



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“ESTABLECIMIENTO DE LA CINÉTICA QUÍMICA DE
TRANSESTERIFICACIÓN PARA PRODUCIR BIODIESEL
A PARTIR DE ACEITE DE *Jatropha curcas*.”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA
OSCAR EMMANUEL GARCÍA SANTOS**

MÉXICO, D.F.

2011





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: M. en I. Rafaela Gutiérrez Lara
VOCAL: Profesor: Dr. José Agustín García Reynoso
SECRETARIO: Profesor: Dr. M. Javier Cruz Gómez
1er. SUPLENTE: Profesor: Dr. Alfonso Durán Moreno
2° SUPLENTE: Profesor: Dr. Néstor Noé López Castillo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio-212, Departamento de Ingeniería Química, Conjunto E

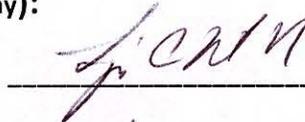
ASESOR DEL TEMA:

Dr. M. Javier Cruz Gómez



SUPERVISOR TÉCNICO (Si lo hay):

Dr. Néstor Noé López Castillo



SUSTENTANTE (S):

García Santos Oscar Emmanuel



AGRADECIMIENTOS

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer primero a Dios y a la Virgen por todos los logros que he tenido en la vida y por los que me esperan en el futuro, por destinarme el camino correcto, ya que he aprendido muchas cosas durante la vida.

Al Dr. M. Javier Cruz Gómez por brindarme la oportunidad de formar parte de su equipo y por creer en mí.

Al Dr. Néstor N. López Castillo por brindarme su conocimiento, su amistad, su confianza y su apoyo incondicional, ya que fue parte fundamental para culminar esta meta.

A la M. en I. Rafaela Gutiérrez Lara y al Dr. J. Agustín García Reynoso por ser parte de mi jurado y brindarme su apoyo.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica por financiar el termino de mi carrera.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme estudiar en la máxima casa de estudios.

A la Facultad de Química por enseñarme a valorar la vida, la familia, la amistad y el tiempo y permitirme ser un egresado más de esta hermosa facultad.

A mis profesores ya que cada uno de ellos puso un granito de arena para esculpir lo que soy el día de hoy.

DEDICATORIA

A mis padres les dedico este logro, ya que ellos han fincado los cimientos de lo que soy hoy en día, por brindarme la mano y levantarme cuando me he caído, no olviden que los amo.

A mi papá Oscar G. García Carranza le agradezco todo el esfuerzo que ha realizado para sacarme adelante, por todas las penas, sufrimientos y corajes que le he hecho pasar en todo momento.

A mi mamá C. Aurora Santos Salazar, porque sin ella no lo hubiera logrado, pues ha estado en todo momento a mi lado, tanto en las buenas como en las malas, aconsejándome, regañándome, desvelándose y rezando para que todo saliera bien; puedo decir con mucho orgullo que es la mejor mamá del mundo, gracias por tu apoyo incondicional mamita.

A mi hermana Irais C. García Santos por ser la hermana más linda del mundo, por sacrificarse hasta el final conmigo, por confiar en mí y por tener esos hijos tan lindos, Rene y Jatziry, a mi cuñado Rene Carreño por ser una buena persona y un buen amigo.

A mi pareja y futura esposa Sara Lopez Campos, por estar en mi camino y compartir 7 años de su vida a mi lado, por su apoyo incondicional, por su amistad y confianza, por ser parte fundamental en mi vida, por el amor que me ha brindado, por el respeto que me ha demostrado, por las metas que hemos logrado juntos, por alentarme a cumplir todo lo que me propongo, ya que sin ella no sería lo mismo en este momento, te amo chaparra.

A mis otros papas Carlos Lopez y Dolores Campos, por el apoyo que he recibido y la confianza que han depositado en mí.

A mi cuñado Carlos Javier Lopez por respetarme en todo momento.

A mi familia abuelos, tíos y primos, porque he aprendido muchos de ellos y porque me han ayudado a superarme como persona.

Al Spark por los consejos tan acertados que me ha brindado a lo largo de mi carrera y porque ha y sigue confiando en mí, y por ser el hermano que no tuve, gracias carnal.

A todos mis amigos del laboratorio 212, Julieta, Fernando Rosas, Mirian, Adriana, Daniel, Olga, Claudia, Fabiola, Lupita, Fernando, Lidia, por soportarme todos los días y ser parte de mi familia.

A mis amigos de la Facultad de Química Lalo, Jorge, Jess, Ulises, Esperanza, Nicolás y todos los que estuvieron a mi lado en la facultad.

ÍNDICE

ÍNDICE.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iv
ÍNDICE DE TABLAS.....	v
ÍNDICE DE GRÁFICAS.....	vii
INTRODUCCIÓN.....	viii
OBJETIVOS GENERALES.....	x
OBJETIVOS PARTICULARES.....	x
HIPÓTESIS.....	x
I. MARCO TEÓRICO.....	1
1.1 Biodiesel.....	1
1.2 <i>Jatropha curcas</i>	3
1.3 Clasificación de reacciones.....	4
1.4 Reacción de transesterificación.....	6
1.4.1 Transesterificación utilizando catalizadores ácidos.....	7
1.4.2 Transesterificación utilizando catalizadores básicos.....	7
1.4.3 Productos de la reacción de transesterificación de aceite de <i>Jatropha curcas</i>	8
1.5 Cinética Química.....	8

1.5.1 Rapidez de reacción	9
1.5.2 Mecanismo de reacción	10
1.5.3 Ecuación de Arrhenius.....	10
1.5.4 Energía de activación	12
1.5.5 Orden de reacción	12
1.5.6 Métodos experimentales de cinética química.....	13
1.5.7 Método diferencial	13
1.5.8 Método integral	13
II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	15
2.1 Extracción del aceite de semilla de <i>Jatropha curcas</i>	15
2.2 Propiedades físicas del aceite utilizado.....	17
2.3. Desarrollo de la reacción de transesterificación a partir del aceite de <i>Jatropha curcas</i>	17
2.3.1 Preparación de la solución metanol -NaOH	17
2.3.2 Mezclado del aceite con la solución de metanol-NaOH	18
2.4 Toma de muestras	19
2.5 Análisis de muestras	20
2.6 Tratamiento de los productos.....	20
2.6.1 Separación del biodiesel y glicerina	20

2.6.2 Tratamiento del biodiesel	22
2.7 Curva de calibración para la reacción de transesterificación.....	22
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	23
3.1 Aceite obtenido	23
3.2 Biodiesel y glicerina obtenidos	24
3.3 Método de análisis (Cromatografía de gases)	25
3.4 Curva de calibración de biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> puro	26
3.5 Determinación del orden de reacción.....	28
3.6 Determinación de las constantes de la ecuación de Arrhenius	36
3.7 Propuesta de metodología para la reacción de transesterificación a partir de aceite de <i>Jatropha curcas</i>	39
CONCLUSIONES	41
BIBLIOGRAFÍA.....	42
Anexo A. Cálculos para llevar a cabo la reacción de transesterificación.	A
Anexo B. Cálculos para realizar la curva de calibración para la reacción de transesterificación.	B

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Cultivo de materias primas energéticas en la República Mexicana (INIFAP) (3).....	2
Figura 2. Estimación mundial de reservas de abastecimiento energético del siglo XXI (millones de barriles equivalentes a petróleo) (Edwards, 1997) (5).....	3
Figura 3. Triglicérido de <i>Jatropha curcas</i>	4
Figura 4. Reacción de transesterificación con aceite de <i>Jatropha curcas</i>	6
Figura 5. Diagrama de estudio cinético de una reacción química.....	12
Figura 6. Semillas de <i>Jatropha curcas</i>	16
Figura 7. Extracción de aceite de semilla de <i>Jatropha curcas</i> con la prensa Carver.	16
Figura 8. Recolección del aceite de <i>Jatropha curcas</i>	16
Figura 9. Torta calentada para la segunda extracción de aceite.	17
Figura 10. Disolución de los reactivos metanol-NaOH.	18
Figura 11. Reactor por lotes para llevar a cabo la reacción de transesterificación.	19
Figura 12. Aforo de las muestras.	20
Figura 13. Separación de las fases producidas después de la reacción de transesterificación.	21
Figura 14. Glicerina colectada.....	22
Figura 15. Biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> puro.	22

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de las reacciones.....	4
Tabla 2. Expresiones matemáticas del método diferencial.....	14
Tabla 3. Tiempos de muestreo.....	19
Tabla 4. Aceite obtenido de la semilla de <i>Jatropha curcas</i>	23
Tabla 5. Cantidad de glicerina obtenida.	24
Tabla 6. Cantidad de biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> obtenido.	24
Tabla 7. Áreas de metiléster obtenidas a diferentes temperaturas.	25
Tabla 8. Cantidad de biodiesel requerido para alcanzar la concentración deseada.	27
Tabla 9. Áreas de metiléster de la curva de calibración de biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> puro.	27
Tabla 10. Concentración de los metilésteres formados.	29
Tabla 11. Concentraciones de los triglicéridos consumidos.	30
Tabla 12. Valores para conocer el primer orden.....	32
Tabla 13. Constantes de rapidez de primer orden.....	33
Tabla 14. Valores para conocer el segundo orden.	34
Tabla 15. Constantes de rapidez de primer orden.....	35
Tabla 16. Valores de las constantes de rapidez de la reacción de transesterificación.	35

Tabla 17. Cálculos para conocer los parámetros cinéticos de la reacción de transesterificación.	36
Tabla 18. Cálculos para conocer los parámetros cinéticos de la reacción de transesterificación.	37
Tabla 19. Parámetros cinéticos obtenidos de la reacción de transesterificación. .	39
Tabla 20. Energía de activación de las reacciones	39

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfico 1. Áreas obtenidas en el cromatógrafo de gases a diferentes temperaturas.	26
Gráfico 2. Curva de calibración de biodiesel de <i>Jatropha curcas</i>	28
Gráfico 3. Tendencia de las concentraciones de triglicéridos consumidos a diferentes temperaturas	29
Gráfico 4. Tendencia de las concentraciones de triglicéridos consumidos a diferentes temperaturas.	31
Gráfico 5. Comportamiento de la concentración vs tiempo a 20 °C.....	32
Gráfico 6. Primer orden de la reacción de transesterificación a 20 °C.....	33
Gráfico 7. Segundo orden de la reacción de transesterificación a 20 °C.	35
Gráfico 8. Obtención de los parámetros cinéticos de primer orden.	37
Gráfico 9. Obtención de los parámetros cinéticos de segundo orden.....	38

INTRODUCCIÓN

Actualmente existe en el mundo la preocupación por la seguridad energética y el encarecimiento de los combustibles fósiles; es por ello, que se considera a los biocombustibles como un elemento importante en las estrategias nacionales de energía; además, tienen como finalidad el contrarrestar los problemas ocasionados por el hombre; disminuyendo así los gases de efecto invernadero (GEI); ocasionados principalmente por el uso desconsiderado de combustibles fósiles y otros recursos naturales; debido a la acumulación de éstos han provocado que la Tierra presente un calentamiento muy acelerado. El dióxido de carbono (CO_2), el metano, los óxidos de nitrógeno, el vapor de agua y el ozono son los principales GEI. El CO_2 a diferencia de los demás GEI, es el que crea mayores consecuencias en la salud, ya que representa el 50% de las emisiones de éstos.

Es por eso que se han buscado otras formas de producir energía que tengan un menor efecto contaminante para el ambiente, siendo los biocombustibles una alternativa; ya que tienen como ventaja emitir una menor cantidad de contaminantes, y los cultivos de donde provienen las materias primas para producir el biocombustible consumen CO_2 del ambiente para su proceso de fotosíntesis.

Por tal razón surgió la alternativa de la bioenergía, para cubrir las necesidades que se tienen respecto a los combustibles fósiles, promoviéndose de esta manera como una fuente de energía menos contaminante.

