VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

Obtención de Óxidos Mixtos-MgAl como catalizadores heterogéneos para su aplicación en la producción de biodiesel.

Preparation of Mg/Al mixed oxides as heterogeneous catalysts for biodiesel production.

Karen Nayely Cortez Mendoza[1], Danna Sarai Díaz Alcantar[1], María José López Morales[1], M.C. Diego Armando Palafox Hernández[2], Dr. Israel Rangel Vázquez[3], Dra. Norma L. Gutiérrez Ortega[4] y Dra. Esthela Ramos Ramírez[5]

[1][Licenciatura en Químico Farmacéutico Biólogo, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato]
[2][Doctorado en Ciencias Químicas, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato]
[3][Posdoctorado, Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato]
[4][Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental, División de Ingenierías, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato]
[5][Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] ramosre@ugto.mx[5]

Resumen

Se preparó una serie de catalizadores tipo hidrotalcita basados en magnesio y aluminio (Mg/Al) mediante el método de coprecipitación. Los materiales se activaron mediante tratamiento térmico por calcinación a diferentes temperaturas a fin de evaluar su actividad catalítica en la producción de biodiesel a partir de aceite comercial de canola. Las propiedades fisicoquímicas, térmicas, estructurales y texturales de los materiales sintetizados y activados se determinaron mediante análisis térmicogravimétrico (TGA) calorimetría diferencial de Barrido (DSC), y analisis termogravimetrico derivado (DTG), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) y Adsorción-Desorción de Nitrógeno. La eficiencia de la reacción catalítica se evaluó analizando el efecto de la temperatura de activación de la hidrotalcita sobre la viscosidad del biodiesel obtenido. Los resultados de las pruebas catalíticas mostraron que el material activado a 550 °C exhibe la mayor actividad, logrando un biocombustible con una viscosidad de 6.67 cp. La actividad catalítica se atribuyó a las modificaciones estructurales y al desarrollo de sitios básicos superficiales promovidos por la activación térmica.

Palabras clave: Hidrotalcita, biodiesel, catálisis heterogénea, viscosidad.

Abstract

A series of magnesium- and aluminum-based (Mg/Al) hydrotalcite-type catalysts was prepared using the coprecipitation method. The materials were activated by heat treatment through calcination at different temperatures in order to evaluate their catalytic activity in the production of biodiesel from commercial canola oil. The physicochemical, thermal, structural, and textural properties of the synthesized and activated materials were determined using thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), and derivative thermogravimetric analysis (DTG), X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and nitrogen adsorption-desorption. The efficiency of the catalytic reaction was evaluated by analyzing the effect of the hydrotalcite activation temperature on the viscosity of the resulting biodiesel. The results of the catalytic tests showed that the material activated at 550 °C exhibited the highest activity, yielding a biofuel with a viscosity of 6.67 cp. The catalytic activity was attributed to structural modifications and the development of surface basic sites promoted by thermal activation.

Keywords: Hydrotalcite, biodiesel, heterogeneous catalysis, viscosity.

1. Introducción

Debido al constante crecimiento demográfico e industrial a nivel mundial, la demanda de energía ha incrementado de manera exponencial en las últimas décadas. Actualmente, la mayor parte de esta energía se genera a partir de la quema de combustibles fósiles; sin embargo, con base en las predicciones de la curva de Hubbert [1], las reservas mundiales de petróleo se acercan inevitablemente a su consumo global debido a la emisión masiva de gases de efecto invernadero. Ante este escenario de asequibilidad y contaminación, resulta urgente la búsqueda de tecnologías sustentables y amigables con el medio ambiente para la producción de biocombustibles para que nos permitan mitigar el cambio climático y reducir la dependencia del petróleo extranjero.

VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

En este contexto, el biodiésel surge como una alternativa de biocombustible con un impacto socioeconómico y ambiental altamente positivo. Formalmente, la norma ASTM D6751 lo define como “un combustible compuesto por ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales o grasas animales”, designado comercialmente como B100 [2,3]. De acuerdo con el análisis de vida, el uso de biodiesel permite una reducción de hasta el 78% en las emisiones de dióxido de carbono (CO_2) frente al diésel convencional, disminuyendo drásticamente la huella de carbono global. Asimismo, destaca por ser un combustible limpio que logra una reducción de dióxido de azufre (SO_2) y carece de plomo en su composición, sumado a una alta tasa de biodegradabilidad que disminuye los riesgos por derrames incidentales. La producción de biodiésel enfrenta desafíos técnicos asociados al uso de catalizadores homogéneos, como lo es el hidróxido de sodio. Si bien estos sistemas ofrecen altas conversiones, conllevan serias limitaciones que incluye la formación de jabones, dificultades en la separación del producto y la generación de grandes volúmenes de efluentes acuosos contaminados durante las etapas de lavado. Ante esto, la catálisis heterogénea se ha consolidado como una alternativa altamente atractiva ya que permite la recuperación del catalizador para reutilizar en múltiples ciclos. Dentro de los materiales heterogéneos, las hidrotalcitas basadas en magnesio, aluminio, hierro, cobalto, etc, han despertado un notable interés debido a sus propiedades estructurales únicas como arcillas aniónicas. Mediante tratamientos térmicos controlados de calcinación, estos precursores se transforman en óxidos mixtos estables que desarrollan una alta área superficial, porosidad y una elevada densidad de sitios básicos superficiales idóneos para promover eficientemente la transesterificación [4-7]. En la Figura 0 se muestra la reacción de transesterificación de Biodiesel.

