, con beneficios económicos y ambientales más atractivos. Con este tipo de catalizadores se ha logrado evitar problemas y deficiencias de la catálisis homogénea ácida y alcalina. Por un lado los catalizadores alcalinos sólidos no se ven afectados por la presencia de ácidos grasos libres o agua, lo que evita la saponificación durante las reacciones y el poder usar materias primas de menor calidad. Mientras que los catalizadores heterogéneos ácidos pueden eliminar los problemas de corrosión y simplificar etapas del proceso (Kondamudi et al. 2011).

Es por ello que los estudios recientes se han enfocado en la transesterificación de triglicéridos utilizando catalizadores heterogéneos básicos como: a) sales alcalinas de metales sobre soportes porosos [Al-Ca soportado en K_2CO_3 (Sun et al. 2014), KNO_3/Al_2O_3 (Vyas et al. 2009)], b) óxidos de alcalinotérreos [CaO- MgO (Fan et al. 2016)], c) resinas alcalinas (Jaya et al. 2015), d) biocáscaras [cáscara de camarón (Xie et al. 2009), cáscara de huevo (Piker et al. 2016)]. En cuanto a los catalizadores heterogéneos ácidos se han utilizado a) óxidos metálicos sulfatados [Zirconia sulfatada (Istadi et al. 2012), óxidos de estaño sulfatado (Kaur y Ali 2015)], b) heteropolíácidos (Duan et al. 2015), c) resinas de intercambio iónico (de Rezende et al. 2008).

Aunque los catalizadores heterogéneos alcalinos han mostrado los mejores rendimientos con condiciones moderadas de reacción, siguen sin poder tolerar aceites con un contenido de AGL $> 3.5\%$, como los aceites sin refinar o reciclados. Por lo que el uso de los catalizadores heterogéneos ácidos brinda una alternativa atractiva tanto ambiental como económica.

Jitputti et al., en 2006 estudiaron seis tipos de catalizadores heterogéneos, cuatro ácidos y dos básicos, en la transesterificación de los aceites crudos de palma y coco para la obtención de biodiésel. Entre sus objetivos estuvo determinar el tipo de catalizador más adecuado para estos aceites con alto contenido de AGL ($> 1\%$), una característica que se

presenta en la mayoría de los aceites crudos y sin refinar. Al final del estudio los mejores rendimientos (mayores al 85 %) se obtuvieron con los catalizadores ácidos, reportando ser una mejor opción ante los catalizadores alcalinos para este tipo de materia prima.

Con este tipo de catalizadores también se ha logrado una importante reducción en los tiempos y las condiciones de reacción, como lo demuestran los trabajos reportados por Jitputti et al., en 2006; Chen et al., en 2014 y Shu et al., en 2015 presentados en el Cuadro 4, donde se observan rendimientos de hasta el 99% de conversión de biodiésel, en condiciones moderadas de reacción; disminuyendo las principales desventajas (tiempo, temperatura, relación molar) de la catálisis ácida en comparación de la catálisis alcalina.

Cuadro 4. Catalizadores ácidos heterogéneos en la producción de biodiésel

Catalizador	Relación molar	Tiempo	Temperatura	Rendimiento	Referencia
ZnO	6:1 metanol/aceite de canola	1 h	200 °C	86 %	(Jitputti et al. 2006)
Na/Zr-SBA-15	6:1 metanol/aceite de canola	6 h	70 °C	99 %	(Chen et al. 2014b)
SO ₄ /C/Ce ⁴⁺	12:1 metanol/ácido oleico	5 h	66 °C	95 %	(Shu et al. 2015)

Un ejemplo de catalizadores heterogéneos poco estudiados para la producción de biodiésel, son los materiales metal-orgánicos, los cuales han mostrado mejoras técnicas y económicas para la reacción de transesterificación en otras aplicaciones, pudiendo ser candidatos para su aplicación en la industria de este biocombustible (Cirujano et al. 2015).

4. MATERIALES METAL-ORGÁNICOS

Los materiales metal-orgánicos mejor conocidos como MOFs (Metal-Organic Frameworks) son estructuras porosas compuestas por iones de metales en transición unidos por puentes orgánicos. Una amplia variedad de iones metálicos y reactivos orgánicos se han utilizado conduciendo a más de 2000 estructuras de MOF con diversidad en la composición

y arquitectura sin igual por cualquier otra clase de materiales (Gangu et al. 2016; Yaghi 2007)

La combinación de una elevada área superficial, poros con dimensiones de varios ångströms a varios nanómetros y una amplia composición química (inorgánica-orgánico) ha llamado la atención de varios investigadores en lo académico y en lo industrial (Mueller et al. 2006; Wang et al. 2011b). Estas características han hecho de los MOFs materiales aptos para su uso en una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo la óptica no lineal (Wang et al. 2011a), técnicas de separación de gases (Jin et al. 2016), almacenamiento de gas (Lotfi y Saboohi 2014), imágenes biomédicas (Miller et al. 2016), administración de fármacos (Horcajada et al. 2010) y catálisis (Du et al. 2013; Wan et al. 2015)

Dentro de la gran familia de estructuras MOF, el compuesto más conocido e importante es el $Zn_4O_{13}C_{24}H_{12}$ nombrado como MOF-5 (IRMOF-1), el cual es el primer miembro de una serie de MOFs isoreticulares con centros tetraedros de Zn_4O como nodos enlazados por la molécula orgánica 1,4-bencenodicarboxilato (BDC) (Yang et al. 2010; Zhang y Hu 2011). Su estructura se ilustra en la Figura 3.

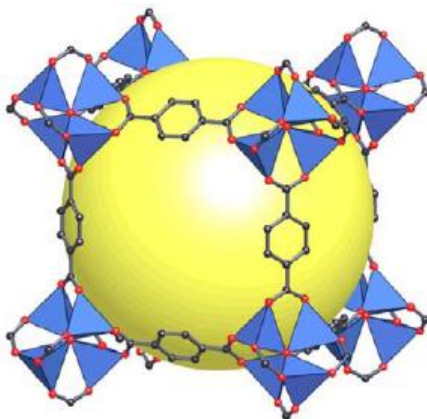


Figura 3. Estructura del MOF-5 (Mueller et al. 2006)

Las características estructurales del MOF-5 presentadas en el Cuadro 5 y el área superficial, hasta 100 veces mayor, con respecto a otros catalizadores heterogéneos (Cuadro 6) han llegado a convertirlo en un atractivo material para diversas aplicaciones, por la versatilidad que puede llegar a presentar este material. En reacciones como catalizador ha sido utilizado

en reacciones tales como la alcoholisis de epóxidos (Jiang et al. 2008), la reacción metanización (Zhen et al. 2015) y reacciones de transesterificación (Chen et al. 2014a; Wang et al. 2011c). Así como soporte para otros catalizadores, en reacciones de hidrogenación (Opelt et al. 2008) y reacciones de alquilación Friedel-Crafts (Li et al. 2015)

Cuadro 5. Propiedades estructurales del MOF-5 (Ming et al. 2014)

	VALOR	UNIDADES
Propiedades estructurales		
Densidad Aparente (ρ_{bulk})	0.13	gcm^{-3}
Densidad estructural (ρ_{fm})	2.03	gcm^{-3}
Área superficial específica (S_A)	3000-4700	m^2g^{-1}
Volumen de microporos (V_{micro})	1.27	cm^3g^{-1}
Diámetro de partícula promedio	0.36	μm
Propiedades térmicas		
Conductividad térmica (k)	0.091	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
Capacidad calorífica (C_p)	0.72	$\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$

Cuadro 6. Área superficial de diversos catalizadores heterogéneos

CATALIZADOR	AREA SUPERFICIAL (m^2/g)	REFERENCIA
MOF-5	3,400	(Mueller et al. 2006)
Zeolita	56-60	(Du et al. 2011)
Zirconio	153	(D'Souza et al. 2006)
Resina	600	(Drake et al. 2004)
Alúmina	460	(Liu y Yang 2010)
Sílice	1,000	(Wang et al. 1997)

El MOF-5 ya ha sido empleado como catalizador en reacciones de transesterificación mejorando lo reportado con otros catalizadores. Zhou et al., en 2009 emplearon MOF-5 como catalizador en la transesterificación del dimetil carbonato y el dietil carbonato para la

síntesis del etil carbonato de metilo. El MOF-5 mostro una alta selectividad (100 %) y un mejor rendimiento (50.1 %) en comparación con el MgO (40.9 %) y el ZnO (0.2 %). Además se presentaron evidencias de la factibilidad del reciclaje del catalizador (3 ciclos de reacción) sin la disminución de su poder catalítico. Por otro lado, en el 2011 el MOF-5 fue preparado por el método de irradiación ultrasónica por el grupo de Wang et al., para ser utilizado como catalizador en la transesterificación entre el carbonato de difenilo y el 1,6-hexandio en la obtención del policarbonato diol, exhibiendo una mayor actividad catalítica en comparación con los demás catalizadores probados ($C_6H_{12}N_2$, Mg-Al LDH, CH_3ONa , C_2H_5ONa), atribuyendo su alta actividad catalítica a su estructura molecular, alta área superficial y alta porosidad.

Por lo anterior, el MOF-5 podría ser considerado como un catalizador ácido heterogéneo prometedor para la transesterificación de aceites vegetales, en donde hasta el momento existe escasa información sobre la aplicación de compuestos organometálicos en la producción de biodiésel y los pocos reportes encontrados se basan en la esterificación de ácidos grasos de cadena corta. Cirujano et al., en 2015 reportaron la actividad catalítica de los MOFs tipo UiO conteniendo Zr (UiO-66 y UiO-66-NH₂) para la esterificación del ácido láurico (C12) con metanol y etanol. Teniendo un rendimiento de conversión del 99 % al emplear el UiO-66-NH₂; con una relación molar metanol/C12 de 26:1; a 60 °C durante 2 horas de reacción. Por su lado ese mismo año Wan et al., reportaron la esterificación del ácido oleico (C18) con etanol empleando un líquido iónico a base de Heteropolianion con el MOF MIL-100(Fe) para obtener el MOF ([SO₃H-(CH₂)₃-HIM]₃PW₁₂O₄₀@MIL-100) como catalizador. Donde se obtuvo un rendimiento de conversión del 94.6 % con un 15 wt% de catalizador; una relación molar etanol/C18 de 11:1; a 111 °C durante 5 horas de reacción. Estos resultados promueven la idea de seguir investigando sobre los compuestos metal-orgánicos y su posible papel como catalizadores en la producción de biodiésel a base de aceites vegetales, al mostrar disminuciones en los parámetros de reacción con respecto a otros catalizadores heterogéneos, ser capaz de llevar a cabo tanto las reacciones de esterificación como de transesterificación, lograr conversiones totales de materia prima a biodiésel y mostrar una elevada estabilidad catalítica para su posible reutilización.

III. OBJETIVO

Evaluar el uso del material metal-orgánico MOF-5 como catalizador ácido heterogéneo en la producción de biodiésel a partir de aceites vegetales no comestibles (aceite de *Jatropha curcas* y aceite residual de cocina).

Objetivos específicos

- Analizar las propiedades físico-químicas de los aceites vegetales (aceite de *Jatropha curcas* y aceite usado de cocina) para su uso como materia prima en la producción de biodiésel.
- Analizar los parámetros de reacción (temperatura, proporción metanol/aceite, tiempo de reacción, cantidad de catalizador) en la producción de biodiésel para cada aceite seleccionado empleando el MOF-5 como catalizador.
- Establecer las condiciones óptimas de operación a través de un diseño de superficie de respuesta para cada uno de los aceites empleados.