Como respuesta a esta alternativa, el presente trabajo muestra el estudio realizado a nivel laboratorio sobre la cinética química del proceso de transesterificación, para la elaboración de biodiesel a partir de aceite de *Jatropha curcas* con una solución de NaOH-MeOH, y poder establecer los parámetros cinéticos; tales como la constante de rapidez, la energía de activación y la constante Arrhenius; y de esta manera aplicar los resultados obtenidos, en un proceso industrial de producción de biodiesel.

Dentro del estudio se realizaron reacciones de transesterificación a diferentes temperaturas; las cuales fueron de 20, 28, 35, 44 y 50°C.

Como se menciona anteriormente se llevo a cabo una reacción de aceite de *Jatropha curcas* con una solución de NaOH-MeOH, ambos a las mismas condiciones de temperatura, en un tiempo de 90 min, la reacción se llevó a cabo en un reactor por lotes, con agitación y temperatura constante, durante la reacción se tomaron muestras a diferentes tiempos, las cuales fueron analizadas en un cromatógrafo de gases para determinar las concentraciones.

OBJETIVOS GENERALES

Establecer la metodología de la reacción de transesterificación de aceite de *Jatropha curcas*, para obtener biodiesel y poder determinar los parámetros cinéticos de la reacción.

OBJETIVOS PARTICULARES

Establecer las condiciones de la reacción de transesterificación de aceite de *Jatropha curcas*, como son temperatura, agitación y relación molar.

Obtener y cuantificar el biodiesel de *Jatropha curcas*.

Realizar reacciones de transesterificación con aceite de *Jatropha curcas* a diferentes temperaturas, a 20, 28, 35, 44 y 50 °C.

Determinar las constantes de rapidez de las reacciones y el orden de la reacción; para establecer la Energía de activación E_a y la Constante de Arrhenius A .

HIPÓTESIS

A partir de la metodología establecida de la reacción de transesterificación de aceite de *Jatropha curcas* se obtendrá biodiesel, además se podrán llevar a cabo reacciones a diferentes temperaturas, obteniendo datos experimentales, los cuales determinarán las constantes de rapidez y el orden de la reacción, la energía de activación y la constante de Arrhenius, es decir los parámetros cinéticos de la reacción.

I. MARCO TEÓRICO

1.1 Biodiesel

La definición de biodiesel propuesta por las especificaciones de ASTM (American Society for Testing and Materials) esta descrita como “*ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales o grasas animales, y que se emplean en motores de ignición de compresión*” ⁽¹⁾. Es decir, un combustible alternativo de ignición limpia formado a partir de una grasa o aceite que se ha sometido a un proceso químico.

El término biodiesel se refiere a un combustible puro –denominado B100– que ha sido designado como combustible alternativo por los Departamentos de Energía y de Transporte de los EE.UU. El B100 puede usarse en estado puro, aunque se utiliza con mayor frecuencia como aditivo para el combustible diesel convencional.

El comercio internacional de biocombustibles así como sus materias primas se ha incrementado rápidamente, y se espera que continúe aumentando durante el próximo decenio.

Cabe destacar el impacto de la contaminación del aire en la salud de la sociedad, debido a que el humo producido por la ignición incompleta del combustible fósil provoca asma y otros problemas respiratorios; en México este problema ha ocasionado 45 mil defunciones aproximadamente durante el año 2008, representando el 8.4% de mortalidad; ocupando así el octavo lugar de 19 enfermedades reportadas durante este año ⁽²⁾.

Por ese motivo, los biocombustibles modernos traen consigo beneficios potenciales para las comunidades rurales, como el mejoramiento del medio ambiente y la salud, creando industrias nuevas, generando mayor actividad económica y un aumento en los ingresos para quienes participan en la producción de materias primas y la elaboración final; por lo tanto, este cambio ofrece

posibilidades de reducir la pobreza en algunos lugares donde se realice esta implementación.

Con base en la problemática y beneficios expuestos anteriormente, el uso de la semilla de *Jatropha curcas* viene a ser una alternativa para producir biocombustibles.

La figura 1 muestra como se tiene previsto el cultivo de materias primas energéticas en los estados de la República Mexicana.



Figura 1. Cultivo de materias primas energéticas en la República Mexicana (INIFAP) (3).

Se estima que al término del 2012, se destinen cosechas de más de 300 mil hectáreas de cultivos industriales para la producción de biocombustibles, hasta entonces México estará listo para convertirse en un importante productor de biocombustibles. ⁽⁴⁾

El continuo incremento del precio del petróleo y la reducción de sus reservas como se muestra en la figura 2, hacen que se requieran fuentes alternativas de

energía, de las cuales los biocombustibles producidos a partir de biomasa de cultivos constituyen una opción válida y actual.

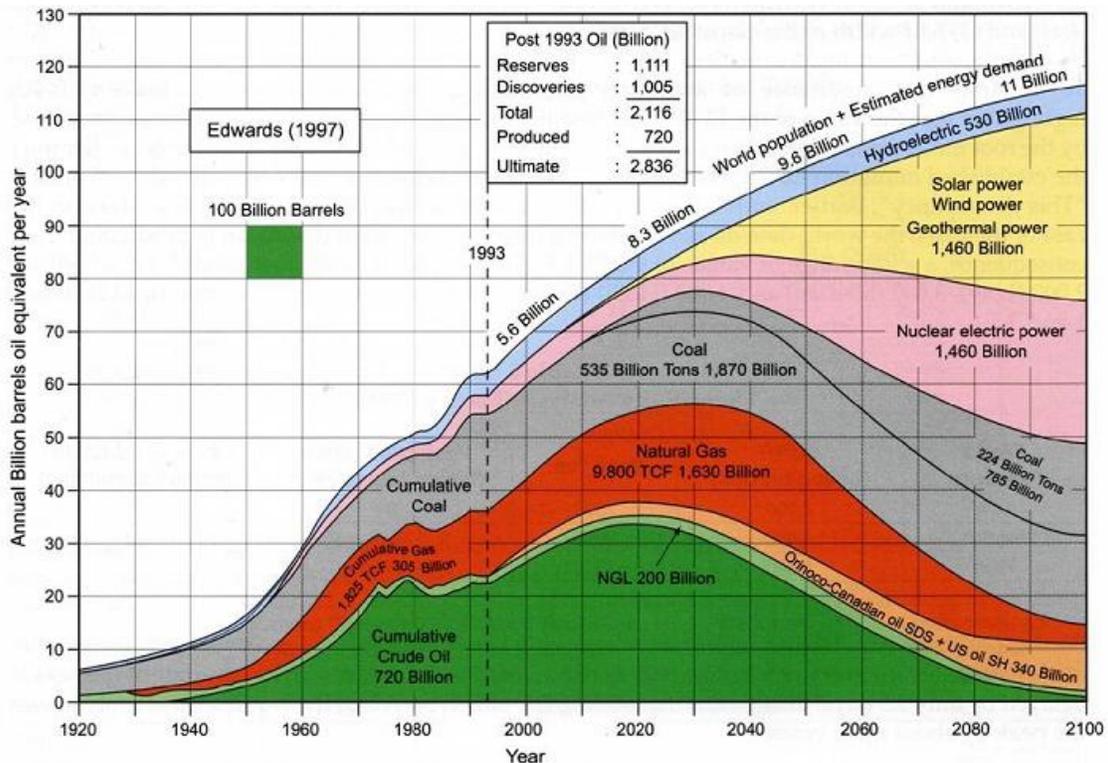


Figura 2. Estimación mundial de reservas de abastecimiento energético del siglo XXI (millones de barriles equivalentes a petróleo) (Edwards, 1997) (5).

1.2 *Jatropha curcas*

La *Jatropha curcas* es originaria de México y Centroamérica, aunque no solo se cultiva en los trópicos y subtropicos de América sino también de Asia, India y África; es un arbusto caducifolio que pertenece a la familia Euphorbiaceae; de su semilla se obtiene más del 30% de aceite, el cual contiene ácidos grasos (principalmente palmítico, oléico, linoléico, esteárico), además la semilla posee un importante contenido de proteína (25-30%).

La *Jatropha curcas* normalmente es de tamaño medio, y puede vivir más de 30 años, siendo así, una real y potente ventaja comparativa de esta especie inigualable.

Además no requiere un tipo de suelo especial; normalmente se desarrolla en suelos áridos y semiáridos; incluso en tierras moderadamente salinas.

La figura 3 muestra la estructura del triglicérido de *Jatropha curcas*, la cual está conformada principalmente de la siguiente manera:

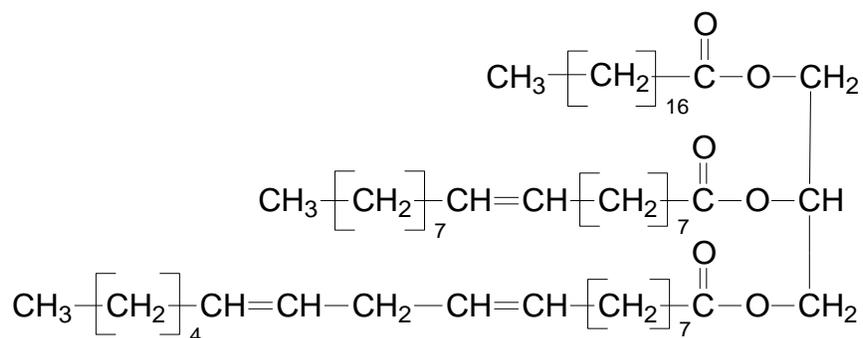


Figura 3. Triglicérido de *Jatropha curcas*.

1.3 Clasificación de reacciones

Una reacción química es un proceso en el que una sustancia (o sustancias) cambia para formar una o más sustancias nuevas. Además los especialistas desarrollaron una forma estándar para representarlas por medio de ecuaciones químicas; ya que estas utilizan símbolos químicos para mostrar lo que sucede en una reacción química. ⁽⁶⁾

Las reacciones se clasifican de acuerdo a la tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de las reacciones.

CRITERIOS	REACCIONES
Ecuación Cinética	ELEMENTALES (concentraciones de los reactantes con exponentes iguales a los coeficientes estequiométricos).
	NO ELEMENTALES (concentraciones de los reactantes con exponentes diferentes a los coeficientes estequiométricos).
Fases	HOMOGÉNEAS (1 fase presente).
	HETEROGÉNEAS (> 1 fase presente).
Equilibrio	IRREVERSIBLES (predomina la transformación hacia un sentido).
	REVERSIBLES (no predomina la transformación hacia un sentido).
Energía Asociada	EXOTÉRMICAS (liberan energía).
	ENDOTÉRMICAS (consumen energía).
Complejidad	ÚNICAS (se realizan en una sola etapa).
	MÚLTIPLES (se efectúan en más de una etapa).

La reacción de transesterificación que se llevo a cabo en el presente trabajo es de complejidad múltiple, debido a que se da en tres etapas; ocupándose la etapa más lenta, ya que es la que ejerce una mayor influencia, siendo así la etapa controlante; teóricamente es una reacción reversible, aunque experimentalmente se agrega un exceso de alcohol para que se desplace el equilibrio hacia los productos, evitando de esta manera la reversibilidad, además en la preparación de la solución de NaOH-metanol se da una la reacción exotérmica, aunque en la reacción de transesterificación del aceite con la solución antes mencionada, necesita de una fuente de calor para que se acelere la reacción de transesterificación.

1.4 Reacción de transesterificación

La transesterificación (también llamada alcoholólisis) es la reacción de una grasa o aceite con un alcohol para formar ésteres y glicerina. La reacción que se muestra en la figura 4 es la que se lleva a cabo en la transesterificación.

