



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

---

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTILÁN

**“Obtención de biodiesel a partir de aceite de canola  
utilizando un catalizador ecoamigable”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**QUÍMICA**

PRESENTA

**ARACELI ARAUJO MARTÍNEZ**

ASESORA: DRA. YOLANDA MARINA VARGAS RODRÍGUEZ

CUAUTILÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO

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.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
 UNIDAD DE ADMINISTRACION ESCOLAR  
 DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.  
 FACULTAD DE ESTUDIOS  
 ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO  
 DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLAN  
 PRESENTE



ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ  
 Jefa del Departamento de Exámenes  
 Profesionales de la FES Cuautitlán.

Con base en el Art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis:

"Obtención de biodiesel a partir de aceite de canola utilizando un catalizador ecoamigable".

Que presenta la pasante Araceli Araujo Martínez

Con número de cuenta: 405043880 para obtener el título de: Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE  
 "POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"  
 Cuautitlan Izcalli, Mex. a 22 de febrero del 2011

- PRESIDENTE Dr. Adolfo Obaya Valdivia
- VOCAL IQ. Graciela Delgadillo García
- SECRETARIO Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez
- 1er SUPLENTE MC. María del Rosario Rodríguez Hidalgo
- 2º SUPLENTE QFB. Iveth Vargas Rodríguez

# *AGRADECIMIENTOS*

Este trabajo de tesis se desarrolló en el Laboratorio 11 (Nanomateriales y Catálisis) de la Unidad de Investigación Multidisciplinaria de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Esta investigación fue realizada con fondos de los proyectos **PAPIIT IN104808** e **IN118311** y del proyecto **PAPIME PE 103907**.

Se agradece el apoyo técnico de Raymundo Garduño Monroy y Jaime Pérez-Huerta.

***A mi Mamá:***

*Gracias por cuidarme, por soportarme en los días malos, por todo tu apoyo en los momentos difíciles y por toda la comprensión que siempre me has tenido. GRACIAS POR QUE SIN TI NUNCA HUBIERA LLEGADO HASTA DONDE ESTOY. Te amo con todo mi corazón.*

***A mi Papá***

*Gracias por alentarme a seguir adelante, por enseñarme a luchar; gracias por tus palabras y sabios consejos... GRACIAS POR CREER EN MI. Te amo con toda el alma.*

***A mis hermanos Lilitiana y Fabián:***

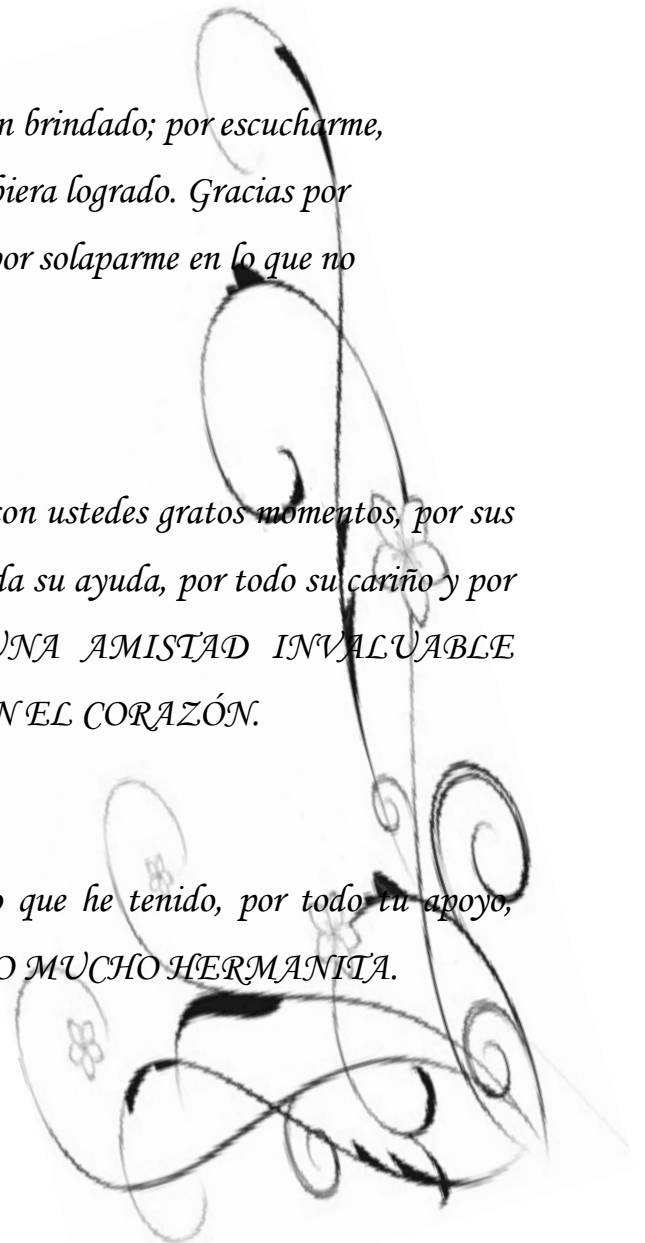
*Gracias por todo el apoyo que siempre me han brindado; por escucharme, porque sin su ayuda y compañía yo no lo hubiera logrado. Gracias por apoyarme en todo lo que he querido hacer y por solaparme en lo que no debía hacer. LOS QUIERO MUCHO.*

***A mis amigos Brenda, Claudia y Oscar:***

*Mil y un gracias por permitirme compartir con ustedes gratos momentos, por sus palabras y consejos (buenos y malos), por toda su ayuda, por todo su cariño y por su apoyo incondicional... FORJAMOS UNA AMISTAD INVALUABLE QUE ME LLEVARE POR SIEMPRE EN EL CORAZÓN.*

***A mi amiga Laura:***

*Gracias por ser mi cómplice en cada sueño que he tenido, por todo tu apoyo, ayuda y por tu inmenso cariño. TE QUIERO MUCHO HERMANITA.*



***A la Dr. Marina Vargas:***

*Gracias por su tiempo, por todas y cada una de sus enseñanzas. GRACIAS POR CONFIAR EN MÍ.*

***A los Químicos de la FES-Cuautitlán:***

*Gracias a todos los Químicos por su apoyo y palabras de aliento en la elaboración de este trabajo y en especial a los Químicos 32, a todos y a cada uno, GRACIAS por su amistad, por su compañerismo, por su todo su apoyo a lo largo de la carrera.*

***A la UNAM:***

*Gracias a la UNAM y en especial a la FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN por todo lo que me otorgo durante mi estancia en esta gran casa de estudios y por forjar en mí el amor a la ciencia. "Por mi raza hablará el espíritu".*

***A mis sinodales:***

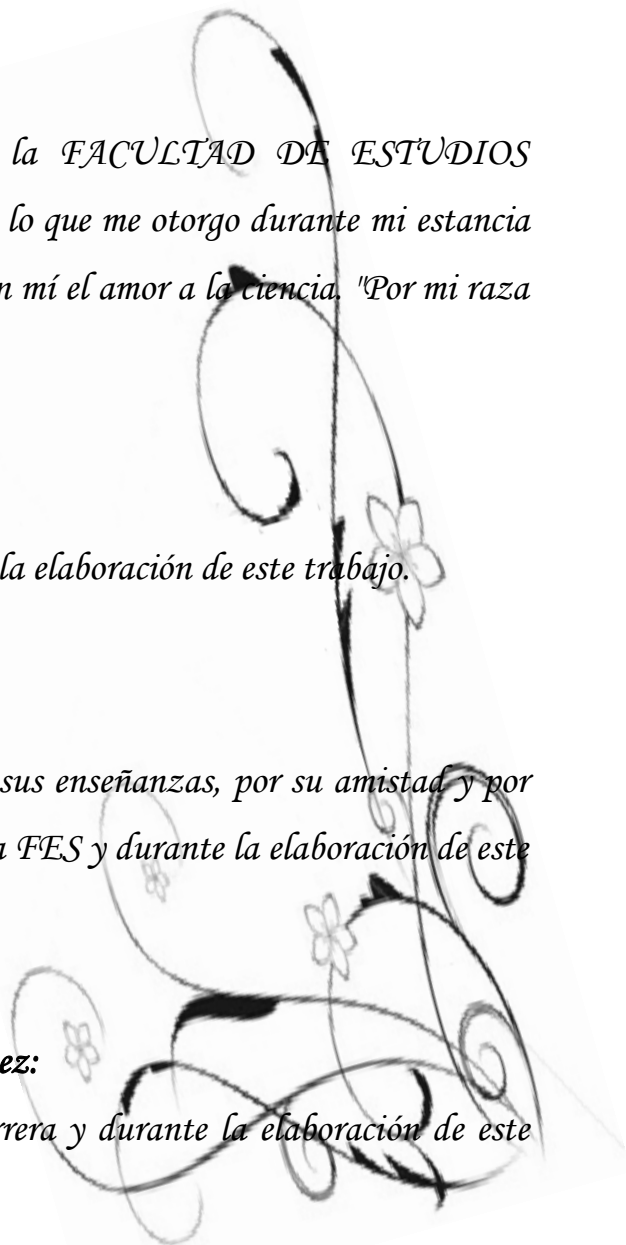
*Gracias por su tiempo, ayuda y consejos en la elaboración de este trabajo.*

***A mis profesores:***

*Gracias a todos y a cada uno de ellos por sus enseñanzas, por su amistad y por todos sus consejos durante mi estancia en la FES y durante la elaboración de este proyecto.*

***A la Familia Araujo y a la Familia Martínez:***

*Gracias por todo su apoyo durante mi carrera y durante la elaboración de este proyecto.*



<b>INDICE</b>	<b>I</b>
<b>GLOSARIO</b>	<b>IV</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>VII</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	<b>IX</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>X</b>
<b>OBJETIVOS</b>	<b>XIII</b>
<b>HIPÓTESIS</b>	<b>XIV</b>
<b>1. BIODIESEL</b>	
1.1. Biocombustibles	1
1.2. Ácidos grasos, grasas y aceites	2
1.3. Transesterificación	4
1.4. Tipos de catálisis empleadas en la producción de biodiesel	5
1.4.1. Catálisis homogénea	5
1.4.1.1. Catálisis homogénea básica	6
1.4.1.2. Catálisis homogénea ácida	7
1.4.2. Catálisis heterogénea	7
1.4.3. Catálisis enzimática	7
1.5. Catalizadores utilizados en la obtención de biodiesel	8
1.6. Aceites utilizados en la producción de biodiesel	9
1.7. Propiedades del biodiesel	9
<b>2. ARCILLAS</b>	
2.1. Estructura	13
2.2. Clasificación	15
2.3. Esmectitas	15
2.4. Propiedades	16
2.5. Caracterización	19
2.5.1. Técnicas de caracterización de las arcillas	19
2.6. Arcillas utilizadas como catalizadores	21
2.7. Formación de nanocompositos con arcillas	22

<b>3. QUÍMICA VERDE Y CATÁLISIS HETEROGÉNEA</b>	
3.1. Catálisis heterogénea	27
3.2. Catálisis homogénea vs. Heterogénea	28
<b>4. MATERIALES Y MÉTODOS</b>	
4.1. Materiales, reactivos y equipos	30
4.2. Métodos	33
4.2.1. Preparación del catalizador ecoamigable	33
4.2.1.1. Purificación de la montmorillonita	33
4.2.1.2. Síntesis del catalizador	34
4.2.2. Caracterización del catalizador	35
4.2.2.1. Determinación de la función de acidez de Hammett (Ho)	36
4.3. Preparación de biodiesel utilizando al catalizador ecoamigable	37
4.3.1. Seguimiento de la reacción por métodos cromatográficos	38
4.3.1.1. Cromatografía en capa fina	38
4.3.1.2. Cromatografía de gases	38
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
5.1. Preparación del catalizador ecoamigable	40
5.1.1. Síntesis del catalizador	40
5.2. Caracterización del catalizador	41
5.2.1. Difracción de Rayos X	41
5.2.2. Espectroscopia Infrarroja	43
5.2.3. Resonancia Magnética Nuclear con Giro de Ángulo Mágico <sup>29</sup> Si	44
5.2.4. Resonancia Magnética Nuclear con Giro de Ángulo Mágico <sup>27</sup> Al	46
5.2.5. Resonancia Paramagnética Electrónica	47
5.2.6. Adsorción- desorción de nitrógeno	48
5.2.7. Microscopia Electrónica de Barrido	51
5.2.8. Función de Acidez de Hammett	52
5.3. Preparación de biodiesel por medio del catalizador ecoamigable	54
5.3.1. Perfil de reacción	54
5.3.1.1. Efectos de la cantidad de catalizador	55
5.3.1.2. Efecto del tiempo sobre el rendimiento de la reacción	57



5.3.2. Determinación de algunas propiedades del biodiesel obtenido	58
<b>CONCLUSIONES</b>	60
<b>REFERENCIAS</b>	63
<b>ANEXOS</b>	67
Anexo A: Propiedades y Características	67
Anexo B: Cromatogramas	69
Anexo C: Tamaño de partícula	79

## GLOSARIO

CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
FAME	Esteres metílicos de ácidos grasos (por sus siglas en inglés <b>Fat Acid Methyl Esther</b> )
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, por sus siglas en inglés <b>International Union of Pure and Applied Chemistry</b>
NaOH	Hidróxido de Sodio
KOH	Hidróxido de Potasio
OH	Grupo Hidroxilo
HCl	Ácido Clorhídrico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido Sulfúrico
BaOH <sub>2</sub>	Hidróxido de Bario
NaCH <sub>3</sub> O	Metóxido de Sodio
KCH <sub>3</sub> O	Metóxido de Potasio
CaO	Óxido de Calcio
WO <sub>3</sub>	Trióxido de Tungsteno
ZrO <sub>2</sub>	Óxido de zirconio
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ión Sulfato
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de Titanio
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de Silicio
ASTM	<b>American Society for Testing Materials</b>
EEUU	Estados Unidos de América
° C	Grados <b>C</b> entígrados
Vol.	<b>V</b> olumen
mm <sup>2</sup>	<b>M</b> ilímetros cuadrados
s	<b>S</b> egundo
min	<b>M</b> inutos
máx.	<b>M</b> áximo
ppm	<b>P</b> artes <b>p</b> or <b>m</b> illón
mg	<b>M</b> iligramos
%	Por ciento
m/m	<b>M</b> asa sobre <b>m</b> asa

Kg	<b>Kilogramo</b>
m <sup>3</sup>	<b>Metro Cubico</b>
µm	<b>Micrómetro</b>
Si-O	<b>Óxido de Silicio</b>
Li	<b>Litio</b>
Ti	<b>Titanio</b>
V	<b>Vanadio</b>
Cr	<b>Cromo</b>
Mn	<b>Manganeso</b>
Co	<b>Cobalto</b>
Ni	<b>Níquel</b>
Cu	<b>Cobre</b>
Zn	<b>Zinc</b>
T:O:T	<b>Tetraédrico - Octaédrico -Tetraédrico</b>
CIC	<b>Capacidad de Intercambio Catiónico</b>
meq	<b>Miliequivalentes</b>
pH,	<b>Potencial de Hidrógeno</b>
Ho	<b>Función de acidez de Hammett</b>
DRX	<b>Difracción de Rayos X:</b>
RMN- GAM	<b>Resonancia Magnética Nuclear con Giro de Ángulo Mágico</b>
IR	<b>Espectrofotometría de absorción en el Infrarrojo</b>
MEB	<b>Microscopia Electrónica de Barrido</b>
RPE	<b>Resonancia Paramagnética Electrónica</b>
EPA	<b>Agencia de Protección Medioambiental</b>
ΔG	<b>Incremento en la energía libre de Gibbs</b>
Ea	<b>Energía de activación</b>
vs	<i>Versus</i>
UV/Vis	<b>Ultravioleta/Visible</b>
CG	<b>Cromatografía de Gases</b>
MOD	<b>Modelo</b>
FID	<b>Detector de Ionización de Flama (por sus siglas en ingles</b>
Flame	<b>Ionization Detector)</b>
rpm	<b>Revoluciones por minuto</b>

IRFT	Inversion-Recovery Fourier Transform
h	Horas
BET	Brunauer-Emmet-Teller
As	Área Superficial Específica
BJH	Barret-Joiner-Halenda
Vp	Volumen de poro ().
M	Molaridad
N	Normalidad
mm	Milímetros
M-nat	Montmorillonita natural purificada
M-ACS	Montmorillonita-Acido alcanforsulfónico
C	Cristobalita
Q	Cuarzo
Å	Armstrong
M	Montmorillonita
Na <sub>2</sub> O	Óxido de Sodio
MgO	Óxido de Magnesio
δ	Desplazamiento Químico
MP	Materia Prima
BIO	Biodiesel Obtenido
Temp	Temperatura
nm	Nanómetros
R <sub>f</sub>	(Relación de frentes) Ratio of Front

## INDICE DE FIGURAS

**Figura 1.1.** Ácido palmítico

**Figura 1.2.** Molécula de ácido linoléico, un ácido graso poliinsaturado

**Figura 1.3.** Estructura de una grasa

**Figura 1.4. a)** Formación de una molécula de éster y un diglicérido

**Figura 1.4. b)** Formación de una molécula de éster y un monoglicérido

**Figura 1.4. c)** Formación de glicerol y una molécula más de biodiesel

**Figura 1.5.** Reacción de transesterificación global

**Figura 1.6.** Formación de jabones

**Figura 2.1.** Unión entre tetraedro y octaedro a través de oxígenos comunes. Los octaedros contienen oxígeno e iones hidroxilo mientras que los tetraedros contienen sólo oxígeno. ● Átomo de aluminio, magnesio, hierro, etc. ○ Átomo de oxígeno y/o grupo -OH.

**Figura 2.2.** . Lámina TOT o 2:1. ● Átomo de aluminio, magnesio, hierro, etc.

○ Átomo de oxígeno y/o grupo -OH

**Figura 2.3.** Representación esquemática de la estructura de montmorillonita

Dimensiones del cristal:  $a=5.28 \text{ \AA}$ ,  $b=9.14 \text{ \AA}$  y  $c=\text{variable}$

**Figura 3.1.** Energía de activación de una reacción exotérmica

**Figura 3.2.** Ciclo catalítico. C: catalizador; R: reactante; P: producto

**Figura 3.3.** Comparación de la energía de activación de una reacción no catalizada comparada con una catalizada. La condición de equilibrio de la reacción catalizada se conserva en la reacción

**Figura 3.4.** Mecanismo general de la catálisis heterogénea

**Figura 4.1.** Separación por flotación

**Figura 4.2.** Suspensión del catalizador

**Figura 4.3.** Obtención de biodiesel

**Figura 5.1a** M- nat

**Figura.5.1b** M-ACS

**Figura 5.2.** Patrón de difracción de rayos X, de montmorillonita (M-nat) y catalizador ecoamigable (M-CSA). M: montmorillonita; Q: cuarzo y C: cristobalita

**Figura. 5.3.** Espectro IR de M-nat y M-CSA

**Figura 5.4 a)** El espectro de RMN-GAM  $^{29}\text{Si}$  para M-nat y M-ACS

**Figura 5.4 b)** Desconvolución del espectro

**Figura.5.5.** Espectro de RMN-GAM  $^{27}\text{Al}$  de M-nat y M-ACS

**Figura 5.6.** Espectro de resonancia paramagnética electrónica de M-nat y M-ACS.

**Figura 5.7.** Isotherma de adsorción de N<sub>2</sub> de M-nat y M-ACS

**Figura 5.8.** a) Micrografía obtenida por Microscopia electrónica de Barrido (MEB). b) Imagen por Microscopia Electrónica de Transmisión (MET), donde se observan nanopartículas en un intervalo de 10 a 50 nm.

**Figura 5.9.** Escala de Ho

**Figura 5.10.** Evaluación de la función de acidez Hammett. a)M-nat, b) M-ACS

**Figura 5.11** Variación de la cantidad de catalizador

**Figura 5.12.** Efecto del tiempo sobre la reacción de biodiesel

**Figura 5.13.** Cromatograma del biodiesel obtenido

**Figura 5.14.** MP (Materia Prima), BIO(Biodiesel obtenido)

## INDICE DE TABLAS

- Tabla 1.1.** Porcentaje de ácidos grasos para diferentes aceites.
- Tabla 1.2.** Catalizadores utilizados para la obtención de biodiesel.
- Tabla 1.3.** Aceites y grasas utilizadas en la producción de biodiesel.
- Tabla 1.4.** Biodiesel, B100, especificación-ASTM-D-6571-06
- Tabla 1.5.** Estándar internacional (EN 14214) requerimientos para biodiesel
- Tabla 2.1** Esquema de clasificación para filosilicatos relacionadas con los minerales arcillosos.
- Tabla 3.1.** Los doce principios de la Química Verde
- Tabla 3.2.** Características de los catalizadores
- Tabla 3.3.** Ventajas de la catálisis heterogénea sobre la homogénea
- Tabla 4.1.** Material, reactivos y equipo utilizado en la síntesis del catalizador.
- Tabla 4.2.** . Material, reactivos y equipo utilizado en la determinación de la Función de Acidez de Hammett.
- Tabla 4.3.** Material, reactivos y equipo utilizado en la obtención de biodiesel
- Tabla 4.4.** Material, reactivos y equipo utilizado en el seguimiento de la reacción
- Tabla 4.5.** Bases de Hammet.
- Tabla 4.6** Temperaturas y flujos utilizados
- Tabla 4.7.** Rampa de temperatura utilizada
- Tabla 5.1** Composición química obtenida por EDXS.
- Tabla 5.2** Desplazamientos, asignaciones, abundancias relativas del M-ACS.
- Tabla 5.3.** Área específica de BET, diámetro, volumen y distribución de tamaño de poro de M-ACS, obtenidas de la adsorción de N<sub>2</sub>, por los métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Barret-Joyner-Hallenda (BJH).
- Tabla 5.4.** Cambios de coloración M-nat y M-ACS.
- Tabla 5.5.** Efectos de la cantidad de catalizador sobre el rendimiento de la reacción
- Tabla 5.6.** Efecto del tiempo sobre el rendimiento de la reacción.
- Tabla 5.7.** Rendimientos de la arcilla reutilizada
- Tabla 5.8.** Propiedades del biodiesel obtenido.

## INTRODUCCIÓN

En el siglo XXI las personas dependemos totalmente de la energía, para la transportación (aviones, automóviles, motocicletas, etcétera).

En la actualidad existen diferentes fuentes de energía, las cuales se pueden clasificar en tres grupos fósiles, fisibles y renovables.

