

Uso de los polímeros metal-orgánicos en el proceso de transesterificación para la obtención de biodiésel

Raúl Colorado-Peralta¹, José María Rivera¹, Elizabeth Márquez-López¹, Luis Pablo Amador-Gómez^{1,2,*}

¹ Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Rafael Alvarado, C.P. 94340, Orizaba, Ver., México.

² Estancia Posdoctoral, CONAHCYT (Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías).

* Autor de correspondencia: luamador@uv.mx

Artículo de divulgación científica

Recibido: 27 de septiembre de 2024

Aceptado: 31 de octubre de 2024

Publicado: 19 de noviembre de 2024

DOI: <https://doi.org/10.56845/terys.v3i1.226>

Resumen: El uso de los polímeros metal orgánicos (MOFs, por sus siglas en inglés) como catalizadores heterogéneos en el proceso de transesterificación de aceites vegetales y otras materias primas para la producción de biodiésel, han sido de gran ayuda para la reducción de gases tóxicos, gases de efecto invernadero y otros contaminantes químicos. Se conoce que el biodiésel es un combustible amigable que ayuda a reducir los efectos producidos durante la quema de combustibles fósiles y su obtención es fácil comparada con la de los combustibles convencionales. La ventaja del uso de los MOFs en reacciones catalíticas es que pueden reutilizarse en diversas ocasiones, lo que permite obtener productos más puros y reducir la contaminación.

Palabras clave: MOFs; química de coordinación; biodiésel; transesterificación; catálisis.

Introducción

La producción y quema de combustibles fósiles, sobre todo en las ciudades, afectan considerablemente al medio ambiente provocando problemas como el calentamiento global y la producción de gases de efecto invernadero, que a su vez repercuten en el desarrollo económico mundial. Por ello, cada vez existe un mayor interés en encontrar fuentes de energía alternativas (Shah *et al.*, 2003). Además, la dependencia y uso de los combustibles fósiles influyen en el aumento de los costos energéticos y en los cambios ecológicos impredecibles (Bajaj *et al.*, 2010). En la actualidad, los combustibles fósiles no renovables se utilizan ampliamente en el transporte de bienes y servicios, lo cual es un factor clave en la economía mundial. Los recursos petrolíferos representan alrededor del 80% del consumo total de energía. De ese porcentaje, el sector del transporte consume el 54%. Se prevé que el consumo de energía del sector transporte aumente 1.1% anual (Yadav *et al.*, 2022). Adicionalmente, la materia prima más utilizada en el proceso de transesterificación es el aceite vegetal, lo cual constituye un desafío económico, ya que esta materia prima representa un 70-80% del costo total en la producción de biodiésel (Xie & Wang, 2021). El biodiésel ofrece una solución prometedora al aumento de los precios y al rápido agotamiento de los combustibles convencionales, gracias a su rentabilidad, sostenibilidad y asequibilidad. Se han analizado diversos métodos para la producción de biodiésel, incluidos el uso de catalizadores homogéneos y heterogéneos. Recientemente, los MOFs han suscitado un gran interés debido a sus características distintivas; entre ellas se incluyen una elevada superficie específica, un tamaño de poro consistente y una porosidad sustancial; estas a su vez les otorgan propiedades personalizables, estructuras ajustables y la capacidad de agregar grupos funcionales controlables. Además, los MOFs son aptos para la funcionalización mediante la incorporación de grupos ácido y/o básicos, lo cual es un tema ampliamente investigado en catálisis. Los MOFs tienen una amplia variedad de aplicaciones de acuerdo con sus características. En este caso, se utilizan como catalizadores por su fácil modificación, obtención y reutilización en el proceso de producción de biodiésel.