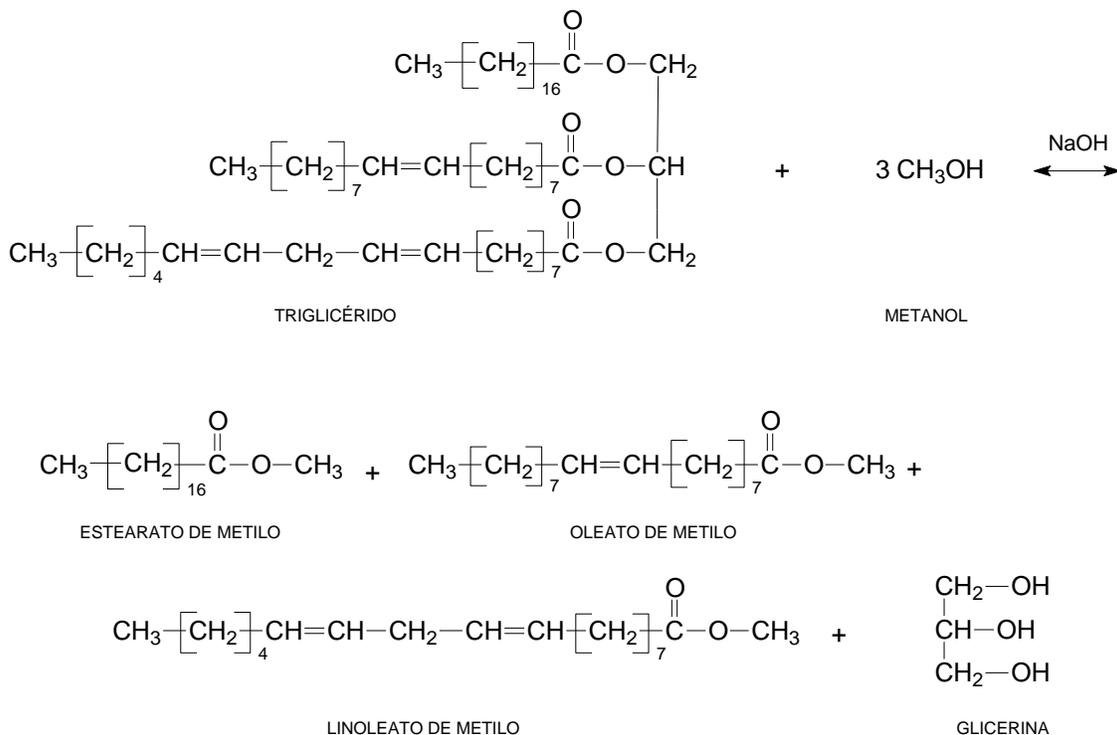


Figura 4. Reacción de transesterificación con aceite de *Jatropha curcas*.

Comúnmente se utiliza un catalizador para mejorar la rapidez y el rendimiento de la reacción. Debido a que la reacción es reversible, se usa un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia los productos.

La reacción puede ser catalizada por álcalis, ácidos o enzimas. La transesterificación con catalizador alcalino es la más usada comercialmente.

El metanol y el etanol son los alcoholes más usados, principalmente el metanol, debido a su bajo costo así como sus ventajas químicas y físicas (alcohol polar y de

cadena corta), a su vez, puede reaccionar rápidamente con triglicéridos y el NaOH se disuelve fácilmente en él.

Teóricamente la reacción de transesterificación, como se muestra en la figura 4, necesita una relación molar de alcohol a triglicérido de 3:1, para que se lleve a cabo.

1.4.1 Transesterificación utilizando catalizadores ácidos

Se utilizan principalmente HCl y H₂SO₄ como catalizadores. Necesita relaciones molares de alcohol a aceite mayores para que la transesterificación sea satisfactoria. El incremento de la temperatura de reacción favorece este tipo de transesterificación.

1.4.2 Transesterificación utilizando catalizadores básicos

Las transesterificaciones con catalizador alcalino ocasionan una rapidez en la reacción considerablemente más alta que las transesterificaciones con catalizador ácido. Por tal razón, y debido a que los catalizadores alcalinos son menos corrosivos para el equipo industrial, el catalizador alcalino es más utilizado en las transesterificaciones comerciales. Los alcóxidos de sodio están entre los catalizadores más eficientes usados para este propósito.

Para una transesterificación con catalizador alcalino, los glicéridos y el alcohol deben ser substancialmente anhidros, esto debido a que el agua hace que la reacción cambie parcialmente a saponificación, la cual produce jabón.

Después de la transesterificación de triglicéridos, los productos son una mezcla de ésteres, glicerina, alcohol, catalizador y tri-, di- y monoglicéridos. Obtener ésteres puros no es fácil, los monoglicéridos causan turbidez (cristales) en la mezcla de ésteres.

1.4.3 Productos de la reacción de transesterificación de aceite de *Jatropha curcas*

Como productos resultantes de la reacción de transesterificación se obtiene el biodiesel, y glicerina.

Al cabo de un tiempo de reposo después de la reacción de transesterificación, se separan por decantación el biodiesel y la glicerina. El biodiesel que se obtiene solo requiere de lavados para su uso. No se degrada con el tiempo, pudiendo almacenarse de idéntica manera que el combustible fósil.

La glicerina no es sólida a temperatura ambiente, pero la capa que queda sobre ésta después del proceso de transesterificación no es sólo glicerina, sino también una mezcla de jabones, metanol sobrante y catalizador (lejía).

La glicerina que se obtiene puede venderse tal cual, o transformarse en otros productos de mayor valor agregado, o puede ser refinada para obtener glicerol. Ésta puede destilarse para convertirla en glicerina farmacéutica (99.7% de pureza) con un alto valor añadido como materia prima industrial o como combustible en la producción de biogas.

La venta de la glicerina generalmente cubre el costo del alcohol, álcali, la electricidad, y la mano de obra.

1.5 Cinética Química

La cinética química es el área de la química encargada de estudiar la rapidez y el mecanismo por medio de los cuales una especie se transforma en otra

La cinética química introduce el concepto de rapidez de reacción, la cual trata de encontrar la ecuación de rapidez del proceso como una función matemática que permita predecir la evolución de las concentraciones.

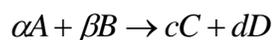
Los objetivos de la cinética química son los siguientes:

- Conocer la rapidez de una transformación química con la que se desarrolla la reacción.
- Entender los mecanismos de reacción y/o proponerlos, dados algunos datos de avance de la reacción.
- Modelar matemáticamente la rapidez de reacción para deducir la ecuación.
- Buscar los factores que condicionan dicha rapidez tales como la presión, temperatura, concentración y catalizador para mejorar la rapidez de transformación.

1.5.1 Rapidez de reacción

La rapidez de reacción representa la cantidad de uno de los reactivos que desaparece por unidad de tiempo, o bien la cantidad de uno de los productos que se forman por unidad de tiempo. Esta rapidez no es constante y depende de varios factores, como la concentración de los reactivos, la presencia de un catalizador, la temperatura de reacción y el estado físico de los reactivos. Uno de los factores más importantes es la concentración de los reactivos. Cuanto más partículas existan en un volumen, más colisiones hay entre las partículas por unidad de tiempo.

En términos generales, supóngase que la velocidad de desaparición de A de una reacción irreversible



es

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^\alpha C_B^\beta$$

Entonces, α es el orden de la reacción con respecto a A, y β es el orden con respecto a B. La constante de proporcionalidad k , llamada constante de rapidez de

reacción, es independiente de las concentraciones. No es necesario que el orden y la estequiometría concuerden; esto es α no es necesariamente igual a a y β a b .

1.5.2 Mecanismo de reacción

El mecanismo es la secuencia de eventos químicos individuales cuyo resultado global produce la reacción.

De acuerdo a Basolo y Pearson describieron el término de mecanismo de reacción en la forma siguiente:

“La palabra mecanismo indica todos los procesos individuales colisionales o elementales en los que intervienen moléculas (átomos radicales o iones) que se verifican simultánea o consecutivamente, produciendo la rapidez total observada. Se entiende también que el mecanismo de una reacción debe proporcionar una idea estereoquímica detallada de cada etapa a medida que se verifica”. (7)

1.5.3 Ecuación de Arrhenius

Una gran parte del campo de la cinética química se puede describir, o discutir en términos de la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \text{ ---ec. (1)}$$

La ecuación de Arrhenius relaciona la constante de rapidez k de una reacción elemental con la temperatura absoluta T ; R es la constante de los gases.

El parámetro E_a es la energía de activación, con dimensiones de energía por mol, y A es el factor pre-exponencial también llamado factor de frecuencia, tiene las unidades de la constante de rapidez de reacción k .

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \text{ ---ec. (2)}$$

La ecuación 2 se utiliza para determinar la energía de activación usando la variación de la constante de rapidez (k) como función de temperatura, se puede observar también una relación lineal entre la variable dependiente, $\ln k$, y la variable independiente, $1/T$. Esto permite que, si se conocen un conjunto de datos de temperaturas y sus correspondientes valores de constantes de rapidez de una reacción, se puedan ajustar a una tendencia lineal y con ello determinar la energía de activación de la reacción y el factor de frecuencia A , es decir, la Ecuación de Arrhenius para esa reacción.

Esta expresión se ajusta bien a los resultados experimentales en un amplio rango de temperaturas y se considera como una primera aproximación adecuada para el estudio del efecto de la temperatura sobre la ecuación cinética.

El presente trabajo se basa en los análisis cinéticos de una reacción de transesterificación a partir de *Jatropha curcas*; partiendo del hecho experimental puede observarse la evolución entre el estado de reactivos y el de productos en un periodo de tiempo, apreciándose un cambio en los valores de las concentraciones. Lo anterior, se puede apreciar claramente, de forma resumida en la figura 5.

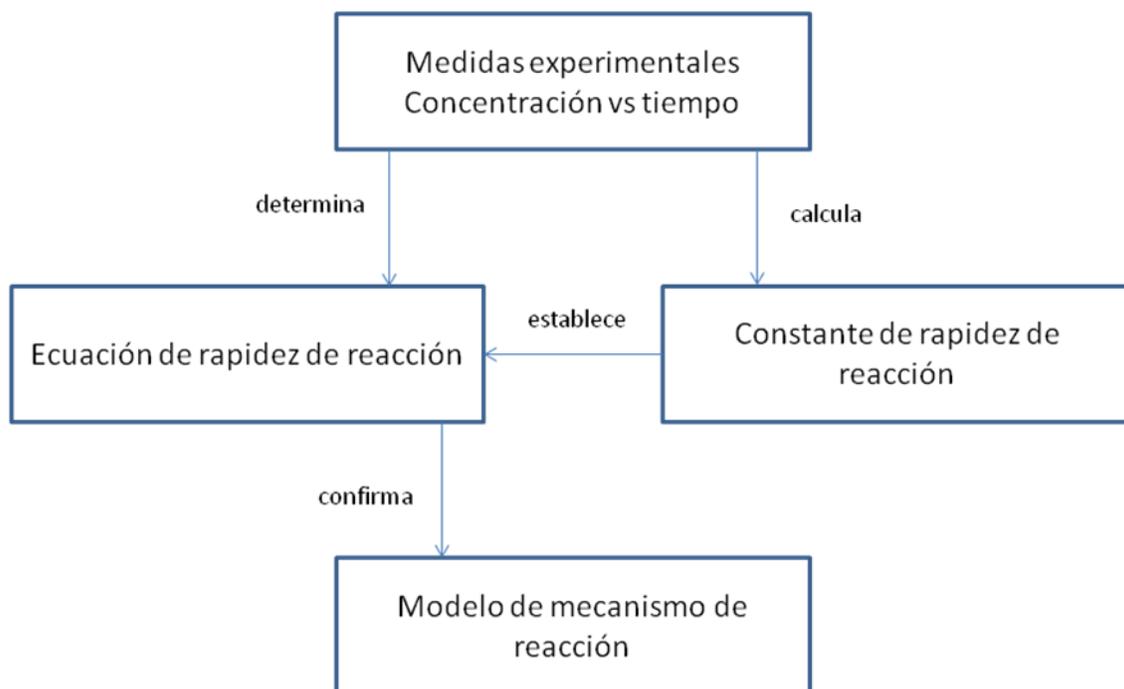


Figura 5. Diagrama de estudio cinético de una reacción química.