IV. BIBLIOGRAFÍA

- Achten WMJ, Sharma N, Muys B, Mathijs E, Vantomme P. 2014. Opportunities and Constraints of Promoting New Tree Crops-Lessons Learned from *Jatropha*. *Sustainability* 6: 3213-3131.
- Ahmad M, Rashid S, Khan M, Zafar M, Sultana S, Gulzar S. 2010. Optimization of base catalyzed transesterification of peanut oil biodiesel. *African Journal of Biotechnology* 8(3):441-446.
- Al-Hasan MI. 2013. Biodiesel production from waste frying oil and its application to a diesel engine. *Transport* 28(3):276-289.
- Aransiola EF, Betiku E, Ikhuomogbe DIO, Ojumu TV. 2012. Production of biodiesel from crude neem oil feedstock and its emissions from internal combustion engines. *African Journal of Biotechnology* 11(22):6178-6186.
- Aransiola EF, Ojumu TV, Oyekola OO, Madzimbamuto TF, Ikhu-Omoregbe DIO. 2014. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass & Bioenergy* 61:276-297.
- Arpornpong N, Attaphong C, Charoensaeng A, Sabatini DA, Khaodhiar S. 2014. Ethanol-in-palm oil/diesel microemulsion-based biofuel: Phase behavior, viscosity, and droplet size. *Fuel* 132:101-106.
- Babaki M, Yousefi M, Habibi Z, Brask J, Mohammadi M. 2015. Preparation of highly reusable biocatalysts by immobilization of lipases on epoxy-functionalized silica for production of biodiesel from canola oil. *Biochemical Engineering Journal* 101:23-31.
- Bazooyar B, Hashemabadi SH, Shariati A. 2016. NOX formation of biodiesel in utility power plant boilers; Part B. Comparison of NO between biodiesel and petrodiesel. *Fuel* 182:323-332.
- Benessere V, Cucciolo ME, Esposito R, Lega M, Turco R, Ruffo F, Di Serio M. 2016. A novel and robust homogeneous supported catalyst for biodiesel production. *Fuel* 171:1-4.
- Borugadda VB, Goud VV. 2012. Biodiesel production from renewable feedstocks: Status and opportunities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16(7):4763-4784.

- Caballero EA, Vidal JC, Morgan CA, Espinosa M, Roblero IA. 2012. Aceites reciclados de cocina como materia prima de próxima generación para la obtención de biodiesel en Chiapas. *Ide@a CONCYTEG* 7(85):895-910.
- Charpe TW, Rathod VK. 2011. Biodiesel production using waste frying oil. *Waste Management* 31(1):85-90.
- Chen J, Liu R, Gao H, Chen L, Ye D. 2014a. Amine-functionalized metal-organic frameworks for the transesterification of triglycerides. *Journal of Materials Chemistry A* 2(20):7205-7213.
- Chen W-K, Tseng H-H, Wei M-C, Su E-C, Chiu IC. 2014b. Transesterification of canola oil as biodiesel over Na/Zr-SBA-15 catalysts: Effect of zirconium content. *International Journal of Hydrogen Energy* 39(34):19555-19562.
- Cheng J, Huang R, Yu T, Li T, Zhou J, Cen K. 2014. Biodiesel production from lipids in wet microalgae with microwave irradiation and bio-crude production from algal residue through hydrothermal liquefaction. *Bioresource Technology* 151:415-418.
- Cirujano FG, Corma A, Llabrés i Xamena FX. 2015. Zirconium-containing metal organic frameworks as solid acid catalysts for the esterification of free fatty acids: Synthesis of biodiesel and other compounds of interest. *Catalysis Today* 257(2):213-220.
- de Almeida VF, García-Moreno PJ, Guadix A, Guadix EM. 2015. Biodiesel production from mixtures of waste fish oil, palm oil and waste frying oil: Optimization of fuel properties. *Fuel Processing Technology* 133:152-160.
- de Rezende SM, de Castro Reis M, Reid MG, Lúcio Silva Jr P, Coutinho FMB, da Silva San Gil RA, Lachter ER. 2008. Transesterification of vegetable oils promoted by poly(styrene-divinylbenzene) and poly(divinylbenzene). *Applied Catalysis A: General* 349(1–2):198-203.
- Demirbas A. 2009. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management* 50(1):14-34.
- Deng X, Fang Z, Liu YH. 2010. Ultrasonic transesterification of *Jatropha curcas* L. oil to biodiesel by a two-step process. *Energy Conversion and Management* 51(12):2802-2807.

- Drake R, Sherrington DC, Thomson SJ. 2004. High surface area polystyrene resin-supported Pt alkene hydrosilylation catalysts: ultimate performance and 'sting in the tail'. *Reactive and Functional Polymers* 60:65-75.
- Du DY, Qin JS, Sun Z, Yan LK, O'Keeffe M, Su ZM, Li SL, Wang XH, Wang XL, Lan YQ. 2013. An unprecedented (3,4,24)-connected heteropolyoxozincate organic framework as heterogeneous crystalline Lewis acid catalyst for biodiesel production. *Scientific Report* 3:2616.
- Du Y, Shi S, Dai H. 2011. Water-bathing synthesis of high-surface-area zeolite P from diatomite. *Particuology* 9(2):174-178.
- Duan X, Sun Z, Li X, Wang X, Wang S, Li S. 2015. Fabrication of a Dendritic Heteropolyacid as Self-Separated, Water-Resistant Catalyst for Biodiesel Fuel Production. *Energy Technology* 3(8):871-877.
- D'Souza L, Suchopar A, Zhu K, Balyozova D, Devadas M, Richards RM. 2006. Preparation of thermally stable high surface area mesoporous tetragonal ZrO₂ and Pt/ZrO₂: An active hydrogenation catalyst. *Microporous and Mesoporous Materials* 88(1-3):22-30.
- El-Gendy NS, Abu Amr SS, Aziz HA. 2014. The Optimization of Biodiesel Production from Waste Frying Sunflower Oil Using a Heterogeneous Catalyst. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 36(15):1615-1625.
- Escobar JC, Lora ES, Venturini OJ, Yáñez EE, Castillo EF, Almazan O. 2009. Biofuels: Environment, technology and food security. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13(6-7):1275-1287.
- Fairless D. 2007. Biofuel: The little shrub that could—maybe. *Nature* 449:652-655.
- Fan M, Liu Y, Zhang P, Jiang P. 2016. Blocky shapes Ca-Mg mixed oxides as a water-resistant catalyst for effective synthesis of biodiesel by transesterification. *Fuel Processing Technology* 149:163-168.
- Gandhi BS, Kumaran DS. 2014. The Production and Optimization of Biodiesel from Crude Jatropha Curcas Oil by a Two Step Process - An Indian Case Study Using Response Surface Methodology. *International Journal of Green Energy* 11(10):1084-1096.
- Gangu KK, Maddila S, Mukkamala SB, Jonnalagadda SB. 2016. A review on contemporary Metal-Organic Framework materials. *Inorganica Chimica Acta* 446:61-74.

- Granjo JFO, Duarte BPD, Oliveira NMC. 2009. Kinetic Models for the Homogeneous Alkaline and Acid Catalysis in Biodiesel Production. *Computer Aided Chemical Engineering* 27:483-488.
- Guan G, Kusakabe K. 2012. Development of Advanced Biodiesel Fuel Production Process. *Journal of the Japan Petroleum Institute* 55(3):171-181.
- Helwani Z, Othman MR, Aziz N, Fernando WJN, Kim J. 2009. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Processing Technology* 90(12):1502-1514.
- Hong IK, Jeon GS, Lee SB. 2014. Prediction of biodiesel fuel properties from fatty acid alkyl ester. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20(4):2348-2353.
- Horcajada P, Chalati T, Serre C, Gillet B, Sebrie C, Baati T, Eubank JF, Heurtaux D, Clayette P, Kreuz C and others. 2010. Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging. *Nature Materials* 9(2):172-178.
- Islam A, Taufiq-Yap YH, Chu CM, Chan ES, Ravindra P. 2013. Studies on design of heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Process Safety and Environmental Protection* 91(1-2):131-144.
- Istadi I, Anggoro DD, Buchori L, Utami I, Solikhah R. 2012. Process Parameters Optimization of Potential SO₄²⁻/ZnO Acid Catalyst for Heterogeneous Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis* 7(2):150-157.
- Jaya N, Selvan BK, Vennison SJ. 2015. Synthesis of biodiesel from pongamia oil using heterogeneous ion-exchange resin catalyst. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 121:3-9.
- Jiang D, Mallat T, Krumeich F, Baiker A. 2008. Copper-based metal-organic framework for the facile ring-opening of epoxides. *Journal of Catalysis* 257(2):390-395.
- Jin H, Wollbrink A, Yao R, Li Y, Caro J, Yang W. 2016. A novel CAU-10-H MOF membrane for hydrogen separation under hydrothermal conditions. *Journal of Membrane Science* 513:40-46.
- Jitputti J, Kitiyanan B, Rangsunvigit P, Bunyakiat K, Attanatho L, Jenvanitpanjakul P. 2006. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chemical Engineering Journal* 116(1):61-66.

- Kaur N, Ali A. 2015. Preparation and application of as solid catalyst for the esterification of fatty acids. *Renewable Energy* 81:421-431.
- Khan TMY, Atabani AE, Badruddin IA, Badarudin A, Khayoon MS, Triwahyono S. 2014. Recent scenario and technologies to utilize non-edible oils for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 37:840-851.
- King AJ, He W, Cuevas JA, Freudenberger M, Ramiarmanana D, Graham IA. 2009. Potential of *Jatropha curcas* as a source of renewable oil and animal feed. *Journal of Experimental Botany* 60(10):2897-2905.
- Kondamudi N, Mohapatra SK, Misra M. 2011. Quintinite as a bifunctional heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis. *Applied Catalysis A: General* 393(1–2):36-43.
- Leung DYC, Wu X, Leung MKH. 2010. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy* 87(4):1083-1095.
- Li Q, Jiang S, Ji S, Shi D, Li H. 2015. Synthesis of magnetically recyclable MOF-5@SiO₂@Fe₃O₄ catalysts and their catalytic performance of Friedel–Crafts alkylation. *Journal of Porous Materials* 22(5):1205-1214.
- Lin L, Ying D, Chaitep S, Vittayapadung S. 2009. Biodiesel production from crude rice bran oil and properties as fuel. *Applied Energy* 86(5):681-688.
- Liu M, Yang H. 2010. Large surface area mesoporous Al₂O₃ from kaolin: Methodology and characterization. *Applied Clay Science* 50(4):554-559.
- Lotfi R, Saboohi Y. 2014. Effect of metal doping, boron substitution and functional groups on hydrogen adsorption of MOF-5: A DFT-D study. *Computational and Theoretical Chemistry* 1044(0):36-43.
- Lourinho G, Brito P. 2015. Advanced biodiesel production technologies: novel developments. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 14(2):287-316.
- Meloni D, Perra D, Monaci R, Cutrufello MG, Rombi E, Ferino I. 2016. Transesterification of *Jatropha curcas* oil and soybean oil on Al-SBA-15 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 184:163-173.
- Miller SE, Teplensky MH, Moghadam PZ, Fairen-Jimenez D. 2016. Metal-organic frameworks as biosensors for luminescence-based detection and imaging. *Interface Focus* 6(4).