Desarrollo

Polímeros metal orgánicos (MOFs)

Los MOFs denominados como sólidos supramoleculares, son una clase de materiales híbridos porosos formados por compuestos orgánicos polidentados llamados “ligandos orgánicos” unidos por enlaces de coordinación a iones metálicos llamados “clústeres”, los cuales obtienen un arreglo específico dependiente de la geometría de cada metal. Se pueden hacer diferentes MOFs eligiendo diferentes metales y ligandos variando de esta forma su estructura o geometría. Los MOFs son sólidos cristalinos que tienen enlaces fuertes denominados de largo alcance que les permiten crear estructuras en redes con poros bien definidos proporcionándoles propiedades fisicoquímicas específicas debido

a su alta estabilidad térmica (Allendorf *et al.*, 2009). Los MOFs tienen diversas capacidades y habilidades que pueden utilizarse en múltiples aplicaciones. Estos materiales pueden discriminar ciertas moléculas por medio del tamaño de poro, forma, polaridad, conformación y área superficial permitiendo separar moléculas pequeñas dispersas en disoluciones o en gases. Los MOFs pueden diseñarse y adaptarse a diferentes funciones, en específico en la absorción, almacenamiento, filtración, catálisis, detección, separación, liberación controlada, entre otras aplicaciones (Figura 1) (Kreno *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2013).

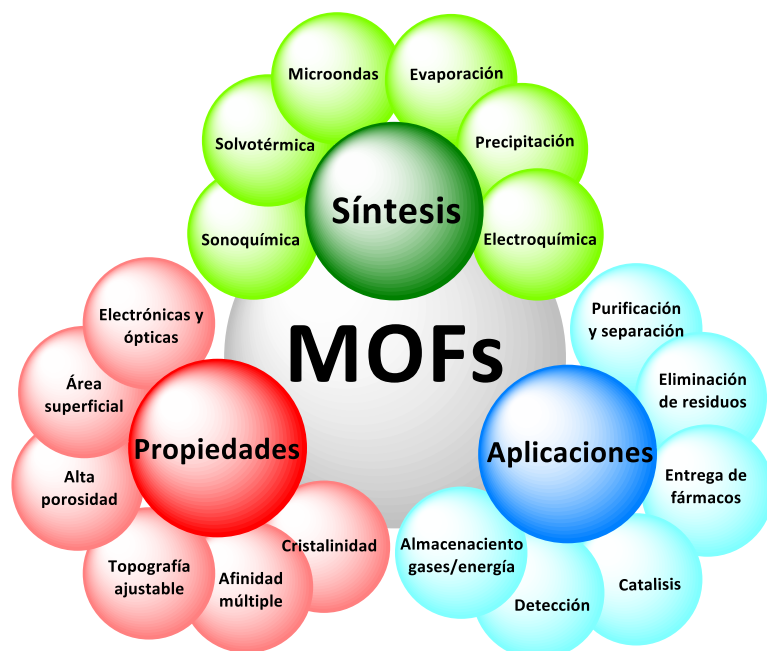


Figura 1. Descripción esquemática de la síntesis, propiedades y aplicaciones de los MOFs.

La historia de los MOFs se remonta a principios de los años 90 con los grupos de Moore, Yaghi, Kitagawa y Férey, quienes fueron pioneros en la construcción y aplicación de los MOFs. El grupo de investigación de Robson obtuvo un polímero de coordinación utilizando cobre(I) como nodo metálico y ligandos orgánicos nitrogenados como enlazadores. Este descubrimiento sentó las bases para el desarrollo de los MOFs (Yu *et al.*, 2017).

En 1994, Fujita, un científico japonés sintetizó un material de red cuadrada bidimensional basado en nitrato de cadmio y bipyridina, lo aplicó con éxito en catálisis y concluyó que el tamaño de las cavidades influye en la selectividad de la reacción. En 1995, Yaghi propuso el concepto de MOF, sintetizó un material poroso que era térmicamente estable hasta 350 °C con iones metálicos y moléculas orgánicas simétricas. Esto supuso un hito en el desarrollo de la historia de los MOFs. En 1997, Kitagawa nombró un polímero de

coordinación tridimensional como polímero de coordinación poroso (PCP) con el cuál almacenó metano. Dos años después, Yaghi divulgó el MOF-5 que atrajo la atención de científicos de todo el mundo marcando una nueva era para los MOFs. Actualmente, los grupos de investigación más notables en el campo son los de Yaghi, Férey, Williams, Peter y Zhou. Los MOFs más utilizados actualmente son el MIL-53, el HKUST-1, el Fe-BTC y el ZIF-8; los cuales se nombraron dependiendo de diferentes factores, tales como la procedencia del instituto o centro de investigación donde se sintetizó y un número propio del lugar donde se sintetizó (Wang & Astruc, 2020).