Los combustibles fósiles, tales como el petróleo, carbón, butanos, gas natural, etc, son lo más utilizados para la obtención de energía representando más del 80% del total de los suministros de energía en el mundo de hoy. Dentro de estos, el más utilizado es el petróleo. Es importante mencionar que como son no renovables, el petróleo es el combustible con mayores probabilidades de agotarse; esto ha promovido la necesidad de encontrar nuevas fuentes de energía para abastecer la demanda (Ferreira, 2009).

Adicionalmente, los productos de combustión del petróleo son una de las principales causas de contaminantes atmosféricos: dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>), etc. En la actualidad, el sector del transporte en todo el mundo es casi totalmente dependiente de los combustibles derivados del petróleo por lo que una quinta parte de las emisiones globales de CO<sub>2</sub> son creadas por el sector del transporte, que representa alrededor del 60% del consumo mundial de petróleo (Balat, 2010).

En la ingeniería nuclear, un material fisionable es el que es capaz de mantener una reacción en cadena de la fisión nuclear. El término se aplica a los materiales que son fisionables por neutrones con energía cinética cero. Las principales fuentes de este tipo de energía son el uranio-235, plutonio-239 y uranio-233 y torio. Reactores nucleares son principalmente alimentados con uranio, el elemento más pesado que se produce en la naturaleza en cantidades muy pequeñas.

Las fuentes de energía renovables como la biomasa, hidroeléctrica, eólica, solar (térmica y fotovoltaica), energía geotérmica, marina, y el hidrógeno jugarán un papel importante en el futuro. En 2040 aproximadamente la mitad del abastecimiento mundial de energía provendrá de fuentes renovables, y la generación de electricidad a partir de energías renovables será más del 80% del total mundial de suministro de electricidad (EWEA, 2005). La energía solar y la energía geotérmica pueden ser usadas directamente para la calefacción. Otras fuentes de energía no son directamente utilizables,



por lo tanto, algún tipo de proceso de conversión se debe utilizar para convertir la energía en una forma diferente, es decir, de una utilidad directa (Leung, 2010).

Dentro de la biomasa existe un tipo de biocombustible, que se ha convertido en uno de los más atractivos en la actualidad, el biodiesel; esto se debe a sus beneficios y ventajas ambientales; así como que se obtiene a partir de recursos renovables. (Ma, 1999).

El biodiesel como combustible tiene muchas características interesantes, ya que es biodegradable, contiene 11.01% de oxígeno en peso lo que mejora el proceso de biodegradación; puesto que se degrada cuatro veces más rápido que el diesel, no contiene aromáticos y el uso del biodiesel en el sector del transporte reduce las emisiones de CO<sub>2</sub> en un 80% (Leduc 2009).

Por otra lado, la preocupación por la contaminación del medio ambiente provocó que a principios de la década de 1990, Anastas y Co. de la Agencia de Protección Mediambiental (EPA) de los EE UU, acuñaran el concepto de QUÍMICA VERDE que se ocupa del diseño de productos o procesos químicos que reduzcan y eliminen el uso y producción de sustancias peligrosas.

Posteriormente, se publica el libro: Green Chemistry: Theory and Practice, que se considera la Biblia de la Química Verde. En este se exponen los llamados Doce Principios de la Química Verde, criterios que nos ayudan a valorar cuán respetuoso es con el medio ambiente un producto químico, reacción o proceso (Anastas, 2001).

Es importante mencionar que el principio número 9, referente a la catálisis tiene como objetivo potenciar a la misma, al sugerir el empleo de catalizadores (lo más selectivos posible), en lugar de reactivos estequiométricos. La catálisis cumple con la mayoría de los 12 principios de la química verde, ya que disminuye los requerimientos energéticos, reduce el uso de procesos y agentes de separación, permite el uso de materiales no tóxicos, aumenta la selectividad, minimiza los tiempos de reacción, además de disminuir los costos al recuperar y reutilizar al catalizador, por lo que es considerada el pilar de la química verde. Adicionalmente, dentro de la química verde se sugiere el uso de catalizadores los cuales sean amigables con el medio ambiente tales como zeolitas y arcillas.

Por lo anterior surge la necesidad de generar un método alternativo de obtención de biodiesel a través de catálisis heterogénea.

En este trabajo se realizó la síntesis de un catalizador a partir de una arcilla montmorillonita la cual se purificó para posteriormente tratarla con un ácido orgánico (ácido alcanforsulfónico). Dicho catalizador se sometió a caracterización por diferentes métodos analíticos así como también se determinó su función de acidez. Consecutivamente se realizó la obtención de biodiesel partiendo de un aceite comestible vegetal de aceite de canola, metanol y el catalizador sintetizado; obteniendo como resultados tiempos cortos de reacción, condiciones suaves de trabajo, altos rendimientos; así como, la facilidad de separación del catalizador y del glicerol de la reacción, como también la posibilidad de reutilizar dicho catalizador logrando los mismos rendimientos al máximo obtenido.

**OBJETIVO GENERAL:**

Generar un método alternativo de obtención de biodiesel a través de catálisis heterogénea.

**OBJETIVOS PARTICULARES:**

- Sintetizar un catalizador a partir de montmorillonita y ácido alcanforsulfónico.
- Caracterizar al catalizador por medio de diversas técnicas analíticas.
- Obtener biodiesel a partir de aceite de canola y metanol utilizando el catalizador sintetizado.
- Determinar las condiciones experimentales óptimas para la obtención de biodiesel.
- Realizar el perfil cinético de la reacción de transesterificación

## **HIPÓTESIS**

Como es bien conocido las arcillas montmorilloníticas tratadas con ácidos minerales tales como HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> promueven reacciones de catálisis ácida, por lo cual el catalizador sintetizado a partir de una montmorillonita y un ácido orgánico (ácido alcanforsulfónico), promoverá la reacción de transesterificación del aceite de canola con metanol, para la obtención de biodiesel.

## CAPITULO 1

### GENERALIDADES

#### 1.1. BIOCOMBUSTIBLES

El término bio-combustible se puede referir a combustibles orgánicos formados por alcoholes, éteres, esteres y otros compuestos que son predominantemente producidos a partir de biomasa, y pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos (Demirbas, 2008).

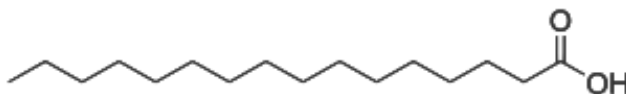
Dentro de los biocombustibles podemos encontrar a los biocarburantes; dichos combustibles son líquidos, los cuales descienden de diferentes reacciones fisicoquímicas que ha sufrido la materia orgánica. Dentro de estos se encuentran dos grupos: los bioalcoholes, producto de la fermentación alcohólica de especies vegetales abundantes en azúcares, y los bioaceites provenientes de diversos tipos de oleaginosas y aceites usados.

Entre los bioalcoholes, se encuentra el bioetanol, un combustible biodegradable, el cual es producido a partir de diversas fuentes de biomasa, (tales como maíz, la caña, y celulosa como el aserrín); tiene como características estar constituido por un número alto en octanos, así como contar con un amplio intervalo de inflamabilidad, reduce notablemente la emisión de CO<sub>2</sub> y es un combustible que se encuentra oxigenado por lo que esto permite que la combustión sea más eficiente, estas características son una ventaja apreciable sobre la gasolina. Sin embargo este biocombustible presenta desventajas dentro de su uso pues la densidad del etanol es menor que el de la gasolina, al igual que su presión de vapor y su miscibilidad con el agua (Balat, 2008).

Dentro de los bioaceites, se encuentra el biodiesel, que se define como “Ésteres Monoalquílicos de Ácidos Grasos” (FAME, por sus siglas en inglés Fat Acid Methyl Esther) de cadena larga obtenidos de lípidos renovables tales como aceites vegetales, grasa animal o restos de aceite de cocina que por medio de una reacción de transesterificación ([astm](#)).

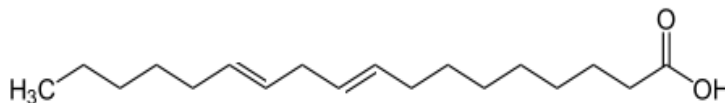
## 1.2. ÁCIDOS GRASOS, GRASAS Y ACEITES

Los ácidos grasos, tienen en general una cadena hidrocarbonada larga, variable entre 12 y 26 átomos de carbono, en uno de cuyos extremos se encuentra el grupo ácido o carboxilo. La cadena hidrocarbonada puede ser saturada es decir, tener enlaces simples entre sus carbonos (Figura 1.1.) o bien presentar uno o más dobles enlaces (Figura 1.2.).



**Figura 1.1.** Ácido palmítico.

Además de la nomenclatura de la IUPAC que les corresponde (terminación oico), son conocidos por otros nombres que han sido derivados casi siempre de su origen, por ejemplo, con el ácido de 16 átomos de carbono, denominado hexadecanoico, que habitualmente se conoce como ácido palmítico por ser el principal componente del [aceite](#) de palma, con formula molecular  $C_{16}H_{32}O_2$ . (Figura 1.1).

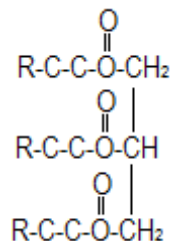


**Figura 1.2.** Molécula de ácido linoléico, un ácido graso poliinsaturado

La nomenclatura simplificada de estos compuestos, especifica la longitud de la cadena y el número de dobles enlaces separados por 2 puntos; el ácido palmítico (Figura 1.1) que contiene 16 átomos de carbono y es saturado, se abrevia 16:0 y el ácido oleico de 18 carbonos con un doble enlace es 18:1. Las posiciones de los dobles enlaces se especifican por exponentes que siguen a una  $\Delta$  (delta) un ácido graso de 20 carbonos con un doble enlace entre C-9 y C-10 (C-1 es el ácido carboxílico y otro C-12 y C-13 se designa 20:2 ( $\Delta^{9,12}$ ), por ejemplo los ácidos grasos más abundantes tienen números pares de átomos de carbono en una cadena sin ramificar de entre 12 y 14 carbonos.

La posición de los dobles enlaces también es regular, en la mayoría de los ácidos grasos monoinsaturados, el doble enlace se encuentra entre C-9 y C-10 ( $\Delta^9$ ); los restantes dobles enlaces de los ácidos grasos poliinsaturados suelen ser  $\Delta^{12}$  y  $\Delta^{15}$ . Los dobles enlaces de los ácidos grasos poliinsaturados casi nunca son conjugados (Figura 1.2).

Las grasas son triglicéridos (Figura 1.3), los cuales están formados por la unión de tres ácidos grasos con una molécula de glicerol (McMurry, 2001).



**Figura 1.3.** Estructura de una grasa

Es importante mencionar que los triglicéridos contiene diferentes ácidos grasos dependiendo del aceite o grasa de donde se obtengan, en la Tabla 1.1, se muestran los ácidos grasos más comunes contenidos en las grasas vegetales (Balat 2010).

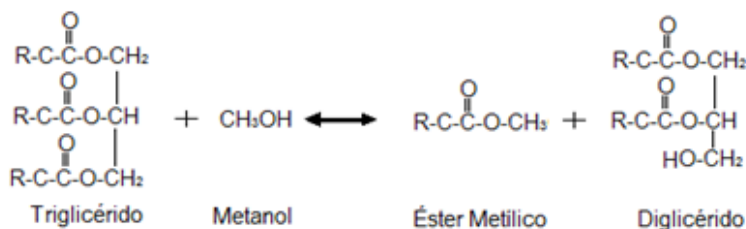
**Tabla 1.1.** Porcentaje de ácidos grasos para diferentes aceites.

Aceite	Palmítico (C16:0)	Palmitoleico (C16:1)	Esteárico (C18:0)	Oleico (C18:1)	Linoleico (C18:2)	Linolenico (C18:3)	Otros
Maíz	6.0	---	2.0	44.0	48.0	---	---
Canola	6.0	---	2.5	67.3	25	6.0	---
Oliva	14.6	---	---	75.4	10	---	---
Palma	42.6	0.3	4.4	40.5	10.1	0.2	1.1
Maní	11.4	---	2.4	48.3	32.0	0.9	9.1
Colza	3.5	0.1	0.9	54.1	22.3	---	0.2
Cárcamo	7.3	0.1	1.9	13.5	77	---	---
Soya	11.9	0.3	4.1	23.2	54.2	6.3	---
Girasol	6.4	0.1	2.9	17.7	72.9	---	---
Semilla de algodón	28.3	---	0.9	13.3	57.5	---	---

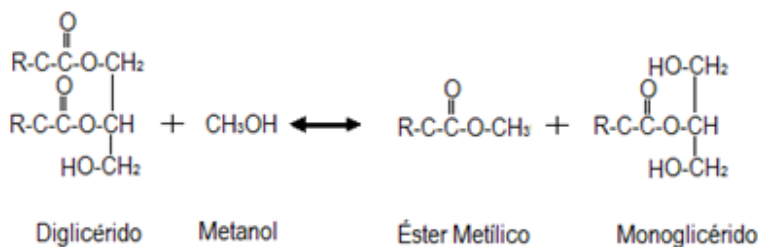
### 1.3. TRANSESTERIFICACIÓN

La transesterificación (o alcoholólisis) es una reacción química catalizada en la cual intervienen grasas y/o aceites vegetales con un alcohol, en la presencia de un catalizador para formar alquil esteres de ácidos grasos y glicerol.

La reacción de formación de biodiesel a partir de una aceite o grasa vegetal, se lleva a cabo en tres etapas consecutivas (Figura 1.4), en la primera el triglicérido reacciona con una molécula del alcohol para formar una molécula de biodiesel y un diglicérido (Figura 1.4a), posteriormente este diglicérido reacciona con otra molécula de metanol, para formar un monoglicérido y otra molécula de biodiesel (Figura 1.4b), finalmente el monoglicérido reacciona con una tercera molécula de metanol para generar el glicerol y una molécula más de biodiesel (Figura 1.4c). El resultado global de las tres reacciones es de tres moléculas de biodiesel y una de glicerol. En la Figura 1.5 se muestra la reacción global de transesterificación (Fukuda, 2001).



**Figura 1.4. a)** Formación de una molécula de éster y un diglicérido



**Figura 1.4. b)** formación de otra molécula de éster y un monoglicérido;



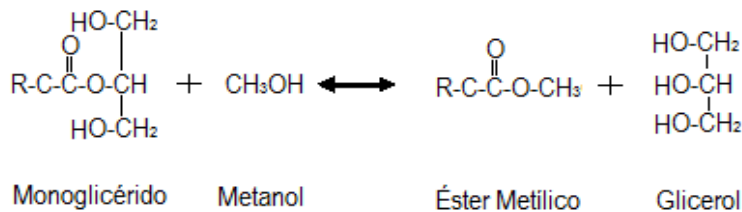


Figura 1.4. c) formación de glicerol y una molécula más de biodiesel

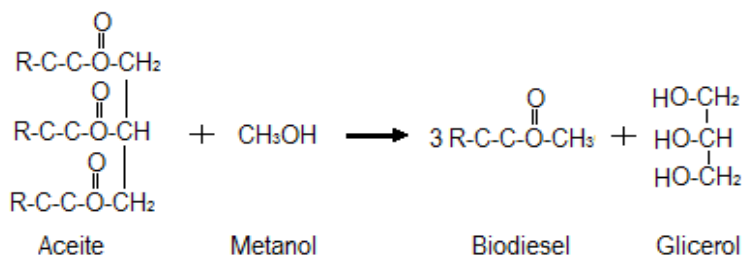


Figura 1.5. Reacción de Transesterificación Global

#### 1.4 TIPO DE CATÁLISIS EMPLEADAS EN LA PRODUCCIÓN DE BODIESEL

La transesterificación es una reacción de equilibrio y aunque se ve desplazada hacia la derecha por un exceso de alcohol y por la inmiscibilidad del glicerol con los FAME's. La transformación se produce fundamentalmente mediante la mezcla de los reactivos; sin embargo, la presencia de un catalizador mejora la rapidez de reacción, acelerando considerablemente el ajuste del equilibrio y mejorando el rendimiento.

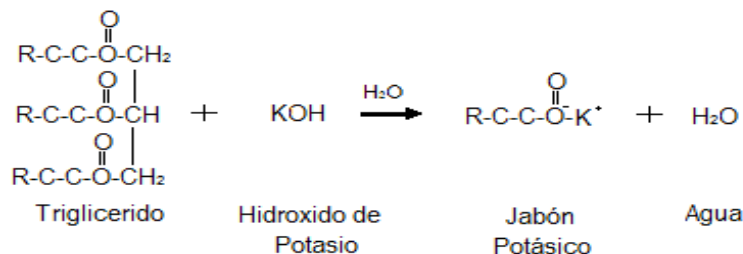
##### 1.4.1 Catálisis homogénea.

Uno de los métodos para llevar a cabo la transesterificación de ácidos grasos es por medio de una catálisis homogénea ya sea básica o ácida y se realiza utilizando reactivos estequiométricos, (Lam, 2010).

### 1.4.1.1 Catálisis homogénea básica

Principalmente se utiliza NaOH o KOH (Felizardo, 2006), por ejemplo metanol: hidróxido de potasio (1:7) (Lam, 2010). La catálisis básica presenta muchas ventajas entre las que se encuentra la capacidad de reaccionar a bajas temperaturas, los tiempos de reacción son cortos y la conversión es elevada (Loter, 2005).

En algunos casos el triglicérido reacciona con el catalizador básico, consumiéndose éste en presencia de agua dando lugar a la formación de jabones (reacción de saponificación), tal y como se puede ver en la Figura 1.6



**Figura 1.6.** Formación de jabones

La saponificación está favorecida cuando se utiliza el hidróxido de sodio o potasio, ya que sus moléculas contienen los grupos OH responsables de esta reacción. Así, cuando se utilizan estos catalizadores, se debe tener especial precaución con las condiciones de reacción, especialmente la temperatura y la cantidad de catalizador básico, para reducir al máximo la saponificación. La utilización de metóxidos es más adecuada ya que sólo contienen el grupo OH como impureza, por lo que prácticamente no produce jabones por saponificación. En cualquier caso, se deben utilizar aceites y alcoholes esencialmente anhidros, ya que el agua favorece la formación de jabones. Por este motivo, en los aceites con altos contenidos en humedad se debe eliminar el agua, mediante evaporación, antes de llevar a cabo la transesterificación.

Por otra parte, hay dos maneras de eliminar los ácidos grasos libres presentes en el aceite. Así, se puede proceder a su neutralización, ya que los ácidos grasos presentes en el aceite vegetal pueden reaccionar con el catalizador básico (fundamentalmente NaOH) en presencia de agua, ocurriendo asimismo una reacción indeseable, produciendo como en el caso anterior jabón.

#### 1.4.1.2 Catálisis homogénea acida

Es llevada por medio de catalizadores como el ácido clorhídrico (HCl) y el ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (por ejemplo ácido sulfúrico: metanol (20:1) (Lam, 2010)). La catálisis ácida presenta una importante ventaja en el proceso, pues cataliza la esterificación y la transesterificación de manera simultánea, además el proceso se lleva a cabo en un solo paso y por lo tanto es más económica (Jacobson, 2008).

#### 1.4.2. Catálisis heterogénea

En los últimos tiempos se han desarrollado una gran variedad de catalizadores heterogéneos tanto ácidos como básicos, la catálisis heterogénea cuenta con muchas ventajas entre las que se menciona: la separación del catalizador por filtración simple, se reducen los niveles de contaminación, la reutilización del catalizador entre otros tantos (Suárez, 2007).

#### 1.4.3. Catálisis enzimática

La metanólisis enzimática utilizando lipasas se ha vuelto una opción más atractiva para la producción del combustible biodiesel, ya que los biocatalizadores permiten una síntesis más específica y un mayor rendimiento en la transesterificación de los triglicéridos, así como también el glicerol producido como un subproducto puede ser fácilmente recuperado, y la purificación de ésteres metílicos grasos es simple de llevar a cabo (Bajaj, 2009). Varias lipasas extracelulares, tales como la antártica, Lipozyme TL IM y *Rhizopus oryzae* (F-AP15), se han empleado en la transesterificación para la producción de biodiesel. Sin embargo, el principal obstáculo para la producción de biodiesel a nivel industrial usando lipasas extracelulares es el costo de la lipasa, ya que la producción de una lipasa extracelular requiere un proceso complejo como son la extracción, purificación e inmovilización. También se ha demostrado que el conjunto de células pueden catalizar de manera eficiente la metanólisis de aceites vegetales para la producción de biodiesel, (Zeng, 2006).

## 1.5 CATALIZADORES UTILIZADOS EN LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL.

Los catalizadores empleados para la obtención de biodiesel, de acuerdo a la descripción del punto anterior, se pueden clasificar en alcalinos, ácidos, enzimáticos o catalizadores heterogéneos, siendo los básicos y en particular los hidróxidos los más utilizados (Albuquerque, 2009). Algunos ejemplos de éstos catalizadores se describen a continuación en la Tabla 1.2.

**Tabla 1.2.** Catalizadores utilizados para la obtención de biodiesel.

Catalizadores	Compuesto	Ejemplo	Referencia
<b>Homogéneos</b>	Básicos	NaOH, KOH, Ba(OH) <sub>2</sub> , NaCH <sub>3</sub> O, KCH <sub>3</sub> O.	Gryglewicz, (1999)
	Ácidos	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl.	Zheng et al. (2006)
<b>Heterogéneos</b>	Óxidos metálicos	CaO, WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	Kouzu et al. (2008). Park et al. (2008) Peng et al. (2008)
	Resinas de intercambio	Hidrotalcita KW2200.	Leclercq, (2001)
	Compuestos organometálicos	Ortotitanato de tetrabutilo.	Gheorghiu, (1996)
	Zeolitas	NaCsX. Zeolita Y (Y756)	Leclercq, (2001) Brito et al. (2007)
<b>Enzimáticos</b>	Lipasas	Lipasa candida antártica	Watanabe, (2001)
	inmovilizadas	Novozym 435, Rhizopus oryzae	Chen et al. (2006)

## 1.6 ACEITES UTILIZADOS EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

Las materias primas que se emplean en la obtención de biodiesel son muy variadas y generalmente se utiliza diversos tipo de insumos que contengan triglicéridos, la clasificación de las grasas y aceites utilizados se muestran en Tabla 1.3, en donde se indican algunos ejemplos (Janaun 2010).