- Ming Y, Purewal J, Liu Da, Sudik A, Xu C, Yang J, Veenstra M, Rhodes K, Soltis R, Warner J and others. 2014. Thermophysical properties of MOF-5 powders. *Microporous and Mesoporous Materials* 185(0):235-244.
- Mueller U, Schubert M, Teich F, Puetter H, Schierle-Arndt K, Pastre J. 2006. Metal-organic frameworks-prospective industrial applications. *Journal of Materials Chemistry* 16(7):626-636.
- Murphy DJ. 2009. Oil palm: future prospects for yield and quality improvements. *Lipid Technology* 21(11-12):257-260.
- Murugesan A, Umarani C, Chinnusamy TR, Krishnan M, Subramanian R, Neduzchezhain N. 2009. Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13(4):825-834.
- Mythili R, Venkatachalam P, Subramanian P, Uma D. 2014. Production characterization and efficiency of biodiesel: a review. *International Journal of Energy Research* 38(10):1233-1259.
- Nguyen T, Abraham J, Ramallo M, Wagner D, McLennan J. 2012. Formulation of Canola-Diesel Microemulsion Fuels and Their Selective Diesel Engine Performance. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 89(10):1905-1912.
- Ong HC, Silitonga AS, Masjuki HH, Mahlia TMI, Chong WT, Boosroh MH. 2013. Production and comparative fuel properties of biodiesel from non-edible oils: *Jatropha curcas*, *Sterculia foetida* and *Ceiba pentandra*. *Energy Conversion and Management* 73:245-255.
- Opelt S, Türk S, Dietzsch E, Henschel A, Kaskel S, Klemm E. 2008. Preparation of palladium supported on MOF-5 and its use as hydrogenation catalyst. *Catalysis Communications* 9(6):1286-1290.
- Parawira W. 2009. Biotechnological production of biodiesel fuel using biocatalysed transesterification: A review. *Critical Reviews in Biotechnology* 29(2):82-93.
- Peng X, Chen H. 2010. Pyrolysis of fermented mass containing microbial oil in a fixed-bed reactor for production of biodiesel. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 88(1):1-6.

- Piker A, Tabah B, Perkas N, Gedanken A. 2016. A green and low-cost room temperature biodiesel production method from waste oil using egg shells as catalyst. *Fuel* 182:34-41.
- Ramachandran K, Suganya T, Nagendra Gandhi N, Renganathan S. 2013. Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 22:410-418.
- Refaat AA. 2009. Correlation between the chemical structure of biodiesel and its physical properties. *International Journal of Environmental Science & Technology* 6(4):677-694.
- Rincon LE, Jaramillo JJ, Cardona CA. 2014. Comparison of feedstocks and technologies for biodiesel production: An environmental and techno-economic evaluation. *Renewable Energy* 69:479-487.
- Rincón LE, Jaramillo JJ, Cardona CA. 2014. Comparison of feedstocks and technologies for biodiesel production: An environmental and techno-economic evaluation. *Renewable Energy* 69:479-487.
- Sabudak T, Yildiz M. 2010. Biodiesel production from waste frying oils and its quality control. *Waste Management* 30(5):799-803.
- Santacesaria E, Vicente GM, Di Serio M, Tesser R. 2012. Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. *Catalysis Today* 195(1):2-13.
- Serin H, Akar NY. 2013. The Performance and Emissions of a Diesel Engine Fueled with Tea Seed (*Camellia sinensis*) Oil Biodiesel-Diesel Fuel Blends. *International Journal of Green Energy* 11(3):292-301.
- Sharma YC, Agrawal S, Singh B, Frómata AEN. 2012. Synthesis of economically viable biodiesel from waste frying oils (WFO). *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 90(2):483-488.
- Sharma YC, Singh B. 2009. Development of biodiesel: Current scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13(6-7):1646-1651.
- Sharma YC, Singh B, Upadhyay SN. 2008. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel* 87(12):2355-2373.

- Shu Q, Yuan H, Liu B, Zhu L, Zhang C, Wang J. 2015. Synthesis of biodiesel from model acidic oil catalyzed by a novel solid acid catalyst $\text{SO}_4^{2-}/\text{C}/\text{Ce}^{4+}$. *Fuel* 143:547-554.
- Soriano NU, Venditti R, Argyropoulos DS. 2009. Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification. *Fuel* 88(3):560-565.
- Sun C, Qiu F, Yang D, Ye B. 2014. Preparation of biodiesel from soybean oil catalyzed by Al-Ca hydrotalcite loaded with K_2CO_3 as heterogeneous solid base catalyst. *Fuel Processing Technology* 126:383-391.
- Tejada C, Tejada L, Villabona Á, Monroy L. 2013. Obtención de biodiesel a partir de diferentes tipos de grasa residual de origen animal. *Revista Luna Azul* 36:10-25.
- Teo SH, Goto M, Taufiq-Yap YH. 2015. Biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil with Ca and La mixed oxide catalyst in near supercritical methanol conditions. *The Journal of Supercritical Fluids* 104:243-250.
- Torres DA, Romero-Ibarra IC, Ibarra IA, Pfeiffer H. 2016. Biodiesel production from soybean and *Jatropha* oils using cesium impregnated sodium zirconate as a heterogeneous base catalyst. *Renewable Energy* 93:323-331.
- Varanda MG, Pinto G, Martins F. 2011. Life cycle analysis of biodiesel production. *Fuel Processing Technology* 92(5):1087-1094.
- Vargha V, Truter P. 2005. Biodegradable polymers by reactive blending trans-esterification of thermoplastic starch with poly(vinyl acetate) and poly(vinyl acetate-co-butyl acrylate). *European Polymer Journal* 41(4):715-726.
- Verma P, Sharma MP. 2016. Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 62:1063-1071.
- Vyas AP, Subrahmanyam N, Patel PA. 2009. Production of biodiesel through transesterification of *Jatropha* oil using $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ solid catalyst. *Fuel* 88(4):625-628.
- Wahidin S, Idris A, Shaleh SRM. 2014. Rapid biodiesel production using wet microalgae via microwave irradiation. *Energy Conversion and Management* 84(0):227-233.
- Wan Ghazali WNM, Mamat R, Masjuki HH, Najafi G. 2015. Effects of biodiesel from different feedstocks on engine performance and emissions: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 51:585-602.

- Wan H, Chen C, Wu Z, Que Y, Feng Y, Wang W, Wang L, Guan G, Liu X. 2015. Encapsulation of Heteropolyanion-Based Ionic Liquid within the Metal–Organic Framework MIL-100(Fe) for Biodiesel Production. *ChemCatChem* 7(3):441-449.
- Wang C, Zhang T, Lin W. 2011a. Rational Synthesis of Noncentrosymmetric Metal–Organic Frameworks for Second-Order Nonlinear Optics. *Chemical Reviews* 112(2):1084-1104.
- Wang C, Zheng M, Lin W. 2011b. Asymmetric Catalysis with Chiral Porous Metal–Organic Frameworks: Critical Issues. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2(14):1701-1709.
- Wang L, Xiao B, Wang G, Wu J. 2011c. Synthesis of polycarbonate diol catalyzed by metal-organic framework Zn₄O[CO₂-C₆H₄-CO₂]₃. *Science China Chemistry* 54(9):1468-1473.
- Wang R, Hanna MA, Zhou W-W, Bhadury PS, Chen Q, Song B-A, Yang S. 2011d. Production and selected fuel properties of biodiesel from promising non-edible oils: *Euphorbia lathyris* L., *Sapium sebiferum* L. and *Jatropha curcas* L. *Bioresource Technology* 102(2):1194-1199.
- Wang Z, Yang H, Wang L, Zhao M. 1997. Preparation of ultrafine SiO₂ with high surface area by the chemical precipitation method. *Materials Science and Engineering: B* 48(3):211-214.
- Xie J, Zheng X, Dong A, Xiao Z, Zhang J. 2009. Biont shell catalyst for biodiesel production. *Green Chemistry* 11(3):355-364.
- Yaghi OM. 2007. Metal-organic Frameworks: A tale of two entanglements. *Nature Materials* 6(2):92-93.
- Yang LM, Vajeeston P, Ravindran P, Fjellvåg H, Tilset M. 2010. Theoretical Investigations on the Chemical Bonding, Electronic Structure, And Optical Properties of the Metal–Organic Framework MOF-5. *Inorganic Chemistry* 49(22):10283-10290.
- Zare A, Nabi MN, Bodisco TA, Hossain FM, Rahman MM, Ristovski ZD, Brown RJ. 2016. The effect of triacetin as a fuel additive to waste cooking biodiesel on engine performance and exhaust emissions. *Fuel* 182:640-649.

- Zhang H, Aytun Ozturk U, Wang Q, Zhao Z. 2014. Biodiesel produced by waste cooking oil: Review of recycling modes in China, the US and Japan. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38:677-685.
- Zhang L, Hu YH. 2011. Structure distortion of $Zn_4O_{13}C_{24}H_{12}$ framework (MOF-5). *Materials Science and Engineering: B* 176(7):573-578.
- Zhen W, Li B, Lu G, Ma J. 2015. Enhancing catalytic activity and stability for CO₂ methanation on Ni@MOF-5 via control of active species dispersion. *Chemical Communications* 51(9):1728-1731.
- Zheng S, Kates M, Dubé MA, McLean DD. 2006. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. *Biomass and Bioenergy* 30(3):267-272.
- Zhou Y, Song J, Liang S, Hu S, Liu H, Jiang T, Han B. 2009. Metal-organic frameworks as an acid catalyst for the synthesis of ethyl methyl carbonate via transesterification. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 308(1–2):68-72.
- Zillillah, Tan G, Li Z. 2012. Highly active, stable, and recyclable magnetic nano-size solid acid catalysts: efficient esterification of free fatty acid in grease to produce biodiesel. *Green Chemistry* 14(11):3077-3086.
- Zou C, Zhao P, Shi L, Huang S, Luo P. 2013. Biodiesel fuel production from waste cooking oil by the inclusion complex of heteropoly acid with bridged bis-cyclodextrin. *Bioresource Technology* 146:785-788.

V. ARTICULO CIENTÍFICO

Producción de biodiésel a partir de aceites no comestibles empleando MOF-5 como catalizador ácido heterogéneo

Alexis Chávez-Yam^a, Jose María Rivera^b, Cherif Ben-Youssef^c, Alejandro Zepeda^a, Susana Rincón^d

^a *Departamento de Biotecnología, Universidad Autónoma de Yucatán, Col. Chuburna de Hidalgo Inn. C.P. 97203. Mérida, Yucatán, México.*

^b *Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, prolongación oriente 6 No. 1009. Colonia Rafael Alvarado, C.P. 94340, Orizaba, Veracruz, México*

^c *Instituto Tecnológico de Cancún, DEPI, Av. Kabah km 3, C.P. 77500, Cancún, Quintana Roo, México.*

^d *Departamento de Ingeniería Química-Bioquímica, Instituto Tecnológico de Mérida, Av. Tecnológico S/N, C.P. 97118, Mérida, Yucatán, México.*

Resumen

El presente trabajo investigó por primera vez la capacidad catalítica del material metal-orgánico MOF-5 como catalizador ácido heterogéneo en la producción de biodiésel a través de la esterificación y transesterificación de dos aceites vegetales no comestibles: aceite usado de cocina (AUC) y aceite de *Jatropha curcas* (AJC). Se llevó a cabo una metodología de superficie de respuesta (MSR) para investigar los efectos individuales y combinados de las variables de reacción: relación molar metanol/aceite (3:1-45:1), tiempo de reacción (1-15 h), temperatura (118-152 °C) y cantidad de catalizador (0.1-0.9 wt%), sobre los valores óptimos para la producción de biodiésel entre los rangos evaluados. Los resultados demostraron la capacidad del MOF-5 para ser usado como catalizador en la producción de biodiésel a partir de aceites no comestibles teniendo un rendimiento de conversión del 88 % para el AUC y del 78 % para el AJC, estos resultados bajo las condiciones óptimas establecidas a través de la MSR, cuyos resultados fueron validados estadísticamente.

Palabras claves

Biodiésel, esterificación, transesterificación, aceites no comestibles, material metal-orgánico.

1. Introducción

El biodiésel es una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos, obtenido de aceites vegetales o grasas animales a través de una reacción de transesterificación con un alcohol, normalmente metanol y un catalizador, comúnmente alcalino [1], cuyos beneficios ambientales, operacionales y económicos asociados a su utilización como combustible alternativo han sido ampliamente reportados en la literatura [2-5].