Transesterificación

La transesterificación es una reacción donde la producción es inducida por la mezcla de sustancias que van a reaccionar, tales como la grasa o el aceite junto con el metanol o etanol que se acoplan a los triglicéridos entre dos fases inmiscibles para formar ésteres y glicerol (Agarwal, 2007; Ho *et al.*, 2016). Se utiliza un catalizador (ácido o base fuerte) para acelerar la velocidad de reacción, aumentar el rendimiento y desplazar el equilibrio. Para tener un alto rendimiento de los ésteres hay que utilizar un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia los productos, puesto que es una reacción reversible, lo que permite separarlos del glicerol formado. Las variables decisivas en el proceso de transesterificación son la relación molar entre los triglicéridos y alcohol, los catalizadores, la temperatura de reacción, el tiempo de reacción, los ácidos grasos libres y el contenido de agua en los aceites y grasas (Figura 2) (Leung *et al.*, 2010; Ma & Hanna, 1999).

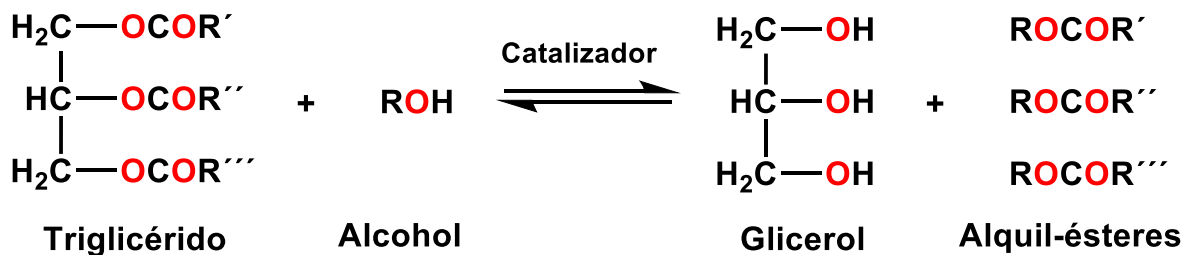


Figura 2. Reacción de transesterificación de aceites vegetales.

Los catalizadores ácidos son fuertes y más estables que los ácidos grasos libres, pueden realizar simultáneamente la esterificación y la transesterificación. Las reacciones catalizadas por ácidos pueden producir biodiésel con la ventaja de utilizar materias primas baratas lo que reduciría los costos de producción (Loterio *et al.*, 2005). La transesterificación se utiliza en diversos procesos industriales para la producción de diferentes tipos de compuestos, uno de ellos es el PET (tereftalato de polietileno). Además, se producen una gran variedad de derivados del ácido acrílico, realizando la transesterificación del acrilato de metilo con diferentes alcoholes con catalizadores ácidos (Figura 3) (Schuchardt *et al.*, 1998).