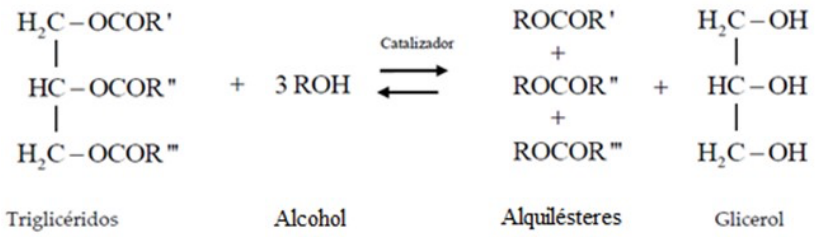


Figura 0. Reacción de transesterificación para la producción de biodiésel

Una familia de compuestos que han despertado el interés para ser utilizados como precursores de óxidos mixtos como catalizadores heterogéneos para la obtención de Biodiesel, son los materiales tipo hidrotalcita, que están estructuralmente compuestos por capas inorgánicas que se caracterizan químicamente por la fórmula $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]_x+(A^{n-})_{x/n}\cdot mH_2O$, donde M^{2+} es un metal divalente (M^{2+} = Mg^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}) son cationes divalentes con los que se estructuran redes octaédricas con carga residual positiva (M^{3+} = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, etc.), A^{n-} son aniones que se alojan en el espacio interlaminar para compensar la carga residual de las láminas (NO^{3-}, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, Cl^-, Br^-, I^-, etc.) y m es el número de moléculas de agua [3-5].

En el presente trabajo fue evaluado el efecto de la activación térmica y las propiedades fisicoquímicas de una serie de catalizadores tipo hidrotalcita Mg/Al sintetizadas por coprecipitación a partir de sales de magnesio y aluminio en medio básico, evaluando su desempeño catalítico en la producción de biodiésel a partir de aceite comercial de canola en función de tiempo de reacción, el cual se analizó a través del análisis de la viscosidad cinemática de acuerdo con la norma ASTM.

2. Metodología

2.1 Obtención de catalizador

2.1.1 Síntesis de precursores catalíticos tipo hidrotalcita Mg/Al de relación molar 3.

Los materiales se sintetizaron previamente mediante el método de coprecipitación. La hidrotalcita de Mg/Al de relación molar 3 se obtuvo mediante la coprecipitación utilizando soluciones de nitrato de magnesio hexahidratado ($Mg(NO_3)_2\cdot 6H_2O$) y de nitrato de aluminio nonahidratado ($Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$), con una solución básica de hidróxido de sodio (NaOH). La coprecipitación se llevó a cabo a un pH de 11.5. Posteriormente, se sometió a reflujo durante 2 horas, seguido de un añejamiento de 24 horas. El sólido precipitado se lavó hasta alcanzar un pH de 9 y, a continuación, se secó a 100 °C. Los materiales se identificaron como HTMA3, que corresponden a aquellos que representan la relación Mg/Al=3.

2.1.2 Activación de hidrotalcitas.

Los materiales correspondientes a HTMA3-450, HTMA3-500, HTMA3-550 y HTMA3-700 se calcinaron en una mufla con flujo de aire. Se utilizo una rampa de calentamiento de 10°C/min, hasta alcanzar la temperatura deseada, una vez alcanzada la temperatura se mantuvo durante 4 horas. Una fracción del material se mantuvo en su estado original tras el secado a 100°C, la cual se identificó como la muestra fresca.

2.2 Tecnicas de caracterización

Los materiales obtenidos fueron caracterizados a fin de obtener sus propiedades fisicoquímicas mediante varias técnicas analíticas Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencia del Barrido, (TGA/DSC), Análisis Termogravimétrico Derivado (DTG), Difracción de Rayos X, (DRX), Espectroscopìa Infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR), Espectroscopia de fotoelectrones emitida por Rayos-X (XPS) y fisisorción de nitrógeno (Areas BET).

Los análisis TGA/DSC se realizaron en un equipo STA200 marca Hitachi, a la muestra se hizo una limpieza a 50 °C durante 15 min, continuando con el calentamiento programado hasta los 700°C terminando con una isoterma de 1 min. En todas las etapas se utilizó una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y el análisis completo se realizó en atmósfera dinámica de aire seco de grado cromatográfico.

La caracterización del material tipo hidrotalcita HTMA3 fresca y calcinada a 450 °C, 500 ° y 550 °C. Las mediciones fueron realizadas utilizando la técnica de difracción de rayos-X. Los Difractogramas de rayos X de polvos se midieron en un difractómetro D8 Advance (Bruker) equipado con un tubo de rayos X de Cu (λ=0.154 nm) y un detector de tiras de silicio unidimensional sensible a la posición. La intensidad de difracción en función del ángulo 2θ fueron medidos en el intervalo de 10° y 70° en función de 2θ.

La caracterización por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) se realizó en un FTIR Affinity-1 Shimadzu acoplado con ATR utilizando una resolución de 4 cm^{-1} y 250 scans y en el intervalo de número de onda comprendida entre 500 y 4000 cm^{-1}.

La Espectroscopia de fotoelectrones emitida por Rayos-X (XPS) se utilizó un equipo Versa-Probe II con un vacío de 10^{-9} torr y como referencia se utilizó el orbital de C 1s a 285.00 eV.

Método de fisisorción de N_2-BET: las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se determinan a −196 °C utilizando un instrumento Micromeritics Tristar II Plus, con análisis BET, tras una desgasificado previa a 200 °C durante 24 h.

2.3 Pruebas de actividad catalítica en la producción de biodiésel.

La reacción de transesterificación para la producción de biodiésel se llevó a cabo utilizando un matraz de tres bocas de fondo redondo bajo condiciones de reflujo y agitación constante a 60°C. Se empleo una relación molar metanol: aceite de 12:1 y una masa del 2 % de catalizador respecto al aceite. Para evaluar el efecto de la actividad térmica, se probaron los catalizadores tipo hidrotalcita en su forma fresca (secada a 100°C) y calcinados a temperaturas de 450°C, 500°C, 550°C y 700°C. Asimismo, el desempeño catalítico se monitoreó a diferentes tiempos de reacción (1, 2 y 3 horas). El catalizador se recuperó por filtración al vacío. Posteriormente se determinó la calidad del biodiésel midiendo la viscosidad cinemática de acuerdo con la norma ASTM.