Actualmente, los aceites vegetales comestibles son las materias primas más empleadas [6]; sin embargo, en los últimos años aceites vegetales no comestibles como el aceite de *Jatropha* o aceites reciclados de cocina han ganado mayor interés en su aplicación debido a la posibilidad de evitar conflictos con la industria alimentaria, el aprovechamiento de tierras abandonadas y la disminución de costos [7-9]. No obstante el empleo de estos aceites de menor calidad se ve limitado por altas cantidades de ácidos grasos libres (AGL) y mayor contenido de agua, lo cual imposibilita su empleo en una catálisis alcalina, debido a los problemas de saponificación que se presentan, optando como una mejor opción la catálisis ácida para este tipo de materias primas [10, 11].

Por otro lado, los catalizadores heterogéneos ácidos brindan la posibilidad de llevar a cabo la esterificación de los AGL y la transesterificación de los triglicéridos simultáneamente, siendo más tolerantes a materias primas de baja calidad, además de eliminar los problemas de corrosión, así como facilitar la separación y reutilización del catalizador lo cual incrementa la sustentabilidad del proceso [12, 13]. En este sentido, los materiales metal-orgánicos (MOF), estructuras porosas compuestas por iones de metales en transición unidos por puentes orgánicos [14], han ganado atención en los últimos años como potenciales catalizadores heterogéneos para una amplia gama de aplicaciones [15-17], debido a sus atractivas características, como alta porosidad, elevada área superficial, poros con dimensiones de varios ångströms a varios nanómetros y una amplia composición química (inorgánica-orgánico) [18, 19].

En los últimos años este tipo de materiales ha sido empleado en el campo de la producción de biodiésel con mejoras en las condiciones de reacción con respecto a otros catalizadores heterogéneos, sin embargo, la mayoría de los estudios hasta el momento sólo se basan en el empleo de MOFs para la esterificación de ácidos grasos de cadena larga [20-22], dejando a un lado el estudio de la capacidad de los MOFs para llevar a cabo la esterificación y transesterificación simultánea. Recientemente Chizallet et al. [23], emplearon por primera vez un MOF (ZIF-8) para la transesterificación de un aceite vegetal (aceite de canola) logrando una conversión total a biodiésel en menos de 2 h y mostrando una mayor actividad catalítica con respecto al $ZnAl_2O_4$. Más adelante Chen et al. [24], evaluaron la actividad catalítica de varios MOFs aminofuncionalizados para la transesterificación de triglicéridos (triacetato de glicerina y tributirato de glicerilo) con metanol mostrando conversiones a

biodiésel superiores al 99 % en 3 h de reacción a 50 °C, debido al incremento de la densidad de los sitios básicos obtenidos de la funcionalización del MOF. Dentro de los MOFs, uno de los miembros más conocidos e importantes es el MOF-5, el cual ya ha sido utilizado como catalizador en reacciones de transesterificación, mostrando una elevada actividad catalítica para este tipo de reacciones, sin ser aun empleado para la producción de biodiésel [16, 25].

Por tal motivo, el objetivo principal de este trabajo fue evaluar el uso del MOF-5 como catalizador ácido heterogéneo en la transesterificación de aceites vegetales no comestibles (aceite de *Jatropha curcas* y aceite residual de cocina) para la producción de biodiésel. Una evaluación de la influencia de los efectos individuales y combinados de las variables de reacción relación molar metanol/aceite, tiempo de reacción, cantidad de catalizador y temperatura de reacción, así como el establecimiento de sus valores óptimos para la conversión de biodiésel, se llevó a cabo a través de una metodología de superficie de respuesta (MSR), en donde se representa el efecto de las variables en el proceso sin ignorar sus interacciones combinadas [26].

2. Materiales y Métodos

2.1 Materiales

Las materias primas empleadas en este estudio fueron aceite de *Jatropha curcas* (AJC), proporcionada por productores del estado de Tabasco; México y aceite usado de cocina (AUC), proporcionado por un restaurante local. Como alcohol se utilizó metanol al 99.8 % grado reactivo y como reactor un tubo de vidrio hermético de 100 mL, marca Sigma-Aldrich.

2.2 Caracterización de los aceites vegetales

Las propiedades físico-químicas de los aceites tienen un rol importante para la obtención de un biodiésel de calidad, es por ello que algunas de las características físico-químicas más importantes de los aceites a emplear como materia prima fueron determinadas. El perfil de ácidos grasos fue determinado siguiendo el método de acuerdo con la norma NMX-F-089 [27], mientras que el índice de acidez y el índice de saponificación fueron determinados por titulación con NaOH y KOH de acuerdo con las normas NMX-F-101 [28] y NMX-F-174 [29] respectivamente. El contenido de agua fue determinado por el método Karl Fisher (norma ISO 12937) [30]. La viscosidad cinemática y la densidad fueron determinados de acuerdo a las normas ISO 3104 [31] e ISO 3675 [32] respectivamente.

2.3 *Procedimiento general para la producción de biodiésel*

Las reacciones de transesterificación se llevaron a cabo en un tubo hermético de 100 mL con un agitador magnético en su interior para favorecer la transferencia de masa. La temperatura de reacción fue proporcionada a través de un baño de aceite mineral. Para todas las reacciones se emplearon 4.7 g de aceite añadiendo previamente al tubo hermético las cantidades necesarias de metanol anhidro y catalizador basadas en el peso del aceite, sometidas a diferentes intervalos de tiempo y a diferentes temperaturas (Tabla 1). Finalizada la reacción se llevó a cabo la separación del catalizador por filtración a vacío, al líquido filtrado se le removió el exceso de metanol por destilación a vacío y posteriormente se centrifugó a 13,000 rpm durante 10 min obteniendo dos fases líquidas (biodiésel y glicerol). El rendimiento de conversión de biodiésel fue analizado usando espectroscopía de RMN de ^1H [33].

Tabla 1. Rango experimental y niveles de las variables independientes empleado en ambos aceites

VARIABLES	Símbolo codificado	Rango y niveles				
		-1.719	-1	0	1	1.719
Relación molar metanol/aceite (mol/mol)	A	3:1	12:1	24:1	36:1	45:1
Tiempo de reacción (horas)	B	1	4	8	12	15
Temperatura de reacción (°C)	C	118	125	135	145	152
Cantidad de catalizador (% p/p)	D	0.1	0.25	0.5	0.75	0.9

2.4 *Rendimiento del biodiésel por espectroscopía de RMN de ^1H*

Las muestras fueron preparadas disolviendo aproximadamente 20.0 g de muestra en 1.0 ml de cloroformo deuterado (sigma-aldrich al 99.8 %). Los espectros de RMN de ^1H fueron obtenidos a 25 °C en un espectrómetro Varian/Agilent 600 MHz AR Premium COMPACTTM con frecuencias de trabajo para ^1H de 599.77 MHz. El rendimiento de conversión (Y) de aceite a biodiésel fue calculado de acuerdo a la ecuación (1) [34]:

$$Y = \frac{2A_1}{3A_2} \times 100 \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde A_1 y A_2 corresponden a los valores de integración de los protones de los grupos metoxi en los ésteres metílicos a 3.7 ppm y de los grupos α -carbonilo metileno presente en los ésteres grasos a 2.3 ppm respectivamente. El análisis de resultados se realizó con el software MestReNova 10.0.

2.5 *Diseño experimental y análisis estadístico*

La influencia de la relación molar metanol/aceite, tiempo de reacción, temperatura y cantidad de catalizador para la conversión de biodiésel fueron evaluadas usando un diseño central compuesto (DCC) [35]. Los niveles y rangos de las variables independientes se resumen en la Tabla 1. El CCD

se estableció con cuatro factores: relación molar metanol/aceite (*A*), tiempo de reacción (*B*), temperatura de reacción (*C*) y cantidad de catalizador (*D*). Los niveles cero (valores centrales) para el diseño experimental fueron $A = 24:1$, $B = 8$ h, $C = 135^{\circ}\text{C}$ y $D = 0.5$ % p/p. Los valores centrales de las variables se determinaron a través de los resultados previos obtenidos por el grupo de trabajo [36]. El 2^4 CCD ortogonal completo de tres niveles para cuatro variables independientes fue usado en el trabajo para un total de treinta experimentos de acuerdo a la ecuación $2^k + 2k + 6$, donde k es el número de variables independientes [37]. La distancia de los puntos axiales (α) se escogió para tener un diseño ortogonal. Los valores de los puntos axiales dependieron de los números de puntos en la porción factorial del diseño que está dado por la Ecuación 2:

$$\alpha = \{[n_c + n_s + n_0]^{1/2} - n_c^{1/2}\}^2 * nc/4 \}^{1/4} \text{ (Ecuación 2)}$$

donde n_c es el número de puntos en la porción cubica del diseño, n_s es el número de puntos estrella y n_0 es el número de puntos centrales. Los datos obtenidos del DCC fueron empleados para determinar el modelo de regresión múltiple de segundo orden mediante el uso de la ecuación polinómica de segundo orden [38] dada en la Ecuación 3:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ij} X_i^2 + \sum_{i>j}^k \sum_j^k b_{ij} X_i X_j + e \text{ (Ecuación 3)}$$

donde i y j son los coeficientes lineales y cuadráticos, respectivamente, b es el coeficiente de regresión, k es el número de factores estudiados y optimizados en el experimento y e es el error aleatorio. El análisis estadístico del modelo (ANOVA) y el análisis gráfico de los datos obtenidos fueron realizados con el software Design-Expert® 7.0 (Stat-Ease, Inc., Minneapolis, MN, USA).

2.6 Reutilización del catalizador

La reutilización de MOF-5 fue evaluada para la reacción de transesterificación con el AUC. En todas las pruebas el catalizador separado de la mezcla de reacción por filtración fue lavado con hexano para remover de su superficie los compuestos no polares como metil ésteres y posteriormente con acetona para remover los componentes polares como el glicerol. Para finalizar se secó a 110°C durante 24h.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los aceites vegetales

En la Tabla 2 se muestran los parámetros determinados en la caracterización de ambas materias primas. El elevado contenido de AGL en el AUC y el AJC, 3.82% y 3.19 % respectivamente, los convierten en materias primas inadecuadas para la producción de biodiésel a través de métodos alcalinos, confirmando la necesidad de una catálisis ácida para estos aceites [11]. Por otra parte el perfil de ácidos grasos para ambos aceites muestra un elevado contenido de ácidos grasos monoinsaturados, principalmente ácido oleico, condición idónea para una materia prima en la producción de biodiésel [9].

Tabla 2. Características y perfil de ácidos grasos de los aceites usados en la producción de biodiésel

Parámetro	Unidad	AUC	AJC
Índice de acidez	mg KOH/g	7.06 ± 0.11	6.35 ± 0.07
Índice de saponificación	mg KOH/g	203.67 ± 2.31	193.74 ± 0.84
Viscosidad cinemática (40°C)	mm ² /s	42.98 ± 0.01	30.95 ± 0.00
Densidad (15°C)	g/cm ³	0.93 ± 0.00	0.92 ± 0.00
Contenido de agua	ppm	41.47 ± 0.45	ND
Composición de ácidos grasos (%)			
C16:0 Hexadenoico (palmítico)		8.48 ± 0.16	14.84 ± 0.90
C16:1 9-Hexadenoico (palmitoleico)		0.00 ± 0.00	1.09 ± 0.15
C18:0 Octadecanoico (Esteático)		2.73 ± 0.04	10.27 ± 0.04
C18:1 9-Octadecanoico (oleico)		66.79 ± 1.68	40.39 ± 0.42
C18:2 9,12 Octadecadienoico (linoleico)		20.14 ± 0.83	32.18 ± 0.79
C18:3 9,12,15 Octadecatrienoico (linolenico)		1.86 ± 2.64	0.83 ± 0.13
21:0 Eicosanoico (araquídico)		0 ± 0.00	0.40 ± 0.02

AUC = Aceite usado de cocina, AJC = Aceite de jatropha, ND = parámetro no determinado

3.2 Desempeño del MOF-5 como catalizador en la reacción de transesterificación

Los resultados presentados en la Tabla 3 demuestran la capacidad catalítica del MOF-5 para ser usado como un catalizador ácido heterogéneo en la producción de biodiésel a partir de aceites de baja calidad, pudiendo llevar a cabo la esterificación de AGL y la transesterificación triglicéridos simultáneamente. Un rendimiento máximo de 82 % fue obtenido con ambos aceites, resaltando que con el AJC se necesitó una menor temperatura (125°C) con respecto al AUC (145°C). Sin embargo, como lo muestran los espectros de RMN de ¹H (Fig. 1), sólo a partir del AUC se logra una desaparición total de las señales correspondientes a los grupos glicéridos (mono, di, triglicéridos) en el rango de 4.1-4.3 ppm, mostrando con esto una mayor calidad en el biodiésel obtenido a partir de este aceite [39, 40].