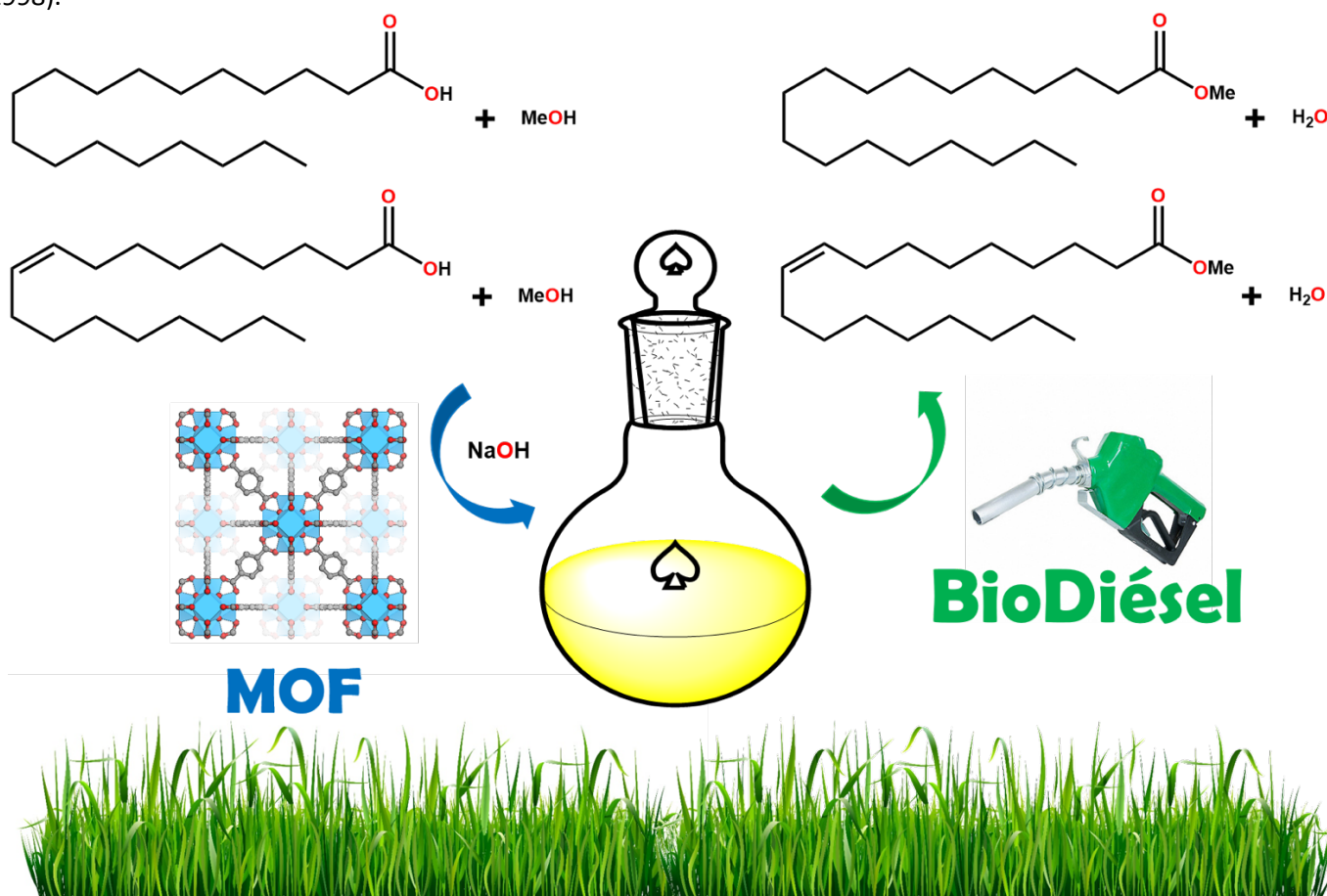


Figura 3. Uso de los MOFs en el proceso de la transesterificación para la obtención de biodiésel.

Biodiésel

Debido a la carencia de las reservas mundiales de petróleo y a la creciente preocupación por el medio ambiente, hubo un aumento considerablemente en la demanda de fuentes alternativas a los combustibles derivados del petróleo. Además, hubo un incremento en el costo de las importaciones energéticas, incluidos el diésel y la gasolina. El biodiésel es considerado recientemente como el mejor candidato para sustituir al diésel ya que puede utilizarse en cualquier motor de encendido por compresión sin necesidad de modificaciones (Shah *et al.*, 2003), emite menos contaminantes atmosféricos, menos gases de efecto invernadero, es más fácil de producir que los combustibles fósiles, puede

producirse a partir de recursos renovables y lípidos residuales (Chozhavendhan *et al.*, 2020). El metanol es mayormente utilizado debido a su bajo costo y disponibilidad para la producción de biodiésel (Lam *et al.*, 2010; Leung *et al.*, 2010).