3. Resultados y Discusión

3.1. Perfil de evolución térmica de las hidrotalcitas sintetizadas (TGA-DSC).

En la Figura 1 se presenta el perfil térmico simultáneo del catalizador tipo hidrotalcita Mg/Al de relación molar 3. El análisis termogravimétrico (TGA) revela dos transiciones principales de pérdida de masa que representan el 40 % de pérdida de masa, las cuales guardan una correlación directa con los picos de velocidad en descomposición en la curva DTG y las señales térmicas endotérmicas de la curva DSC.

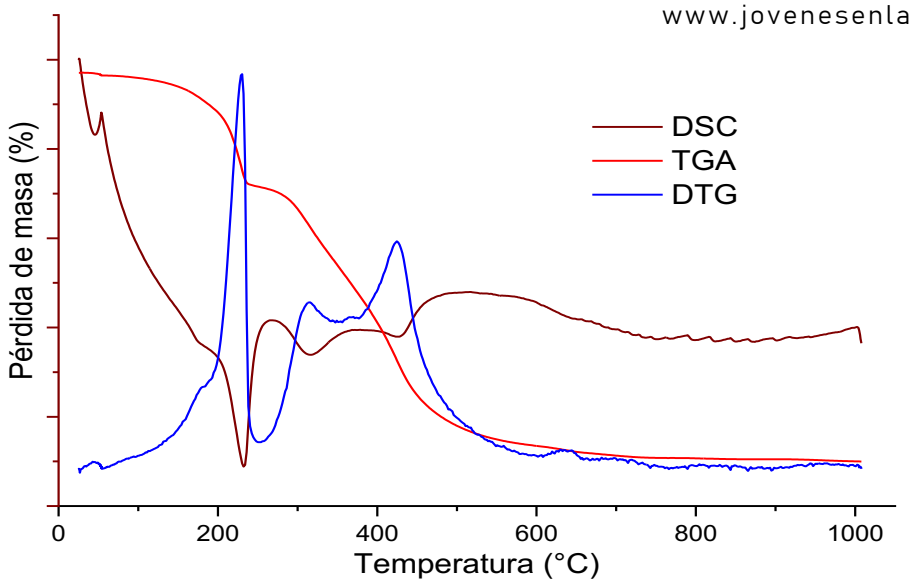


Figura 1. Análisis térmico del catalizador HTMA3

La primera transición se localiza en un rango aproximado de 232 °C, donde el perfil DTG muestra un pico agudo y de gran intensidad centrado a los 228 °C, el cual coincide simétricamente con una señal endotérmica aguda en la curva DSC. Este evento se debe a la desorción de humedad y a la pérdida del agua molecular interlaminar sin alterar la estructura de las láminas, de acuerdo con la reacción (1):

$$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O \rightarrow Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 + 4H_2O \uparrow \quad (25 - 300\,°C) \qquad (1)$$

Posteriormente, se observa una segunda pérdida de masa gradual entre los 440 °C donde la curva DTG exhibe un pico ancho y bien definido centrado a los 423 °C, respaldado por un comportamiento endotérmico en la señal de DSC. Este proceso ocurre por debajo de los 500 °C y corresponde al colapso definitivo de la estructura laminar debido a la deshidroxilación total de las capas tipo brucita junto con la descarbonatación simultánea de los aniones interlaminares. Ambos fenómenos conllevan a la liberación de vapor de agua y dióxido de carbono en forma gaseosa, promoviendo la transición de fase hacia el óxido mixto conforme a la reacción (2):

$$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \rightarrow Mg_6Al_2O_8(OH)_2 + 7H_2O \uparrow + CO_2 \quad (300 - 500\,°C) \qquad (2)$$

Finalmente, el proceso de descomposición térmica y evolución de fases hacia altas temperaturas concluye en el rango de 450 a 1000 °C. En esta última etapa, el compuesto intermedio experimenta una deshidroxilación total, promoviendo la segregación y formación definitiva de las fases estables de óxidos mixtos correspondientes a la espinela de magnesio y aluminio junto con el óxido de magnesio (periclasa), conforme a la Reacción (3):

$$Mg_6Al_2O_8(OH)_2 \rightarrow MgAl_2O_4 + 5MgO + H_2O \uparrow \quad (450 - 1000\ °C) \quad (3)$$

3.2 Difracción de rayos-X (DRX).

La Figura 2 a), muestra el patrón de difracción del material tipo hidrotalcita HTMA3 sintetizada por el método de coprecipitación, en la cual exhibe los distintos planos cristalográficos característicos (003), (006), (012), (015), (018), (110), (113) y (116) que corresponden a la tarjeta de difracción de acuerdo con la base de datos JCPDS 37-0630 [6]. Las reflexiones características en los planos (003) y (110) que se muestran en el patrón de difracción (figura 2-a) en función del ángulo 2θ= 11.6° y 60.7°, corresponden al espaciado basal y la distancia entre cationes en la lámina, respectivamente [6,11].