Tabla 3. Diseño experimental con los valores codificados y no codificados para cada variable y los resultados de la MSR para los AJC y AUC

No	Matriz Experimental								Respuesta (Conversión de Biodiésel)			
	Valores codificados				Valores reales				AUC*		AJC*	
	A	B	C	D	A	B	C	D	Experimental	Predicha	Experimental	Predicha
1	-1	-1	-1	-1	12:1	4	125	0.25	14.50	1.38	9.50	0.84
2	1	-1	-1	-1	36:1	4	125	0.25	20.83	20.28	14.50	1.42
3	-1	1	-1	-1	12:1	12	125	0.25	33.50	31.73	34.50	29.85
4	1	1	-1	-1	36:1	12	125	0.25	49.00	50.46	51.50	55.55
5	-1	-1	1	-1	12:1	4	145	0.25	28.50	23.15	20.17	21.73
6	1	-1	1	-1	36:1	4	145	0.25	32.50	33.22	32.67	31.18
7	-1	1	1	-1	12:1	12	145	0.25	65.33	60.66	47.00	35.36
8	1	1	1	-1	36:1	12	145	0.25	75.50	70.56	71.67	69.94
9	-1	-1	-1	1	12:1	4	125	0.75	29.17	28.80	26.33	26.65
10	1	-1	-1	1	36:1	4	125	0.75	58.33	59.45	43.50	52.43
11	-1	1	-1	1	12:1	12	125	0.75	51.67	47.39	29.67	28.45
12	1	1	-1	1	36:1	12	125	0.75	77.83	77.88	82.33	79.36
13	-1	-1	1	1	12:1	4	145	0.75	49.17	44.15	46.33	39.58
14	1	-1	1	1	36:1	4	145	0.75	69.50	65.97	71.00	74.24
15	-1	1	1	1	12:1	12	145	0.75	69.33	69.91	14.33	26.00
16	1	1	1	1	36:1	12	145	0.75	82.00	91.56	79.83	85.79
17	-1.719	0	0	0	3:1	8	135	0.5	13.00	31.57	8.17	17.43
18	1.719	0	0	0	45:1	8	135	0.5	72.33	66.42	73.00	69.30
19	0	-1.719	0	0	24:1	1	135	0.5	13.67	24.54	11.33	18.60
20	0	1.719	0	0	24:1	15	135	0.5	71.50	72.62	55.17	53.47
21	0	0	-1.719	0	24:1	8	118	0.5	40.17	46.01	36.17	44.21
22	0	0	1.719	0	24:1	8	152	0.5	70.33	76.48	70.17	67.69
23	0	0	0	-1.719	24:1	8	135	0.1	19.17	31.27	10.33	29.05
24	0	0	0	1.719	24:1	8	135	0.9	73.00	72.89	78.00	64.85
25	0	0	0	0	24:1	8	135	0.5	73.67	64.58	64.67	58.09
26	0	0	0	0	24:1	8	135	0.5	72.67	64.58	55.67	58.09
27	0	0	0	0	24:1	8	135	0.5	61.50	64.58	61.33	58.09
28	0	0	0	0	24:1	8	135	0.5	59.50	64.58	57.00	58.09
29	0	0	0	0	24:1	8	135	0.5	66.33	64.58	66.33	58.09
30	0	0	0	0	24:1	8	135	0.5	66.33	64.58	49.33	58.09

*AUC = Aceite usado de cocina, AJC = Aceite de *Jatropha curcas*

De las condiciones evaluadas se puede destacar el uso de una cantidad menor de catalizador (de 0.25 a 0.75 %) con respecto a otros catalizadores sólidos ácidos, incluyendo MOFs, reportados recientemente (Tabla 4), esto puede atribuirse a que el MOF-5 posee una mayor área superficial y volumen de poro, lo cual puede reducir la limitación en la disfunción de los triglicéridos a los sitios catalíticos contribuyendo con esto a mejorar la actividad del catalizador [41, 42]. La necesidad de un gran exceso de metanol para desplazar la reacción de transesterificación hacia la formación de metil ésteres con el MOF-5, es algo que igual reporta Chen et al. [24], en su estudio para la transesterificación de triacetín empleando un MOF-5 aminefuncionalizado como catalizador, donde el incremento de la relación molar metanol/triacetín de 5:1 a 29:1 supone un incremento marcadamente superior en rendimiento, caso similar del presente estudio donde los mejores rendimientos de conversión para ambos aceites estudiados se alcanzan con la mayor relación molar metanol/aceite 36:1.

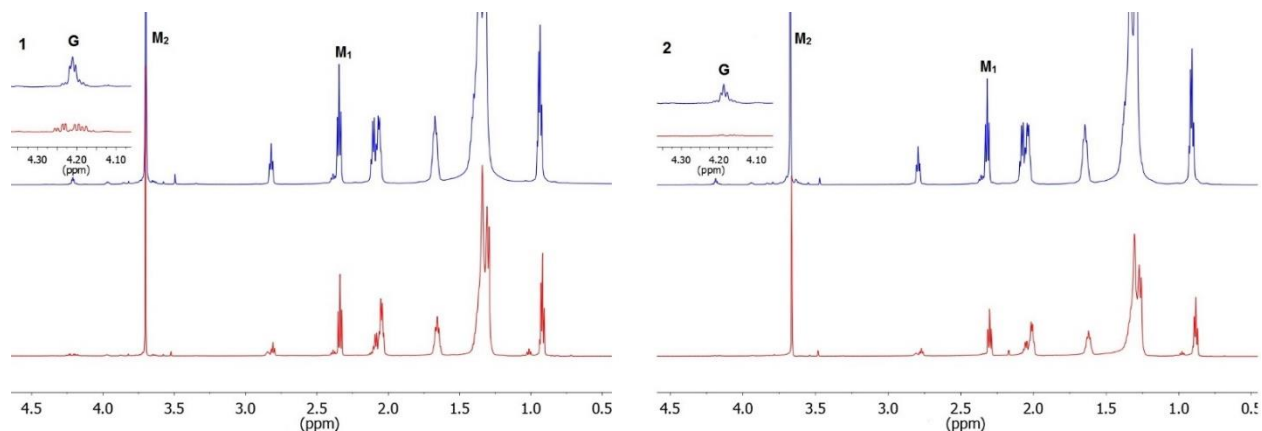


Fig.1 Espectros de RMN de ^1H para las reacciones: 1) relación molar metanol/aceite= 36:1, 12 h, 125 °C, 0.75% p/p MOF-5 y 2) relación molar metanol/aceite= 36:1, 12 h, 145 °C, 0.75% p/p MOF-5. Espectro inferior = AUC, espectro superior = AJC, G = grupos de glicéridos, M_1 = grupos metileno, M_2 = grupos metoxi.

Tabla 4. Área superficial BET, volumen de poro y tamaño medio de poro de diferentes catalizadores

Catalizador	Cantidad de catalizador (p/p)*	Area superficial BET (m ² /g)	Volumen total de poro (cm ³ /g)	Tamaño medio de poro (nm)	Referencia
Zeolita 3NaX	10	186	0.10	---	[43]
SO ₄ ²⁻ /SnO ₂ -SiO ₂	3	13.90	0.04	13.7	[42]
Fe(HSO ₄) ₃	1	4.9	---	34.4	[44]
Zr-PMO	12.8	654	0.808	7.4	[45]
[SO ₃ H-(CH ₂) ₃ -HIM] ₃ PW ₁₂ O ₄₀ @MIL-100	15	167	38	---	[22]
MOF-5	0.75	3400	0.1	28.6	[18]

*Cantidad reportada en cada estudio para lograr el mayor rendimiento

En lo que respecta al tiempo establecido con el uso del MOF-5 como catalizador (12 h), se logró disminuir lo reportado y por Liu et al. en 2015 [21] con el MOF *c*-NENU-3a empleado para la producción de biodiésel a partir del ácido oleico (C18:1) a 24 h de reacción. Si bien a este tiempo de reacción hay una ligera disminución del 8 % en el rendimiento obtenido con el MOF-5 en comparación con el *c*-NENU-3a (91 % rendimiento), debe tomarse en cuenta que en este trabajo sólo llevaron a cabo la etapa de esterificación (reacción más sencilla que la reacción de transesterificación), lo que puede compensar esta ligera disminución en el rendimiento obtenido. Estos resultados demuestran la capacidad catalítica del MOF-5 para llevar a cabo la transesterificación de este tipo de aceites con alto contenido de AGL a biodiésel.

3.3 Análisis de la MSR para la transesterificación del AUC

Los resultados experimentales de la conversión de biodiésel así como los valores predichos por MSR para la reacciones con AUC se muestran en la Tabla 3. La ecuación (4) es la ecuación de segundo orden para el modelo con AUC que relaciona la variable de respuesta (conversión de biodiésel) con las variables independientes en términos de sus valores codificados.

$$Y = 64.58 + 10.14A + 13.99B + 8.86C + 12.10D - 0.042AB - 2.21AC + 2.94AD + 1.79BC - 2.94BD - 1.60CD - 5.27A^2 - 5.41B^2 - 1.13C^2 - 4.23D^2 \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde Y es la conversión de biodiésel, A es la relación molar metanol/aceite, B es el tiempo de reacción, C es la temperatura y D la cantidad de catalizador.

El test de ANOVA fue llevado a cabo para evaluar la significancia estadística de la ecuación (4) (Tabla 5). La Prueba F de Fisher para el modelo ($F = 10.59$) con un bajo valor de probabilidad [$(\text{Prob} > F) = < 0.0001$] demuestra una elevada significancia estadística para el modelo de regresión a un nivel de confianza del 95%. La calidad del modelo puede ser evaluada a partir del coeficiente de correlación, R^2 , el cual debe ser cercano a 1.0 para el buen ajuste del modelo [46]. La R^2 para la ecuación (4) fue de 0.9081, lo cual significa que el 90.81 % de la variación en los resultados obtenidos de la conversión de biodiésel se explican con el modelo y solo el 9.19 % de las variaciones no, esto se entiende cuando se compara los resultados predichos contra los resultados experimentales (Tabla 3) y su cercana aproximación.

En la Tabla 5 se muestran los valores F y los valores $\text{Prop} > F$ que indican la significancia para cada coeficiente [22]. A un nivel de confianza del 95 % un valor p menor a 0.05 indica un efecto significativo de los parámetros sobre la reacción. Todos los términos lineales (A , B , C , D) así como los términos cuadráticos para la relación molar metanol/aceite (A^2) y tiempo de reacción (B^2) tuvieron un efecto significativo ($p < 0.05$) en el proceso de conversión de biodiésel a partir de AUC, siendo los parámetros de tiempo de reacción (B) y cantidad de catalizador (D) los más significativos. De la misma tabla se deduce que ningún término de interacción tiene un efecto significativo sobre la conversión de biodiésel, situación no inusual en este tipo de metodología y en trabajos de biodiésel cuando se han evaluado parámetros similares [47-49].