**Tabla 1.3.** Aceites y grasas utilizadas en la producción de biodiesel.

Aceites				Grasas	
Vegetales	Vegetales alternativos	Semillas modificadas genéticamente	Otras fuentes	Usado	Grasas animales
Girasol	Brassica carinata	Girasol de alto oléico	Producciones microbianas	Frituras.	Sebo de vaca
Colza	Cynara curdunculus		Microalgas		Sebo de búfalo
Soja	Camelina sativa				Grasa de pollo
Coco	Crambe abyssinica				Grasa de pescado
Palma	Pogianus				
Canola					

## 1.7 PROPIEDADES DEL BIODIESEL

El biodiesel producido a partir de aceite (sin importar la fuente graso) debe cumplir con ciertas características finales de calidad para ser considerado biodiesel y las cuales están reguladas por normas. La ASTM D6751 para EE.UU y EN14214 para Europea; (Knothe, 2009).

La norma D 6751 (para biodiesel 100), dictamina los límites en impurezas (ya sea glicerol, metanol, materia prima no convertida y catalizador).

En las Tablas 1.4 y 1.5 se presentan las especificaciones de las normas internacionales del combustible biodiesel. (Atadashi, 2010).

**Tabla 1.4.** Biodiesel, B100, especificación-ASTM-D-6571-06

<b>Propiedad</b>	<b>Unidades</b>	<b>Limites</b>	<b>Método ASTM</b>
<b>Punto de inflamación</b>	° C	130 min	D93
<b>Agua y sedimentos</b>	Vol.%	0.050 máx.	D2709
<b>Viscosidad cinemática 40 °C</b>	mm <sup>2</sup> /s	1.9-6.0	D445
<b>Cenizas sulfatadas</b>	Masa%	0.020 máx.	D874
<b>Sulfuro</b>	-	-	D5453
<b>S grado 15</b>	ppm	15 máx.	-
<b>S grado 500</b>	-	500 máx.	-
<b>Corrosión</b>	-	No. 3 max	D130
<b>Cetonas</b>	-	47 min	D613
<b>Punto nube</b>	°C	Report	D2500
<b>Residuos de carbón (100% muestra)</b>	Masa%	0.050 máx.	D4530 <sup>a</sup>
<b>Numero ácido</b>	mg KOH/g	0.50 máx.	D664
<b>Glicerina libre</b>	Masa%	0.020 máx.	D6584
<b>Glicerina total</b>	Masa%	0.240 máx.	D6584
<b>Contenido de fosforo</b>	Masa%	0.001 máx.	D4951
<b>Temperatura de destilación equivalente atmosférico</b>	° C	360 máx.	D1160
<b>Sodio/ potasio</b>	ppm	5 máx. combinado	UOP391

<sup>a</sup> el residuo de carbono se ejecutan en la muestra 100%

**Tabla 1.5.** Estándar internacional (EN 14214) requerimientos para biodiesel

<b>Propiedad</b>	<b>Unidades</b>	<b>Límite inferior</b>	<b>Límite superior</b>	<b>Método de ensayo</b>
<b>Contenido de esteres</b>	% (m/m)	96.5	----	P <sub>T</sub> EN14103d
<b>Densidad (15°C)</b>	Kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN ISO 3675/EN ISO 12185
<b>Viscosidad (40°C)</b>	mm <sup>2</sup> /s	3.5	5.0	EN ISO 3104
<b>Punto de inflamación</b>	°C	>101	----	ISO CD 3679e
<b>Sulfuro</b>	mg/kg	----	10	----
<b>Cetonas</b>	----	51	----	EN ISO 5165
<b>Cenizas sulfatadas</b>	% (m/m)	----	0.02	ISO 3987
<b>Contenido de agua</b>	mg/kg	----	500	EN ISO 12937
<b>Contaminación total</b>	mg/kg	----	24	EN 12662
<b>Corrosión</b>	Valoración	Clase 1	Clase 1	EN ISO 2160
<b>Estabilidad a la oxidación a 110 °C</b>	h	6	----	pr EN 14112 k
<b>Valor de acidez</b>	mg de KOH/g	----	0.5	pr EN 14104
<b>Valor de yodo</b>	----	----	120	pr EN 14111
<b>Ester metílico de ácido linoleico</b>	% (m/m)	----	12	pr EN 14103 d

Tabla 1.5. Continuación

Propiedad	Unidades	Límite inferior	Límite superior	Método de ensayo
<b>Ester metílico de ácido linoleico</b>	% (m/m)	----	12	pr EN 14103 d
<b>Metil ester poliinsaturados</b>	% (m/m)	----	1	----
<b>Contenido de metanol</b>	% (m/m)	----	0.2	pr EN 141101
<b>Contenido de monoglicéridos</b>	% (m/m)	----	0.8	pr EN 14105m
<b>Contenido de diglicéridos</b>	% (m/m)	----	0.2	pr EN 14105m
<b>Contenido de triglicéridos</b>	% (m/m)	----	0.2	pr EN14105m
<b>Glicerina libre</b>	% (m/m)	----	0.02	pr EN 14105m/pr EN 14106
<b>Glicerina total</b>	% (m/m)	----	0.25	pr EN14105m
<b>Metales alcalinos (Na y K)</b>	mg/kg	----	5	pr EN 14105/pr EN 14109
<b>Contenido de fosforo</b>	mg/kg	----	10	pr EN 14107p



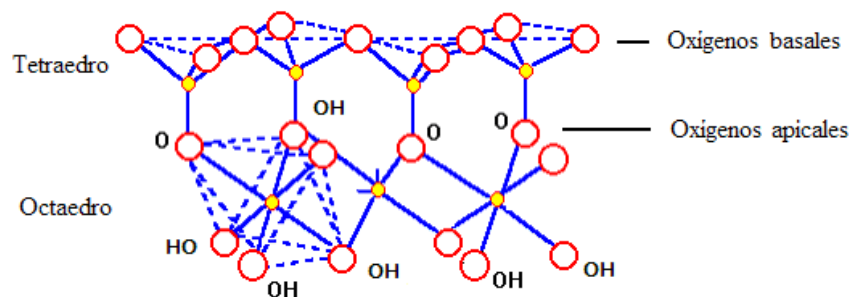
## CAPITULO 2.

### ARCILLAS O FILOSICATOS

Las arcillas son definidas como minerales naturales cristalinos compuesto principalmente por granos finos, formado por partículas muy pequeñas, las cuales poseen un tamaño inferior de 2  $\mu\text{m}$ , compuestas principalmente por silicatos hidratados de aluminio, hierro y/o magnesio.

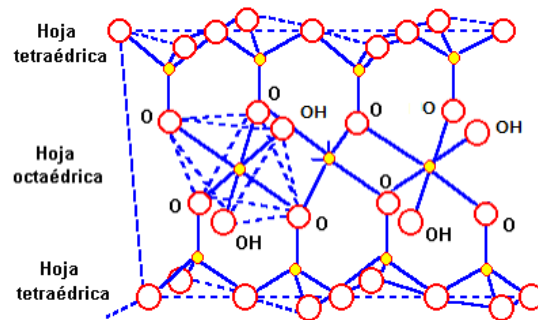
#### 2.1. Estructura de los filosilicatos

Los filosilicatos están constituidos por una unidad estructural tetraédrica de  $(\text{SiO})_4^{4-}$  que se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas de extensión infinita, en donde los átomos se entrelazan entre sí y se denominan basales, los oxígenos que se encuentra en el extremo opuesto se denominan apicales (Velde, 1992). El tetraedro Si-O se encuentra eléctricamente descompensado por lo que debe unirse a otros cationes para neutralizarse. Los oxígenos apicales de los tetraedros, al mismo tiempo forman parte de una capa octaédrica adyacente de alúmina ( $\text{AlO}_6$ ), en la que cada octaedro individual está unido lateralmente por oxígenos compartidos. El oxígeno en ocasiones, puede ser sustituido por grupos OH. Cuando las láminas del filosilicato se encuentra conformada con una capa tetraédrica y una capa octaédrica se denominan **1:1** o **T:O** (Tetraedro: Octaedro) (Figura 2.1).



**Figura 2.1.** Unión entre tetraedro y octaedro a través de oxígenos comunes. Los octaedros contienen oxígeno e iones hidroxilo mientras que los tetraedros contienen sólo oxígeno. ● Átomo de aluminio, magnesio, hierro, etc. ○ Átomo de oxígeno y/o grupo -OH.

Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose 2:1 o T:O:T. (Figura 2.2).



**Figura 2.2.** Lámina TOT o 2:1. ● Átomo de aluminio, magnesio, hierro, etc.

○ Átomo de oxígeno y/o grupo -OH.

La unidad estructural más pequeña de un filosilicato contiene tres octaedros. Si los tres octaedros están ocupados, es decir que tiene cationes en sus centros, la capa es clasificada como trioctaédrica; mientras que cuando dos de los octaedros están ocupados y el tercer octaédrico está vacante, la capa es clasificada como dioctaédrica.

Los cationes octaédricos usualmente pueden estar representados por,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ , pero también pueden existir en combinación con otros cationes de tamaño medio, tales como Li, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu y Zn (Brindley, 1980), esta sustitución isomórfica genera exceso de cargas negativas, de manera que el balance de carga se mantiene por la presencia de cationes hidratados tales como  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , etc., o de moléculas polares en el espacio interlamilar, generando la expansión de la red estructural. La sustitución isomórfica, es responsable de muchas propiedades químicas y físicas de la arcilla (Liu, 2009).

## 2.2 Clasificación

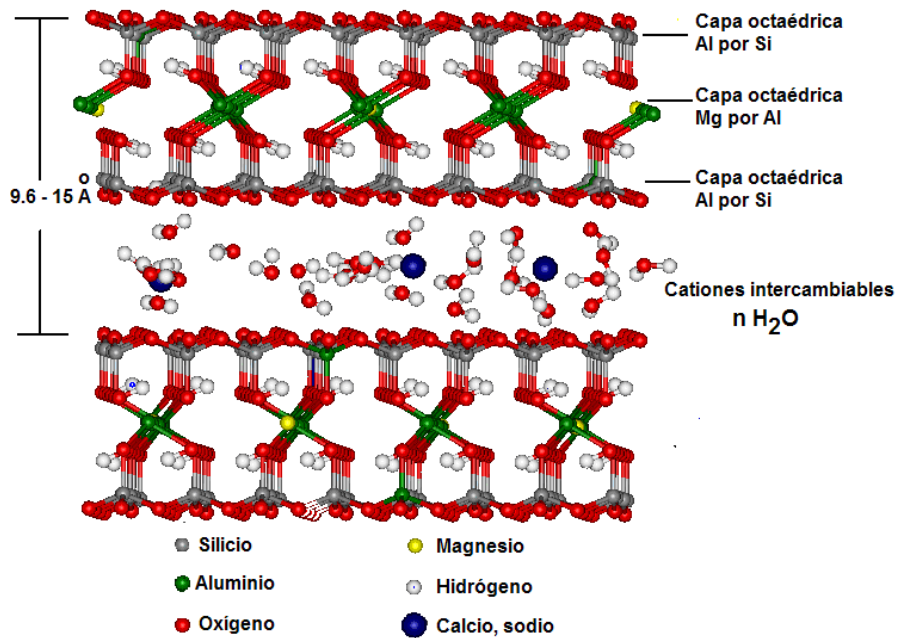
En la Tabla 2.1 se presenta la clasificación de los filosilicatos, en función del tipo de lámina, (1:1 ó 2:1), en grupos (en función de la carga), subgrupos (en función del número de sustituciones de los octaedros) y en especies (en función del tipo de catión en la sustitución isomórfica). (Brindley, 1980).

**Tabla 2.1** Esquema de clasificación para filosilicatos relacionadas con los minerales arcillosos.

Tipo de lámina	Grupo ( $\underline{x}$ = carga por fórmula unitaria)	Subgrupo	Especies
1:1	Caolinita-serpentina	Caolinita	Caolinita, dickita, haloisita
	$\underline{x} \sim 0$	Serpentina	Crisotila, lizardita, amesita
2:1	Pirofilosilicato-talco	Pirofilita	Pirofilita
	$\underline{x} \sim 0$	Talco	Talco
	<b>Esmectita</b>	<b>Esmectita dioctaédrica</b>	<b>Montmorillonita</b> , beidelita
	$\underline{x} \sim 0.2-0.6$	Esmectita trioctaédrica	Saponita, hectorita, saunonita
	Vermiculita	Vermiculita dioctaédrica	Vermiculita dioctaédrica
	$\underline{x} \sim 0.6-0.9$	Vermiculita trioctaédrica	Vermiculita trioctaédrica
	Mica	Mica dioctaédrica	Muscovita, paragonita
	$\underline{x} \sim 1$	Mica trioctaédrica	Phlogopita, biotita, lepidolita
	Mica quebradiza	Mica brillante dioctaédrica	Margarita
	$\underline{x} \sim 2$	Mica brillante trioctaédrica	Clintonita, anandita
	Clorita	Clorita dioctaédrica	Donbassita
	$\underline{x}$ variable	Clorita di, trioctaédrica	Cookeita, sudoita
	Clorita trioctaédrica	Clinoclora, camosita, nimita	

## 2.3. Esmectitas

Las esmectitas son minerales arcillosos dioctaédricos o trioctaédricos de estructura laminar 2:1 con una carga por fórmula unitaria ( $\underline{x}$ )  $\sim 0.2-0.6$ . En particular cuando una esmectita dioctaédrica se encuentra sustituida isomórficamente en la capa tetraédrica por  $Al^{3+}$  y en la capa octaédrica por  $Mg^{2+}$ , se denomina montmorillonita. La fórmula general de este mineral arcilloso es  $Ca_{0.2}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$  (Figura 2.3).



**Figura 2.3.** Representación esquemática de la estructura de montmorillonita.

Dimensiones del cristal:  $a= 5.28 \text{ \AA}$ ,  $b=9.14 \text{ \AA}$  y  $c=\text{variable}$ .

Es importante mencionar que los minerales arcillosos que predominantemente tienen esmectitas se les denomina bentonitas, la especie montmorillonita es el componente principal de muchas bentonitas (entre 80-90% en peso), el remanente consiste de una mezcla de impurezas minerales incluyendo cuarzo, cristobalita, feldspatos y otros minerales arcillosos, dependiendo de su origen geológico

## 2.4 PROPIEDADES

### a) Área superficial.

Las arcillas poseen una gran área superficial debido a que el área superficial de una arcilla se define como el producto del área de la superficie externa más el área de la superficie interna, por unidad de masa; expresada en  $\text{m}^2/\text{g}$ . Las montmorillonitas poseen una área superficial en un intervalo de 80 – 300  $\text{m}^2/\text{g}$ , dicha propiedad le confiere una gran gama de usos en diferentes ramas de la química de la ciencia.

b) Capacidad de intercambio catiónico (CIC).

Los cationes del espacio interlaminar de las esmectitas se encuentran débilmente ligados y con estado variable de hidratación. Estos iones pueden ser intercambiados por otros iones, a los miliequivalentes (meq) de cationes intercambiables por cada 100 g de arcilla se les denomina Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)(Figura. 2.2). La montmorillonita presenta valores de CIC entre 66 -123 en meq/100 g (Borden, 2001).

c) Capacidad de absorción y adsorción

La capacidad de absorción de estos materiales está directamente relacionada con la superficie específica y porosidad que presentan. Existen dos tipos de procesos que difícilmente se presentan de forma aislada como son la absorción y la adsorción.

La absorción es un proceso físico que implica la retención por capilaridad a diferencia de la adsorción el cual es proceso donde existen procesos químicos entre un adsorbente en este caso material arcilloso y el adsorbato que pueden ser compuestos en estado líquido o gaseoso.

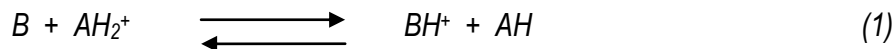
La capacidad de adsorción se expresa en porcentaje de adsorbato con respecto a la masa y depende, para una misma arcilla, de la sustancia de que se trate. Por ejemplo la absorción de agua en arcillas absorbentes es mayor del 100% con respecto al peso de la misma.

d) Función de Acidez de Hammett.

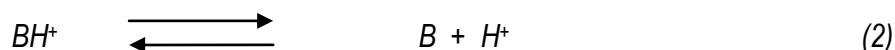
Un ácido se define como una sustancia que al disociarse en agua produce iones hidrógeno. Brönsted generalizó este concepto relacionándolo a otros disolventes y posteriormente G. N. Lewis extendió el concepto ácido-base a sistemas no próticos. Y definió una como una sustancia que puede aceptar electrones y una base es una sustancia que puede donar electrones. En particular la acidez de Brönsted es medida a través de una escala de pH, que va desde 0 hasta 14. Considerando la aplicación limitada de la escala de pH, Hammett y Deyrup desarrollaron una escala que expresara la acidez de soluciones más

concentradas o no acuosas. El método consiste en medir el grado de protonación de un indicador básico débil, en una solución ácida (Hammett, 1932).

El equilibrio de transferencia de protones en solución ácida entre una base débil electro-neutral (B) y el protón solvatado (AH) se da en la ecuación 1.



Entonces la disociación de la base protonada queda de la forma siguiente:



Por lo tanto la constante de equilibrio termodinámica ( $K_{BH^+}$ ), es expresada como:

$$K_{BH^+} = \frac{a_{H^+} a_B}{a_{BH^+}} = a_{H^+} \left( \frac{C_{B^+}}{C_{BH^+}} \right) \left( \frac{f_B}{f_{BH^+}} \right) \quad (3)$$

En la cual  $a$  es la actividad,  $C$  la concentración y  $f$  el coeficiente de actividad. De la ecuación (3) se deduce que:

$$\left( \frac{1}{a_{H^+}} \right) \left( \frac{f_B}{f_{BH^+}} \right) = \left( \frac{1}{K_{BH^+}} \right) \left( \frac{C_B}{C_{BH^+}} \right) \quad (4)$$

Aplicando logaritmo de base 10 a ambos lados de la expresión (4)

$$-\log a_{H^+} \left( \frac{f_B}{f_{BH^+}} \right) = -\log K_{BH^+} + \log \frac{C_B}{C_{BH^+}} \quad (5)$$

El término de la derecha Hammett y Deyrup lo definieron como la función de acidez (**Ho**), por lo tanto:

$$H_o = -\log a_{H^+} \left( \frac{f_B}{f_{BH^+}} \right) = pH + \log \frac{f_B}{f_{BH^+}} \quad (6)$$

Es importante hacer notar que en soluciones diluidas los coeficientes de actividad tienden a la unidad, por lo tanto la función de acidez de Hammett es igual al pH.

$$H_o = pH = pK_{BH^+} - \log \frac{C_{B^+}}{C_{BH^+}} \quad (7)$$

Guillespie propuso una escala arbitraria, que es aceptada actualmente, definiendo un superácido como aquel sistema que es más fuerte que el ácido sulfúrico al 100%, y que presenta una función de acidez  $H_o < -12.0$ . Los superácidos, de forma similar a los sistemas ácidos convencionales, incluyen tanto ácidos de Brönsted como de Lewis, superácidos práticos conteniendo derivados que pueden incrementar su acidez por varias combinaciones con ácidos de Lewis (ácidos conjugados). Los indicadores básicos que se emplean regularmente para determinar la función de acidez en sólidos, son aminas tales como 4-nitroanilina, 4-nitrodifenilamina, 4-nitrozobenceno, 6-bromo-2,4-dinitroanilina, antraquinona, 1-cloro-4-nitrobenceno, 2,4-dinitrotolueno, 3-nitrotolueno, 2,4-dinitrofluorobenceno, violeta de genciana, cristal violeta, rojo congo, etc.

## 2.5 CARACTERIZACIÓN

### 2.5.1 Técnicas de caracterización de las arcillas

Existen diversas técnicas por medio de las cuales se llegan a conocer las características de un aluminosilicato, tales como composición química, área superficial, volumen y tamaño de poro, presencia de iones paramagnéticos, etc. (Vargas, 2011), a continuación se describen las técnicas utilizadas en este estudio.

**Difracción de Rayos X (DRX):** Los compuestos presentan una distribución regular en el espacio. La difracción de rayos X es utilizada para determinar la distribución de átomos, iones o moléculas de catalizadores sólidos cristalinos. En términos de la interacción de la radiación con el material, la difracción involucra un cambio en la dirección de la radiación incidente, sin cambio en esta energía. La determinación de la estructura por difracción depende de la periodicidad de la estructura y por lo tanto produce una imagen media o de largo alcance. Desordenes locales como defectos, impurezas, etc., aparecen en el patrón de difracción como una dispersión difusa en el fondo.

**Resonancia Magnética Nuclear con Giro de Ángulo Mágico (RMN- GAM) de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  (de estado sólido):** Se ha acreditado como una técnica válida para examinar la estructura y dinámica de materiales orgánicos, inorgánicos, biológicos, contaminantes ocluidos o soportados en diferentes materiales. En particular, la RMN-GAM permite diferenciar el ambiente químico local y puntual de los átomos que componen la estructura de las arcillas a través del estudio de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  (Bradley, 2007).

**Espectrofotometría de absorción en el Infrarrojo (IR):** Permite adquirir información de la naturaleza de los sustituyentes isomórficos, distingue hidroxilos estructurales de los del agua molecular y reconoce las impurezas cristalinas y amorfas (Madejova, 2001).

**Microscopia Electrónica de Barrido (MEB):** Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, creando una imagen ampliada de la superficie de un objeto. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Con ayuda de esta técnica las muestras se pueden ampliar 200,000 veces o más.

**Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE):** Reconoce la determinación de centros de imperfección sobre las redes de aluminosilicatos o sobre la superficie externa de la montmorillonita, y evidencia la presencia de iones paramagnéticos  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ , etc., hasta concentraciones  $1 \times 10^{-8}$  mol y se emplea para elucidar la estructura, confirmar la movilidad de los iones interlaminares o intercambiables, entre ellos, por ejemplo,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  (McBride,)

**Análisis Térmico Gravimétrico:** Involucra una aproximación fenomenológica dinámica para el estudio de minerales que manifiestan una respuesta a los cambios de temperatura y a la fugacidad del agua que afectan la estabilidad de la arcilla (Guggeheim, 2001).



**Adsorción-desorción de Nitrógeno (N<sub>2</sub>):** Una de las propiedades más importantes de las arcillas son el área superficial específica así como el volumen de poro, diámetro de poro y la distribución de tamaño de poro. Para determinar la textura de catalizadores y materiales, se aprovecha el fenómeno de adsorción, ya que las fuerzas moleculares en la superficie de un sólido se encuentran en estado de desequilibrio también denominado estado de insaturación, por lo que para lograr el equilibrio responden atrayendo hacia ellas y reteniendo gases o sustancias disueltas con las que se mantengan en contacto.

## 2.6 ARCILLAS UTILIZADAS COMO CATALIZADORES.

En la actualidad los materiales arcillosos presentan una importancia relevante debido a que se han encontrado una gran variedad de aplicaciones en la construcción, cerámicas, papel, productos farmacéuticos, en la industria de los detergentes, en la agricultura, los polímeros entre otros.