El biodiésel se clasifica en tres generaciones (Figura 4) de acuerdo con la procedencia de las materias primas para su producción. La primera generación proviene de aceites vegetales comestibles como: aceite de coco, aceite de palma, aceite de soja y aceite de girasol. La segunda generación proviene de aceites vegetales no comestibles: como aceite de nim, aceite de algodón mexicano, aceite de árbol de caucho, aceite de hoja de piñón, entre otros; y también provienen de residuos orgánicos de aceite de cocina, grasas animales, etc. La tercera generación proviene de microorganismos oleaginosos, aceite de algas y microalgas como materia prima (Tabla 1) (Garg *et al.*, 2023).

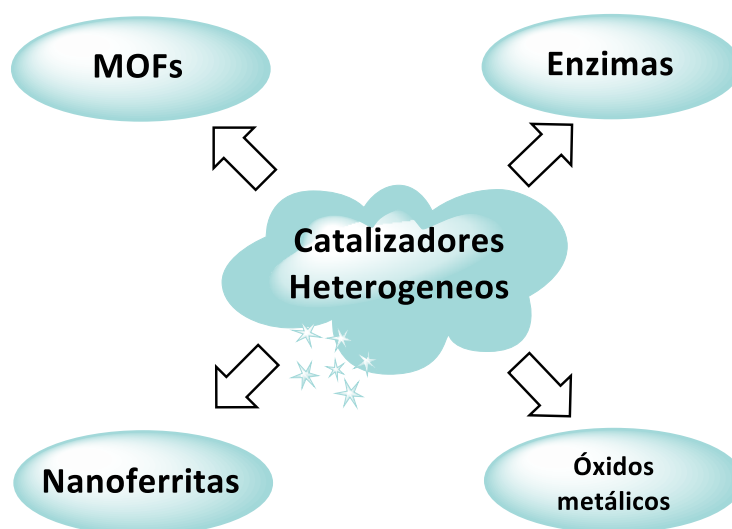


Figura 4. Clasificación de algunos catalizadores heterogéneos para la producción de biodiésel.

Tabla 1. Diferentes materias primas para la producción de biodiésel en diferentes partes del mundo.

Materia prima	Generación	Producción/País de origen
Aceite de coco	Primera	Filipinas
Aceite de palma	Primera	Indonesia y Malasia
Aceite de tabaco	Segunda	Sur América, Norte América, India, Turquía y Rusia.
Aceite de jojoba	Segunda	Estados Unidos de América
Aceite usado de cocina	Tercera	Residuos domésticos y de cocina

Catalizadores heterogéneos basados en MOFs

La catálisis heterogénea facilita las transformaciones moleculares selectivas y energéticamente eficientes, participa en un 90% de los procesos de fabricación química y en más del 20% de todos los productos industriales (Lee *et al.*, 2014). Los catalizadores heterogéneos como se observa en la Figura 5, tienen ciertas ventajas como: la fácil separación de la mezcla de reacción, la rápida reutilización de los catalizadores, la fácil obtención de productos más puros y la menor corrosión, entre otros; lo que los hace apropiados para la producción barata, segura y ecológica de biodiésel (Veljković *et al.*, 2012). Asimismo, estos materiales pueden catalizar simultáneamente la transesterificación y esterificación, evitando así la etapa de pre-esterificación. Sin embargo, algunos catalizadores heterogéneos durante el proceso de transesterificación y esterificación presentan ciertos problemas, como la lixiviación, baja actividad, baja estabilidad y mayor tiempo de reacción.