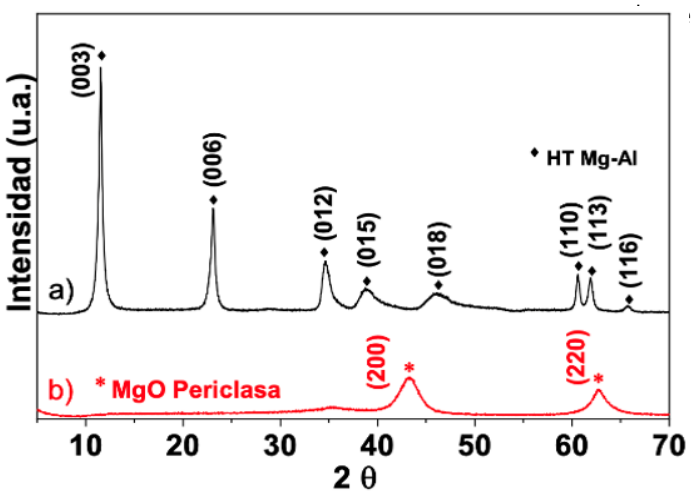


Figura 2. Patrones de difracción de HTMA3, a) fresca y b) calcinada a 450 °C.

La hidrotalcita presenta los planos cristalográficos mencionados anteriormente, y esta tiene un arreglo estructural tipo hexagonal. El material tipo hidrotalcita HTMA3-450 fue sometida a un tratamiento térmico a 450 °C (figura 2-b) durante 4 horas en flujo de aire y se puede observar que exhiben planos de difracción (200) y (220) característicos de la fase cristalina periclasa de MgO la cual corresponde de acuerdo con la base de datos a la tarjeta JCPDS 45-946. Después del tratamiento térmico a la que fue sometida la estructura laminar de la HDL, se puede observar que ha colapsado [12,13].

En la Figura 3 se muestran los patrones de difracción de rayos-x realizados de HTMA3 calcinada a dos diferentes temperaturas 500 °C (ver Figura 3-a) y 550 °C (ver Figura 3-b), donde se observa los planos característicos correspondientes a la fase cristalina periclasa (MgO) y el incremento de la intensidad de los planos de difracción (200) y (220), esto es atribuido a que al aumentar la temperatura de calcinación se favorece la formación de cristales de MgO y a su vez una mejor actividad catalítica.

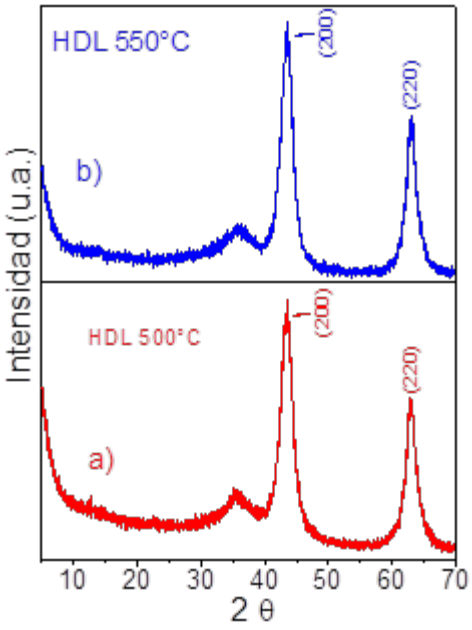


Figura 3. Patrones de difracción de rayos-X de HTMA3 tratada térmicamente, a) 500 °C y b) 550 °C.

3.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La caracterización mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR-ATR) de HTMA3 fresca y calcinada a 100, 450, 500 y 550 °C se pueden observar en la Figura 4. Donde se observan distintos números de onda localizados en el intervalo de 1200-500 cm^{-1} que son atribuidos a las vibraciones características de metal-oxígeno (M-O) y metal-OH (M-OH) en la lámina y especialmente el número de onda localizado en 742 cm^{-1} corresponde al modo de vibración de Al-OH [10].

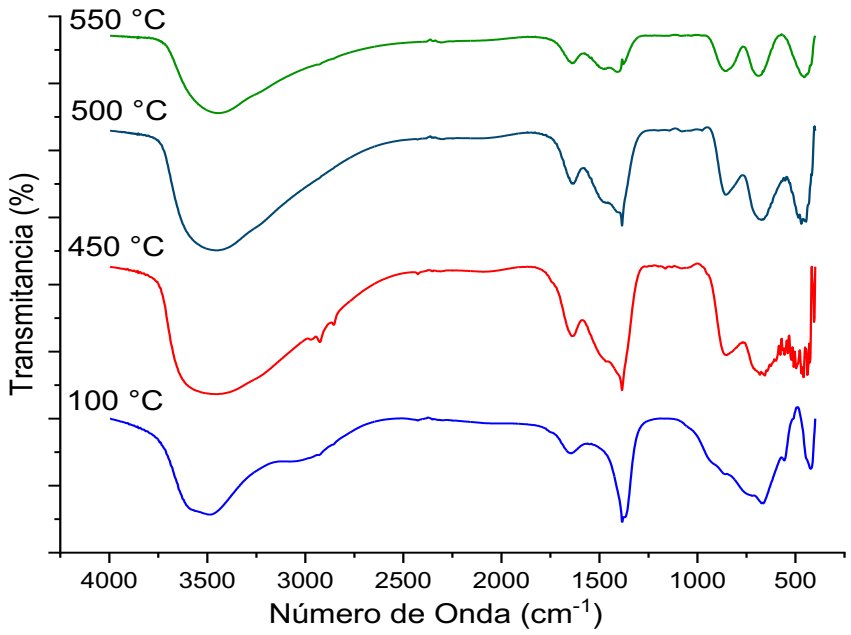


Figura 4. Espectros FTIR-ATR de los catalizadores HTMA3 calcinado a distinta temperatura.