El uso de aluminosilicatos modificados con ácidos o por intercambio catiónico se ha extendido en el campo de la catálisis debido a su acidez de Brønsted y de Lewis, así como a sus propiedades superficiales. Es importante mencionar que las arcillas montmorilloníticas promueven diversas reacciones químicas, tales como oligomerización, producción de tioacetales y oxatolanos, así como la formación de éteres, la promoción de alquilación de Friedel-Crafts, reacciones de deshidratación, de adición y diversas reacciones del tipo de Diels-Alder, Heck y Suzuki, (Laszlo, 1984, Miranda, 2003; Chitnis, 1997).

## 2.7 FORMACION DE NANOCOMPOSITOS CON ARCILLAS

Se denomina nanocompositos a materiales que están conformados por dos o más compuestos, en donde uno de ellos se encuentra en mayor proporción, denominado matriz y el compuesto en menor porcentaje se le denomina carga y al menos uno de ellos se encuentra en tamaño nanométrico. Tanto la matriz como la carga pueden ser de diferentes materiales, lo que da como resultado nanocompositos de matriz-carga como: metal-metal, metal-inorgánico o inorgánico-metal, orgánico-metal, orgánico-inorgánico, entre otras.

Las propiedades de los nanocompositos pueden llegar a ser muy variadas ya que depende de la matriz y la carga empleadas, sin embargo; cabe mencionar que se ha demostrado que en algunos casos las propiedades mecánicas, se ven altamente mejoradas (Poblete 2002). También existen compuestos a los que se les han encontrado propiedades muy prometedoras en el campo de almacenamiento de energía como dispositivos electrónicos y ópticos, así como sensores ya que la conductividad eléctrica y la estabilidad térmica que presentan han revolucionado muchos de estos dispositivos (Soundararajah, 2009).

Las ventajas que se han encontrado al usar nanocompositos han atraído consigo un amplio estudio en estos materiales ya que las aplicaciones que se les han dado son muchas y son en diferentes ramos. Los nanocompositos han encontrado aplicaciones muy variadas como son: en la construcción se ha logrado nanocompositos con mejoras en las propiedades mecánicas. En la eléctrica, electrónica, optoelectrónica y sensores: son los nanotubos de carbono, los superconductores, actuadores electromecánicos variantes de electrodos así como en la interferencia electromagnética (Paul 2008). En la síntesis de polímeros: se han utilizado una gran cantidad de nanocompositos para la síntesis, obtención y preparación de diversos compuestos. Estos incluyen poliamidas, policarbonatos, poliuretanos, también poliolefinas etc. Además de la obtención de los polímeros convencionales los nanocompositos también se han utilizado para polímeros con características específicos como son: los polímeros de N-heterocíclicos como el polipirrol y poliaromáticos tales como polianilina y el polivinilcarbazol conocido por su alta estabilidad térmica y propiedades optoelectrónicas.y los polímeros biodegradables: polisuccinato de butileno, poliéster no saturado, polihidroxilados de butirato, poliéster alifático, etc. (Sinha 2003).

## CAPITULO 3.

### LA QUÍMICA VERDE Y LA CATALISIS HETEROGÉNEA

A principios de la década de 1990, Anastas y Co. de la Agencia de Protección Medioambiental (EPA) de los EE UU, acuñan el concepto de QUÍMICA VERDE que se ocupa del diseño de productos o procesos químicos que reduzcan y eliminen el uso y producción de sustancias peligrosas. Posteriormente se publica el libro Green Chemistry: Theory and Practice (Anastas y Warner, 1998), que se considera la Biblia de la Química Verde. En este se exponen los llamados Doce Principios de la Química Verde, criterios que nos ayudan a valorar cuán respetuoso es con el medio ambiente un producto químico, reacción o proceso (Tabla 3.1).

**Tabla 3.1.** Los doce principios de la Química Verde

- 1) Prevención de residuos: es preferible evitar la producción de un residuo que tratar de limpiarlo una vez que se haya formado.
- 2) Economía atómica: los métodos de síntesis deben de diseñarse de manera que incorporen al máximo, en el producto final, todos los materiales usados durante el proceso, minimizando la formación de subproductos.
- 3) Usar metodologías que generen productos con toxicidad reducida: siempre que sea posible, los métodos de síntesis deben utilizar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente.
- 4) Generar productos eficaces pero no tóxicos: los productos químicos deberán de mantener la eficacia, a la vez que reducir su toxicidad.
- 5) Reducir el uso de sustancias auxiliares: se evitará, en lo posible, el uso de sustancias que no sean imprescindibles (disolventes, reactivos para llevar a cabo separaciones, etc.) y en el caso de que se utilicen que sean lo más inocuos posible.
- 6) Disminuir el consumo energético: los requerimientos energéticos serán catalogados por su impacto medioambiental y económico, reduciéndose todo lo posible. Se intentará llevar a cabo los métodos de síntesis a temperatura y presión ambientes.
- 7) Utilizar materias primas renovables: la materia prima ha de ser preferiblemente renovable en vez de agotable, siempre que sea técnica y económicamente viable.
- 8) Evitar derivados innecesarios: se evitará en lo posible la formación de derivados (grupos de bloqueo,

de protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos).

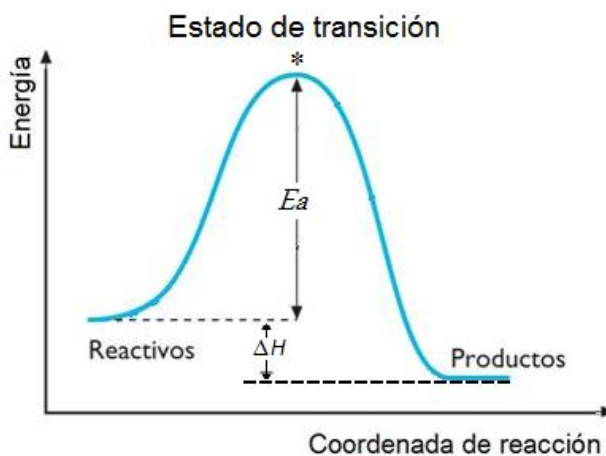
9) Potenciar la catálisis: se emplearán reactivos catalíticos (lo más selectivos posible), preferentemente reutilizables, en lugar de reactivos estequiométricos.

10) Generar productos biodegradables: los productos químicos se diseñarán de tal manera que al finalizar su función no persistan en el medio ambiente sino que se transformen en productos de degradación inocuos.

11) Desarrollar metodologías analíticas para la monitorización en tiempo real de los procesos: las metodologías analíticas serán desarrolladas para permitir una monitorización y control en tiempo real del proceso.

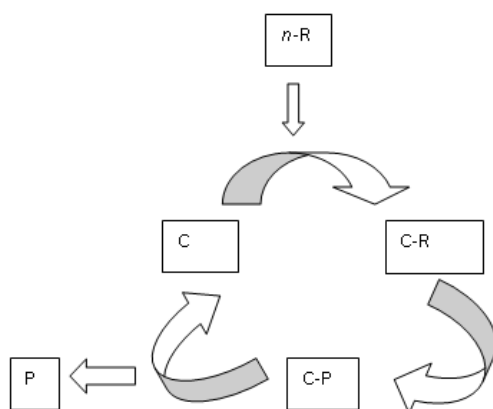
12) Minimizar el potencial de accidentes químicos: se elegirán las sustancias empleadas en los procesos químicos de forma que se minimice el riesgo de accidentes químicos, incluidas las emanaciones, explosiones e incendios.

Para estudiar completamente un proceso catalítico es necesario analizarlo desde el punto de vista termodinámico, cinético y de su mecanismo. De acuerdo con la termodinámica, para que una reacción química se lleve a cabo debe ser en primer lugar termodinámicamente permitida ( $\Delta G = -$ ). Adicionalmente para que se lleve a cabo el proceso se requiere de aplicar energía, denominada energía de activación ( $E_a$ ), esta puede ser aplicada en forma de agitación, calor, energía solar, microondas, infrarrojo, ultrasonido, etc. La  $E_a$  llevará a los reactantes a un estado de transición y posteriormente a la formación de productos (Figura 3.1).



**Figura 3.1.** Energía de activación de una reacción exotérmica.

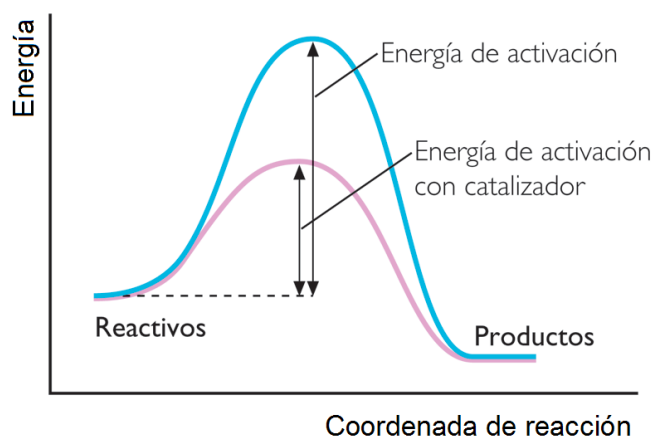
Cuando se adiciona un catalizador a una reacción química, se incrementa la rapidez de la transformación química, al respecto la catálisis presenta algunas características mostradas en la Tabla 3.2. Una particularidad de los catalizadores, es que permanecen intactos al final de la reacción. Cabe hacer notar que se genera un mecanismo alterno que involucra al catalizador y que se representa por un ciclo conocido como ciclo catalítico, en el que se simboliza con flechas hacia el ciclo los reactantes y con flechas hacia fuera del ciclo los productos obtenidos (Figura 3.2). El ciclo inicia con la adición del reactante, el cual se une al catalizador (C) generando una serie de transformaciones químicas, hasta obtener el producto, este sale del ciclo y nuevas moléculas de reactante repetirán el proceso  $n$ -veces.



**Figura 3.2.** Ciclo catalítico. C: catalizador; R: reactante; P: producto

<b>Tabla 3.2. Características de la catalizadores</b>
1. La presencia de un catalizador genera un mecanismo alterno con menor energía de activación que el proceso sin catalizador.
2. El catalizador participa químicamente en el mecanismo, sin embargo al final de la reacción queda químicamente inalterado.
3. Un catalizador no modifica la condición de equilibrio, esto es, no incrementa el rendimiento.
4. El catalizador debe adicionarse a la reacción en cantidades catalíticas (menor al 10%).
5. El orden de reacción respecto al catalizador generalmente es de orden uno.

Adicionalmente, el mecanismo alterno obtenido por la presencia del catalizador, presenta menor energía de activación que la reacción no catalizada como se muestra en la Figura 3.3, disminuyendo el consumo de energía de la reacción (*principio número 6*), es probable incluso que la síntesis se realice a temperatura y presión ambientes, Los valores de la energía de activación varían con la reacción y el catalizador utilizado, al respecto en la Tabla 3.3 se muestra algunos ejemplos comparativos de reacciones no catalizadas y catalizadas con diferentes catalizadores con sus valores de  $E_a$  respectivos.



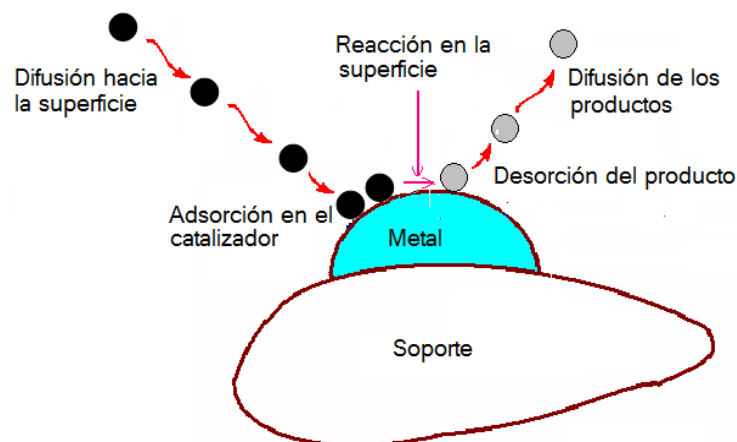
**Figura 3.3.** Comparación de la energía de activación de una reacción no catalizada comparada con una catalizada. La condición de equilibrio de la reacción catalizada se conserva en la reacción

Es importante notar que el catalizador modifica la energía de activación ( $E_a$ ), pero no la condición de equilibrio termodinámica, esto es, la conversión máxima de los reactantes es la misma, tanto en la reacción catalizada como en la no catalizada. Sin embargo debido al incremento en la rapidez se llega en un tiempo mucho menor al máximo rendimiento. Al lograr el máximo rendimiento, se realiza una importante prevención de residuos, cumpliendo con el *principio número uno* de la química verde. Adjuntamente, los tiempos de reacción son más cortos, por lo que disminuye el consumo de energía (*principio número cinco*).

### 3.1. Catálisis heterogénea.

Cuando el catalizador y los reactantes se encuentran en diferentes fases se dice que es una catálisis heterogénea, usualmente el catalizador es un sólido y puede ser inclusive las paredes del reactor. Los reactantes y productos se encuentran en estado gaseoso o en solución líquida. El mecanismo general de la catálisis heterogénea ocurre en cinco etapas (Figura 3.4).

1. Difusión de las moléculas reactantes, de la fase fluida, hacia la superficie del catalizador.
2. Adsorción de las moléculas, reactantes, en la superficie del catalizador,
3. Reacción en la superficie catalítica,
4. Desorción de los productos de la superficie catalítica
5. Difusión de los productos hacia la fase fluida.



**Figura 3.4.** Mecanismo general de la catálisis heterogénea.

La rapidez de las reacciones está determinada por la(s) etapa(s) más lentas y cualquiera de estos procesos o una combinación de ellos, puede ser lenta. Al respecto las etapas de difusión ya sea de reactantes o productos son muy rápidas y no constituyen un factor importante en la rapidez de la reacción. Por lo tanto alguna de las etapas restantes debe ser la más lenta y es la que impone la rapidez de la reacción.

### 3.2. Catálisis homogénea vs Heterogénea.

En la catálisis homogénea, generalmente, el catalizador no se recupera y para separar el producto del seno de la solución, es necesario realizar una serie de procedimientos tales como conversión a sales, además de requerir operaciones unitarias adicionales tales como, filtración, extracción, destilación, etc., lo que incrementa la cantidad de residuos y los costos de operación, tanto por la pérdida del catalizador, como por los disolventes, reactivos y equipos adicionales utilizados en el proceso de recuperación del producto.

En la catálisis heterogénea, habitualmente el catalizador es un sólido y los productos se encuentran en fase gas o fase líquida. En particular cuando los productos están en fase líquida o en solución, el catalizador se recupera por filtración, reduciéndose el uso de sustancias auxiliares, cumpliéndose entonces con el *principio número cinco de la química verde*. Además de evitar la modificación temporal del procesos químicos, para separar el producto del catalizador, aplicándose el *principio número ocho*. Aunque el catalizador después de ser recuperado requiere de una activación previa, las pérdidas económicas son mínimas debido a que este es reutilizado. En la Tabla 3.3, se presentan las ventajas de utilizar un proceso de catálisis heterogénea en lugar de un proceso de catálisis homogénea.

**Tabla 3.3.** Ventajas de la catálisis heterogénea sobre la homogénea

	<b>Catálisis heterogénea</b>	<b>Catálisis homogénea</b>
<b>Conversión</b>	Alta	Alta
<b>Procesos de separación</b>	Sin problemas de separación	Extracción, destilación, filtración
<b>Equipo adicional requerido</b>	No	Sí
<b>Costos de las pérdidas de catalizador, regeneración, activación, deposición</b>	Mínimos	Altos
<b>Concentración del catalizador en la reacción</b>	Variable	Baja
<b>Costos</b>		



La catálisis es considerada como el pilar fundamental de la química verde (Anastas, 2003), ya que cumple con la mayoría de los principios de la misma, incluidos los más bajos requisitos de energía, cantidades catalíticas frente a cantidades estequiométricas de materiales, el aumento de la selectividad, permite la utilización de materiales menos tóxicos, así como la disminución de procesos y agentes de separación.

En particular la catálisis heterogénea, aborda la mayor parte de los objetivos de la química verde, proporcionando la facilidad de separación de producto y catalizador, eliminando así la necesidad de separación a través de destilación o extracción. Además, catalizadores benignos con el medio ambiente tales como arcillas y zeolitas, sustituyen a catalizadores peligrosos que son utilizados actualmente.

Con el objetivo de reducir la cantidad de residuos generados en los procesos industriales, la toxicidad de los mismos a la salud y al medio ambiente, reducir el consumo de energía, de utilizar materias primas renovable, generar productos biodegradables y eliminar los contaminantes químicos de los efluentes, en la última década las investigaciones han convergido hacia el diseño y aplicación de nuevos catalizadores ecoamigables tales como ácidos soportados en zeolitas, montmorillonitas y caolinitas así como sistemas catalíticos que logren al mismo tiempo la protección a la salud, al medio ambiente y beneficios económicos en la producción industrial, con base en los principios de la química verde (Anastas y Warner, 1998).

## CAPITULO 4

### MÉTODOS Y MATERIALES

#### 4.1 MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS.

En esta sección se describen los materiales, reactivos y equipos utilizados en la síntesis y caracterización del catalizador, en la determinación de función de acidez de Hammett, así como para, la obtención de biodiesel y el seguimiento de la reacción.

**Tabla 4.1.** Material, reactivos y equipo utilizado en la Síntesis del catalizador.

MATERIAL	REACTIVOS	EQUIPO
Mortero y pistilo	Arcilla bentonítica*	
Probetas de 2 000 mL	Acido alcanforsulfónico**	Estufa de Secado de Material Kottermann 2737 EAM
Vaso de precipitados de 2 000 mL	Agua destilada	Parrilla de calentamiento con agitación VWR
Refrigerante 24/40	Agua desionizada	Balanza analítica OHAUS modelo DV215CD
Matraz de bola de 1 000 mL		
Embudo Büchner		
Matraz kitazato de 25 mL.		
Termómetro en el ámbito de - 10 a 100 °C		
Vidrio de reloj		
Cristalizador		

\*Arcilla obtenida del Estado de Puebla

\*\*Obtenido de Aldrich

**Tabla 4.2.** . Material, reactivos y equipo utilizado en la Determinación de la Función de Hammett.

MATERIAL	REACTIVOS	EQUIPO
Viales de 10 mL con tapa de rosca.	Arcilla purificada sin acidificar	Parrilla de agitación con calentamiento VWR
Matraces volumétricos	Arcilla purificada con tratamiento ácido (catalizador)	Espectrofotómetro Jenway 6405 UV/Vis.
Pipetas graduadas de 2 mL	6-bromo-2,4-dinitroanilina	Estufa de Secado de Material Kottermann 2737 EAM
Pipetas volumétricas de 5mL	4-nitroazobenceno (anaranjado de metilo)	
Vidrio de reloj	Violeta de genciana	
Gradilla metálica	Cristal violeta	
Vaso de precipitados de 600 mL	Rojo neutro	
Espátula	Acetona*	
Termómetro -10 a 110 °C.		
Picetas		
Celdas de vidrio		

\*Obtenidas de Aldrich y utilizados sin purificar

**Tabla 4.3.** Material, reactivos y equipo utilizado en la Obtención de biodiesel

<b>MATERIAL</b>	<b>REACTIVOS</b>	<b>EQUIPO</b>
Tubos con tapa de rosca	Aceite vegetal comestible marca Canoil*	Parrilla de agitación con calentamiento VWR
Agitadores magnéticos	Metanol*	
Espátula	Catalizador nanoestructurado	Estufa de Secado de Material Kottermann 2737 EAM
Vidrio de reloj	Acetato de etilo*	
Gradilla metálica	Heptano*	
Viales de 10 mL con tapa de rosca.	Hexano*	
Vaso de precipitados de 250 mL		
Termómetro -10 a 110 °C.		
Picetas		
Pipetas graduadas de 1 mL.		
Pipetas graduadas de 5 mL.		
Pipetas Pasteur.		

\*Utilizados sin tratamiento previo

**Tabla 4.4.** Material, reactivos y equipo utilizado en el seguimiento de la reacción

MATERIAL	REACTIVOS	EQUIPO
Viales de 10 mL con tapa de rosca.	Aceite vegetal comestible marca Canoil*	Placa de aluminio de cromatofolios de silica gel 60 F <sub>254</sub>
Gradilla metálica	Metanol*	Cromatografo de gases MOD SRI 8610C con detector FID Columna MET-Biodiesel, 14 m x 0.53 mm I.D., (P/N 28668-U).
Jeringas de vidrio de 10 µL	Heptano*	
Pipetas pasteur de vidrio	Metil linoleato 99% CG**,	
Chupones de latex	Metil palmitato 99%CG** Metil estearato 99%CG**	

\* Utilizados sin tratamiento previo.

\*\* Estándares adquiridos de Sigma-Aldrich

## 4.2 METODOS

### 4.2.1 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR ECOAMIGABLE

#### 4.2.1.1 Purificación de la montmorillonita.

100 g de una arcilla bentonítica de la región de PUEBLA (MÉXICO) se suspendieron un vaso de precipitados de 2000 mL, con agua destilada, se dejó hidratar por 24 h, se centrifugó a 600 rpm durante 15 min, se decantó el líquido sobrenadante para eliminar material soluble y sales alcalinas y alcalinotérreas. Posteriormente la arcilla se suspendió con 2000 mL de agua destilada en una probeta de 2000 mL, se dejó hidratar por 72 h, y se decantaron 750 mL de la suspensión, los cuales se centrifugaron, a 600 rpm por 15 min. El sólido resultante se secó al vacío a temperatura ambiente. Adicionalmente, la arcilla obtenida se secó a 80 °C. Finalmente, la arcilla seca, se caracterizó empleando las técnicas analíticas habituales,

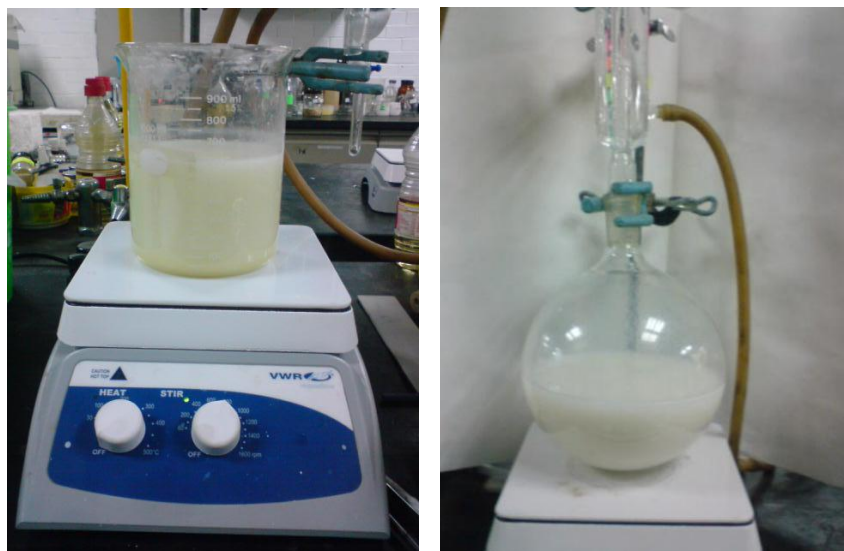
como lo son Difracción de Rayos X (DRX), espectrofotometría de absorción Infrarroja con transformada de Fourier (IRFT), Resonancia Magnética Nuclear con Giro de Ángulo Mágico (RMN-GAM) de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$ , Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE), Adsorción de  $\text{N}_2$ , Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), y microanálisis (EDXS) y por Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)



**Figura 4.1.** Separación por flotación.

#### 4.2.1.2 Síntesis del catalizador.

La arcilla montmorillonita purificada previamente (15 g) fue suspendida en 625 mL de agua desionizada, la suspensión fue agitada por 72 horas. Posteriormente se adicionaron 0.04605 moles de ácido alcanforsulfónico/disuelto en 100 mL de agua desionizada, continuando la agitación durante 17 horas más (Figura 4.2.). El material obtenido se separó por filtración a vacío y se secó en la estufa a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Finalmente se caracterizó empleando las técnicas analíticas correspondientes.