Tabla 5. Test de significancia para los coeficientes de regresión y ANOVA
(transesterificación del AUC)

Termino	Suma de cuadrados	GL	Promedio de cuadrados	Valor <i>F</i>	Prob > <i>F</i> Valor- <i>p</i>
<i>A</i>	2252.15	1	2252.15	25.21	0.0002
<i>B</i>	4285.25	1	4285.25	47.96	<0.0001
<i>C</i>	1721.12	1	1721.12	19.26	0.0005
<i>D</i>	3210.11	1	3210.11	35.93	<0.0001
<i>AB</i>	0.028	1	0.028	3.10E-4	0.9862
<i>AC</i>	78.03	1	78.03	0.87	0.3649
<i>AD</i>	138.06	1	138.06	1.55	0.2329
<i>BC</i>	51.36	1	51.36	0.57	0.4601
<i>BD</i>	138.06	1	138.06	1.55	0.2329
<i>CD</i>	41.17	1	41.17	0.46	0.5076
<i>A</i> ²	485.29	1	485.29	5.43	0.0341
<i>B</i> ²	511.60	1	511.60	5.73	0.0302
<i>C</i> ²	22.14	1	22.14	0.25	0.6259
<i>D</i> ²	312.19	1	312.19	3.49	0.0812
ANOVA					
Modelo	13246.59	14	946.18	10.59	< 0.0001
Error residual	1340.27	15	89.35		
Falta de ajuste	1176.99	10	117.70	3.6	0.0849
Error puro	163.28	5	32.66		
Total	14586.86	29			

C.V. % = 17.88 R² = 0.9081 R² adj = 0.8224

3.4 *Análisis de la MSR para la transesterificación del AJC*

Los resultados experimentales y predichos para la conversión de biodiésel a partir de AJC se muestran en la Tabla 3. La ecuación de segundo orden para el modelo con AJC se muestra en la ecuación (5) con las variables independientes en términos de sus valores codificados.

$$Y_1 = 58.09 + 15.09A_1 + 10.14B_1 + 6.83C_1 + 10.41D_1 + 6.28A_1B_1 + 2.22A_1C_1 + 6.30A_1D_1 - 3.84B_1C_1 - 6.80B_1D_1 - 1.99C_1D_1 - 4.98A_1^2 - 7.46B_1^2 - 0.72C_1^2 - 3.77D_1^2 \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde Y_1 es la conversión de biodiésel, A_1 es la relación molar metanol/aceite, B_1 es el tiempo de reacción, C_1 es la temperatura y D_1 la cantidad de catalizador.

Los resultados del test de ANOVA para la ecuación (5) mostraron una elevada significancia estadística para el modelo aun nivel de confianza del 95 % con una valor $F = 9.26$ y $p < 0.0001$ (Tabla 6). La R² para la ecuación (5) fue de 0.8963, indicando que el 89.63 % en las variaciones de resultados se explican con el modelo, con lo que se confirma la buena precisión en ambos modelos [47]. Los valores $p < 0.05$ mostrados en la Tabla 6, indican que términos para el modelo fueron

significativos, los cuales resultaron ser todos los términos lineales, igual caso que con el modelo de AUC, pero teniendo una significancia estadística con los términos de interacción A_1B_1 , A_1D_1 , B_1D_1 al igual que el término cuadrático B_1^2 . En este caso el parámetro relación molar (A_1) resulto ser el término lineal más significativo, mientras que el parámetro tiempo y cantidad de catalizador (B_1D_1) fue el término de interacción más significativo. Wan et al. [22], reportaron estos mismos términos como los más significativos para su modelo de MSR en su trabajo de producción de biodiésel empleando el MOF MIL-100 como catalizador.

Tabla 6. Test de significancia para los coeficientes de regresión y ANOVA
(transesterificación del AJC)

Termino	Suma de cuadrados	GL	Promedio de cuadrados	Valor F	Prob $> F$ Valor- p
A_1	4988.74	1	4988.74	44.02	<0.0001
B_1	2253.14	1	2253.14	19.88	0.0005
C_1	1021.57	1	1021.57	9.01	0.0089
D_1	2375.77	1	2375.77	20.96	0.0004
A_1B_1	631.22	1	631.22	5.57	0.0322
A_1C_1	78.78	1	78.78	0.70	0.4175
A_1D_1	635.42	1	635.42	5.61	0.0318
B_1C_1	236.42	1	236.42	2.09	0.1692
B_1D_1	740.25	1	740.25	6.53	0.0220
C_1D_1	63.35	1	63.35	0.56	0.4662
A_1^2	433.21	1	433.21	3.82	0.0695
B_1^2	972.49	1	972.49	8.58	0.0104
C_1^2	9.11	1	9.11	0.080	0.7807
D_1^2	247.94	1	247.94	2.19	0.1598
ANOVA					
Modelo	14687.40	14	1049.10	9.26	<0.0001
Error residual	1700.05	15	113.34		
Falta de ajuste	1500.18	10	150.02	3.15	0.0786
Error puro	199.87	5	39.97		
Total	16387.46	29			

C.V. % = 23.29 R^2 = 0.8963 R^2 adj= 0.7994

3.5 Interacción entre los factores estudiados para la transesterificación del AUC y AUJ

Debido al número de factores estudiados se generaron gráficos de superficie a través del software Design Expert 7.0. Estos gráficos describen la interacción entre dos factores mientras los otros dos se mantienen constantes en sus valores centrales del DCC, mostrando de esta manera las interacciones entre los dos factores analizados y la localización de sus niveles óptimos en la conversión de biodiésel.

La interacción de la relación molar metanol/aceite usado de cocina con los parámetros de reacción tiempo, temperatura y cantidad de catalizador se ilustran en las Fig. 2a, 2b y 2c respectivamente. En todas las interacciones, a una baja relación molar el aumentar la cantidad en el otro parámetro mejora considerablemente el rendimiento de conversión, comportamiento que se mantiene a elevadas relaciones molares; exceptuando en la interacción con el parámetro de temperatura donde ha una elevada relación molar el aumentar dicho parámetro no tiene una fuerte influencia sobre el rendimiento de conversión; como si se da cuando se tiene una baja relación molar metanol/aceite.

Las Fig. 3a y 3c muestran la interacción entre el parámetro relación molar metanol/aceite de *Jatropha* con los parámetros tiempo y cantidad de catalizador respectivamente; el cual muestra un comportamiento contrario a lo observado con el AUC, ya que a bajas relaciones molares el aumento en el tiempo o cantidad de catalizador no mejora el rendimiento de conversión; lo que si sucede a elevadas relaciones molares donde la influencia que se tiene al aumentar estos parámetros es notorio. Los mismos resultados fueron obtenidos por Badday et al. [37], para la optimización de la producción de biodiésel a partir de aceite de *Jatropha* empleando un heteropoliácido como catalizador. Para modelo generado en el presente estudio esto se puede explicar dado que como lo muestran los resultados del ANOVA la concentración de relación molar tiene un mayor efecto sobre el rendimiento de conversión que las variables tiempo y cantidad de catalizador por lo que las bajas concentraciones de relación molar tiene un mayor efecto limitante que el efecto que puedan proporcionar los parámetros de tiempo o cantidad de catalizador al rendimiento de conversión.

La Fig. 3b muestra la interacción entre la relación molar metanol/aceite de *Jatropha* con el parámetro de temperatura. Es fácilmente apreciable que con el aumento en la relación molar el rendimiento de conversión mejora tanto a valores bajos como altos de temperatura. Esto puede estar relacionado con la similitud en la influencia que ambas variables tienen sobre el rendimiento de reacción. La Fig. 2d muestra el efecto de interacción entre el tiempo de reacción y la temperatura sobre el rendimiento de conversión con AUC. Este gráfico sugiere que al incrementar el tiempo de reacción hay un favorecimiento en el rendimiento de conversión tanto a bajos como elevados niveles de temperatura.

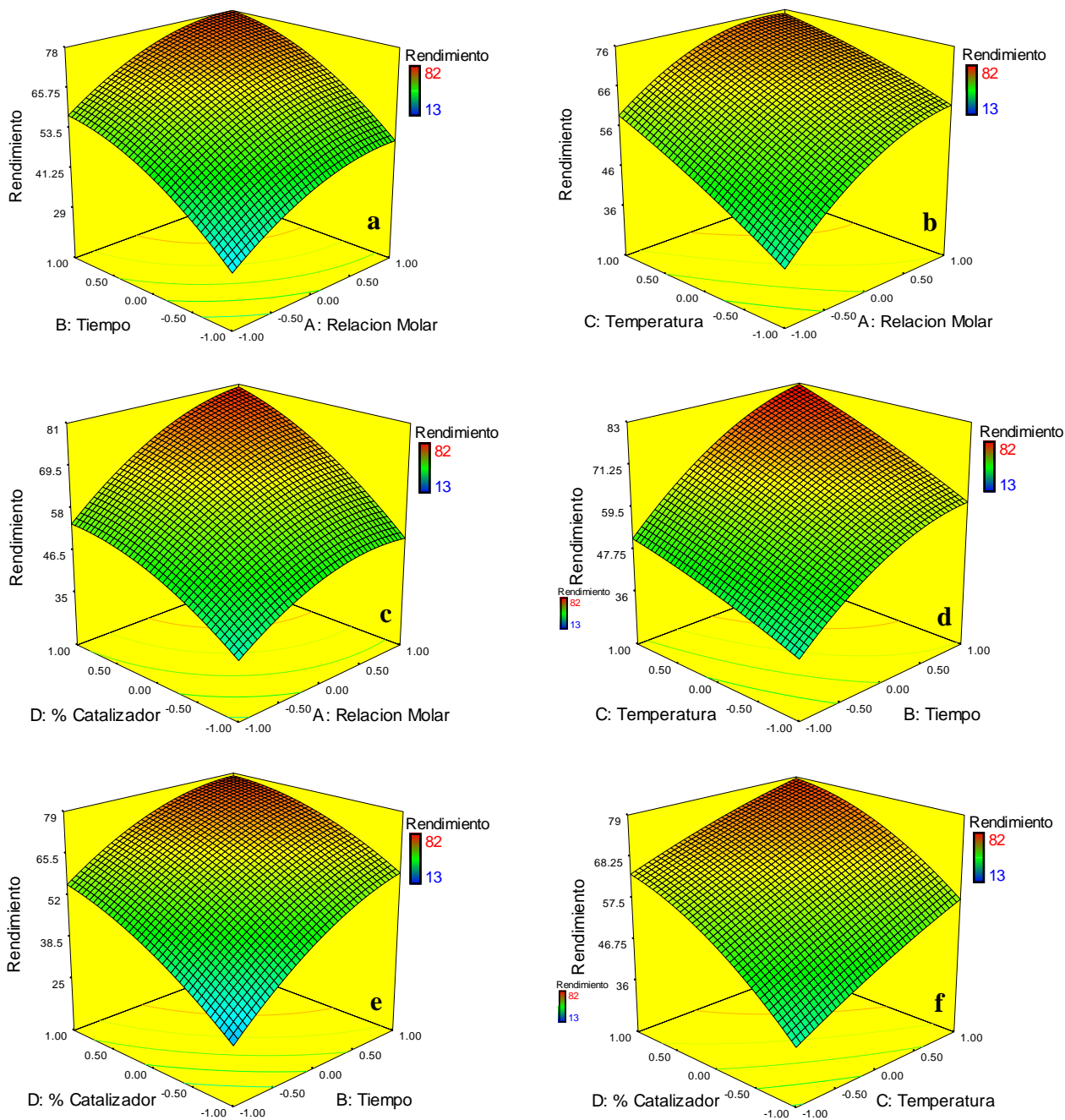


Fig. 2 Gráficos de superficie para la conversión del aceite usado de cocina a biodiésel

Para el AJC la interacción entre estos parámetros se ilustra en la Fig. 3d en la cual se puede apreciar que a bajos niveles de tiempo el rendimiento de conversión crece constantemente cuando se incrementa la temperatura, efecto que se ve disminuido conforme se incrementa el valor del tiempo de reacción. En los máximos valores de tiempo el rendimiento mejora ligeramente con el incremento de la temperatura hasta cerca de sus niveles medios donde sufre un decaimiento, indicando con ello

que para alcanzar los máximos rendimientos es preferible niveles medios de temperatura a elevados tiempos de reacción. El efecto de interacción entre tiempo y cantidad de catalizador sobre el rendimiento de conversión con AJC puede observarse en la Fig. 3e, en la cual es fácilmente apreciable que se tiene exactamente el mismo comportamiento descrito en la Fig. 3d.