En la figura anterior, se puede observar que existen tres niveles:

En el primer nivel se recopilan los datos experimentales (concentración-tiempo), ya sea en tablas o gráficas, como resultado de experimentos correctamente diseñados.

El objetivo del segundo nivel, es analizar los datos experimentales (concentración-tiempo) utilizando métodos matemáticos adecuados, los cuales, van a permitir establecer la ecuación de rapidez de reacción y de esta manera, determinar la constante de rapidez.

En el tercer nivel se pretenden establecer los modelos que permitan interpretar a nivel microscópico la reacción elemental y calcular el valor de la constante de rapidez en función del medio en que se encuentran; así como las características propias de cada partícula.

1.5.4 Energía de activación

La energía de activación (E_a) es la diferencia entre las energías internas del estado de transición y la de las sustancias reaccionantes en una reacción química. Se relaciona con la velocidad de reacción mediante la ecuación de Arrhenius.

Se puede considerar como una barrera energética que hay que vencer para que tenga lugar una reacción química.

1.5.5 Orden de reacción

Es el valor del exponente de la concentración molar de un componente en la ecuación cinética.

$$-r_A = k C_A^\alpha C_B^\beta$$

Donde α y β son magnitudes experimentales que indican la dependencia de la rapidez de reacción con respecto a la concentración.

1.5.6 Métodos experimentales de cinética química

Como se mencionó anteriormente, uno de los principales objetivos es el análisis de datos de rapidez de reacción, para poder obtener una expresión matemática (o modelo cinético).

Para ello existen dos tipos de métodos: el diferencial y el integral.

Las principales variables que se manipularon en la técnica experimental desarrollada fueron:

- Temperatura y agitación
- Tiempo de reacción
- Concentración de especies presentes

1.5.7 Método diferencial

Este método se utiliza de manera sencilla cuando se tienen expresiones del tipo $r_A = kC_A^\alpha$; con el objetivo de determinar la constante de rapidez de reacción k y el orden de reacción α .

Se efectúa el experimento variando la concentración (o la presión parcial en el caso de los gases) respecto al tiempo; generalmente, el volumen dentro del reactor se debe mantener constante.

El procedimiento consiste en, generar una tabla de datos con base a los experimentos apropiados, considerando que a intervalos cortos de tiempo podemos aproximar un diferencial (dC_A o dt) a un incremento (ΔC_A o Δt).

1.5.8 Método integral

Este modelo determina expresiones de la forma $-r_A=kC_A^\alpha$ o $-r_A=kC_A^\alpha C_B^\beta$ por medio de la integración del modelo propuesto, despejando k y verificando que los valores correspondan bien a una constante.

El procedimiento consiste, en primer lugar, en seleccionar un orden de reacción, posteriormente se establece la ecuación diferencial correspondiente al balance de materia, y finalmente se despeja k de la ecuación diferencial, calculándose los valores de k para diferentes concentraciones.

Otra manera de aplicar este método consiste en graficar los datos experimentales, definiendo nuevas variables para cada eje cartesiano en función del tipo de modelo que se desee verificar. En este caso se utilizó concentración vs tiempo. Generalmente se utiliza un método algebraico con variables ya sean dependientes y/o independientes; para que con base a las ecuaciones integradas de rapidez de reacción se obtenga una ecuación que más se ajuste.

En la tabla 2 se muestran las formas integradas más utilizadas en un reactor a volumen constante.

Tabla 2. Expresiones matemáticas del método diferencial.

MODELO	ORDEN	ECUACIÓN DIFERENCIAL	ECUACIÓN INTEGRADA	k
A → PRODUCTOS	CERO	$-r_A=k$	$C_A= C_{A0}-kt$	$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
A → PRODUCTOS	UNO	$-r_A=kC_A$	$\text{Ln } C_A= \text{Ln } C_{A0}-kt$	s^{-1}
A + A → PRODUCTOS	SEGUNDO	$-r_A=kC_A^2$	$1/C_A= 1/C_{A0}+kt$	$\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$

II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Extracción del aceite de semilla de *Jatropha curcas*

El primer paso a realizar, es pesar la semilla de *Jatropha curcas* con cáscara, posteriormente con ayuda de una prensa Carver, con una presión de 20,000 psig, se extrae de la semilla el aceite; colectándolo en una charola, como se muestra en las figuras 6, 7 y 8.



Figura 6. Semillas de *Jatropha curcas*.



Figura 7. Extracción de aceite de semilla de *Jatropha curcas* con la prensa Carver.

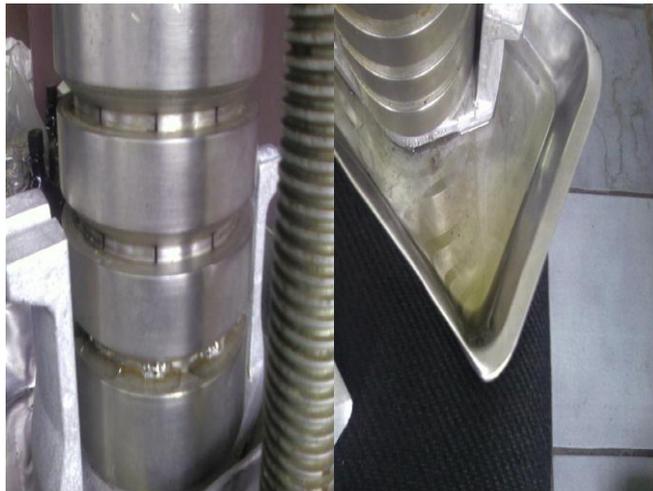


Figura 8. Recolección del aceite de *Jatropha curcas*.

Posteriormente se calienta la torta que queda en la prensa Carver en un baño María a 80 °C para poder extraer más aceite, tal como se observa en la figura 9. Inmediatamente después se corrobora la densidad del aceite.



Figura 9. Torta calentada para la segunda extracción de aceite.

2.2 Propiedades físicas del aceite utilizado

El aceite que se obtiene es de color amarillo e inodoro.

Además, se mide la densidad con un matraz aforado de 5 mL, mediante el peso y el volumen del aceite extraído, posteriormente se corrobora el valor obtenido con la literatura reportada.

2.3. Desarrollo de la reacción de transesterificación a partir del aceite de *Jatropha curcas*

2.3.1 Preparación de la solución metanol -NaOH

En un vaso de precipitados de 50 ml se agrega la cantidad estequiométrica necesaria de metanol para la reacción con un exceso del 80%, y posteriormente se adiciona un 1% de NaOH. (Consultar el Anexo A). Esta solución se mantiene en agitación constante con ayuda de un agitador magnético, para la correcta

disolución de los reactivos, como se muestra en la figura 10. Posteriormente se fija y mantiene la temperatura* utilizando baño María.



Figura 10. Disolución de los reactivos metanol-NaOH.

2.3.2 Mezclado del aceite con la solución de metanol-NaOH

Se agrega 500 mL de aceite de *Jatropha curcas* en un matraz bola de 3 bocas de 1 L, y se mantienen constantes la agitación y la temperatura[†] mediante calentamiento a baño María. La disposición de las bocas en el matraz bola se muestra en la figura 11. En una de las bocas se coloca un termómetro, en la central se coloca un agitador mecánico y la contigua se usa para el vaciado de la solución de metanol-NaOH y para la toma de muestras.

Una vez alcanzadas las condiciones propuestas, se adiciona la solución de metanol-NaOH al aceite y se deja reaccionar durante 90 minutos, manteniendo en todo momento las condiciones de operación (agitación y temperatura constante). Realizada la adición, se toma inmediatamente el tiempo.

* se realizan 5 experimentos a diferentes temperaturas las cuales son 20, 28, 35, 44 y 50 °C.

† se realizan 5 experimentos a diferentes temperaturas las cuales son 20, 28, 35, 44 y 50 °C.



Figura 11. Reactor por lotes para llevar a cabo la reacción de transesterificación.

2.4 Toma de muestras

Para cada experimento, se toman alícuotas de 1 mL de la mezcla como se muestra en la tabla 3 y figura 12, colocándose en matraces aforados de 5 mL.

Tabla 3. Tiempos de muestreo.

MUESTRA	TIEMPO (min)
1	2
2	5
3	10
4	15
5	20
6	30
7	40

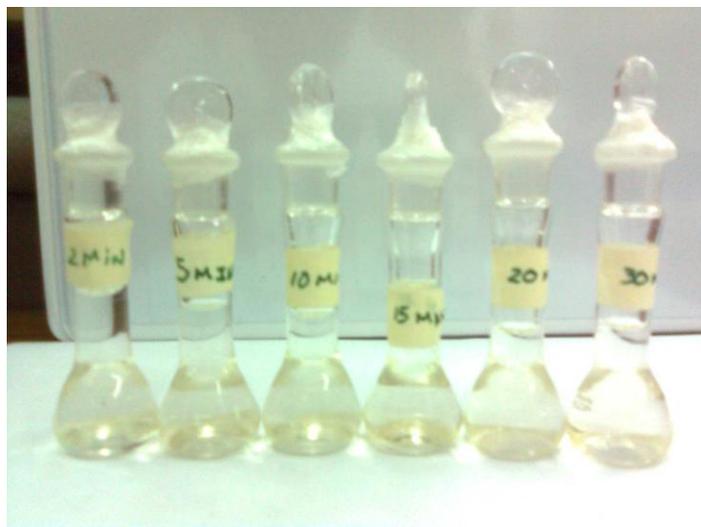


Figura 12. Aforo de las muestras.

Cada muestra se introduce en un baño de hielo, agregando 0.2 mL de solución de ácido clorhídrico en isopropanol 1.25 M para frenar la reacción, seguido del aforo hasta 5 mL con hexano.

2.5 Análisis de muestras

Para llevar a cabo el análisis de las muestras, se emplea la técnica de cromatografía de gases, por su característica de separar compuestos orgánicos e inorgánicos térmicamente estables y volátiles.

Una vez que se tienen las muestras aforadas con hexano, se toma 1 μ L de la sustancia y se inyecta en el cromatógrafo de gases, con la finalidad de conocer las áreas de los metilésteres formados; se utiliza el método cuya rampa de temperatura va de 100 hasta 260 $^{\circ}$ C de 5min en 5min y un flujo de gas de 1 ml/s, y de esta forma poder realizar la gráfica de área de metilésteres formados vs tiempo.

2.6 Tratamiento de los productos

2.6.1 Separación del biodiesel y glicerina

Al finalizar la reacción se coloca en un embudo de separación de 1 L la mezcla reactiva y se deja reposar hasta que sea visible la división de las fases formadas (aproximadamente entre 40 y 70 min), como se muestra en la figura 13.



Figura 13. Separación de las fases producidas después de la reacción de transesterificación.

La fase inferior del embudo de separación, se colecta en frascos con tapa, para su posterior tratamiento, como se muestra en la figura 14. Esta fase está compuesta principalmente por glicerina y trazas de sustancias, como biodiesel, NaOH, metanol.

La fase restante es el biodiesel, la cual también requiere de un tratamiento.



Figura 14. Glicerina colectada.

2.6.2 Tratamiento del biodiesel

La fase restante del embudo es el biodiesel, y se somete a lavados (en cuatro ocasiones como mínimo) para eliminar las trazas de sustancias que contenga el biodiesel.[‡]

En seguida, se mide el volumen obtenido de la glicerina y del biodiesel. En la figura 15 se muestra el biodiesel puro.



Figura 15. Biodiesel de *Jatropha curcas* puro.

2.7 Curva de calibración para la reacción de transesterificación.

Una vez que se tiene el biodiesel puro, se a realizan los cálculos correspondientes para realizar la curva de calibración de la reacción de transesterificación (ver anexo B).