**Figura 4.2.** Suspensión del catalizador

#### 4.2.2. Caracterización del catalizador

El catalizador se caracterizó por medio de diferentes técnicas analíticas, a continuación se menciona el equipo utilizado:

- Difracción de rayos X: equipo Philips PW-1730 a 35 kV y 30 mA, con radiación de rayos Cu K $\alpha$ , filtro de níquel y monocromador secundario de grafito a una velocidad de barrido de 1° min en 2 $\theta$ .
- Resonancia Magnética Nuclear con Giro de Ángulo Mágico: equipo Bruker 300 con pulsos de 4.5  $\mu$ s y tiempos de repetición de 5 s entre los pulsos, frecuencia de giro en el intervalo de 4-4.5 kHz.
- Resonancia Paramagnética Electrónica: equipo Jeol JES-TE300, en onda continua y banda X, con una cavidad cilíndrica en modo TE011.
- Adsorción-desorción de nitrógeno: Equipo Micromeritics modelo ASAP-205. Mediante el método de Brunauer-Emmet-Teller (BET), para determinar el área superficial específica ( $A_s$ ) y el de Barret-Joiner-Halenda (BJH), para obtener la distribución de tamaño de poro ( $V_p$ ).
- Microscopía Electrónica de Barrido: Microscopio Germany modelo DSM 960, acoplado con un espectrómetro de Dispersión de Energía de Rayos X.
- Microscopía electrónica de Transmisión: Joel 1200EX, con detector EDSX para análisis Químico
- Espectroscopia Infrarroja: Equipo Perkin Elmer 283, empleando pastillas de KBr.

#### 4.2.2.1. Determinación de la función de acidez de Hammett (Ho)

Al catalizador ácido sintetizado se le determinó la función de acidez de Hammett, utilizando bases de Hammett, indicadas en la Tabla 4.1 siguiendo un método espectrofotométrico.

- Preparación de soluciones:

Se prepararon 50 mL de cada una de las bases de Hammett utilizando como disolvente acetona, a las concentraciones indicadas en la Tabla 4.5 y se determinaron los espectros de absorbancia en función de longitud de onda. Para medir la absorbancia se trabajó en un intervalo de longitud de onda de 150 a 700, utilizando acetona como blanco.

**Tabla 4.5.** Bases de Hammett.

Base de Hammett	Color	Ho	Concentración (M)
<b>6-bromo-2,4-dinitroanilina</b>		-6.6	$3.0 \cdot 10^{-4}$
<b>4-nitroazobenceno (anaranjado de metilo)</b>	Rojo -Naranja	-3.3	$3.0 \cdot 10^{-4}$
<b>Violeta de genciana</b>	Amarillo- azul	-3.2	$3.0 \cdot 10^{-4}$
<b>Cristal violeta</b>	Amarillo-azul	0.8	$3.0 \cdot 10^{-4}$
<b>Rojo Congo</b>	Violeta -Rojo	-----	$3.0 \cdot 10^{-4}$

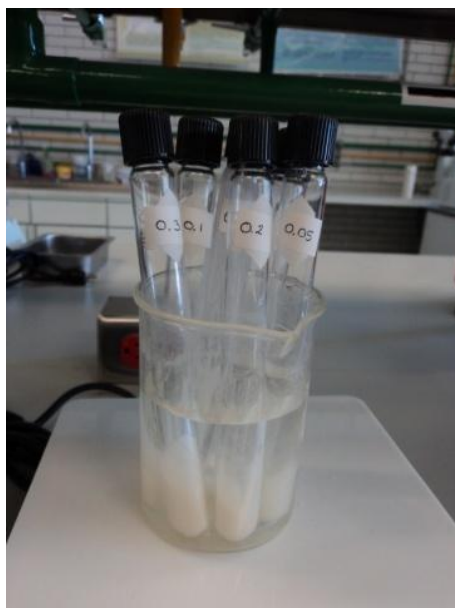
Se pesaron en 5 viales, 100 mg de la arcilla purificada y en 5 viales 100 mg del catalizador sintetizado. Las muestras se secaron en la estufa a 80°C durante 30 min, posteriormente se siguió el procedimiento descrito a continuación para cada una de las muestras.



Experimento típico: En un vial de 10 mL con 100 mg de muestra seca, se le agregaron 5 mL de la solución de 6-bromo-2,4-nitroanilina, se dejó en reposo por 24 h. La solución se filtró y se determinó el espectro de absorbancia en función de longitud de onda.

#### 4.3 Preparación de biodiesel utilizando al catalizador ecoamigable

Procedimiento típico: En tubo con tapón de rosca de 15 mL, con un agitador magnético, se agregaron 1 mL de aceite vegetal comestible, 1 mL de metanol y 100 mg de catalizador. El tubo se sumergió en un baño de temperatura constante (60°C), y se mantuvo en agitación durante 60 minutos. Al terminar el tiempo de reacción, se dejó enfriar y se recuperó el catalizador por filtración. La reacción se siguió por cromatografía en capa fina y/o cromatografía de gases.



**Figura 4.3.** Obtención de biodiesel.

#### 4.3.1. Seguimiento de la reacción por métodos cromatográficos

##### 4.3.1.1. Cromatografía en capa fina

Para el seguimiento del desarrollo de las reacciones se emplearon cromatofolios de aluminio cubiertos de gel de sílice 60 F<sub>254</sub> con 0.25 mm de espesor con revelador, Merck Co., utilizando como reveladores, solución de CeSO<sub>4</sub> 1 % en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2N, vapores de yodo o luz ultravioleta (lámpara Entela series Lamps: 365, 254 nm). Los eluyentes utilizados fueron hexano:acetato de etilo (70:30) y hexano:acetato de etilo:ácido acético (95.6: 4.0:0.4).

##### 4.3.1.2. Cromatografía de gases:

La cuantificación de las reacciones se realizó con un cromatografo de gases Varian SRI 8610C, equipado con un sistema de inyección manual y un detector por ionización de flama (FID), con control de presión mecánica. La columna utilizada fue MET-Biodiesel, 14 m x 0.53 mm I.D., (P/N 28668-U). En la Tabla 4.6. se presentan las condiciones de temperatura utilizados en el inyector, detector y del horno del cromatografo. En la Tabla 4.7. Se especifica la rampa de temperatura utilizada para realizar el análisis de las diferentes muestras.

**Tabla 4.6.** Temperaturas y flujos utilizados

Sistema	Temperatura °C	Gas	Flujo (mL/min)
Inyector	250	Hidrogeno	25.00
Detector	280	Aire	250.00
Horno	200	Helio (gas acarreador)	3.00

**Tabla 4.7.** Rampa de temperatura utilizada

<b>Temp inicial (°C)</b>	<b>Hold (°C/min)</b>	<b>Rampa (°C/min)</b>	<b>Temp final (°C)</b>
<b>50,000</b>	1,000	15,000	180,000
<b>180,000</b>	0,000	5,000	190,000
<b>190,000</b>	10,000	1,000	195,000
<b>195,000</b>	0,000	5,000	210,000
<b>210,000</b>	0,000	0,000	50,000

Se inyectaron cada uno de los compuestos y disolventes así como estándares internos para conocer sus tiempos de retención y posteriormente se inyectaron las reacciones efectuadas.

## CAPITULO 5

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 5.1 PREPARACION DEL CATALIZADOR BENTONITICO

##### 5.1.1. Síntesis del catalizador.

Después de la purificación de la arcilla de Puebla, por sedimentación y posteriormente por flotación, se obtuvieron 36.8796 g de un material blanco, partiendo de 100 g de arcilla natural purificada (M-nat). (Figura 5.1.a). A partir de una muestra de 15 g de M-nat, se obtuvieron 13.955 g de un polvo ligeramente amarillo, que fue designado como Catalizador (Montmorillonítico-Acido alcanforsulfónico), M-ACS. (Figura 5.1.b)



Figura 5.1a M- nat



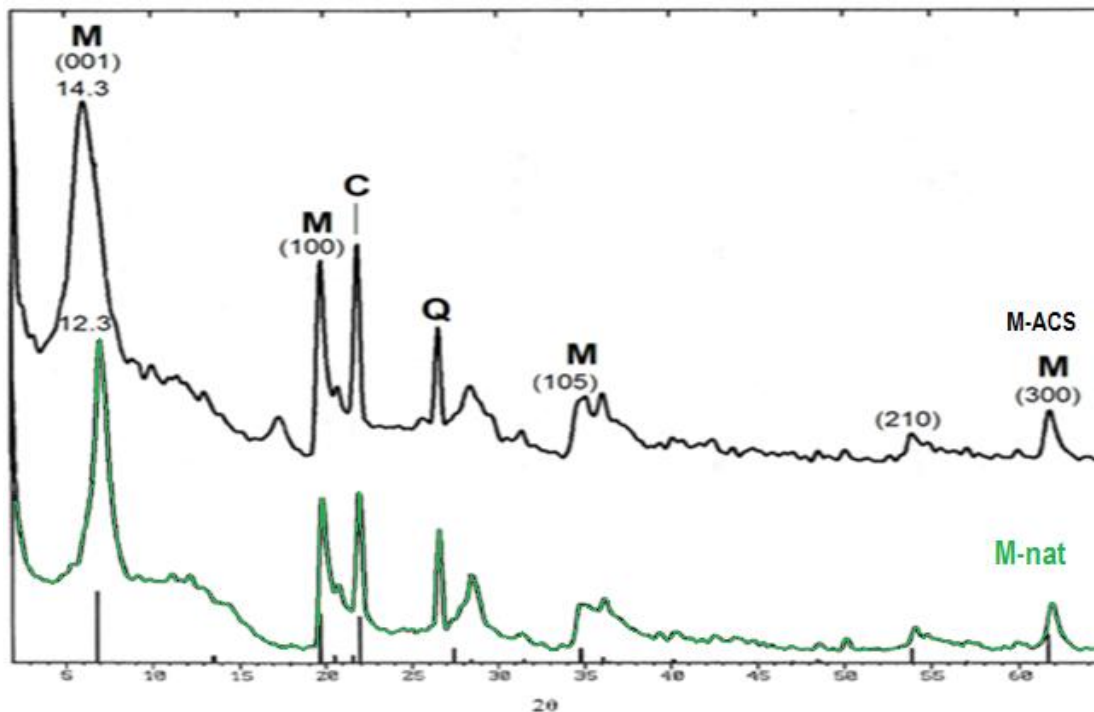
. 1b M-ACS

## 5.2 Caracterización del catalizador

### 5.2.1 Difracción de rayos X.

Los patrones de difracción de rayos X de montmorillonita (M) y del catalizador (M-ACS) se muestran en la Figura 4.2, en ambos se observa que además de montmorillonita se presentan dos fases adicionales: cristobalita (C) y cuarzo (Q). Para M-nat, se puede apreciar que se trata de una montmorillonita con una estructura laminar, la cual se encuentra determinada por las reflexiones características de montmorillonita  $d_{001}$  (12.3 Å),  $d_{100}$  (4.044 Å),  $d_{105}$  (3.121 Å),  $d_{210}$  (2.855 Å) y  $d_{300}$  (2.481 Å), (Brindley, 1984).

El patrón de difracción de rayos X del catalizador, revela que este conserva el orden estructural de la montmorillonita, y se observa un incremento en  $d_{001}$ , de 12.3 a 14.3 Å, que sugiere que el ácido alcanforsulfónico se encuentra en el espacio interlamilar. Los resultados anteriores indican que el catalizador es un nanocomposito formado por montmorillonita y el ácido alcanforsulfónico.



**Figura 5.2.** Patrón de difracción de rayos X, de montmorillonita (M-nat) y catalizador ecoamigable (M-CSA). M: montmorillonita; Q: cuarzo y C: cristobalita

Con un tamaño de partícula promedio para M-nat de 15.9426 nm y para el M-ACS de 7.8006 nm (ver Anexo 3),

Los resultados del microanálisis obtenido por EDXS se presentan en la Tabla 5.1 y provee la información remanente que se relaciona con la muestra que contiene ácido alcanforsulfónico. La pérdida casi completa del sodio del espacio interlaminar (2.6 % para el mineral de arcilla de partida a 0.13% de M-ACS) y la presencia de SO<sub>3</sub> en el nanocomposito, sugieren un intercambio de sodio por ácido alcanforsulfónico en los espacios interlaminares.

**Tabla 5.1.** Composición química obtenida por EDXS.

Oxido	M-nat (% peso)	M-ACS (% peso)
Na <sub>2</sub> O	2.60	0.13
MgO	4.58	3.88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.30	16.28
SiO <sub>2</sub>	65.48	73.69
SO <sub>3</sub>	-	1.24
K <sub>2</sub> O	0.03	0.03
MnO	0.03	0.03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.08	4.54

### 5.2.2. Espectroscopia infrarroja:

En la Figura 5.3 se presentan el espectro de infrarrojo de la muestra M-nat, en este se exhiben las bandas características de los grupos hidroxilos de silicato aniónico y los cationes octaédricos de la estructura de la montmorillonita, cristobalita y cuarzo del material de partida. La señal más intensa a  $1038\text{ cm}^{-1}$ , es atribuida a las vibraciones de alargamiento de las uniones Si-O de la capa tetraédrica y la banda en  $519\text{ cm}^{-1}$  a Si-O-Al. La vibración de flexión del grupo OH coordinado a los cationes octaédricos, en  $910\text{ cm}^{-1}$  es establecida para Al-Al-OH y  $844\text{ cm}^{-1}$  para Al-Mg-OH respectivamente. La señal en  $791\text{ cm}^{-1}$  corresponde a Si-O y es característica de sílice en cualquier forma alotrópica y en este caso particular, se asigna a impurezas de cuarzo y cristobalita, que coinciden con los resultados obtenidos por difracción de rayos X.

Para la muestra M-ACS, se observa todas las señales características del material de partida, adicionalmente se presenta una señal de absorción cerca de  $1188\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a  $\text{HSO}_3$ , indicando la presencia del ácido alcanforsulfónico en la estructura de la montmorillonita.

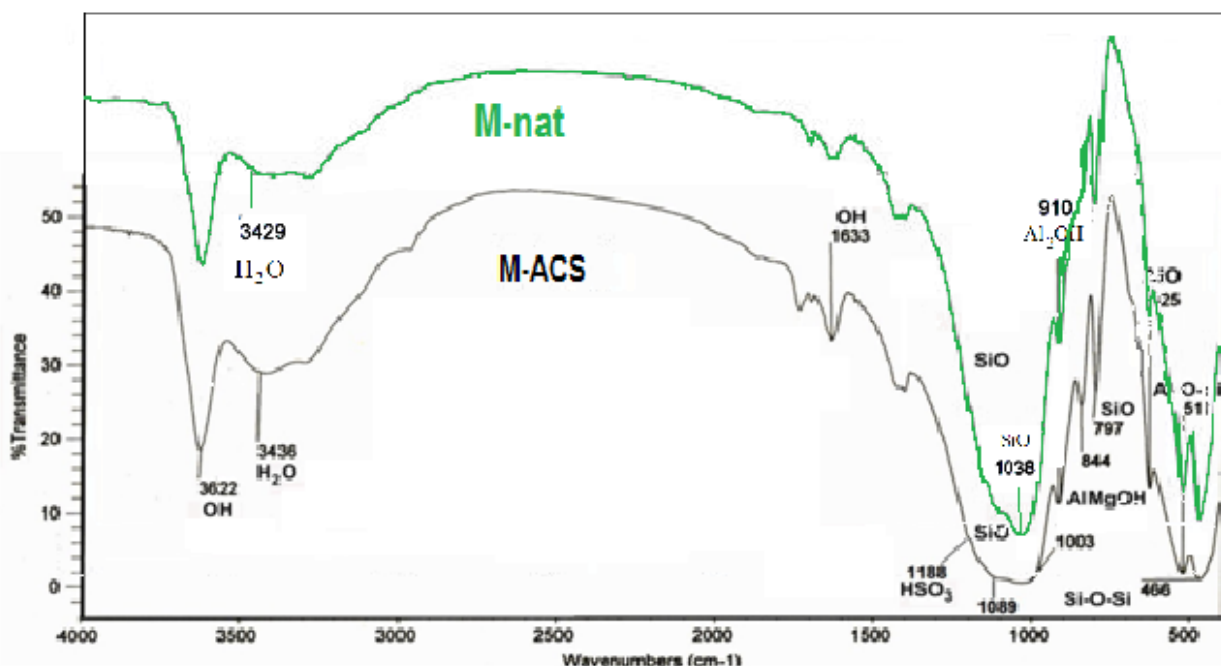


Figura. 5.3. Espectro IR de M-nat y M-CSA.

### 5.2.3 Resonancia Magnética Nuclear con Giro de Ángulo Mágico $^{29}\text{Si}$

En la Figura 5.4, se observa el espectro de M-nat, se presenta una resonancia ancha en  $-93.191$  ppm, esta señal es asignada a silicio con estructura de filosilicato  $\text{Q}^3$  y dos pequeñas resonancias en  $\delta = -107.737$  y  $\delta = -108.864$  ppm con un desplazamiento característico para una estructura  $\text{Q}^4$  asignadas a silicio  $\text{Si}(\text{OSi})_4$ . El espectro de NMR-MAS  $^{29}\text{Si}$  para M-ACS, se presenta en la Figura 5.4, al igual que en M-nat, se observa una señal ancha en  $\delta = -93.54$  ppm asignada a cristobalita y cuarzo una señal pequeña en  $-108.97$  ppm típica de silicio con estructura  $\text{Q}^4$ . La resonancia del filosilicato para el nanocomposito sufre un ligero desplazamiento de  $\delta = 93.191$  a  $\delta = 93.54$ , indicativo de una desaluminación mínima de la capa octaédrica por acción del ácido.

En la Figura 5.4 b se presenta la desconvolución de las señales del espectro de RMN-GAM. Se observan ocho señales en  $\delta = -85.21$ ,  $\delta = -89.60$ ,  $\delta = -93.65$ ,  $\delta = -99.45$ ,  $\delta = -101.15$ ,  $\delta = -107.45$  y  $\delta = -108.86$  ppm respectivamente, con las siguientes abundancias relativas 2.13, 4.82, 75.06, 2.26, 0.3, 4.36 y 11.07 % respectivamente. La señal centrada en  $-85.27$  ppm es característica de dipside  $\text{Q}^2$  ( $\text{CaMgSiO}_6$ ), la de  $\delta = -89.60$  es típica de wallstromita  $\text{Q}^2$  ( $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ ). En tanto que las señales centradas en  $\delta = -93.65$ ,  $\delta = -99.45$  y  $\delta = -101.15$  ppm, corresponden estructura de filosilicato  $\text{Q}^3$ , Si-2-Al, Si-1-Al, Si-0-Al respectivamente. Las señales en  $\delta = -107.675$  y  $\delta = -108.946$  ppm se asignan para sílice y son característica para sus formas polimórficas de cuarzo y cristobalita respectivamente. (Fitzgerald, 1999)

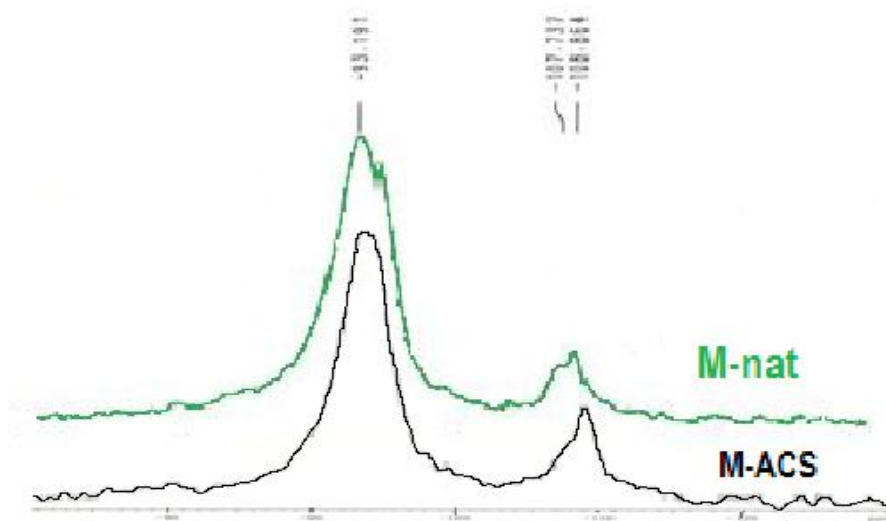




Figura 5.4. a) El espectro de NMR-MAS  $^{29}\text{Si}$  para M-nat y M-ACS

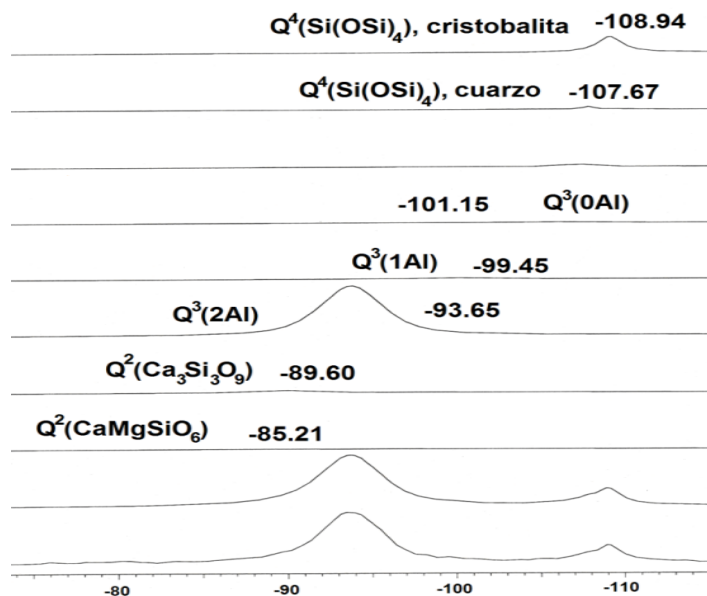


Figura 5.4. b) Desconvolución del espectro.