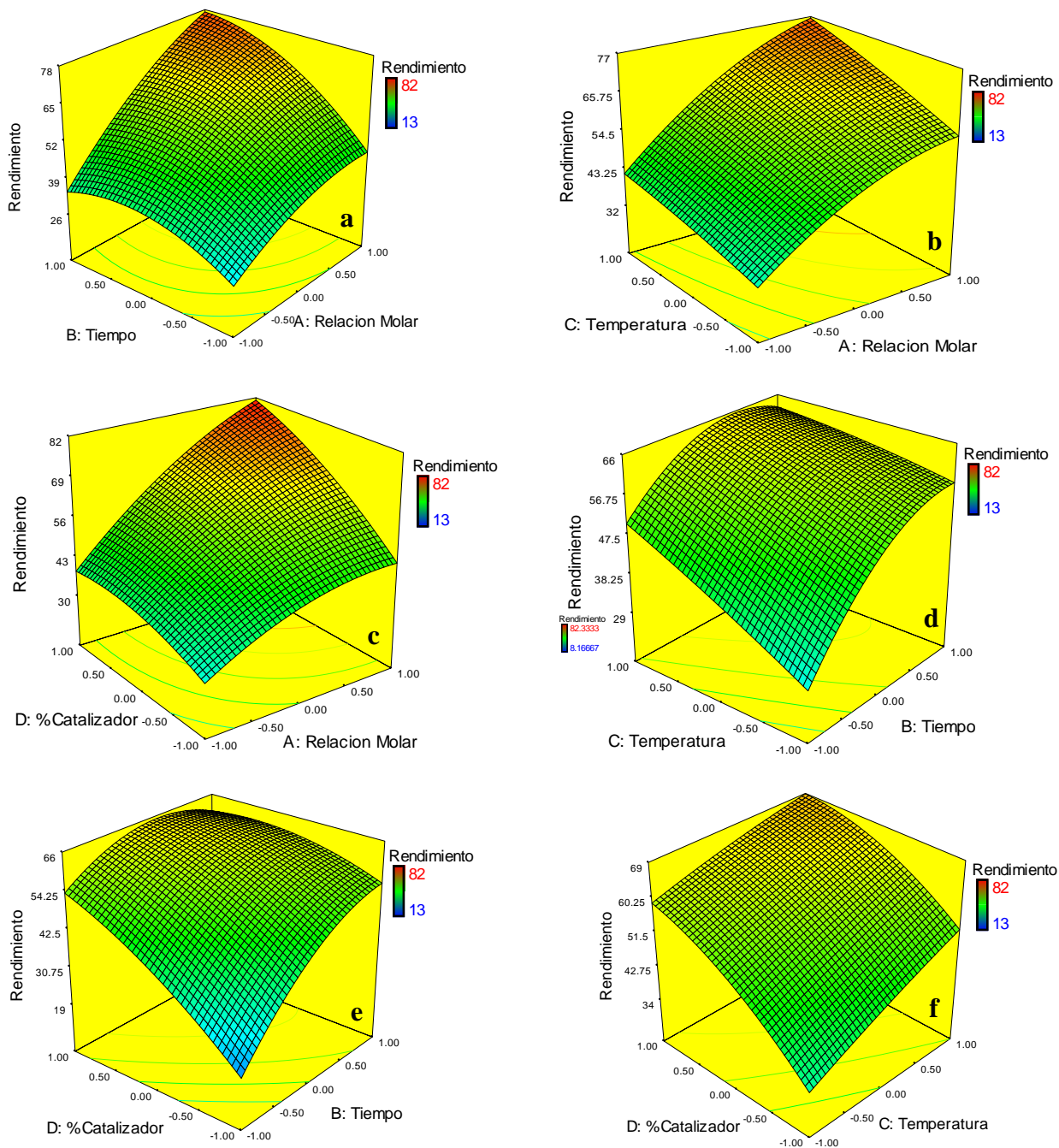


Fig. 3 Gráficos de superficie para la conversión del aceite de jatropha a biodiésel

Las Fig. 2e y 2f ilustran el efecto de interacción entre cantidad de catalizador-tiempo y cantidad de catalizador-temperatura, respectivamente, sobre el rendimiento de conversión a partir de AUC. Para ambos gráficos se puede concluir que el incremento de la cantidad de catalizador juega un papel importante para obtener mejores rendimientos de conversión tanto a niveles mínimos como máximos de temperatura o tiempo; y su mayor influencia sobre dichos parámetros. Esta conclusión es igualmente aplicable para la Fig. 3f donde se muestra el efecto de interacción entre cantidad de catalizador y temperatura sobre el rendimiento de conversión con AJC.

3.6 Optimización y validación de los modelos

Para la validación del modelo, las condiciones óptimas para el AUC y el AJC fueron calculadas a través de los modelos de regresión Ec. 4 y Ec. 5 respectivamente, buscando en ambos casos la máxima conversión de biodiésel bajo las menores condiciones de reacción. Bajo este criterio las condiciones óptimas para la conversión de biodiésel a partir de AUC fueron relación molar metanol/aceite 34:1, tiempo de 11 h, temperatura de 135 °C y porcentaje de catalizador de 0.65 % p/p, mientras que con el AJC se obtuvo una relación molar metanol/aceite 36:1, tiempo de 8 h, temperatura de 130 °C y porcentaje de catalizador de 0.75 % p/p. La precisión de ambos modelos fue validado por duplicados experimentales. Los rendimientos teóricos de conversión fueron de 86.06 % para el AUC y 77.43 % para el AJC, lo cual concuerda con sus valores experimentales obtenidos de 88.1 % y 78.83 % respectivamente. Esto resultados confirman la precisión de ambos modelos generados a través de la RSM para determinar la conversión de aceite a biodiésel bajo los parámetros evaluados.

3.7 Reutilización del catalizador

Las pruebas de reutilización con MOF-5 en la transesterificación del AUC para la producción de biodiésel, se llevó a cabo bajo las condiciones óptimas establecidas a través del MSR, relación molar metano/aceite 34:1, tiempo de 11 h, temperatura de 135 °C y porcentaje de catalizador de 0.65 %. Los resultados mostraron una disminución significativa desde el segundo ciclo de reacción pasando de 88 a 41 % de rendimiento de conversión; teniendo una disminución total del 75 % de rendimiento después de cuatro ciclos de reacción (Fig. 4). Estos resultados indican que el MOF-5 tiene una pérdida importante de su actividad catalítica durante el proceso de reutilización; contrario a lo reportado en la literatura [16]. Una posible lixiviación de los sitios activos en el MOF-5 podría ayudar a explicar la pérdida de su actividad catalítica, teniendo en cuenta que la estabilidad térmica en la estructura de este catalizador, causa más común en este tipo de reacciones, ha probado ser lo suficientemente elevada para llevar a cabo este tipo de reacciones a elevadas temperaturas en prolongados tiempos de reacción [24, 36].

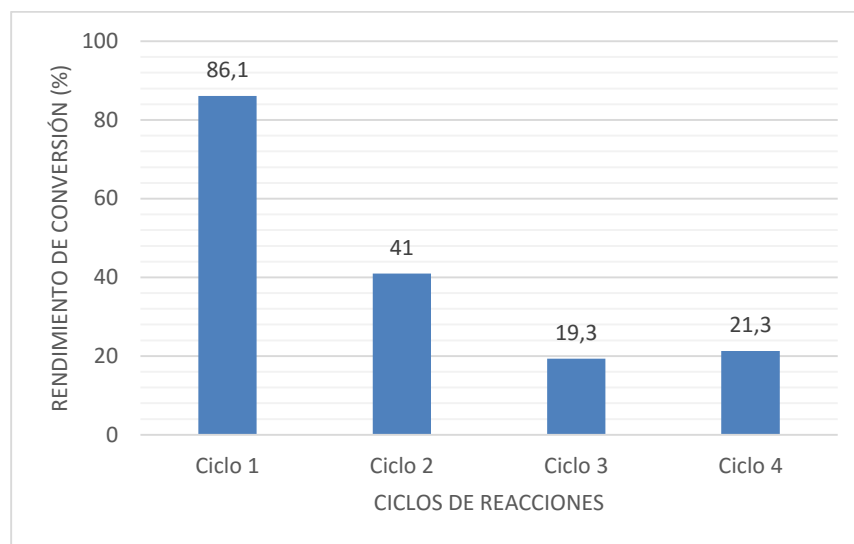


Fig.4 Reutilización de MOF-5 en la transesterificación del AUC a biodiésel

3.8 Propiedades del biodiésel sintetizado

Algunas de las propiedades especificadas en las normas de la ASTM D-6751 y la UNE-EN 14214 para el uso de biodiésel en motores, fueron analizadas para el biodiésel obtenido a partir del aceite usado de cocina y el de jatropha. Los resultados de la Tabla 7 muestran como el biodiésel a partir de *Jatropha curcas* satisface los límites de todos los parámetros analizados para ambas normas. Por su parte el biodiésel obtenido a partir del aceite reciclado cumple en su mayoría con todos los parámetros evaluados; siendo ligeramente elevada su viscosidad para cumplir con la norma EN 14214. Estos resultados terminan por demostrar el éxito en la síntesis de biodiésel a partir de diferentes aceites empleando el MOF-5 como catalizador y de igual manera establecer que durante la síntesis del biodiésel en ambos aceites se lleva a cabo no solo las reacciones de transesterificación sino simultáneamente las de esterificación a lograr disminuir el índice de acidez presentado en los aceites, al pasar de una cantidad de 7.06 a 0.48 con el aceite usado y de 6.35 a 0.336 con el aceite de jatropha.

Tabla 7. Propiedades como combustible del biodiésel de AUC y del biodiésel de AJC

Propiedad	Unidad	Normas biodiésel			
		AUC biodiésel	AJC biodiésel	ASTM D-6751	EN 14214
Densidad a 15 °C	g/cm ³	0.898	0.889	860-894	860-900
Viscosidad a 40 °C	mm ² /s	5.85	4.768	1.9-6.0	3.5-5.0
Índice de acidez	mgKOH/g	0.475	0.336	0.5	<0.5

4. Conclusiones

La producción de biodiésel a partir de la transesterificación de dos aceites vegetales no comestibles con alto contenido de AGL fue llevada a cabo con éxito empleando MOF-5 como catalizador ácido heterogéneo, demostrando la capacidad catalítica de este material para llevar a cabo este tipo de reacción. Las condiciones óptimas establecidas con los modelos matemáticos obtenidos a través de la MSR dieron como resultado una relación molar metanol/aceite de 34:1, tiempo de 11 h, temperatura de 135 °C y cantidad de catalizador 0.65 % p/p para el AUC, mientras que con el AJC se estableció una relación molar metanol/aceite 36:1, tiempo de 8 h, temperatura de 130 °C y cantidad de catalizador de 0.75 p/p, teniendo bajo estas condiciones rendimientos de conversión a biodiésel de 88 % y 78 % respectivamente. Todos los parámetros lineales mostraron tener un efecto significativo en la reacción de transesterificación para la conversión de biodiésel a partir de ambos aceite, pero solo en el modelo a partir del AJC se obtuvieron parámetros de interacción (A_1B_1 , A_1D_1 , B_1D_1) con un efecto significativo. El presente trabajo muestra la evidencia experimental de la aplicación de MOF-5 como posible catalizador para mejorar la sustentabilidad del proceso de producción de biodiésel.