[‡] El pH debe ser neutro, en caso de no ser así agregar la cantidad necesaria de ácido fosfórico.

Una vez que se fijan diferentes concentraciones, se prosigue a inyectar, de cada muestra, 1 μ L del biodiesel, en el cromatógrafo de gases, para conocer las áreas de los metilésteres, se utiliza el mismo método, el cual tiene una rampa de temperatura que va de 100 hasta 260 °C de 5min en 5min y un flujo de gas de 1 mL/s, y de esta forma poder realizar la gráfica de área de metilésteres vs concentración de biodiesel

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Aceite obtenido

En la tabla 4 se muestran los resultados del aceite de la semilla de *Jatropha curcas*, cuyo cultivo es de Zacatlán de las Manzanos, Puebla.

Tabla 4. Aceite obtenido de la semilla de *Jatropha curcas*.

Semilla (<i>Jatropha curcas</i>)	Cantidad
Cantidad de semilla (g)	8815
Aceite obtenido de la 1ª extracción (g)	1700
Aceite obtenido calentando la torta de la 1ª extracción (g)	583
Aceite total obtenido (g)	2283
Volumen total obtenido (mL)	2500
Porcentaje de extracción (%)	26

Como se observa en la tabla anterior, el porcentaje de aceite extraído es de 25.90 %, en la literatura se tienen reportadas extracciones mayores al 30 %, estos resultados dependen del tipo de semilla que se utiliza; ya que a nivel mundial, existe gran variedad de estas semillas de *Jatropha curcas*.

Para conocer la densidad del aceite de *Jatropha curcas*, se pesó un matraz aforado, el cual peso 12.061 g vacío y 16.671 g con muestra de aceite. La densidad obtenida es 0.913 g/mL.

3.2 Biodiesel y glicerina obtenidos

En las tablas 5 y 6 se muestran los resultados de biodiesel y glicerina obtenidos como producto de las reacciones de transesterificación realizadas.

Tabla 5. Cantidad de glicerina obtenida.

Temperatura °C	Volumen de la glicerina total (mL)	Masa glicerina (g)	Densidad Glicerina g/mL
20	35	33	0.94
28	38	36	0.95
35	41	39	0.96
44	43	40	0.94
50	47	44	0.94

Tabla 6. Cantidad de biodiesel de *Jatropha curcas* obtenido.

Temperatura °C	Volumen de biodiesel total(mL)	Masa biodiesel (g)	Densidad biodiesel g/mL
20	491	427	0.87
28	498	433	0.87

35	500	440	0.88
44	503	443	0.88
50	506	445	0.88

De acuerdo a los resultados obtenidos al realizar la reacción de transesterificación a diferentes temperaturas, se puede ver que conforme ésta aumenta, se incrementa de igual manera los productos obtenidos.

A una temperatura de 50 °C, se tiene un volumen de glicerina y de biodiesel mayor sobre las demás temperaturas, existiendo un rendimiento mayor, a esta temperatura.

3.3 Método de análisis (Cromatografía de gases)

En la tabla 7 se pueden apreciar las áreas de metiléster obtenidas a diferentes temperaturas y diferentes tiempos de reacción.

Tabla 7. Áreas de metiléster obtenidas a diferentes temperaturas.

Tiempo (min)	A _{metilésteres formados} (UA)				
	20 °C	28 °C	35 °C	44 °C	50 °C
0	0	0	0	0	0
2	4.54E+09	4.23E+09	4.40E+09	4.72E+09	5.00E+09
5	5.30E+09	4.61E+09	5.10E+09	5.50E+09	6.10E+09
10	6.77E+09	5.21E+09	5.80E+09	6.57E+09	7.30E+09
15	7.66E+09	5.70E+09	6.50E+09	7.30E+09	8.43E+09
20	8.28E+09	5.99E+09	6.97E+09	7.77E+09	8.97E+09

En el grafico 1 se pueden observar los resultados obtenidos de acuerdo a la tabla 7.

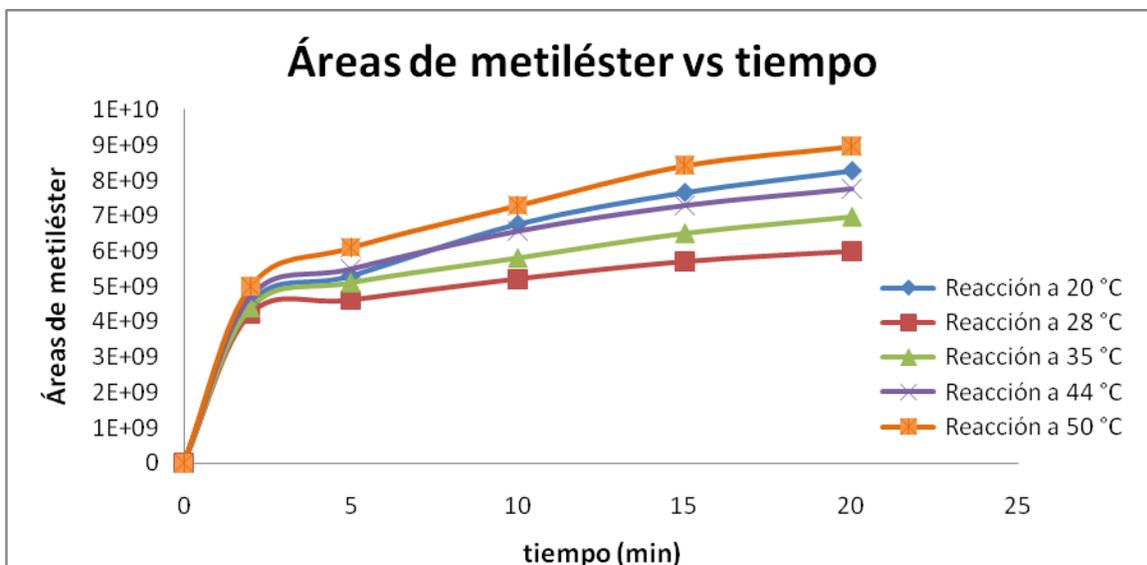


Gráfico 1. Áreas obtenidas en el cromatógrafo de gases a diferentes temperaturas.

En el gráfico anterior, se observa que al aumentar la temperatura, las áreas de los metiléster formados durante la reacción de transesterificación, se incrementan al ir transcurriendo el tiempo y la temperatura. Cabe resaltar que se descartó el experimento a 20 °C, debido a que se obtuvieron resultados que no se esperaban.

3.4 Curva de calibración de biodiesel de *Jatropha curcas* puro

De acuerdo al anexo B la concentración máxima del Biodiesel obtenida es 2.98 mol/L.

En la tabla 8 se muestra la cantidad de mL de biodiesel que se requieren, así como la cantidad de mL de disolvente (en este caso se utiliza hexano) que se ocupa para obtener las concentraciones deseadas, y así poder construir la curva de calibración de la reacción de transesterificación de aceite de *Jatropha curcas*.

Tabla 8. Cantidad de biodiesel requerido para alcanzar la concentración deseada.

C ₁ Biodiesel (mol/L)	V ₁ Requerido Biodiesel(mL)	C ₂ (mol/L)	V ₂ Disolvente(mL)
2.98	3.4	2	5
2.98	1.7	1	5
2.98	0.8	0.5	5
2.98	0.4	0.25	5

En la tabla 9 se muestran los resultados de las áreas de metiléster obtenidas en el cromatógrafo de gases.

Tabla 9. Áreas de metiléster de la curva de calibración de biodiesel de *Jatropha curcas* puro.

Concentración (mol/L)	Áreas Metiléster (UA)
2.98	1.56E+10
2	1.22E+10
1	8.04E+09
0.5	6.48E+09
0.25	4.89E+09

En el gráfico 2 se tiene representada la Curva de calibración de la reacción de transesterificación de biodiesel de *Jatropha curcas* puro.

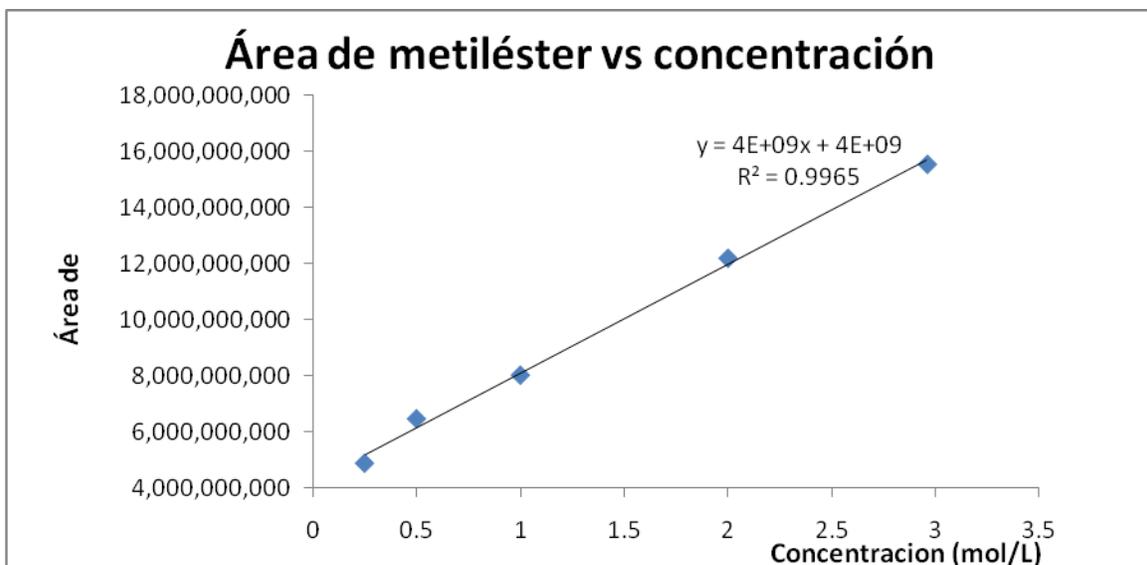


Gráfico 2. Curva de calibración de biodiesel de *Jatropha curcas*.

De acuerdo a la curva de calibración (gráfico 2), la ecuación que se muestra a continuación es la adecuada para conocer las concentraciones que se tienen durante la reacción de transesterificación.

$$A_M = (4E+9)C_M + 4E+9 \text{---ec. (3)}$$

Donde:

C_M : es la concentración de los metilésteres formados

y A_M : es el área de los metilésteres formados.

3.5 Determinación del orden de reacción

Después de obtener la ecuación de la curva de calibración de la reacción para la obtención de biodiesel de *Jatropha curcas* puro, se procede a calcular las concentraciones de cada muestra, teniendo en cuenta que se conocen las áreas de los metilésteres formados a diferentes tiempos de reacción y la ecuación de la curva de calibración; a su vez por una relación estequiométrica se determinan las

concentraciones de los triglicéridos consumidos durante la reacción de transesterificación con catalizador básico.

De la ecuación 3, se despeja la concentración de los metilésteres formados y se retoman los datos de la sección 3.3, las áreas de metiléster formados. A continuación se prosigue a calcular sus respectivas concentraciones, teniendo como resultado la tabla 10.

Tabla 10 Concentración de los metilésteres formados.