Tabla 5.2 Desplazamientos, asignaciones, abundancias relativas del M-ACS.

Desplazamiento ( $\delta$ ) (ppm)	Asignación	Abundancia relativa (%)
-85.21	$\text{Q}^2(\text{CaMgSiO}_6)$	2.13
-89.60	$\text{Q}^2(\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9)$	4.82
-93.65	$\text{Q}^3(2\text{Al})$	75.06
-99.45	$\text{Q}^3(1\text{Al})$	2.26
-101.15	$\text{Q}^3(0\text{Al})$	0.30
-107.67	$\text{Q}^4(\text{Si}(\text{OSi})_4)$ , cuarzo	4.36
-108.94	$\text{Q}^4(\text{Si}(\text{OSi})_4)$ , cristobalita	11.07

### 5.2.4 Resonancia Magnética Nuclear con Giro de Ángulo Mágico $^{27}\text{Al}$

En las muestra de M-nat y M-ACS se puede distinguir la coordinación octaédrica (señal intensa en  $\delta = -3.8$  ppm y  $\delta = -0.084$  ppm respectivamente), así como la coordinación tetraédrica (señales pequeñas en  $\delta = 55$  y  $\delta = 59.65$  ppm y ppm respectivamente), que son lo átomos de Al que encuentran sustituyendo a los átomos de silicio en la capa tetraédrica.

En ambas muestras las abundancias relativas entre aluminio octaédrico y tetraédrico es de 96.7% y 3.3 % respectivamente. Es importante mencionar que el tratamiento de M-nat con el ácido alcanforsulfónico, no modificó la cantidad de átomos de aluminio octaédrico, demostrando que se, mantiene la estabilidad de la estructura de la montmorillonita.

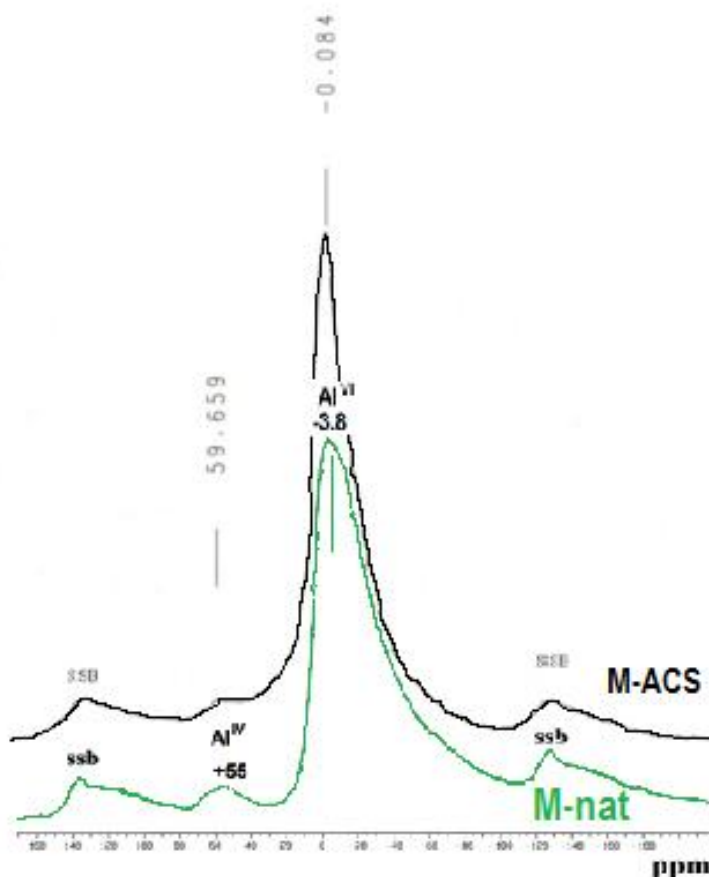


Figura 5.5. Espectro de NMR MAS  $^{27}\text{Al}$  de M-nat y M-ACS

### 5.2.5 Resonancia Paramagnética Electrónica

El espectro de resonancia paramagnética electrónica de M-ACS (Figura 5.6), presenta al igual que la muestra M-nat dos señales, la primera alrededor de  $g = 4.3$  es una señal ancha asignada a iones  $Fe^{3+}$  y la segunda línea alrededor de  $g = 2.0$ , puede ser debida a los iones  $Mn^{2+}$ , a radicales libres estables causadas por defectos estructurales. Este resultado indica que el manganeso no se encuentra en el espacio interlaminar, ya que su concentración no se ve afectada por la presencia del ácido.

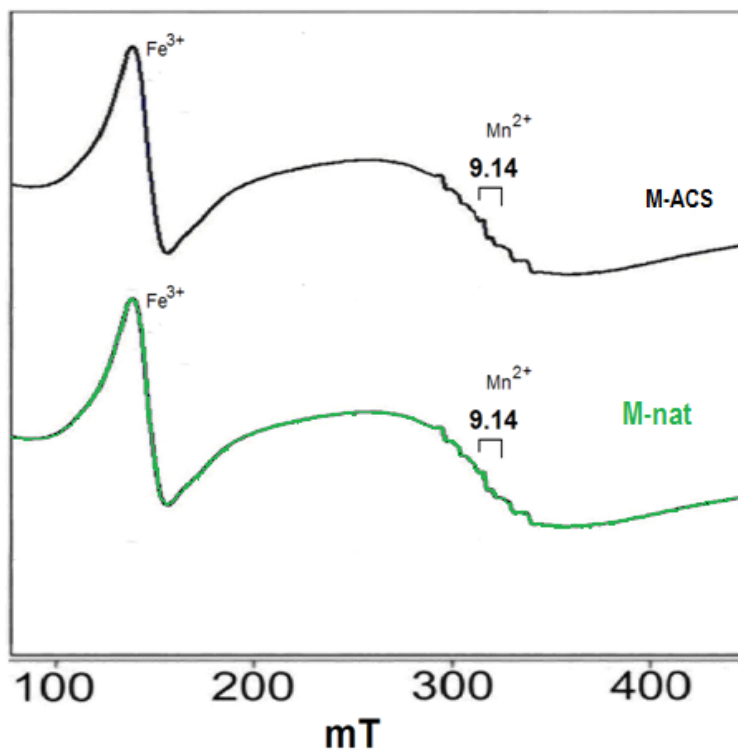


Figura 5.6 Espectro de resonancia paramagnética electrónica de M-nat y M-ACS.

### 5.2.6 Adsorción-desorción de nitrógeno

Las propiedades superficiales de la arcilla montmorillonítica natural y de M-ACS, fueron determinadas mediante la fisisorción de nitrógeno. Con el método BJH, se determinó una distribución porosa monomodal para M-nat (Figura 5.7), con un intervalo de diámetro entre 2-100 nm, es importante mencionar que existe una mayor cantidad de material mesoporoso que macroporoso, con un máximo en 3.9 nm.

La distribución de poro de M-ACS (Figura 5.7) es de tipo multimodal, con la presencia de mesoporos y macroporos. Encontrándose tres máximos en 3.5, 42.0 y 78.0 nanómetros respectivamente y una distribución porosa entre 2.0-100 nm. Esta muestra presenta una mayor cantidad de material macroporoso que el material de partida M-nat. Los resultados indican que el ácido alfanforsulfónico, debido a su mayor tamaño comparado con los iones de intercambio ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}$  y  $\text{Ca}$ ), se introdujo en las partículas del material provocando poros de mayor tamaño.

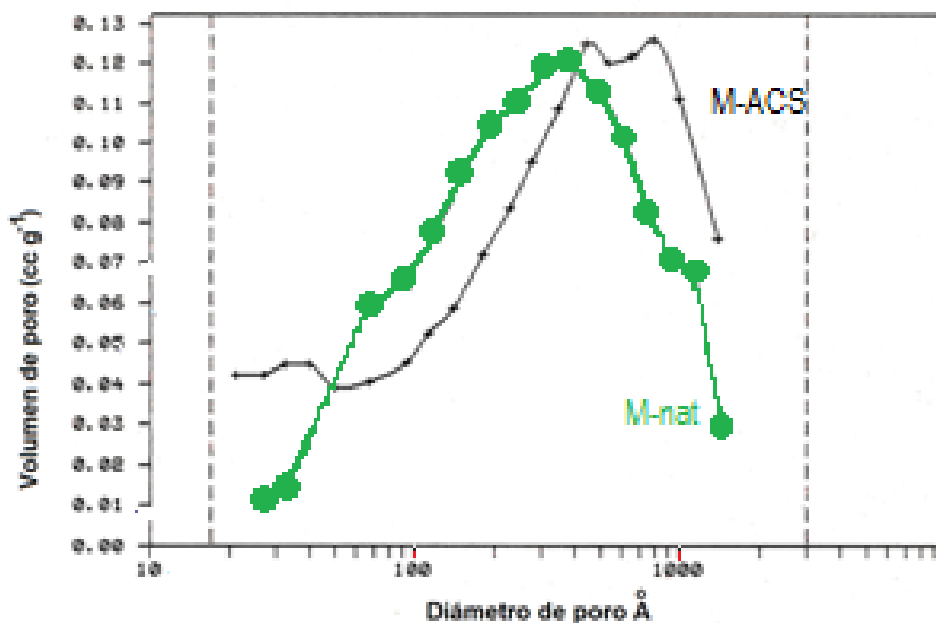


Figura 5.7. Distribución de poro de M-nat y M-ACS.

La curva de histéresis de M-nat representada en la Figura 5.8, muestra una isoterma de adsorción de tipo IV atribuida a materiales mesoporosos, mientras que la histéresis que presenta es del tipo H3, asociada a aglomerados de partículas que presentan poros con forma de rendija, en donde ocurre condensación capilar. Los mismos resultados son observados para el catalizador, sin embargo se observa un ciclo de histéresis más ancho, presentando una mayor condensación capilar por el incremento del diámetro de poro.

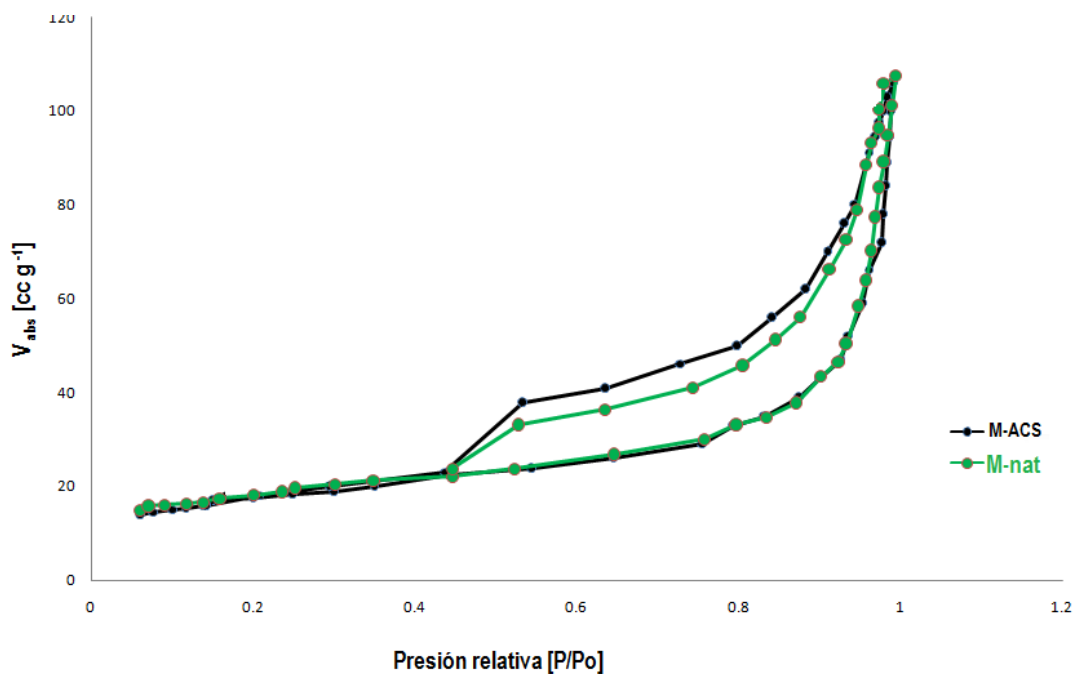


Figura 5.8. Isoterma de adsorción de N2 de M-nat y M-ACS

Empleando el método de BET (Sing, 1985) se estableció que M-nat tiene un área específica de  $23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , siendo un valor intermedio comparado con otras montmorillonitas descritas en la literatura (Tyagi 2006).

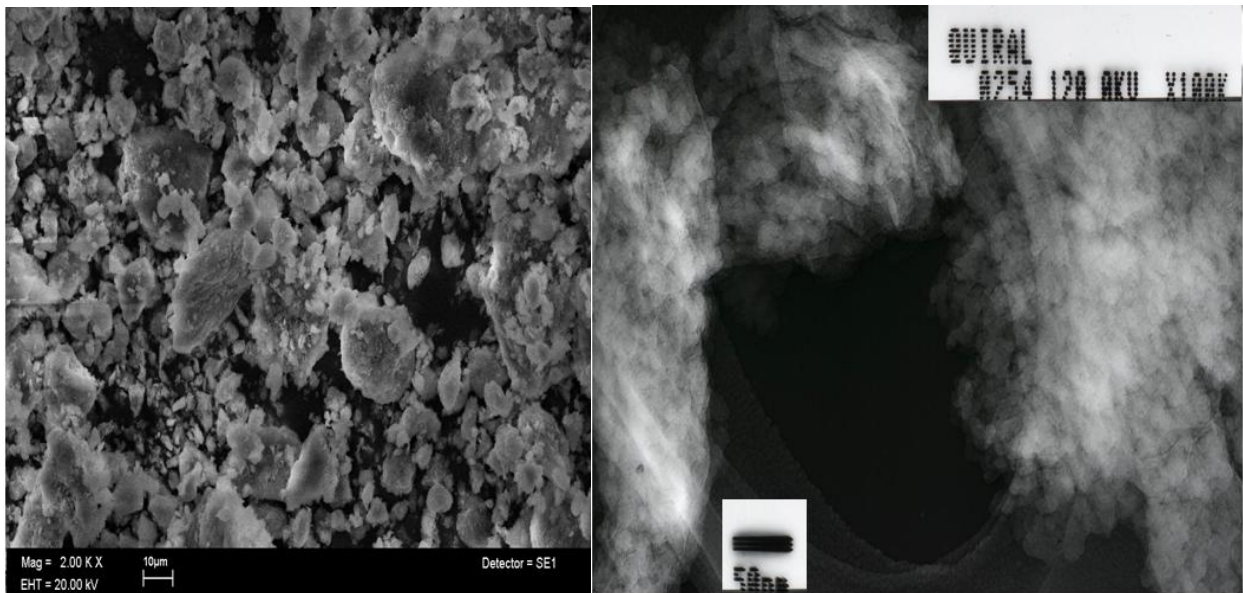
Los resultados de las propiedades texturales de M-ACS se presentan en la Tabla 5.3. El área superficial, se incrementó de 23 a  $58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , generándose una mayor área superficial del catalizador nanoestructurado.

**Tabla 5.3.** Área específica de BET, diámetro, volumen y distribución de tamaño de poro de M-ACS, obtenidas de la adsorción de  $\text{N}_2$ , por los métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Barrett-Joyner-Hallenda (BJH).

Material	Área BET ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Volumen de poro ( $\text{cc g}^{-1}$ )	Diámetro de poro ( $\text{Å}$ )	Distribución de tamaño de poro ( $\text{Å}$ )
M-nat	23	0.14	23	20-1000
M-ACS	58	0.1441	420	20-1000

### 5.2.7 Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía Electrónica de Transmisión

La micrografía de M-CSA (Figura 5.9a) obtenida por MEB presenta partículas aglomeradas, con morfología alargada o esférica, las partículas de forma alargada presentan una elongación de 1.78, con diámetros de partícula de 10 a 50  $\mu\text{m}$ . En tanto que por microscopía electrónica de transmisión (Figura 5.9b), se observan nanopartículas de 10 a 50 nm.



**Figura 5.9.** a) Micrografía obtenida por Microscopia electrónica de Barrido (MEB). b) Imagen por microscopia electrónica de transmisión (MET), donde se observan nanopartículas en un intervalo de 10 a 50 nm.

### 5.2.8 Función de acidez de Hammett (Ho)

En la siguiente tabla se muestran los valores obtenidos para la medición de la absorbancia de las soluciones bases de Hammett y de las mismas en contacto con las arcillas.

**Tabla 5.4.** Cambios de coloración M-nat y M-ACS.

Indicadores		Base de Hammett	M-nat	M-ACS
<b>6-bromo-2,4-dinitroanilina.</b>	Forma básica	Amarillo	Amarillo	Amarillo
	Forma ácida	-----	-----	-----
<b>Anaranjado de metilo</b>	Forma básica	De rojo	Rojo	Rojo
	Forma ácida	A naranja	Rojo	Naranja
<b>Cristal violeta</b>	Forma básica	De amarillo	Amarillo	Amarillo
	Forma ácida	A azul	Amarillo	Azul
<b>Rojo Congo</b>	Forma básica	De violeta	Violeta	Rojo
	Forma ácida	A rojo	Violeta	Rojo

En la escala de función de acidez de Hammett, mostrada en la Figura 5.9 se presentan los valores de Ho de los indicadores de las bases de Hammett utilizadas. De acuerdo a los resultados obtenidos se encontró que para el caso de la arcilla natural (sin tratamiento ácido) no presenta cambios de coloración para ninguna de las bases de Hammett como se puede observar en la Tabla 5.5 por lo cual esta arcilla presenta una función de acidez de Hammett mayor de 0.8; sin embargo para el catalizador que se hizo reaccionar de igual manera con las mismas bases se presentaron cambios de coloración, que indica que el catalizador reaccionó con cada una de las bases de Hammett, (Figura 5.10 b), cabe mencionar que para el caso especial de rojo congo la arcilla fue la que presentó el cambio de color pues el catalizador es el que presenta el cambio de coloración de violeta a rojo y para el caso el 6-bromo-2,4-dinitroanilina, la coloración presente es la misma en ambos casos atribuyendo a estos resultados que el catalizador presenta una función de acidez de Hammett menor de -3.3 y mayor de -6.6.



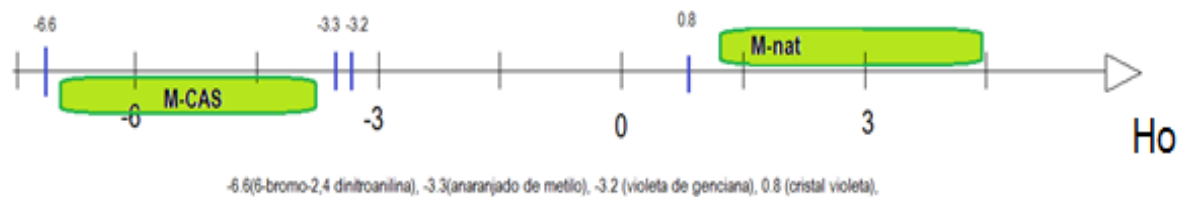


Figura 5.10. Escala de Ho.

A continuación se muestran las soluciones y su reacción con las arcillas.

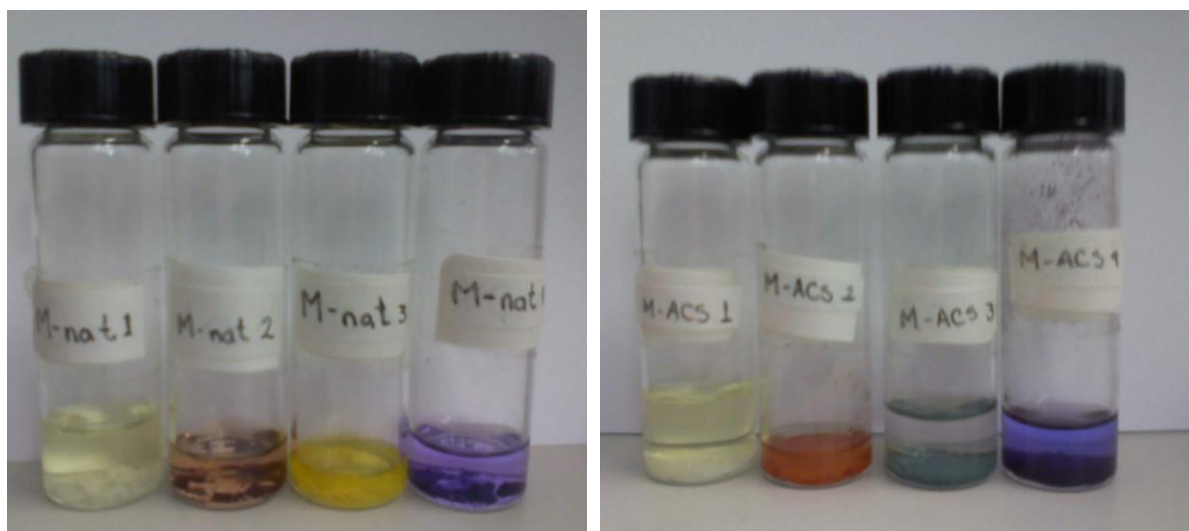


Figura 5.11. Evaluación de la función de acidez Hammett.

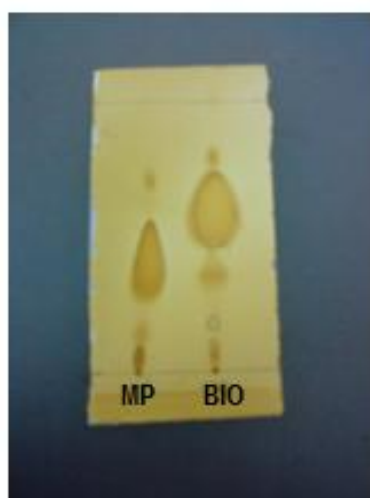
a) M-nat,

b) M-ACS.