En la Figura 4, se muestra el espectro infrarrojo de HTMA3 y se observan distintos números de onda localizados en el intervalo de 1200-500 cm^{-1} que son atribuidos a las vibraciones características de Metal-oxígeno (M-O) y Metal-OH (M-OH) en la lámina y especialmente el número de onda localizado en 742 cm^{-1}corresponde al modo de vibración de Al-OH [10]. En el espectro infrarrojo se puede notar otra banda de absorción más intensa, la cual es localizada en 1366 cm^{-1} corresponde al modo de vibración de iones CO_3^{2-} localizados en la región interlaminar. Otra banda de absorción localizada en 1649 cm^{-1} es asignada a las moléculas de agua adsorbidas [10-12]. Por último, se muestran dos bandas de absorción localizadas en 3042 y $3453\ cm^{-1}$, el primero es atribuida a la interacción entre las moléculas de agua y los iones carbonato en la región interlaminar; el segundo es asociado a las vibraciones de estiramiento, deformación de grupos hidroxilo y agua presente en la estructura interlaminar de la hidrotalcita HTMA [7,12]. Para la muestra HTMA3 calcinada a 450 °C puede observar notablemente la disminución de las bandas de absorción en 1649, 3042 y 3453 cm^{-1}, lo cual corresponde a la perdida de iones carbonato y grupos hidroxilo que da lugar al colapso de la estructura laminar y así dando lugar a la formación de la estructura cristalina de MgO (periclasa) [12].

3.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS).

Los estados de oxidación de las HTMA3 fresca y calcinada a 450 °C se determinó mediante XPS. Los espectros survey de las muestras HTMA3 fresca y HTMA3-450 calcinada a 450 °C se pueden observar en la Figura 5 a) y 5 b). El espectro completo para ambas muestras se observa señales de magnesio (Mg 2p, Mg 2s, Mg KLL y Mg 1s) con una energía de enlace localizadas en 50, 90, 310 y 1315 eV, aluminio (Al 2p, Al 2s) se encuentran en 73 y 118 eV, oxigeno (O 1s y O KLL) se encuentra localizado en 531 y 981 eV y no hay evidencia de algún otro elemento como impureza en nuestros materiales [3,4].

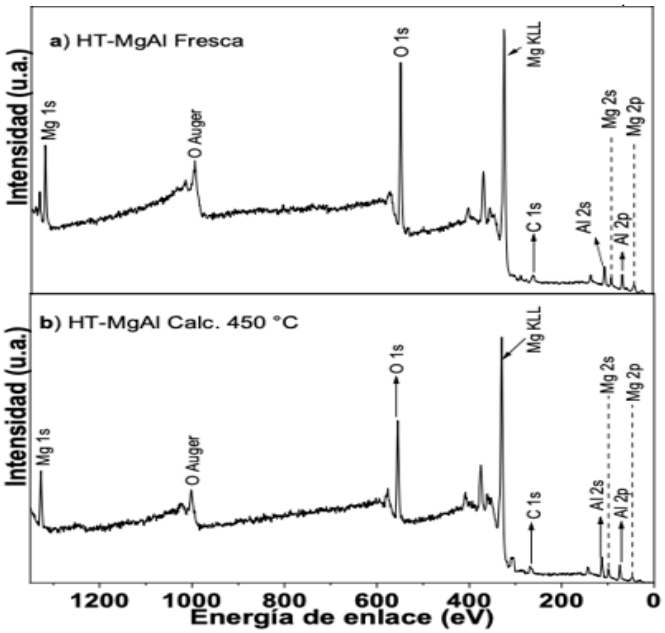


Figura 5. Espectros survey de HTMA3 a) fresca y b) calcinada a 450 °C.

La información que fue obtenida del espectro survey de la muestra HTMA3 se puede observar que no hay impurezas y que solo se encuentran los elementos que la componen (Mg 1s, Al 2s, O 1s y C1s). Posteriormente, los espectros de alta resolución se pueden observar en la Figura 6 la de convolución de los espectros de alta resolución de cada uno de los elementos Mg 2s, Al 1s y O 1s. Mientras que en la Tabla 1 se muestran las energías de enlace (eV) y la abundancia de cada elemento.

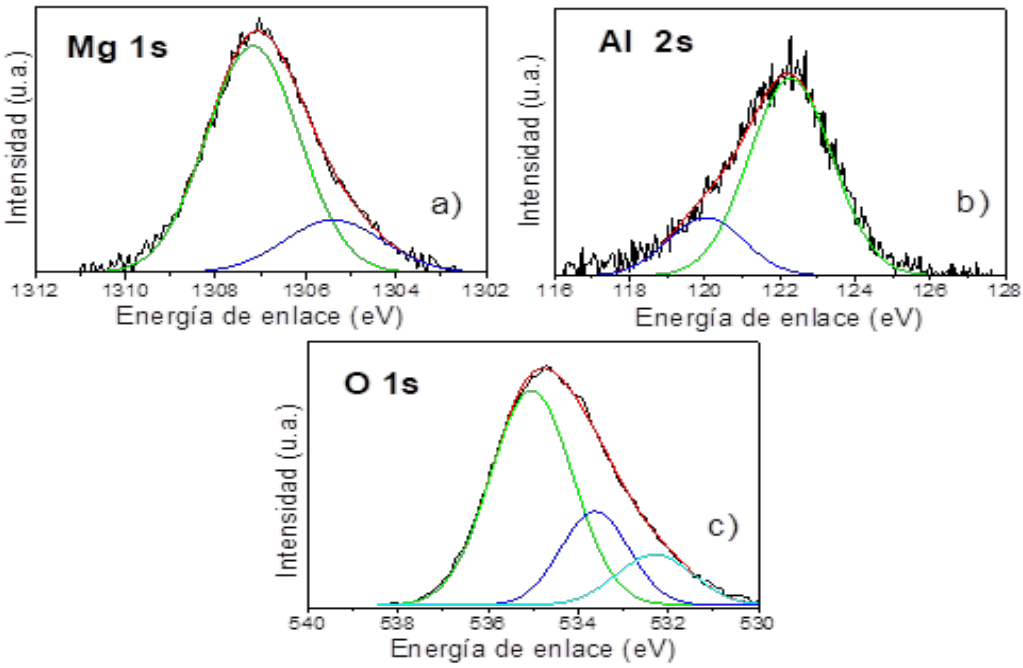


Figura 6. Espectros de alta resolución de HTMA3 fresca a) Magnesio, b) Aluminio y c) Oxígeno.