Tiempo (min)	Concentración Metilésteres (mol/L)				
	20 °C	28 °C	35 °C	44 °C	50 °C
0	0	0	0	0	0
2	0.136	0.057	0.099	0.181	0.250
5	0.325	0.153	0.275	0.374	0.525
10	0.692	0.303	0.451	0.643	0.824
15	0.916	0.426	0.625	0.825	1.107
20	1.069	0.497	0.742	0.943	1.243

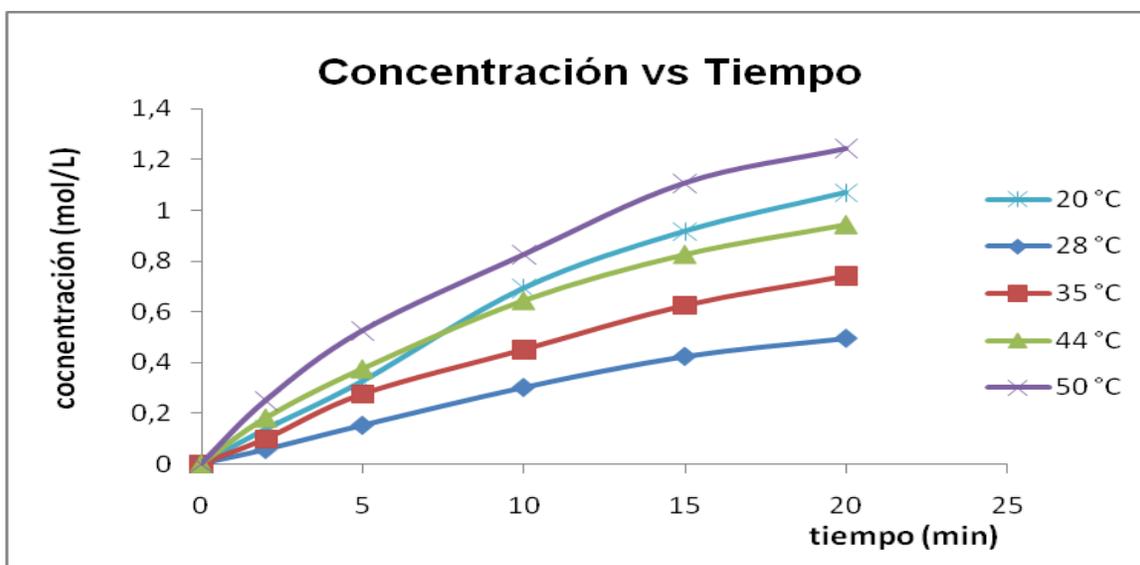


Gráfico 3. Tendencia de las concentraciones de triglicéridos consumidos a diferentes temperaturas.

En la tabla 10 y en el grafico 3 se puede observar que las concentraciones de los metilésteres fueron aumentando al ir transcurriendo el tiempo de reacción y la temperatura.

Para conocer las concentraciones de los triglicéridos consumidos durante la reacción de transesterificación, con el apoyo de la figura 4 se tiene que la relación que existe es 3 moles de metilésteres: mol de triglicérido, por lo que las concentraciones de los triglicéridos se muestra en la tabla 11.

Tabla 11. Concentraciones de los triglicéridos consumidos.

Tiempo (min)	Concentración Triglicéridos (mol/L)				
	20 °C	28 °C	35 °C	44 °C	50 °C
0	0,711	0,712	0,711	0,711	0,711
2	0,666	0,693	0,678	0,651	0,628
5	0,603	0,661	0,619	0,587	0,536
10	0,481	0,611	0,560	0,497	0,437
15	0,406	0,570	0,502	0,436	0,342
20	0,355	0,546	0,464	0,397	0,297

Donde C_T es la concentración de los triglicéridos que se consumieron totalmente en la reacción de transesterificación $C_T = C_{T0} - C_{T1}$ donde C_{T0} es la concentración inicial de los triglicéridos y C_{T1} es la concentración de los triglicéridos.

En la tabla 11 se tienen las concentraciones de los triglicéridos consumidos durante la reacción de transesterificación, observándose un comportamiento contrario a los resultados obtenidos de la tabla 10, como se muestra en el gráfico 4, ya que las concentraciones de triglicéridos disminuyen al transcurrir el tiempo y al aumentar la temperatura.

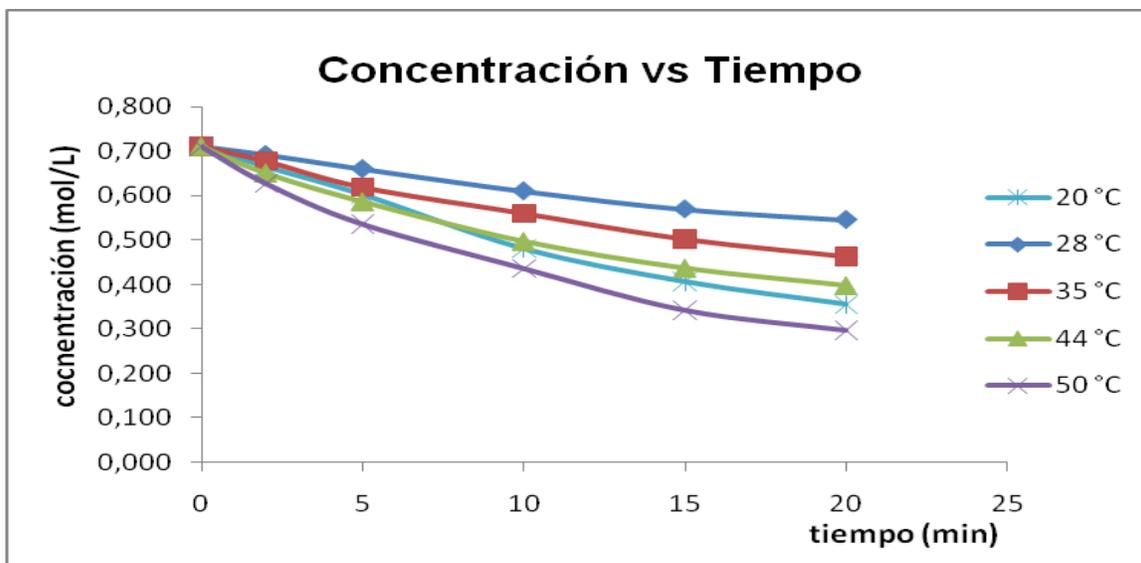


Gráfico 4. Tendencia de las concentraciones de triglicéridos consumidos a diferentes temperaturas.

En la tabla 11 y en el gráfico 4 se puede observar que las concentraciones de los triglicéridos fueron disminuyendo al ir transcurriendo el tiempo de reacción y la temperatura.

En el gráfico 5, se muestra el comportamiento de la concentración vs tiempo, en el ensayo realizado a 20 °C, cabe mencionar que siguen el mismo comportamiento las reacciones de las temperaturas de 28, 35, 44 y 50 °C.

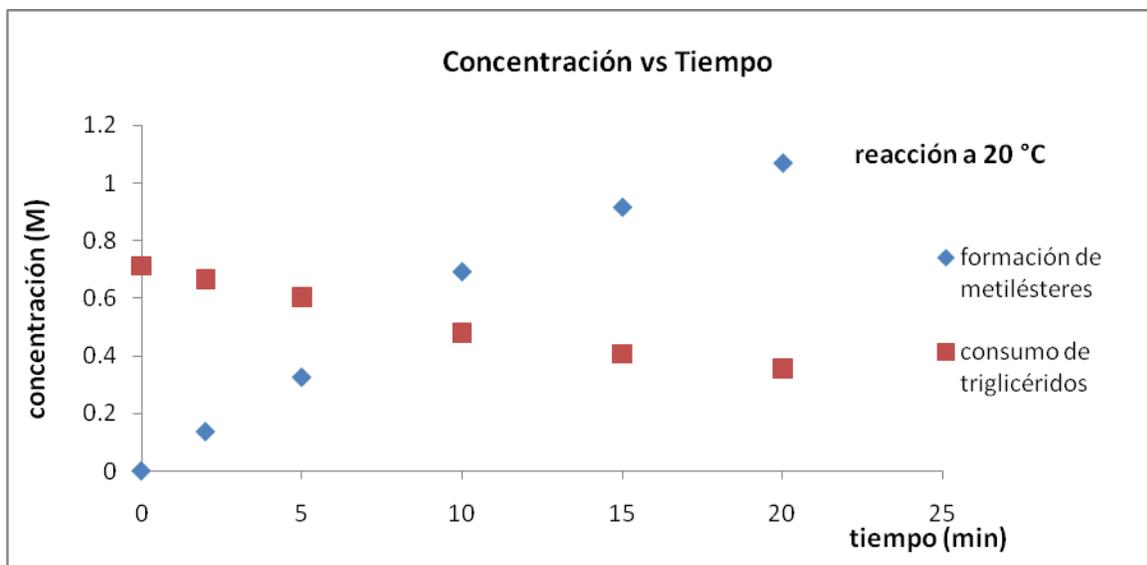


Gráfico 5. Comportamiento de la concentración vs tiempo a 20 °C.

El método que se utiliza para conocer el orden de reacción, es en este caso el método integral.

Para conocer el orden de reacción se sabe que de orden uno se debe graficar $\ln C_T$ vs tiempo, y para orden dos se grafica $1/C_T$ vs tiempo. Para determinar si la reacción de transesterificación es de primer orden, se realizan los cálculos correspondientes tomando como base los datos de la tabla 11, teniendo como resultado la tabla 12, por lo que se grafican los datos de la tabla 12, con el objetivo de conocer el orden de reacción.

Tabla 12. Valores para conocer el primer orden.

Tiempo (min)	Ln C _T				
	20 °C	28 °C	35 °C	44 °C	50 °C
0	-0.341	-0.340	-0.341	-0.341	-0.341
2	-0.406	-0.367	-0.389	-0.429	-0.465
5	-0.506	-0.414	-0.480	-0.533	-0.623
10	-0.732	-0.493	-0.579	-0.699	-0.829
15	-0.901	-0.562	-0.688	-0.829	-1.072
20	-1.036	-0.605	-0.769	-0.923	-1.214

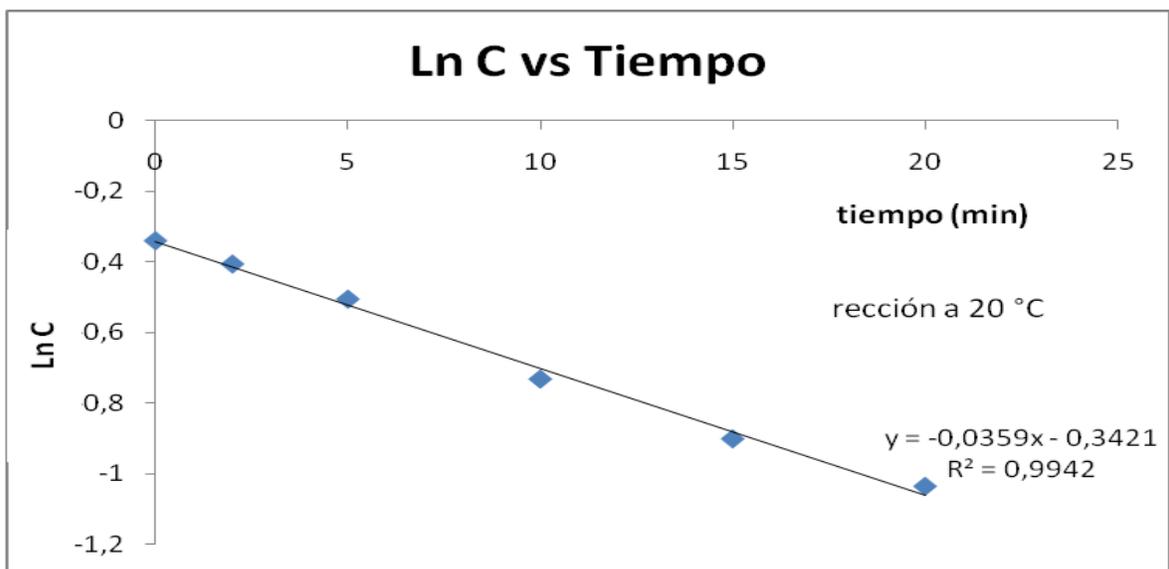


Gráfico 6. Primer orden de la reacción de transesterificación a 20 °C.

Los resultados de las constantes de rapidez de primer orden de acuerdo a los gráficos de las temperaturas a 20, 28, 35, 44 y 50 °C se muestran en la tabla 13, cabe mencionar que los otros gráficos tienen el mismo comportamiento.