### 5.3. PREPARACION DE BIODIESEL POR MEDIO DEL CATALIZADOR ECOAMIGABLE.

#### 5.3.1. Perfil de reacción.

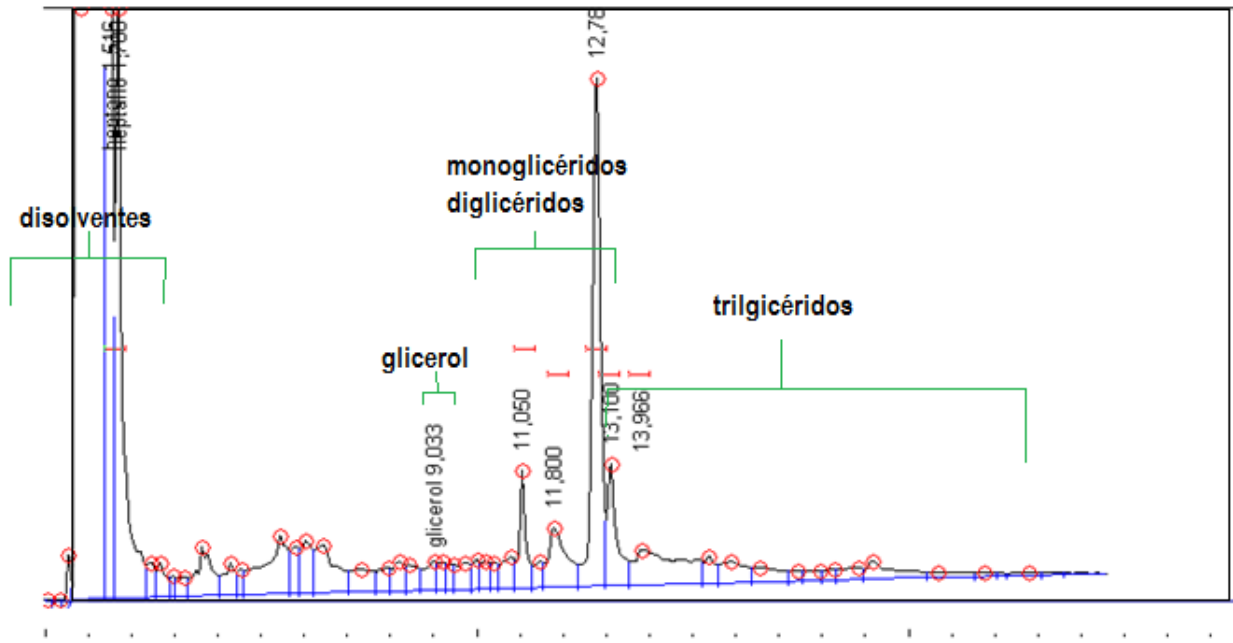
Las evaluaciones preliminares de la reacción de transesterificación se llevaron a cabo por cromatografía en capa fina y los resultados se muestran en la figura 4.14, en donde se observa que la Materia Prima (MP), que es el aceite de canola, presenta un  $R_f=0.3$ , en tanto que el biodiesel, designado como BIO, tiene un  $R_f=0.45$ , siendo las muestras diferenciadas fácilmente.



**Figura 5.12.** Placa de ccf de la reacción de transesterificación de aceite de canola con metanol, promovida por M-ACS. (Materia Prima), BIO(Biodiesel obtenido).

Una vez preestablecidas las condiciones de reacción se procedió a realizar los experimentos modificando la cantidad de catalizador y el tiempo de reacción respectivamente, el seguimiento de estas reacciones se llevó a cabo por medio de cromatografía de gases, utilizando diferentes estándares internos para asignar las señales con sus respectivos tiempos de retención. Como se puede observar en la Figura 5.13., los disolventes utilizados (heptano y metanol) presentan tiempos de retención muy cortos siendo estos de un intervalo de 1.4 a 1.8 min lo cual se atribuye a su bajo punto de ebullición, posteriormente se encuentra el glicerol el cual presenta tiempos de retención de aproximadamente 9 min. Los picos representativos del biodiesel se presentan en tiempos de retención de 11.0 – 12.8 min en donde se encuentra conformada por

monoglicéridos y diglicéridos. En los tiempos de retención de 13- 24 min se encuentran los triglicéridos, ya que persiste una pequeña fracción de materia prima que no reacciona.



**Figura 5.13.** Cromatograma de la reacción de transesterificación de aceite de canola y metanol.

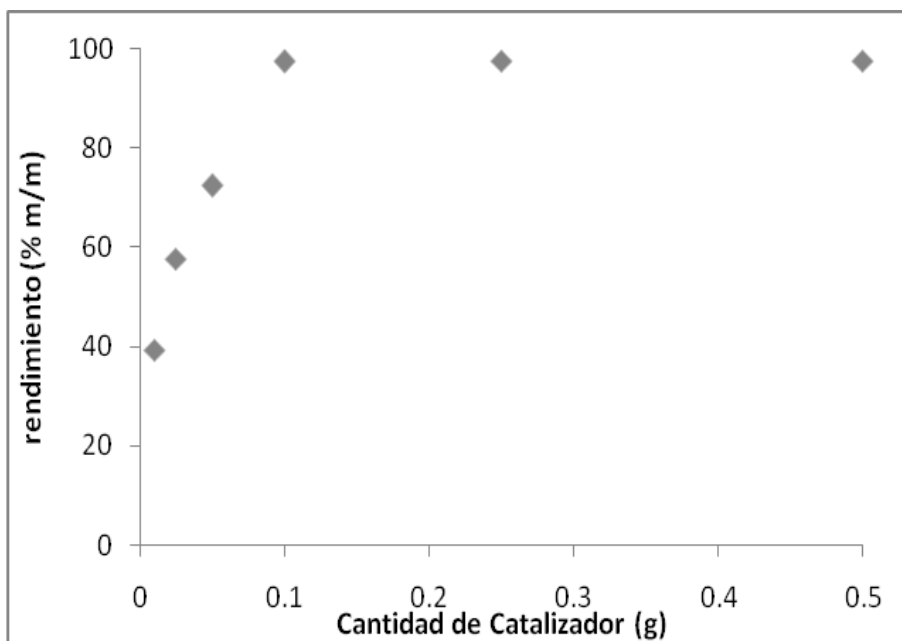
### 5.3.1.1. Efectos de la cantidad de catalizador.

En la Tabla 5.5 se presentan los resultados de la conversión de los triglicéridos en función de la cantidad de catalizador, seguida por cromatografía de gases, en condiciones constantes de temperatura, agitación, tiempo de reacción y relación uno de aceite/metanol (60°C, 1 h en agitación constante, 1 ml de metanol y 1 ml de aceite).

**Tabla 5.5.** Efectos de la cantidad de catalizador sobre el rendimiento de la reacción

Cantidad de catalizador (g)	Rendimientos (%m/m)
0.01	39.4046
0.025	57.6474
0.05	72.4254
0.1	97.4569
0.25	97.5376
0.5	97.5567

En la Figura 5.12. Se observa que a cuando se utiliza el catalizador en cantidades menores a 100 mg, el rendimiento de la reacción es directamente proporcional a la cantidad de catalizador, sin embargo a partir de 100 mg la reacción se vuelve independiente de la cantidad del mismo, llegando a un máximo rendimiento del 97.5 %.



**Figura 5.14** Rendimiento de biodiesel vs Cantidad de catalizador.

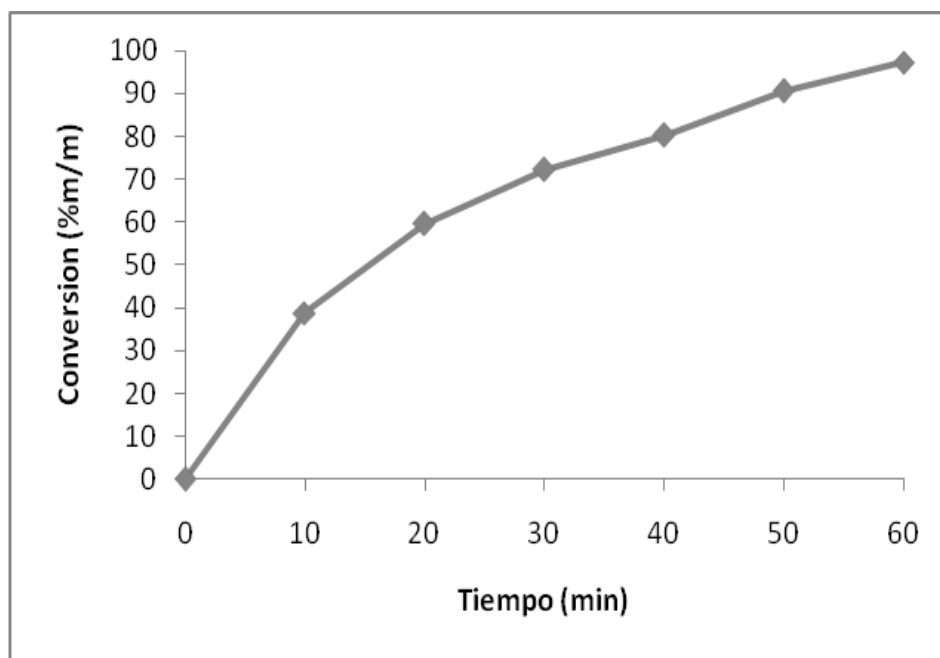
Temp. 60°C, 1 h de reacción, 60 rpm, metano/aceite:1.

### 5.3.1.2. Efecto del tiempo sobre el rendimiento de la reacción.

De acuerdo a los resultados obtenidos de la variación de cantidad de catalizador, se seleccionó el sistema de 0.1 g de catalizador ya que es el sistema en el cual se utiliza menor cantidad de catalizador y se obtienen altos rendimientos. A esta reacción se le sustrajo una pequeña fracción a un tiempo determinado obteniendo los siguientes resultados contenidos en la Tabla 5.6. Se observa que la conversión es directamente proporcional al tiempo de reacción, hasta alcanzar la máxima conversión (60 minutos), este (tiempo de reacción es muy corto comparado con otros reportados para catálisis ácida homogénea llevada a cabo con el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 70 °C y con tiempos de reacción de hasta 20 horas (Wang,2006), y en el caso de la catálisis heterogénea existen reacciones que son catalizadas por Zeolitas las cuales se llevan a cabo a temperaturas muy altas reportadas en rangos de 200°C a 465°C (Brito, 2007; Jacobson 2008)y algunas otras con tiempos de reacción de 20 horas (Park,2008)) alcanzó un rendimiento mayor del 97.5 %. Los cromatogramas obtenidos para cada lectura se presentan en el anexo B.

**Tabla 5.6.** Efecto del tiempo sobre el rendimiento de la reacción.

Tiempo de reacción (min)	Rendimiento (%m/m)
10	38.7619
20	59.6140
30	72.1648
40	80.2246
50	86.2597
60	97.3470



**Figura 5.15.** Conversión de triglicéridos vs tiempo de reacción. Cantidad de catalizador 100 mg, Temp. 60°C, 60 min, metanol/aceite:1.

### 5.3.2 DETERMINACION DE ALGUNAS PROPIEDADES DEL BIODIESEL OBTENIDO

Algunas de las propiedades del biodiesel obtenido tales como contenido de ésteres, éster metílico de ácido linoléico y glicerina libre se determinaron directamente de los cromatogramas de las reacciones en las que se obtuvieron las conversiones mayores y se presentan un promedio de estos en la Tabla 4.9, como se puede observar estas propiedades se encuentran dentro de los intervalos asignados por las diferentes normas internacionales. Cabe hacer mención que el biodiesel analizado es obtenido por filtración directa de la reacción y posteriormente separada con un embudo de separación, lo que hace que esta metodología alterna para la obtención de biodiesel sea superior, desde el punto de vista de la química verde, a la metodología tradicional, ya que no es necesario hacer un lavado del biodiesel, puesto que para llevar la separación del glicerol obtenido, la mayor cantidad de éste se adhiere al catalizador y en el momento de la filtración tanto el catalizador son separados del biodiesel, posteriormente el catalizador es lavado con acetona y el glicerol es separado del mismo logrando poder así reutilizar dicho catalizador. Adicionalmente la reutilización del catalizador hace que este el proceso sea más económico y amigable con el medio

ambiente. En la Tabla 5.7 se pueden observar los rendimientos obtenidos al reusar 3 veces dicho catalizador, estos rendimientos son muy similares al máximo obtenido.

**Tabla 5.7.** Rendimientos de la arcilla reutilizada

No de veces de reutilización	Rendimiento (%)
1	97.5567221
2	97.5376627
3	97.4569233

**Tabla 5.8.** Propiedades del biodiesel obtenido.

Propiedad	Unidades	Limite inferior	Limite superior	Biodiesel obtenido	Método de ensayo
Contenido de esteres	% (m/m)	96.5	-----	<b>97.3470</b>	P <sub>T</sub> EN14103d
Densidad (15°C)	Kg/m <sup>3</sup>	860	900	<b>864</b>	EN ISO 3675/EN ISO 12185
Ester metílico de ácido linoleico	% (m/m)	-----	12	<b>9.2878</b>	pr EN 14103 d
Glicerina libre	% (m/m)	-----	0.02	<b>0.0183</b>	pr EN 14105m/pr EN 14106

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo se purificó una arcilla montmorillonítica del Estado de Puebla, para posteriormente utilizarla para la síntesis de un catalizador ácido, se realizó un amplio estudio de la caracterización de la arcilla purificada y después de ser tratada con ácido alcanforsulfónico, obteniéndose diversos resultados que definen la estructura del catalizador. Adicionalmente los resultados de la actividad catalítica, en la obtención de biodiesel, muestran resultados interesantes. Como consecuencia de lo anterior se presentan las conclusiones correspondientes.

- ❖ Se realizó la caracterización de la arcilla montmorillonítica, después de ser purificada, empleándose diversas técnicas analíticas, de esta manera se adquirió un conocimiento amplio de este material:
  - Por difracción de rayos-X, se observó montmorillonita laminar con alta cristalinidad, además se determinó la presencia de dos fases adicionales a la montmorillonita: cristobalita y cuarzo.
  - Con los estudios de espectrofotometría infrarroja se estableció, la sustitución isomórfica de magnesio por aluminio y de aluminio por silicio en las capas.
  - Mediante los estudios de RMN-GAM <sup>29</sup> Si, se determinó principalmente silicio con estructura de filosilicato Q<sup>3</sup>, comprobando la estructura laminar de la montmorillonita.
  - Por RMN-GAM <sup>27</sup>Al, se distinguió aluminio octaédrico y tetraédrico, lo que permitió avalar la sustitución isomórfica de aluminio por silicio en la capa.
  - A través de la MEB, se confirmó la estructura laminar de la montmorillonita.
  - Los resultados de composición química a través de fluorescencia de Rayos X, proporcionaron la composición elemental de la montmorillonita, encontrándose la presencia de metales tales como Fe, Mg
  - Por adsorción de nitrógeno se determinó que la montmorillonita es un material mesoporoso.



❖ Después de establecer las propiedades texturales y estructurales de la arcilla montmorillonítica, se trató con el ácido alcanforsulfónico, el material resultante se analizó por varias técnicas analíticas. Las conclusiones de este estudio se presentan a continuación.

- La presencia del ácido alcanforsulfónico en la muestra M-ACS, genera un incremento en la función de acidez de Hammett, encontrándose un nuevo material ácido.
- Por medio de la determinación de la función de acidez de Hammett el catalizador presenta una función de acidez de Hammett mayor de -6.6 y menor de -3.3. y la montmorillonita natural presenta una acidez mayor de 0.8.
- Mediante DRX se observó la estructura laminar de la montmorillonita, el incremento en el espacio y la formación de un nanocomposito ácido alcanforsulfónico/Montmorillonita.
- Por medio de la Adsorción-desorción de nitrógeno se observó un incremento en el área superficial de 23 a 58 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, generándose un catalizador nanoestructurado con mayor área superficial.
- A través de la MEB y MET, se confirmó la estructura laminar del nanocomposito.
- Por fluorescencia de rayos X, se observó la composición del catalizador, que reveló la presencia del ácido en la montmorillonita.
- Mediante la resonancia magnética nuclear, de <sup>29</sup>Si aplicando una desconvolución, se establecieron diversos ambientes químicos del silicio (estructura de filosilicato, cuarzo, etc.), resultados que muestran una desaluminación mínima de la capa octaédrica por acción del ácido.
- En el espectro de NMR MAS <sup>27</sup>Al de M-ACS, se observa que no se modificó la cantidad de átomos de aluminio que se encuentran sustituyendo a los átomos de silicio en la capa tetraédrica, por lo que el tratamiento con el ácido alcanforsulfónico, mantiene la estabilidad de la estructura de la montmorillonita.
- Con la espectrofotometría de absorción infrarroja, se observó la presencia de las vibraciones de la montmorillonita natural, así como la del grupo SO<sub>3</sub> del ácido alcanforsulfónico.
- Por resonancia paramagnética electrónica (RPE) se confirmó la permanencia de los núcleos paramagnéticos Fe<sup>3+</sup> y Mn<sup>2+</sup>, después del tratamiento ácido.

- ❖ Adicionalmente se evaluó la actividad catalítica de la muestra tratada con ácido alcanforsulfónico (M-CSA), mostrándose a continuación las conclusiones:
- El catalizador M-ACS promueve la reacción de transesterificación de aceite de canola con metanol.
  - Las condiciones de trabajo óptimas para obtener el biodiesel fueron de metanol 1 mL/ aceite 1mL, 60 °C, 60 tiempo de reacción y 100 mg de catalizador.
  - La conversión máxima de triglicéridos fue del 97.5%. por lo tanto este se encuentra dentro del intervalo de aceptación de las normas internacionales.
  - El biodiesel obtenido cumple con diversas normas por lo cual se puede considerar una buena fuente de energía renovable.
  - Se generó un método alternativo de obtención de biodiesel a través de catálisis heterogénea.

## REFERENCIAS

- Albuquerque M, Azevedoa D, Cavalcante D, González J, Robles J, Tost R, Castellón E, Jiménez A, Maireles P, Transesterification of ethyl butyrate with methanol using MgO/CaO catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **300**, (2009), 19–24.
- Anastas P, Kirchoff M, Williamson T, Catalysis as a foundational pillar of green chemistry, *Applied Catalysis A: General* **221**, (2001), 3-13.
- Atadashi I, Aroua M, Abdul A, High quality biodiesel and its diesel engine application: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **14**, (2010), 1999-2008.
- Bajaj A, Lohan P, Jha P, Mehrotra P, Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: An overview, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **62**, (2010), 9–14.
- Balat M, Balat H, Oz C, Progress in bioethanol processing, *Progress in Energy and Combustion Science* **34**, (2008), 551–573.
- Balat M, Balat H, Progress in biodiesel processing, *Applied Energy* **87**, (2010), 1815–1835.
- Borden D, Giese R, Baseline studies of the Clay Minerals Society source clays: cation exchange capacity measurements by the ammonia-electrode method, *Clays Clay Miner* **49**, (2001), 444-445.
- Bradley, S, McLaughlin R, High-resolution magic-angle spinning NMR for the identification of reaction products directly from thin-layer chromatography spots, *Journal of Magnetic Resonance*, **45**, (2007), 814-818.
- Brindley G, Brown G, *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*, 6ed, GW Brindley & G. Brown London Mineralogical Society, Londres, (1980) 1-124.
- Brito A, Borges M, Otero N, Zeolite Y as a heterogeneous catalyst in biodiesel fuel production from used vegetable oil, *Energy Fuels* **21**, (2007), 3280–3283.
- Chen G, Ying M, Li W, Enzymatic conversion of waste cooking oils into alternative fuel biodiesel, *Appl Biochem Biotechnol* **132**, (2006), 911–921.
- Demirbas, A, Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections, *Energy Conversion and Management*, **49**, (2008), 2106-2116.
- EWEA, Prioritising Wind Energy Research, Strategic Research Agenda of the Wind Energy Sector, (2005), 1-60.
- Felizardo P, Correia N, Raposo I, Mendes F, Berkemeier R, Bordado M, Production of biodiesel from waste frying oils, *Waste Manage* **26**, (2006), 487-494.

- Ferreira S, Moreira N, Monteiro e, Bioenergy overview for Portugal, biomass and bioenergy **33**, (2009), 1567-1576.
- Fukuda H, Kondo A, Noda H, Review Biodiesel fuel production by transesterification of oils, Journal of Bioscience and Bioengineering, **92**, (2001), 405-416
- Gheorghiu, Process for the preparation of methyl fatty acid esters starting from natural oil or fat methyl esters obtained in this way and use the reef, United States Patent 5,532,392, (1996).
- Gryglewics S, Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysis, Bioresource Technology **70**, (1999), 249-253.
- Guggeheim, S, van Groos, A.F.K., Baseline studies of the clay minerals society source clay: thermal analysis, Clays and Clay Minerals, **49**, (2001), 433-443.
- Hammett L, Deyrup J, A series of simple basic indicators. I. The acidity functions of mixtures of sulfuric and perchloric acids with water, J. Am. Chem. Soc **54**, (1932), 2721-2739.
- Jacobson K, Gopinath R, Meher LC, Dalai AK. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. Appl Catal B **85** (2008), 86–91.
- Janaun J, Ellis N, Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel, Renewable and Sustainable Energy Reviews **14**, (2010), 1312–1320.
- Fitzgerald J.J, Solid-state NMR spectroscopy of inorganic material, ACS Symposium series 717, American Chemical Society, Washington, 48, (1999).
- Knothe G, Biodiesel and renewable diesel: A comparison, Progress in Energy and Combustion Science **36**, (2010), 364–373.
- Kouzu M, Kasuno T, Tajika M, Sugimoto Y, Yamanaka S, Hidaka J, Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, Fuel **87**, (2008), 2798–2806.
- Lam M, Lee K, Mohamed A, Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review, Biotechnology Advances **28**, (2010), 500-518.
- Leclercq E, Finiels A, Moreau C, Transesterification of Rapeseed oil in the presence of basic zeolite and related solid catalysis, Journal of the American Oil Chemists Society **78**, (2001), 1161-1169.
- Leung D, Wu X, A review on biodiesel production using catalyzed transesterification Applied Energy **87**, (2010) 1083–1095

- Liu C, Hu J, Hydrogen peroxide biosensor based on the direct electrochemistry of myoglobin immobilized on silver nanoparticles doped carbon nanotubes film, *Biosensors and Bioelectronics* **24**, (2009), 2149–2154.
- Lotero E, Liu Y, Lopez D, Suwannakarn K, Bruce A, Goodwin J, Synthesis of biodiesel via acid catalysis, *Ind Eng Chem Res* **44**, (2005), 5353–63.
- Lotero E, Liu Y, Lopez DE, Suwannakarn K, Bruce DA, Goodwin Jr JG. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Ind Eng Chem Res* **44** (2005), 5353–63.
- Ma F, Hanna M, Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology* **70** (1999) 1-15.
- Madejová, J, Komadel, P, Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods, *Clays and Clay Minerals*, **49**,(2001), 410-432.
- McMurry, J., *Química Orgánica*, 5ª. Edición, Ed. International Thomson Editores, S.A. de C.V., México, (2001).
- Miranda R, Ríos H, Delgado F, Castro M, Cogordán A, Salmón M, Characterization of a bentonitic clay and its application as catalyst in the preparation of benzyltoluenes and oligotoluenes, *Applied Catalysis A: General*, **244**,(2003), 217-233.
- Murray H, Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview, *Applied Clay Science* **17**, (2000), 207-221.
- Laszlo P, Luchetti J, Easy formation of diels-alder cycloadducts between furans and  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes and ketones at normal pressure. *Tetrahedron Lett.*, **25**, (1984). 4387-4388
- Park Y, Lee D, Kim DK, Lee J, Lee Y, The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oils for the production of biodiesel, *Catal Today* **131**, (2008), 238–243.
- Paul D, Robeson L, Polymer nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer* **49**, (2008), 3187–3204.
- Peng B, Shu Q, Wang J, Wang G, Wang D, Han M, Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid acid catalysis, *Process Saf Environ Prot* **86**, (2008), 441–7.
- Poblete V, Alvarez M, Pilleux M, Exploratory study of the electrical properties of cooper-PMMA nanocomposites, polymerized by means of Gamma radiation, *NUCLEOTECNICA* **36**, (2002), 27-33.
- Sing K.S.W, Everett D.H., Haul R.A.W., Moscow L., Pierotti R. A., Rouquérol J., Siemieniewska T., *Pure & Applied Chemistry*, **57**, (1985) 603.
- Sinha S, Okamoto M, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.* **28**, (2003), 1539–1641.