Tabla 1. Energías de enlace (eV) y abundancia de los elementos correspondientes a HTMA3.

Muestra	Mg 1s		Al 2s		O 1s		
	eV						
HTMA3	1307.17	1305.38	112.29	120.03	532.29	533.63	535.03
	80.2	19.8	79.8	20.2	13.9	22.8	63.3

La información obtenida del espectro de alta resolución correspondiente a Mg 1s fueron observados dos contribuciones localizadas en 1307. 17 eV y 1305.38 eV como se puede observar en la tabla 1 y figura 5-a).

La de mayor energía y abundancia relativa es atribuida a la interacción formada entre Mg-Al debido a la hidrotalcita (HTM3) y la de menor energía es atribuida a la posible formación de $Mg(OH)_2$ (ver Tabla 1). Para el espectro de alta resolución de aluminio (ver Figura 5 b, Al 2s) se observan dos contribuciones localizadas en 112.29 eV y 120.03 eV con sus respectivas abundancias relativas 79.8% y 20.2%. La energía localizada a menor energía es atribuida a la posible formación de un óxido de aluminio y la de mayor energía es atribuida a la fuerte interacción por la formación del enlace entre Al-Mg en la hidrotalcita (HTM3). Por último, se puede observar en la Figura 5-c) el espectro de alta resolución de O 1s, el cual presenta tres contribuciones localizadas en 532.29, 533.63 y 535.03 eV y sus abundancias relativas se pueden observar en la tabla 1. La asignación de las energías de enlace de menor a mayor energía es de la siguiente manera: la de 532.29 eV es correlacionada a la interacción entre Mg-O-Al, 533.63 eV es atribuida a la interacción de grupos hidroxilo (Mg-Al-OH) y 535.03 eV puede ser atribuido a la interacción entre Mg-Al-CO_3 (propia de la hidrotalcita).

3.5 Fisisorción de N_2.

En la figura 7 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de hidrotalcitas activadas fresca y activadas a 450 °C, 500 °C y 550 °C. Como se puede observar, en todos los casos las isotermas son de tipo IV con ciclos de histéresis de tipo H2, asociados a la condensación capilar que se produce en los mesoporos de los materiales en forma de láminas o placas, en los que los poros son grandes, pero con una abertura reducida. El tipo de isoterma IV se asocia a materiales mesoporosos, lo cual corrobora la histéresis observada en las isotermas.

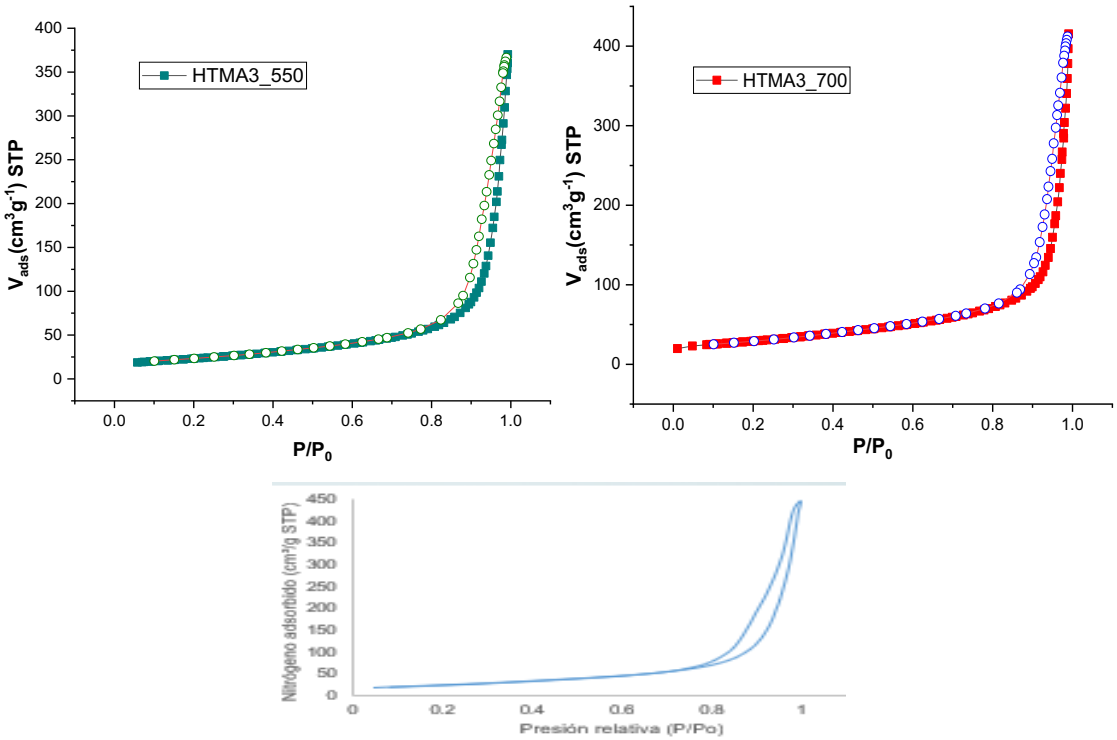


Figura 7. Isotermas de adsorción-desorción de HTMA3 calcinada, a) 550 °C, b) 700 °C y c) HTMA3 fresca.

VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

En la Tabla 2 se muestran las propiedades texturales de las muestras evaluadas. Donde el área específica presento una variación en función de la temperatura de calcinación, donde, la temperatura de calcinación modificó significativamente las propiedades texturales del catalizador. A medida que aumentó la temperatura, la deshidroxilación y la descomposición de los aniones interlaminares originaron la formación de óxidos mixtos Mg–Al con una nueva estructura porosa. No obstante, temperaturas excesivas promovieron la sinterización de las partículas y el crecimiento cristalino, disminuyendo el área superficial y el volumen de poro [13-15]. Estos cambios texturales influyen directamente en la disponibilidad de sitios activos y, por tanto, en la actividad catalítica durante la producción de biodiésel. Mientras que el área específica de 100 m²/g correspondiente a la HTMA3 fresca es característica de una hidrotalcita bien cristalizada como se observó en el difractograma. Adicionalmente, la HTMA3 fresca presenta el mayor tamaño y volumen de poro, debido a la estructura laminar con espacios interlaminares ocupados por agua y aniones carbonato. Por su parte a 450 °C, la estructura laminar colapsa parcialmente y se forman óxidos mixtos $MgO–Al_2O_3$ altamente porosos, generando numerosos poros pequeños que incrementan notablemente el área BET. A 500 °C esta temperatura suele reportarse en la literatura como una de las óptimas para obtener hidrotalcitas calcinadas con elevada área superficial y alta densidad de sitios básicos. El área para la muestra calcinada a 550 °C se atribuye principalmente a la sinterización de partículas, al crecimiento de cristalito MgO confirmado por DRX y al colapso parcial de la estructura porosa. Por último, a 700 °C el valor del área especifica se debe a la reorganización de los óxidos mixtos, sin embargo, la sinterización limita la formación de nueva superficie.

Tabla 2. Parámetros texturales de HTMA3 fresca y calcinadas.

Muestra	Area BET (m^2g^{-1})	Tamaño de poro (nm)	Volumen de poro (cm^3g^{-1})
HTMA3_700	103.5	23.7	0.1466
HTMA3_550	81.6	25.1	0.0988
HTMA3_500	212.1	30.22	0.0441
HTMA3_450	202.3	30.07	0.0517
HTMA3 fresca	100.0	40.24	0.3000

3.6 Evaluación de la actividad catalítica en la producción de biodiésel

El desempeño catalítico de los materiales tipo hidrotalcita Mg/Al activados térmicamente se evaluó solamente a través del monitoreo sistemático de la viscosidad cinemática del biodiésel obtenido a intervalos de 1, 2 y 3 horas. Como se ilustra en los perfiles cinéticos de la Figura 8, las condiciones de activación térmica y el tiempo de residencia ejercen una influencia crítica sobre las propiedades del biocombustible.

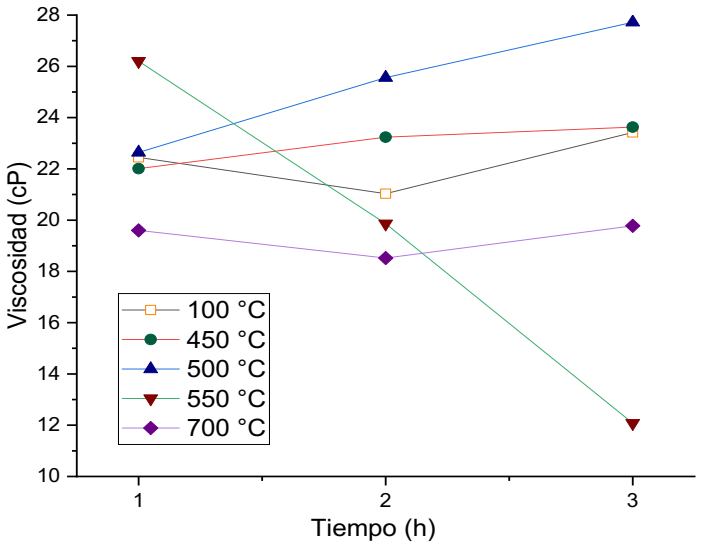


Figura 8. Actividad catalítica de los materiales HTMA3 en función del tiempo de reacción y de la temperatura de calcinación.

VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

Para el catalizador en estado fresco (100 °C) y el sólido calcinado a la temperatura menor de 450 °C, las curvas muestran un comportamiento ascendente y desfavorable al transcurrir el tiempo, arrojando viscosidades elevadas de 23.42 cP y 23.63 cP a las 3 horas de reacción, respectivamente. En concordancia con los análisis térmicos y FTIR previos, este comportamiento se debe a una descarbonatación incompleta a 450 °C, donde la persistencia de la banda de carbonato a 1380 cm^{-1} bloqueó los sitios activos básicos. De acuerdo con otros investigadores [1,8], se encontró que la mejor temperatura de calcinación se localiza a 773 K (500 °C), mientras que tratamientos térmicos superiores provocan un decremento drástico en la conversión. En contraste, de acuerdo con nuestro gráfico (Figura 8), se observó que se obtuvieron mejores viscosidades cinemáticas justo en nuestra muestra calcinada a 550 °C, exhibiendo un marcado abatimiento que disminuyó la resistencia al flujo desde 26.20 cP (1 h) hasta un mínimo de 12.08 cP a las 3 horas.

A partir de estas tendencias cinéticas, y considerando lo reportado en la literatura donde tiempos de residencia prolongados de hasta 24 horas favorecen progresivamente el avance de la reacción [1], se seleccionó el catalizador calcinado a 550 °C para evaluar un tiempo extendido de 4 horas, alcanzando una viscosidad mínima de 6.67 cP. Frente al rango estricto de la norma ASTM D6751 (1.9 a 6.0 mm^2/s), este valor representa la máxima aproximación normativa lograda, confirmando la conversión avanzada de los triglicéridos del aceite Capullo. La Tabla 3 contrasta estos parámetros frente a la normatividad y reportes homólogos de la literatura.