Referencias:

- 1 Demirbas A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management* 2009, 50: 14-34
- 2 Demirbas A. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy* 2007, 35: 4661-4670
- 3 Aransiola EF, Betiku E, Ikhuomogbe DIO, Ojumu TV. Production of biodiesel from crude neem oil feedstock and its emissions from internal combustion engines. *African Journal of Biotechnology* 2012, 11: 6178-6186
- 4 Shahid EM, Jamal Y. A review of biodiesel as vehicular fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2008, 12: 2484-2494
- 5 Carraretto C, Macor A, Mirandola A, Stoppato A, Tonon S. Biodiesel as alternative fuel: Experimental analysis and energetic evaluations. *Energy* 2004, 29: 2195-2211
- 6 Borugadda VB, Goud VV. Biodiesel production from renewable feedstocks: Status and opportunities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012, 16: 4763-4784
- 7 Gui MM, Lee KT, Bhatia S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. *Energy* 2008, 33: 1646-1653
- 8 Berchmans HJ, Hirata S. Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. *Bioresource Technology* 2008, 99: 1716-1721

- 9 Wang R, Hanna MA, Zhou W-W, Bhadury PS, Chen Q, Song B-A, Yang S. Production and selected fuel properties of biodiesel from promising non-edible oils: *Euphorbia lathyris* L., *Sapium sebiferum* L. and *Jatropha curcas* L. *Bioresource Technology* 2011, 102: 1194-1199
- 10 Rincon LE, Jaramillo JJ, Cardona CA. Comparison of feedstocks and technologies for biodiesel production: An environmental and techno-economic evaluation. *Renewable Energy* 2014, 69: 479-487
- 11 Sharma YC, Singh B. Development of biodiesel: Current scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2009, 13: 1646-1651
- 12 Kondamudi N, Mohapatra SK, Misra M. Quintinite as a bifunctional heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis. *Applied Catalysis A: General* 2011, 393: 36-43
- 13 Jitputti J, Kitiyanan B, Rangsunvigit P, Bunyakiat K, Attanatho L, Jenvanitpanjakul P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chemical Engineering Journal* 2006, 116: 61-66
- 14 Yaghi OM. Metal-organic Frameworks: A tale of two entanglements. *Nature Materials* 2007, 6: 92-93
- 15 Jiang D, Mallat T, Krumeich F, Baiker A. Copper-based metal-organic framework for the facile ring-opening of epoxides. *Journal of Catalysis* 2008, 257: 390-395
- 16 Zhou Y, Song J, Liang S, Hu S, Liu H, Jiang T, Han B. Metal-organic frameworks as an acid catalyst for the synthesis of ethyl methyl carbonate via transesterification. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2009, 308: 68-72
- 17 Isaeva VI, Kustov LM. The application of metal-organic frameworks in catalysis (Review). *Petroleum Chemistry* 2010, 50: 167-180
- 18 Mueller U, Schubert M, Teich F, Puetter H, Schierle-Arndt K, Pastre J. Metal-organic frameworks-prospective industrial applications. *Journal of Materials Chemistry* 2006, 16: 626-636
- 19 Chughtai AH, Ahmad N, Younus HA, Laypkov A, Verpoort F. Metal-organic frameworks: versatile heterogeneous catalysts for efficient catalytic organic transformations. *Chemical Society Reviews* 2015, 44: 6804-6849
- 20 Cirujano FG, Corma A, Llabrés i Xamena FX. Zirconium-containing metal organic frameworks as solid acid catalysts for the esterification of free fatty acids: Synthesis of biodiesel and other compounds of interest. *Catalysis Today* 2015, 257: 213-220
- 21 Liu Y, Liu S, He D, Li N, Ji Y, Zheng Z, Luo F, *et al.* Crystal Facets Make a Profound Difference in Polyoxometalate-Containing Metal–Organic Frameworks as Catalysts for Biodiesel Production. *Journal of the American Chemical Society* 2015, 137: 12697-12703

- 22 Wan H, Chen C, Wu Z, Que Y, Feng Y, Wang W, Wang L, *et al.* Encapsulation of Heteropolyanion-Based Ionic Liquid within the Metal–Organic Framework MIL-100(Fe) for Biodiesel Production. *ChemCatChem* 2015, 7: 441-449
- 23 Chizallet C, Lazare S, Bazer-Bachi D, Bonnier F, Lecocq V, Soyer E, Quoineaud A-A, *et al.* Catalysis of Transesterification by a Nonfunctionalized Metal–Organic Framework: Acido-Basicity at the External Surface of ZIF-8 Probed by FTIR and ab Initio Calculations. *Journal of the American Chemical Society* 2010, 132: 12365-12377
- 24 Chen J, Liu R, Gao H, Chen L, Ye D. Amine-functionalized metal-organic frameworks for the transesterification of triglycerides. *Journal of Materials Chemistry A* 2014, 2: 7205-7213
- 25 Wang L, Xiao B, Wang G, Wu J. Synthesis of polycarbonate diol catalyzed by metal-organic framework Zn₄O[CO₂-C₆H₄-CO₂]₃. *Science China Chemistry* 2011, 54: 1468-1473
- 26 Betiku E, Okunsolawo SS, Ajala SO, Odedele OS. Performance evaluation of artificial neural network coupled with generic algorithm and response surface methodology in modeling and optimization of biodiesel production process parameters from shea tree (*Vitellaria paradoxa*) nut butter. *Renewable Energy* 2015, 76: 408-417
- 27 NMX-F-089-SCFI-2008. Alimentos - Determinación de ácidos grasos cis-, trans-, saturados, monoinsaturados y poliinsaturados en aceites y grasas de origen vegetal o animal de animales no rumiantes por cromatografía capilar gas líquido- Método de prueba
- 28 NMX-F-101-SCFI-2012: Alimentos – Aceites Y Grasas Vegetales o Animales – Determinación de ácidos grasos libres - Método de Prueba
- 29 NMX-F-174-SCFI-2014. ALIMENTOS–Aceites Y Grasas Vegetales o Animales- Determinación del Índice de Saponificación–Método de Prueba
- 30 ISO 12937:2000. Petroleum products. Determination of water. Coulometric Karl Fischer titration method
- 31 ISO 3104:1996. Petroleum products. Transparents and opaque liquids. Determination of cinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
- 32 ISO 3675:1996. Crude petroleum and liquid petroleum products. Laboratory determination of density. Hydrometer method
- 33 Jin F, Kawasaki K, Kishida H, Tohji K, Moriya T, Enomoto H. NMR spectroscopic study on methanolysis reaction of vegetable oil. *Fuel* 2007, 86: 1201-1207
- 34 Gelbard G, Brès O, Vargas RM, Vielfaure F, Schuchardt UF. ¹H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 1995, 72: 1239-1241

- 35 Rashid U, Anwar F, Arif M. Optimization of Base Catalytic Methanolysis of Sunflower (*Helianthus annuus*) Seed Oil for Biodiesel Production by Using Response Surface Methodology. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2009, 48: 1719-1726
- 36 Chavez A. Obtención de biodiesel a partir de aceite de canola aplicando un catalizador heterogéneo (MOF-5) en un sistema hermético. Mérida, Yucatán, México: Instituto Tecnológico de Mérida 2014
- 37 Badday AS, Abdullah AZ, Lee K-T. Optimization of biodiesel production process from *Jatropha* oil using supported heteropolyacid catalyst and assisted by ultrasonic energy. *Renewable Energy* 2013, 50: 427-432
- 38 Yuan X, Liu J, Zeng G, Shi J, Tong J, Huang G. Optimization of conversion of waste rapeseed oil with high FFA to biodiesel using response surface methodology. *Renewable Energy* 2008, 33: 1678-1684
- 39 Shah KA, Parikh JK, Maheria KC. Optimization Studies and Chemical Kinetics of Silica Sulfuric Acid-Catalyzed Biodiesel Synthesis from Waste Cooking Oil. *Bioenergy Research* 2014, 7: 206-216
- 40 Morgenstern M, Cline J, Meyer S, Cataldo S. Determination of the Kinetics of Biodiesel Production Using Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (^1H NMR). *Energy & Fuels* 2006, 20: 1350-1353
- 41 Endalew AK, Kiros Y, Zanzi R. Heterogeneous catalysis for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil (JCO). *Energy* 2011, 36: 2693-2700
- 42 Lam MK, Lee KT, Mohamed AR. Sulfated tin oxide as solid superacid catalyst for transesterification of waste cooking oil: An optimization study. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009, 93: 134-139
- 43 Ramos MJ, Casas A, Rodríguez L, Romero R, Pérez Á. Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: A case of leaching and agglomeration studies. *Applied Catalysis A: General* 2008, 346: 79-85
- 44 Alhassan FH, Yunus R, Rashid U, Sirat K, Islam A, Lee HV, Taufiq-Yap YH. Production of biodiesel from mixed waste vegetable oils using Ferric hydrogen sulphate as an effective reusable heterogeneous solid acid catalyst. *Applied Catalysis A: General* 2013, 456: 182-187
- 45 Sánchez-Vázquez R, Pirez C, Iglesias J, Wilson K, Lee AF, Melero JA. Zr-Containing Hybrid Organic-Inorganic Mesoporous Materials: Hydrophobic Acid Catalysts for Biodiesel Production. *ChemCatChem* 2013, 5: 994-1001
- 46 Betiku E, Omilakin OR, Ajala SO, Okeleye AA, Taiwo AE, Solomon BO. Mathematical modeling and process parameters optimization studies by artificial neural network and response

surface methodology: A case of non-edible neem (*Azadirachta indica*) seed oil biodiesel synthesis. *Energy* 2014, 72: 266-273

47 Chen X, Du W, Liu D. Response surface optimization of biocatalytic biodiesel production with acid oil. *Biochemical Engineering Journal* 2008, 40: 423-429

48 Gandhi BS, Kumaran DS. The Production and Optimization of Biodiesel from Crude *Jatropha Curcas* Oil by a Two Step Process - An Indian Case Study Using Response Surface Methodology. *International Journal of Green Energy* 2014, 11: 1084-1096

49 García-Moreno PJ, Khanum M, Guadix A, Guadix EM. Optimization of biodiesel production from waste fish oil. *Renewable Energy* 2014, 68: 618-624

VI. CONCLUSIONES GENERALES DE LA TESIS

Los parámetros de mayor influencia para la producción de biodiésel a partir de cada aceite se establecieron a través de una metodología de superficie de respuesta, siendo para el aceite usado el parámetro tiempo de reacción, mientras que para el aceite de *Jatropha* fueron el parámetro relación molar metanol/aceite y la interacción entre el tiempo de reacción y la cantidad de catalizador los que mostraron mayor influencia.

Las condiciones óptimas para la producción de biodiésel a partir de cada aceite, se establecieron con los modelos matemáticos obtenidos a través de la metodología de superficie de respuesta, destacando las cantidades de catalizador utilizado para las reacciones, 0.65 % p/p para el aceite usado y 0.75 % para el aceite de *jatropha*, siendo significativamente más bajas que las empleadas en la mayoría de los catalizadores heterogéneos. Los mejores rendimientos alcanzados bajo esta metodología fueron con el aceite usado de cocina con un 88 % en comparación con el 78 % de rendimiento para el aceite de *jatropha*.

El biodiésel obtenido a partir de cada aceite cumple con las normas establecidas por ASTM y la Unión Europea para la comercialización de este biocombustible; demostrando la buena calidad del biodiésel producido en el presente estudio bajo la metodología establecida.

El presente trabajo muestra por primera vez una evidencia experimental de la capacidad del MOF-5 para ser empleado como posible catalizador heterogéneo ácido en la producción de biodiésel a través de la esterificación y transesterificación simultánea de dos aceites vegetales con un alto contenido de ácidos grasos libres: aceite usado de cocina y aceite de *Jatopha curcas*.