Actualmente la nanotecnología ha tenido avances muy importantes que han abierto nuevas vías en la búsqueda de nuevos nanocatalizadores heterogéneos convenientes para la síntesis de biodiésel. Los catalizadores a escala nanométrica tienen las ventajas de los catalizadores heterogéneos convencionales sumadas a su gran superficie de contacto y alta relación área/volumen, lo que los hace catalizadores fascinantes en la reacción de transesterificación (Yadav *et al.*, 2022).



Figura 5. Catálisis heterogénea en la producción de productos químicos y combustibles sostenibles.

Los catalizadores heterogéneos a base de los MOFs pueden reutilizarse en varias ocasiones y son fáciles de separar al terminar la reacción debido a que están en fase sólida. La separación ocurre mediante diferentes métodos, tales como decantación, filtración, separación magnética, etc. Estos catalizadores tienen ventajas como la alta conversión de biodiésel. Algunos catalizadores son sintetizados mediante técnicas verdes lo que ayuda a reducir su impacto hacia el medio ambiente. Se han utilizado MOFs verdes como el Cr-EDTA-MOF, el cual se usó como catalizador verde en la producción de biodiésel a partir de ácido oleico y ácido palmítico, los cuales mostraron un desempeño eficiente en la producción de biodiésel, además de que pueden recuperarse por centrifugación y reutilizarse hasta cuatro veces con una mínima pérdida de actividad catalítica (Jafari *et al.*, 2024). También se reportó el bio-MOF que se unió a una enzima para la obtención de biodiésel a partir de microalgas cultivadas en aguas residuales industriales (Javed *et al.*, 2023). Recientemente se utilizó un MOF de cobalto como catalizador en la transesterificación de aceite de colorín asistida con ultrasonido para la producción de biodiésel, cabe mencionar que la asistencia del ultrasonido ayudó a mezclar el aceite de colorín con el metanol, obteniendo así mejores rendimientos (Peña-Rodríguez *et al.*, 2018).

Conclusiones

La creciente demanda energética ha provocado la producción de combustibles amigables, rentables, sostenibles y respetuosos con el medio ambiente. El biodiésel es una fuente alternativa con respecto al diésel, este biocombustible puede utilizarse como aditivo o directamente en motores especializados para este tipo de combustible. El proceso de transesterificación a partir de diferentes materias primas es el más utilizado para la obtención de biodiésel. Una materia prima de bajo costo son los residuos de aceite de cocina, los cuales se reutilizan en la obtención de este biocombustible. Una de las alternativas para mejorar el proceso de producción y el rendimiento del biodiésel es el uso de los MOFs como catalizadores. Estos materiales han reportado rendimientos de conversión superiores al 90%, presentando mayores beneficios con respecto a los catalizadores convencionales, los cuales tienen como desventaja la separación de los productos finales y la reutilización del catalizador para obtener un beneficio económico.

Bibliografía

Agarwal, A. K. (2007). Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 33(3), 233-271, <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2006.08.003>.