Tabla 3. Condiciones de operación y propiedades físicas del biodiesel obtenido frente a la normatividad y la literatura.

Catalizador	Relación molar Mg/Al	Materia Prima	Condiciones óptimas de reacción	Viscosidad cinemática (cP)	Densidad (g/mL)	Referencia
Norma ASTM D6751	-	Cualquier origen	-	1.9 – 6.0	0.875-0.900	[2]
Mg-Al	3	Aceite de canola	T=60 °C, t=4h, metanol/aceite=12:1, catalizador=2%, calcinación=550°C	6.67	0.8978	(Presente trabajo)
Mg-Al	2	Aceite de soya	T=65 °C, t=5h, metanol/aceite=12:1, catalizador=5%, calcinación=507°C	Dentro de límites normativos	0.890	[9]
Mg-Al	1	Aceite de girasol	T=60 °C, t=24h, metanol/aceite=12:1, catalizador=2%, calcinación=500°C	Dentro de límites normativos	Dentro de límites normativos	[1]

5.- Conclusiones

Las técnicas de caracterización fisicoquímica termicas, estructurales y texturales, (TGA/DSC, DRX, FTIR y XPS) confirmaron que la calcinación promovió la transformación de la estructura laminar hacia óxidos mixtos-MgAl, favoreciendo el desarrollo de sitios básicos superficiales responsables de la actividad catalítica. Entre las temperaturas evaluadas, el material activado a 550 °C presentó el mejor desempeño en la producción de biodiésel, alcanzando una viscosidad de 6.67 cP después de 4 horas de reacción, siendo el valor más cercano al establecido por la norma ASTM D6751. Estos resultados demuestran que la temperatura de activación es un factor determinante para optimizar las propiedades del catalizador y evidencian el potencial de los óxidos mixtos Mg/Al como catalizadores heterogéneos eficientes para la producción de biodiésel, ofreciendo una alternativa prometedora frente a los catalizadores homogéneos convencionales.

6. Referencias.

[1] A. Navajas, I. Campo, G. Arzamendi, W.Y. Hernández, L.F. Bobadilla, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, L.M. Gandía, Synthesis of biodiesel from the methanolysis of sunflower oil using PURAL® Mg-Al hydrotalcites as catalyst precursors, Applied Catalysis B: Environmental, 100 (2010) 299-309.

[2] ASTM International. (2020). Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels (ASTM D6751-20a). astm.org

[3] C. Li, G. Zhao, T. Zhang, T. Yan, C. Zhang, L. Wang, L. Liu, S. Zhou, F. Jiao. A novel Ag@TiON/CoAl-layered double hydroxide photocatalytic with enhanced catalytic memory activity for removal af organic pollutants and Cr (IV). Applied Surface Science,504 (2020) 144352.

[4] C. Prasad, H. Tang, Q. Q. Liu, S. Zulfiqar, S. Shah, I. Bahadur. An overview of semiconductor/layered double hydroxides composites: Properties, synthesis, photocatalytic and photoelectrochemical applications. Journal of Molecular Liquids, 289 (2019) 111114.

[5] Drapcho, C. M., Nghiêm, N. P., & Walker, T. H. (2020). Biodiesel (Cap. 6). En Biols engineering: Process technology (2.ª ed.). McGraw-Hill.

[6] E. Dvininov, M. Ignat, P. Barvinschi, M.A. Smithers, E. Popovici, New SnO2/MgAl- layered double hydroxide composites as photocatalysts for cationic dyes bleaching, Journal of Hazardous Materials, 177 (2010) 150-158.

[7] M. Daud, A. Hai. F. Banat, M. B. Wazir, M. Habib. G. Bharath, M. A. Al-Harthi. A review on the recent advances, challenges and future aspecto of layered double hydroxides (LDH)-Containing hybrids as promising adsorbents for dyes removal. Journal of Molecular Liquids, 288 (2019) 110989.

[8] E. Ramos-Ramírez, N. Gutiérrez-Ortega, F. Tzompantzi, C. M. Gómez, G. A. Del Ángel-Montes, G. Herrera-Pérez, A. H. Serafín-Muñoz, and C. Tzompantzi-Flores, Activated Hydrotalcites Obtained by Coprecipitation as Photocatalysts for the Degradation of 2,4,6-

[9] H.Y. Zeng, Z. Feng, X. Deng, Y.Q. Li, *Activation of Mg-Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil*, Fuel, 87 (2008) 3071-3076.

[10] D. Zhang, G. Zhao, J. Yu, T. Yan, M. Zhu, F. Jiao, Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. (2016)

[11] J.F.P. Gomes, J.F.B. Puna, L.M. Gonçalves, J.C.M. Bordado, Study on the use of MgAl hydrotalcites as solid heterogeneous catalysts for biodiesel production, Energy, 36 (2011) 6770-6778.

[12] P. Yang, J. Yu, Z. Wang, Q. Liu, T. Wu, Urea method for the synthesis of hydrotalcites, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 83 (2004) 275-282.

[13] S.T. Zhang, Y. Dou, J. Zhou, M. Pu, H. Yan, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, DFT- based Simulation and Experimental Validation on the Topotactic Transformation of MgAl-Layered Double Hydroxides, Chemical. Physics. Chemistry, 17 (2016) 2754-2766.

[14] Trichlorophenol. Advances in Materials Science and Engineering. Volume 2018, ISSN: 1687-8442 https://doi.org/10.1155/2018/8267631

[15] X. Xiang, L. Xie, Z. Li, F. Li, Ternary MgO/ZnO/In2O3 heterostructured photocatalysts derived from a layered precursor and visible-light-induced photocatalytic activity, Chemical Engineering Journal, 221 (2013) 222-229.