Tabla 13. Constantes de rapidez de primer orden.

Temperatura °C	k min ⁻¹	R2
20	0.0359	0.9942
28	0,0137	0.9910
35	0,0215	0.9928
44	0,0293	0.9853
50	0,0439	0.9911

Para conocer el segundo orden de reacción, se realizaron los cálculos correspondientes tomando como base los datos de la tabla 11, teniendo como resultado la tabla 14.

Tabla 14. Valores para conocer el segundo orden.

tiempo (min)	1/C _T				
	20 °C	28 °C	35 °C	44 °C	50 °C
0	1.406	1.405	1.407	1.406	1.406
2	1.502	1.443	1.475	1.536	1.592
5	1.658	1.513	1.615	1.705	1.864
10	2.080	1.637	1.784	2.012	2.291
15	2.462	1.755	1.990	2.292	2.920
20	2.817	1.831	2.157	2.518	3.365

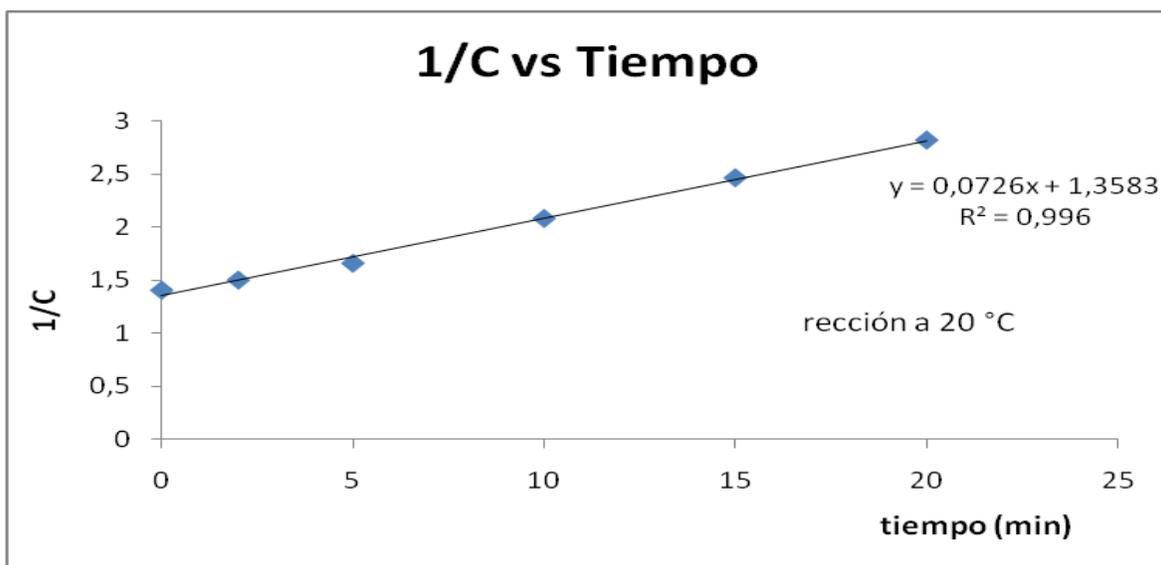


Gráfico 7. Segundo orden de la reacción de transesterificación a 20 °C.

Los resultados de las constantes de rapidez de segundo orden, de acuerdo a los gráficos de las temperaturas a 20, 28, 35, 44 y 50 °C, se muestran en la tabla 15, cabe mencionar que los gráficos de las diferentes temperaturas, tienen el mismo comportamiento.

Tabla 15. Constantes de rapidez de primer orden.

Temperatura °C	k (L/mol min)	R2
20	0.0726	0.996
28	0,0221	0.995
35	0,0379	0.998
44	0,0563	0.997
50	0,0991	0.996

En la tabla 16 se muestran los valores de las constantes de rapidez, obtenidos a partir de las pendientes de las graficas anteriores.

Tabla 16. Valores de las constantes de rapidez de la reacción de transesterificación.

Temperatura °C	Primer orden k (min ⁻¹)	R2	Segundo orden k (L/mol min)	R ²
20	0.0359	0.9942	0.0726	0.996
28	0.0137	0.9910	0.0221	0.995
35	0.0215	0.9928	0.0379	0.998
44	0.0293	0.9853	0.0563	0.987
50	0.0439	0.9911	0.0991	0.996

En la tabla 16 se puede observar que las constantes de rapidez de la reacción de transesterificación se incrementan al ir aumentando de temperatura, por lo que al realizar los cálculos se obtienen resultados como se esperaban.

Cabe mencionar que el valor de la constante de rapidez de reacción k , obtenido a una temperatura de 20 °C no es como se esperaba, comparándolo con los demás valores obtenidos, por tal razón, se descartó dicho valor para realizar los cálculos correspondientes de los parámetros cinéticos de la reacción de transesterificación.

3.6 Determinación de las constantes de la ecuación de Arrhenius

Para conocer la energía de activación y la constante de la ecuación de Arrhenius, que son objetivos principales de este trabajo, se grafica el $\ln k$ vs $1/T$, de los experimentos correspondientes, teniendo como resultado la tabla 17.

Por lo que se realizaron los cálculos correspondientes como se muestran en la tabla 17 y 18.

Asimismo se graficaron los valores de las tablas de primer orden y segundo orden, teniendo como resultado los gráficos 8 y 9.

Tabla 17. Cálculos para conocer los parámetros cinéticos de la reacción de transesterificación.

T (°C)	T (K)	1/T (K ⁻¹)	k (min ⁻¹)	ln k
28	301.15	0.0033206	0.0137	-4.29
35	308.15	0.0032451	0.0215	-3.84
44	317.15	0.0031530	0.0293	-3.53
50	323.15	0.0030945	0.0439	-3.13

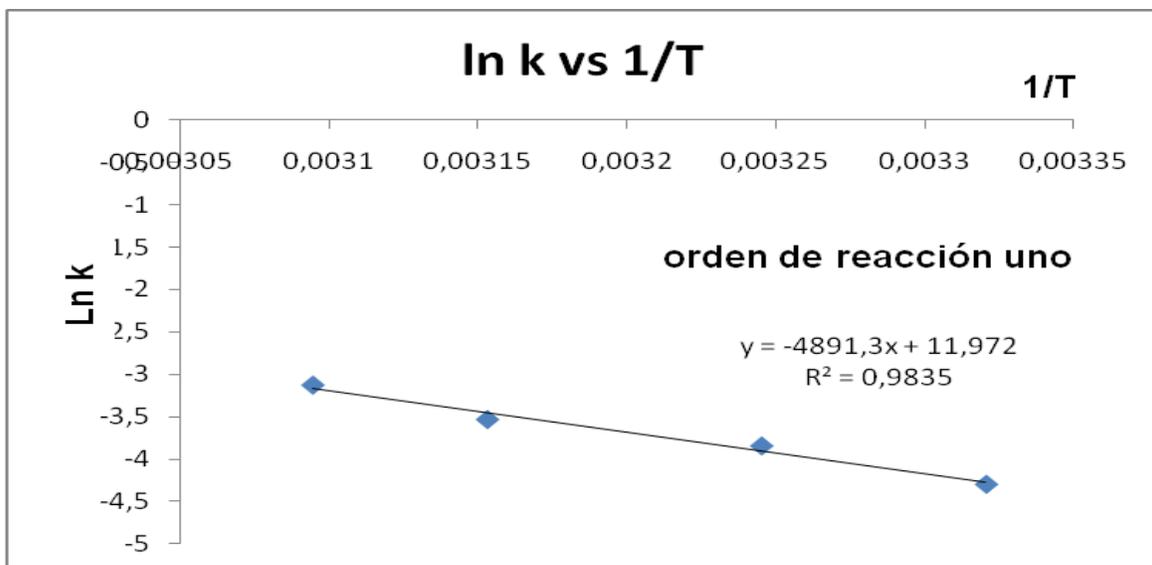


Gráfico 8. Obtención de los parámetros cinéticos de primer orden.

Tabla 18. Cálculos para conocer los parámetros cinéticos de la reacción de transesterificación.

T (°C)	T (K)	1/T (K ⁻¹)	k (min ⁻¹)	ln k
28	301.15	0.0033206	0.0221	-3.81
35	308.15	0.0032451	0.0379	-3.27
44	317.15	0.0031530	0.0563	-2.88
50	323.15	0.0030945	0.0991	-2.31

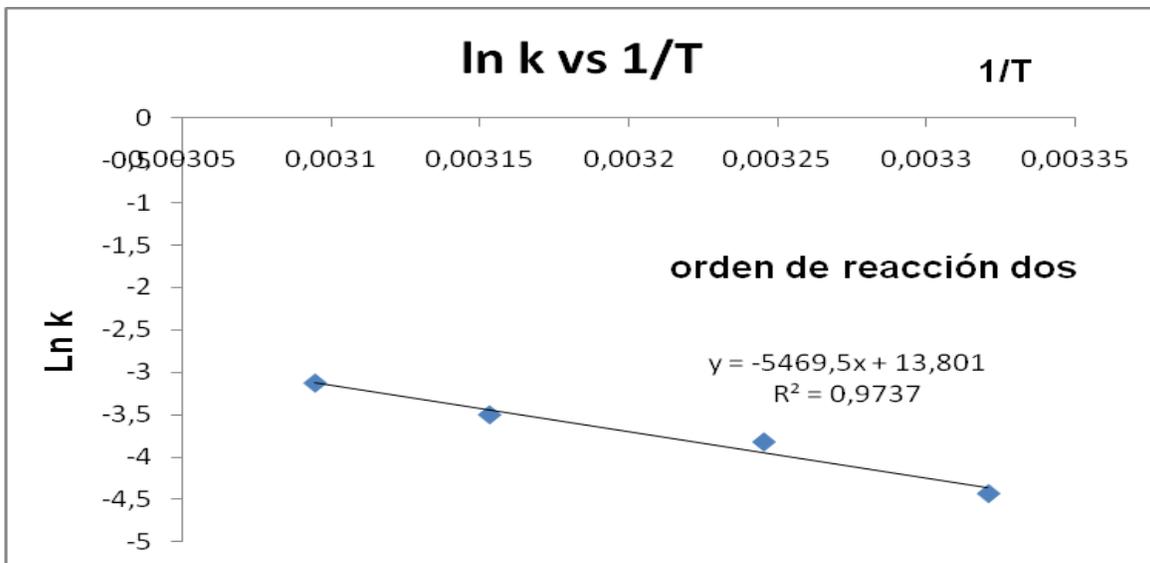


Gráfico 9. Obtención de los parámetros cinéticos de segundo orden.

Como se observa en los gráficos anteriores, el que más se ajustó fue el de primer orden, de esta manera se corrobora que es de primer orden ya que se agregó un exceso de alcohol, es decir que este reactivo se consume muy poco, por lo que la concentración del triglicérido es la que determina el orden de la reacción, por lo tanto se utilizarán los datos de las constantes de rapidez de primer orden.

En el gráfico 8 se muestra el resultado de la pendiente y la ordenada al origen, cuya pendiente es $E_a/R=4891.3$, donde R es la constante de los gases, y la ordenada al origen es $\ln A=11.972$.

Por lo tanto la energía de activación tiene los siguientes valores:

$$E_a = 4891.3 * 8.314 \frac{J}{mol} = 40,666.27 \frac{J}{mol} \quad \text{o} \quad E_a = \frac{40,666.27 \frac{J}{mol}}{4184 \frac{J}{Kcal}} = 9.72 \frac{Kcal}{mol}$$

$$E_a = 40,666.27 \frac{J}{mol} = 9.72 \frac{Kcal}{mol}$$

Y la constante de Arrhenius tiene el siguiente valor:

$$\ln A = 11.97$$

$$A = \exp^{(11.97)} = 1.58 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$$

$$A = 1.58 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$$

Por lo tanto la tabla 19 muestra los resultados de los parámetros cinéticos obtenidos de las reacciones de 28, 35, 44 y 50 °C.