- Allendorf, M. D., Bauer, C. A., Bhakta, R. K. & Houk, R. J. T. (2009). Luminescent metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1330-1352, <https://doi.org/10.1039/b802352m>.
- Bajaj, A., Lohan, P., Jha, P. N. & Mehrotra, R. (2010). Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: An overview. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 62(1), 9-14. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2009.09.018>
- Chozhavendhan, S., Vijay Pradhap Singh, M., Fransila, B., Praveen Kumar, R. & Karthiga Devi, G. (2020). A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 1-2, 1-6, <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.04.002>.
- Garg, R., Sabouni, R. & Ahmadipour, M. (2023). From waste to fuel: Challenging aspects in sustainable biodiesel production from lignocellulosic biomass feedstocks and role of metal organic framework as innovative heterogeneous catalysts. *Industrial Crops & Products*, 206, 117554, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117554>.
- Ho, W. W. S., Ng, H. K. & Gan, S. (2016). Advances in ultrasound-assisted transesterification for biodiesel production. *Applied Thermal Engineering*, 100, 553-563, <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.02.058>.
- Jafari, A., Ghorbani-Choghamarani, A. & Aghavandi, H. (2024). Simple Synthesis of Novel Cr-EDTA-MOF: A Green, Reusable, and Versatile Catalyst for the Production of Biodiesel Fuel from Oleic Acid and Palmitic Acid. *ACS Omega*, 9(5), 5255-5264, <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c05294>.
- Javed, F., Zimmerman, W. B., Fazal, T., Hafeez, A., Mustafa, M., Rashid, N. & Rehman, F. (2023). Green synthesis of biodiesel from microalgae cultivated in industrial wastewater via microbubble induced esterification using bio-MOF-based heterogeneous catalyst. *Chemical Engineering Research and Design*, 189, 707-720, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.12.004>.
- Kreno, L. E., Leong, K., Farha, O. K., Allendorf, M., Van Duyne, R. P. & Hupp, J. T. (2012). Metal-Organic Framework Materials as Chemical Sensors. *Chemical Reviews*, 112(2), 1105-1125, <https://doi.org/10.1021/cr200324t>.
- Lam, M. K., Lee, K. T. & Mohamed, A. R. (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances*, 28(4), 500-518, <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.03.002>.
- Lee, A. F., Bennett, J. A., Manayil, J. C. & Wilson, K. (2014). Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. *Chemical Society Reviews*, 43(22), 7887-7916, <https://doi.org/10.1039/c4cs00189c>.
- Leung, D. Y. C., Wu, X. & Leung, M. K. H. (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, 87(4), 1083-1095, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.006>.
- Liu, Y. & Tang, Z. (2013). Multifunctional Nanoparticle@MOF Core-Shell Nanostructures. *Advanced Materials*, 25(40), 5819-5825. <https://doi.org/10.1002/adma.201302781>.
- Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D. E., Suwannakarn, K., Bruce, D. A., & Goodwin, J. G. (2005). Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(14), 5353-5363, <https://doi.org/10.1021/ie049157g>.
- Ma, F. & Hanna, M. A. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 70(1), 1-15, [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00025-5).
- Peña-Rodríguez, R., Márquez-López, E., Guerrero, A., Chiñas, L. E., Hernández-González, D. F., & Rivera, J. M. (2018). Hydrothermal synthesis of cobalt (II) 3D metal-organic framework acid catalyst applied in the transesterification process of vegetable oil. *Materials Letters*, 217, 117-119, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.01.052>.
- Schuchardt, U., Sercheli, R. & Vargas, R. M. (1998). Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9(1), 199-210, <https://doi.org/10.1590/S0103-50531998000300002>.
- Shah, S., Sharma, S. & Gupta, M. N. (2003). Enzymatic transesterification for biodiesel production. *Indian Journal of Biochemistry & Biophysics*, 40(6), 392-399, <http://nopr.niscpr.res.in/handle/123456789/3816>.
- Veljković, V. B., Avramović, J. M. & Stamenković, O. S. (2012). Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(2), 1193-1209, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.022>.
- Wang, Q. & Astruc, D. (2020). State of the Art and Prospects in Metal-Organic Framework (MOF)-Based and MOF-Derived Nanocatalysis. *Chemical Reviews*, 120(2), 1438-1511, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00223>.
- Xie, W. & Wang, H. (2021). Grafting copolymerization of dual acidic ionic liquid on core-shell structured magnetic silica: A magnetically recyclable Brønsted acid catalyst for biodiesel production by one-pot transformation of low-quality oils. *Fuel* 283, 118893, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118893>.
- Yadav, D., Datta, S., Saha, S., Pradhan, S., Kumari, S., Gupta, P. K., Chauhan, V., Saw, S. K. & Sahu, G. (2022). Heterogeneous Nanocatalyst for Biodiesel Synthesis. *ChemistrySelect* 7(28), e202201671, <https://doi.org/10.1002/slct.202201671>.
- Yu, J., Mu, C., Yan, B., Qin, X., Shen, C., Xue, H. & Pang, H. (2017). Nanoparticle/MOF composites: Preparations and applications. *Materials Horizons*, 4(4), 557-569, <https://doi.org/10.1039/c6mh00586a>.