Tabla 19. Parámetros cinéticos obtenidos de la reacción de transesterificación.

Temperatura °C	28	35	44	50
constante de rapidez (k min ⁻¹)	0.0137	0.0215	0.0293	0.0439

Energía de Activación (Ea)	9.72 Kcal/mol	40,666 KJ/mol
Constante de Arrhenius (A)	1.58E+5	min ⁻¹

En la tabla 20 se muestran las energías de activación (Ea), de las reacciones a diferentes temperaturas de reacción.

Tabla 20. Energía de activación de las reacciones

T (°C)	T (K)	k (min ⁻¹)	Ea (Kcal/mol)
20	293,15	0,0359	8,91
28	301,15	0,0137	9,73
35	308,15	0,0215	9,68
44	317,15	0,0293	9,77
50	323,15	0,0439	9,69

3.7 Propuesta de metodología para la reacción de transesterificación a partir de aceite de *Jatropha curcas*

Para realizar la reacción de transesterificación a partir de aceite de *Jatropha curcas* se propone la siguiente metodología:

- Pesar 200 g de semilla de *Jatropha curcas*, hasta alcanzar 8.8 Kg.
- Colocar cada carga de semilla en una prensa Carver y extraer el aceite a una presión de 20,000 psig, hasta extraer los 8.8 Kg de semilla de *Jatropha curcas*.
- Colocar la torta que queda de la primera extracción en un baño María a 80 °C, para extraer más aceite, registrar la cantidad obtenida del aceite.
- Colocar 500 mL de aceite de *Jatropha curcas*, en un matraz bola de tres bocas de 1 L (reactor por lotes), la disposición de las bocas será colocar en una de ellas un termómetro, en la central un agitador mecánico, y la contigua se usa para vaciar la solución de metanol-NaOH y para la toma de las muestras.
- Introducir el reactor por lotes en un baño María de agua, hasta tener las condiciones deseadas de temperatura y agitación (325 rpm).
- Preparar la solución catalizadora, la cual consiste en diluir el NaOH en metanol, para ello se agrega en un matraz de 500 mL, 4.56 g de NaOH (1% respecto al aceite) en 226 mL de metanol (1 mol aceite: 10.8 moles de metanol), llevar a las mismas condiciones del reactor.
- Vaciar la solución de metanol-NaOH, una vez que se tienen las condiciones de temperatura y agitación, inmediatamente tomar el tiempo de reacción.
- Realizar tomas de muestras de 1 mL a diferentes tiempos y colocarlas en matraces aforados de 5 mL, inmediatamente agregarle ácido clorhídrico en isopropanol 1.25 M y aforar a 5 mL de hexano.
- Posteriormente introducir las en un baño de hielo.
- Separar los productos obtenidos al finalizar la reacción, aproximadamente 40 min.
- Lavar en cuatro ocasiones con agua corriente el biodiesel obtenido, aproximadamente 250 mL cada una, el pH debe ser neutro, si no llegará a tener pH neutro se le agrega la cantidad necesaria de ácido fosfórico.
- Analizar las muestras mediante cromatografía de gases, para ello se inyecta 1 μ L de las muestras en el cromatógrafo de gases, utilizando como

método, una rampa de 100 a 260 °C, de 5 min en 5min, con un flujo de gas de 1 mL/s.

- Realizar los cálculos correspondientes para obtener las concentraciones de los triglicéridos consumidos, las cuales determinaran las constantes de rapidez de reacción y el orden de reacción.
- Finalmente obtener la energía de activación y la constante de Arrhenius.

CONCLUSIONES

1.- Metodología de la reacción de transesterificación a partir de aceite de *Jatropha curcas*.

Las variables que afectan la reacción de transesterificación de aceite de *Jatropha curcas* son la temperatura, agitación y relación molar. Se estableció una agitación 325 rpm, manteniéndose constante durante la reacción al igual que la temperatura, la relación molar debe ser de 1 mol de aceite: 10.8 moles de metanol.

2.- Obtención del biodiesel

Se obtuvo biodiesel, como producto de la reacción de transesterificación de aceite de *Jatropha curcas*; a mayor temperatura la cantidad obtenida aumenta, a 50 °C existe un 32% de rendimiento, siendo este el mayor.

3.- Parámetros cinéticos

Se determinó que la reacción de transesterificación de aceite de *Jatropha curcas* es de *primer orden*, y que las constantes de rapidez de la reacción aumentan al incrementarse la temperatura, teniendo como resultado una energía de activación $E_a = 9.72 \text{ Kcal / mol}$ y una constante de Arrhenius de $A = 1.58 \times 10^{+5}$, valores cercanos a los reportados con la literatura, por lo que se cumple el tercer objetivo del presente trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1. American for Testing Materials (ASTM). Definition of Biodiesel B100. ASTM. (2008).

2. Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI), Defunciones generales. (2008).
3. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA). Programa de Producción Sustentable de Insumos para Bioenergéticos y de Desarrollo Científico y Tecnológico, para el periodo 2009-2012. Comunicado del 22 de Septiembre de 2010.
4. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA). Generarán biocombustibles nuevas oportunidades en el campo comunicado del Jueves, 6 de Diciembre de 2007.
5. Edwards, J.D. 1997. Crude oil and alternate energy production forecasts for the twenty-first century: the end of the hydrocarbon era. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, V. 81, no. 8, pp. 1292-1305.
6. Mc Murry, J. Química Orgánica. México D.F: Grupo Editorial Iberoamericana. (1997).
7. SMITH, J.M., "Ingeniería de la cinética química". Mc Graw Hill Co. 3ª. Ed. 1991. pp. 767.
8. MAES, W. H., et al, *Climatic growing conditions of Jatropha curcas L.*, Biomass and Bioenergy, V. 33, no. 10, October (2009), pp. 1481-1485.
9. SIRISOMBOON, P., et al, *Physical and mechanical properties of Jatropha curcas L. fruits, nuts and kernels*, Biosystems Engineering, V. 97, no. 2, June (2007), pp. 201-207.
10. FALASCA, Silvia, *Potencialidad Bioenergética Sudamericana a partir de forestaciones con Jatropha sp. (J. curcas, hieronymi y macrocarpa)*, REDESMA, V. 2 no. 2, Julio (2008), pp. 101-115.
11. BALAT, Mustafa., et al, *Progress in biodiesel processing*, APPLIED ENERGY, V. 87, no. 6, June (2010), pp. 1815-1835.
12. MEHER, L.C., et al, *Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, V. 10, no. 3, June (2006), pp. 248-268.

13. San Francisco, USA. KUMAR Vipa y KUMAR Jatinder. *Kinetics of Jatropha Curcas Transesterification in Batch*. Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science 2008. October (2008), pp. 22-24
14. LEUNG, Dennis, et al, *A review on biodiesel production using catalyzed transesterification*, Applied Energy, V. 87, no. 4, April (2010), pp. 1083-1095.
15. HACKENBERG, Norbert, *Biocombustibles de segunda generación*. REDESMA, V. 2 no. 2 July (2008), pp. 13.
16. DASSORI, Gustavo, et al, *Simulation of Biodiesel Production through Transesterification of Vegetable Oils*, Industrial & Engineering Chemistry Research, V. 3, no. 48, September (2008), pp. 1068-1071.
17. JOHANES, Hanny, et al, *Biodiesel production from crude Jatropha curcas L. seed oil with a high content of free fatty acids*, Bioresource Technology, V. 99, no. 6, March (2007), págs. 1716-1721.
18. LU, Houfang, et al, *Production of biodiesel from Jatropha curcas L. oil*, Computers and Chemical Engineering, V. 33, no. 5, September (2008), pp. 1091-1096.
19. ACHTEN, W. M. J., et al, *Jatropha bio-diesel production and use*, Biomass and Bioenergy, V. 32, no. 12, December (2008), pp. 1063-1084.
20. KUMAR, Alok, et al, *Biodiesel production from jatropha oil (Jatropha curcas) with high free fatty acids: An optimized process*, Biomass and Bioenergy, V. 31, no. 8, March (2007), pp. 569-575.
21. Gobierno del Estado de Chipas. Intercambian México y Brasil avances en estudios de bioenergéticos.comunicado del 4 de Octubre, (2010).
22. OVANDO, Isidro, et. al, *Does Biodiesel from Jatropha Curcas Represent a Sustainable Alternative Energy Source?*, Sustainability, V. 1 no. 4 November (2009), pp. 1035-1041.
23. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA). Metas de mitigación en el programa especial del cambio climático (PECC), para el periodo 2008-2012. Comunicado del 22 de Septiembre de 2010.

24. Cuarto informe de labores Secretaria de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA). Convención de Aguascalientes
25. Gobierno del Estado de Michoacán. Agenda de Innovación para el Desarrollo Rural Sustentable 2008-2012. Junio, (2008).

Anexo A. Cálculos para llevar a cabo la reacción de transesterificación.

Para llevar a cabo la reacción de transesterificación que se muestra en la figura 4, se realizaron los siguientes cálculos.

Se tiene un V= 500 mL de aceite de *Jatropha Curcas*, la cual tiene una m=456.5 g y una $\rho=0.913$ g/mL. La masa molecular promedio de triglicéridos utilizada es de 884 g/mol. Los moles que se tienen en los 500 mL de aceite se pueden calcular de la siguiente manera:

$$456.5 g_{ACEITE} \left(\frac{1 mol_{ACEITE}}{884 g_{ACEITE}} \right) = 0.5164 mol_{ACEITE}$$

En el experimento se utiliza 1% de NaOH (catalizador) respecto del aceite, para obtener un mayor rendimiento de la reacción.

Como se menciona en el tema 1.4, la relación molar aceite:alcohol que se utiliza teóricamente es 3:1, experimentalmente se utiliza un exceso, en este caso se utiliza una relación molar de 6:1 con un exceso del 80%. Teniendo como resultado:

1 mol de aceite: 6 moles de MeOH

0.5164 mol aceite: 3.0984 mol MeOH

El MeOH tiene una masa molecular de 32 g/mol y una $\rho=0.79$ g/mL.

Con los datos anteriores se obtiene la cantidad de mL de MeOH requeridos para llevar a cabo la reacción de transesterificación: los cálculos son los siguientes.

$$3.0984 mol_{MeOH} \left(\frac{32 g_{MeOH}}{1 mol_{MeOH}} \right) = 99.1488 g_{MeOH}$$

Más el 80% de exceso igual a
79.31904 g MeOH.

Dando un total de 178.4678 g MeOH; como se conoce la densidad del metanol, finalmente se prosiguió a calcular los mL requeridos para la reacción de transesterificación, teniendo como resultado:

$$178.4678g_{MeOH} \left(\frac{1mL_{MeOH}}{0.79g_{MeOH}} \right) = 225.91mL_{MeOH}.$$

Anexo B. Cálculos para realizar la curva de calibración para la reacción de transesterificación.

Al realizar el experimento a 35 °C, se obtuvo la concentración máxima que existe de biodiesel de *Jatropha curcas*, ya que se conoce su densidad, cuyo valor es de 0.88 g/mL y suponiendo que está completamente, puro la masa molecular promedio es de 296 g/mol, dando como resultado lo siguiente:

$$0.8818 \frac{g}{mL} * \frac{1}{296} \frac{mol}{g} * \frac{1000 mL}{1 L} = 2.98M$$

Para lograr una concentración de 2.5 M, se utiliza la ecuación $C_1V_1=C_2V_2$, requiriendo un volumen de biodiesel para esta concentración de 4.2 mL. Cabe mencionar que cada muestra de concentración se afora a 5 mL con hexano.

C1	2.98	M
V1	3.40	mL
C2	2.00	M
V2	5.00	mL

Como resultado de estos cálculos para diferentes concentraciones, se tiene la tabla 8.