- Soundararajaha Q, Karunaratnea B, Rajapakseb R, Montmorillonite polyaniline nanocomposites: Preparation, characterization and investigation of mechanical properties, *Materials Chemistry and Physics* **113**, (2009), 850–855.
- Suarez P, Plentz M, Meneghetti R, Wolf C., Transformation of triglycerides into fuels, polymers and chemicals: some applications of catalysis in oleochemistry, *Quim Nova* **30**, (2007), 667–76.
- Vargas-Rodríguez, Y. M. (2008 a) Tesis de doctorado: Preparación y caracterización de arcillas ácidas y superácidas: algunas aplicaciones. UNAM. México.
- Vargas-Rodríguez, Y. M. Gómez-Vidales, V. Vázquez-Labastida, E., García-Bórquez, A., Aguilar Sahagún, G., Murrieta-Sánchez, H. Salmón, M., Caracterización espectroscópica, química, morfológica y propiedades superficiales de una montmorillonita mexicana, *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, **25**, (2008 b), 135-144.
- Vargas-Rodríguez, Y. M., Obaya, A., Vargas-Rodríguez, G. I., Chávez-Carbayar, J. A., Gómez-Vidales, V., Ríos-Guerra, H. (2011) Introducción a la caracterización de materiales y catalizadores. *In press*.
- Velde B, *Introduction to Clay Minerals*, Chapman & Hall, New York (1992).
- Wang Y, Ou S, Liu P, Xue F, Tang S, Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil, *J Mol Catal A: Chem* **252**, (2006), 107–12.
- Watanabe Y, Shimada Y, Sugihara A, Tominaga Y, Enzymatic conversion of waste edible oil to biodiesel fuel in a fixed-bed bioreactor, *J Am Chem Soc* **78**, (2001), 703–707.
- [www.astm.org](http://www.astm.org)
- Zeng J, Du W, Liu X, Liu D, Dai L, Study on the effect of cultivation parameters and pretreatment on *Rhizopus oryzae* cell-catalyzed transesterification of vegetable oils for biodiesel production, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **43**, (2006), 15–18.
- Zheng S, Kates M, Dubé M, McLean D, Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil, *Biomass Bioenergy* **30**, (2006), 267–72.

## ANEXOS

### Anexo A: PROPIEDADES Y CARACTERISTICAS.

#### 1) Aceite Canoil (Comestible Puro De Canola).



---

#### INFORMACIÓN NUTRIMENTAL

---

Tamaño de porción: 3cditas	(15 ml)	
Porciones por envase	Aprox. 66	
Cantidad por porción:		
Contenido energético:	513 kJ (122 kcal)	
Grasas (lípidos)	13.5 g	
Del cual		
Grasa Saturada	0.7g	
Grasa Monoinsaturada	8.5 g	
Grasa Poliinsaturada	4.3 g	
Colesterol	0 mg	
Sodio	0 mg	
Carbohidratos (hidratos de carbono)	0 g	
Proteínas	0 g	
VitaminaE	2 g	20%IDR*

\*IDR Ingesta Diaria Recomendada según

la Norma-051-SCFI-1994

---

## 2) Acido Alcanforsulfónico

**Numero CAS:** 35963-20-3  
**Formula empirica:** C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S  
**Peso molecular:** 232.30  
**Numero de registro:** 2809676  
**Numero EC:** 252-817-9  
**Numero MDL:** MFCD00064158  
**PubChem Substance ID:** 24857020

### DESCRIPCIÓN

**Empaque** 25, 100 g en botellas de vidrio

### PROPIEDADES

**Ensayo** 98%

**Punto de fusión** 198 C (dec.)(lit.)

### SEGURIDAD

**Símbolo** GHS05  
 Corrosivo, Higroscopico

**Indicaciones de peligro** H314

**Consejos de prudencia** P280-P305 + P351 + P338-P310

**Equipo de protección personal** Equipos de Protección Personal protectores oculares, protecciones faciales, partículas toda la cara del respirador tipo N100 (EE.UU.), guantes, respirador de cartucho tipo N100 (EE.UU.), el tipo P1 (EN143) respirador de filtro, el tipo P3 (EN 143) cartuchos del respirador

**Código de peligro** C

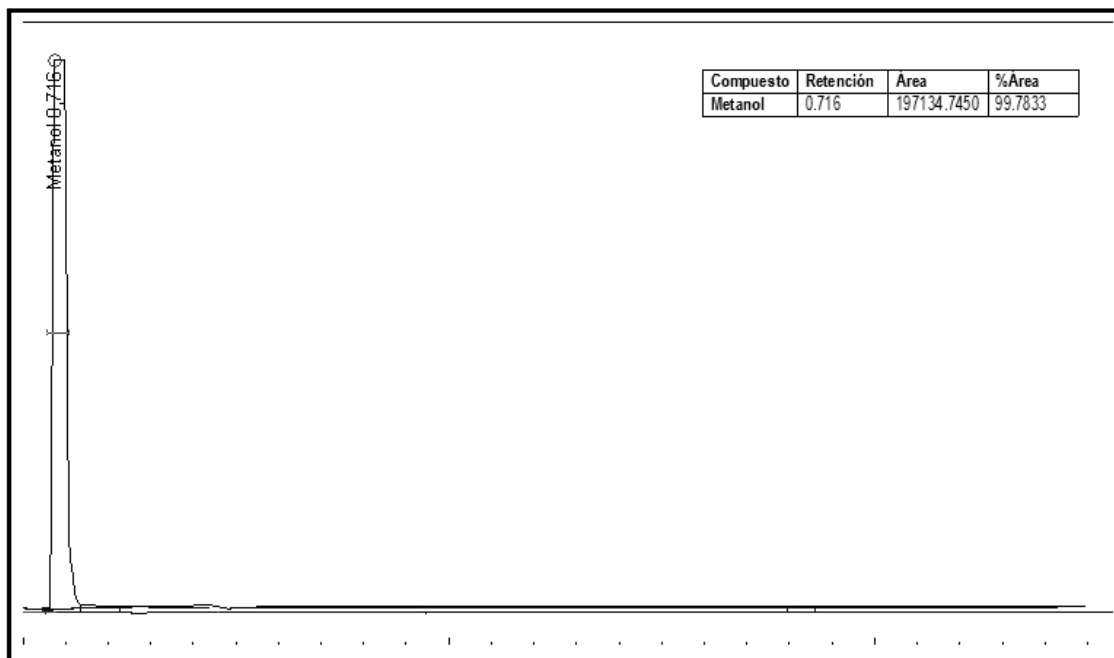
**Estatus de riesgo** 34

**Estatus de seguridad** 26-36/37/39-45

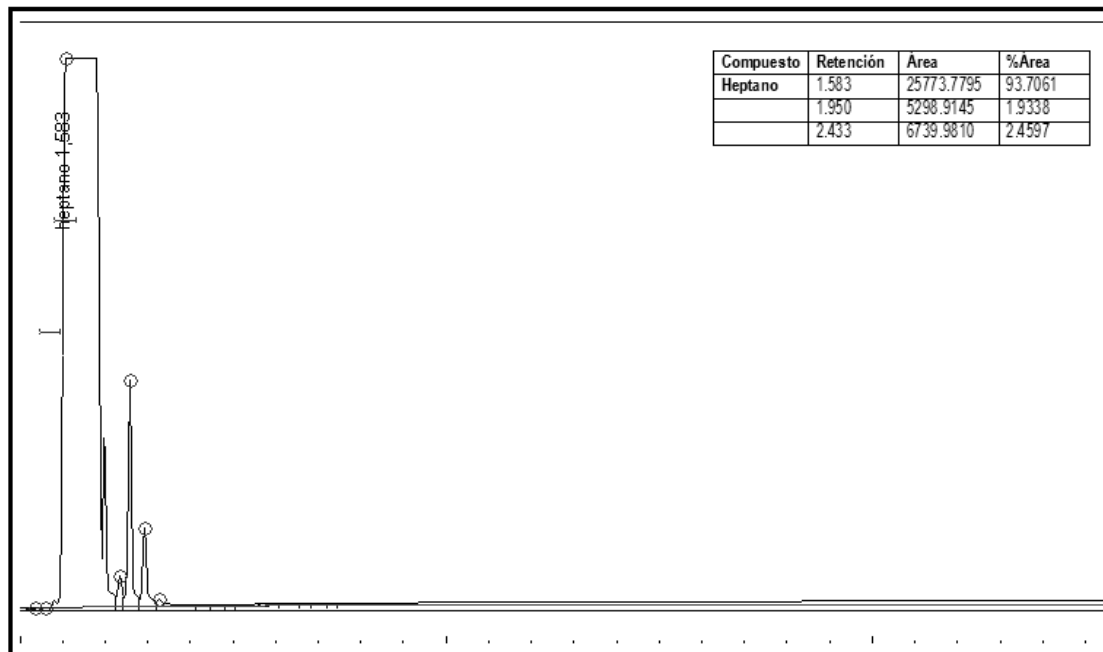
## Anexo B: CROMATOGRAMAS



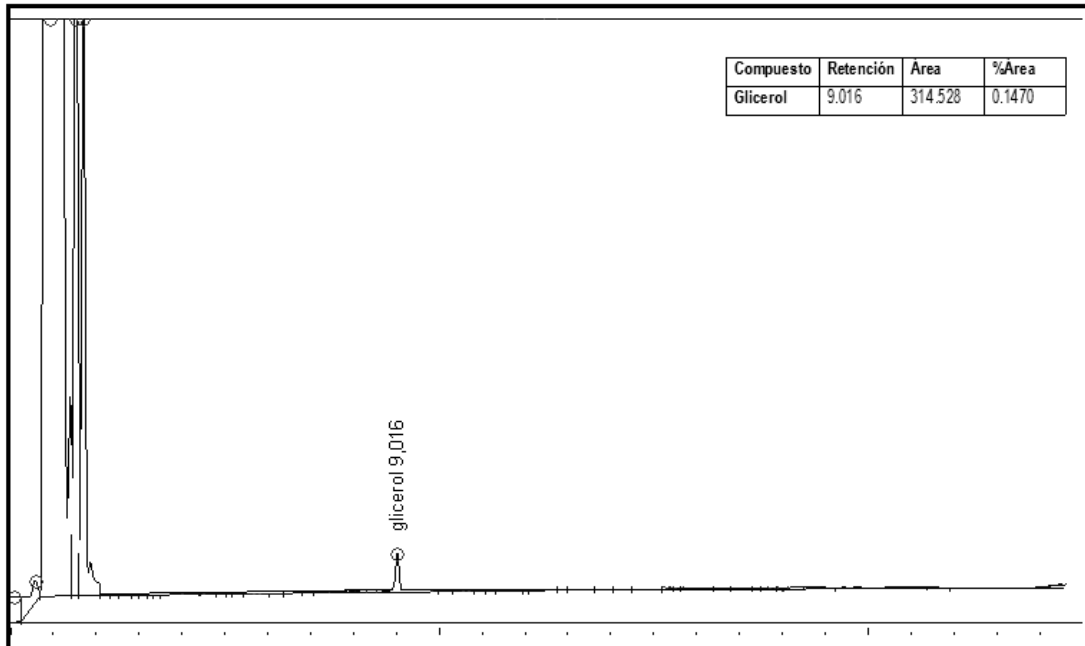
### METANOL



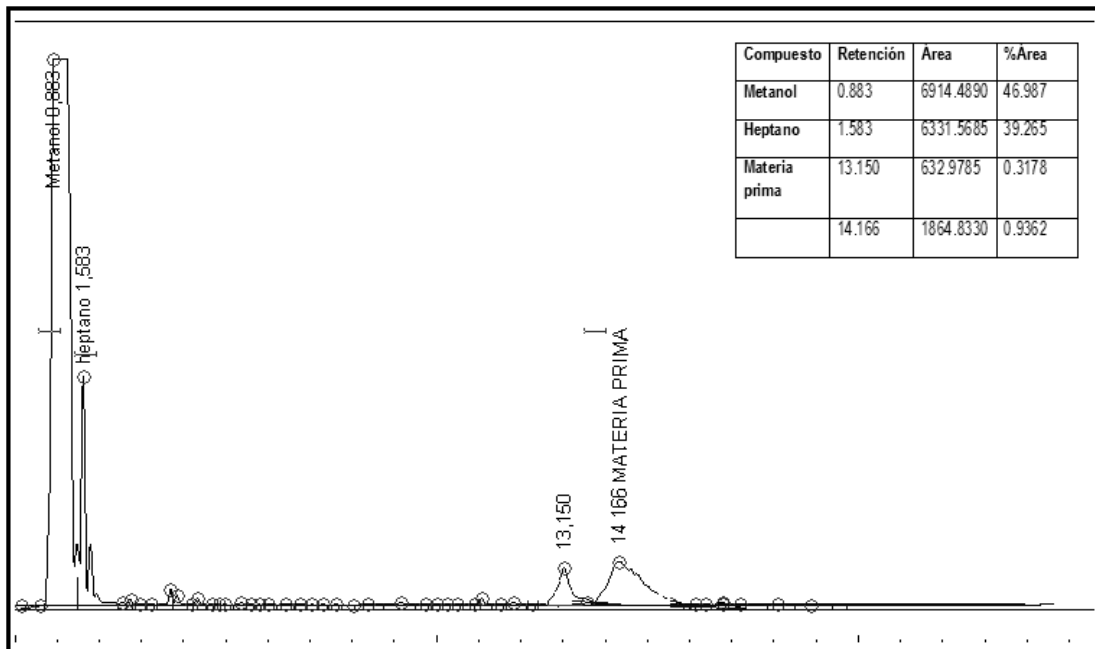
### HEPTANO



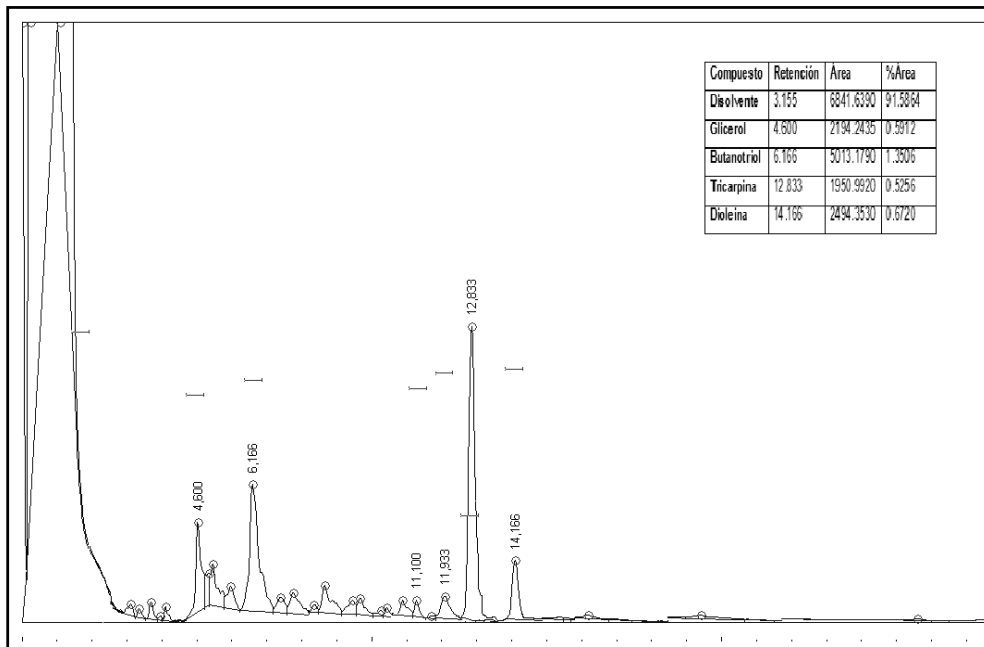
### GLICEROL



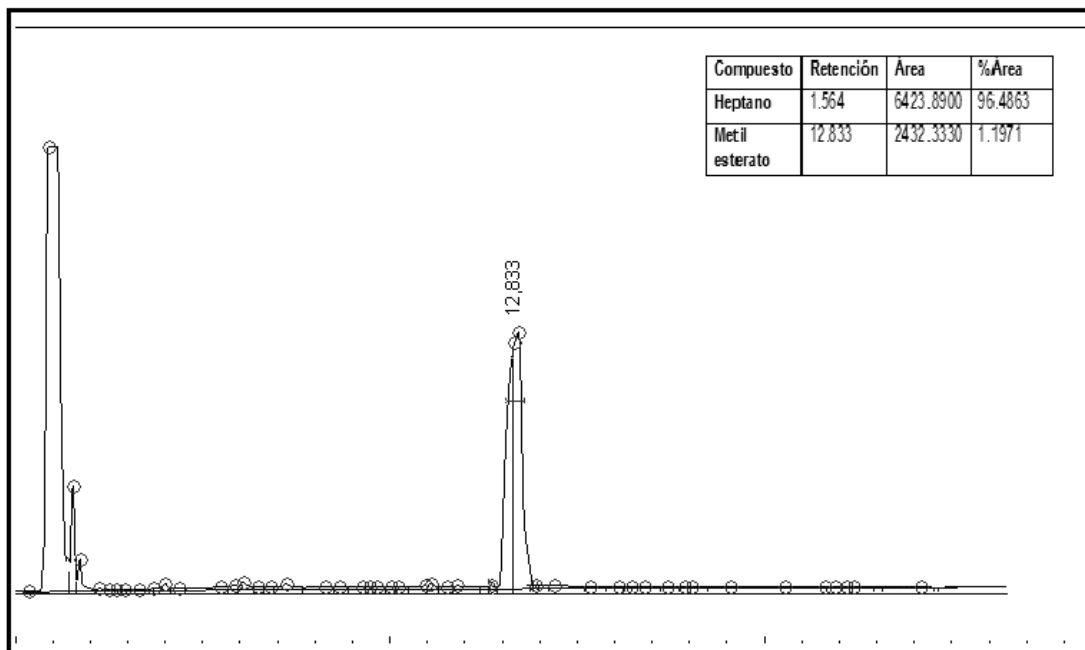
### MATERIA PRIMA



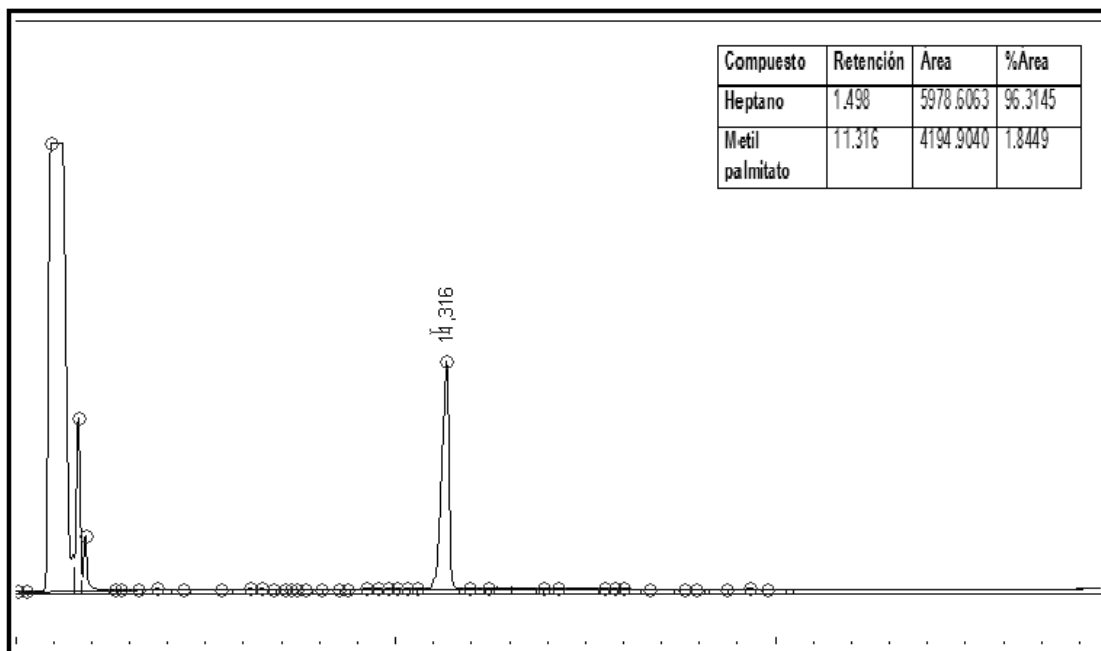
### SOLUCION ESTANDAR (Glicerol, Butanotriol, Tricarpina, Dioleina)



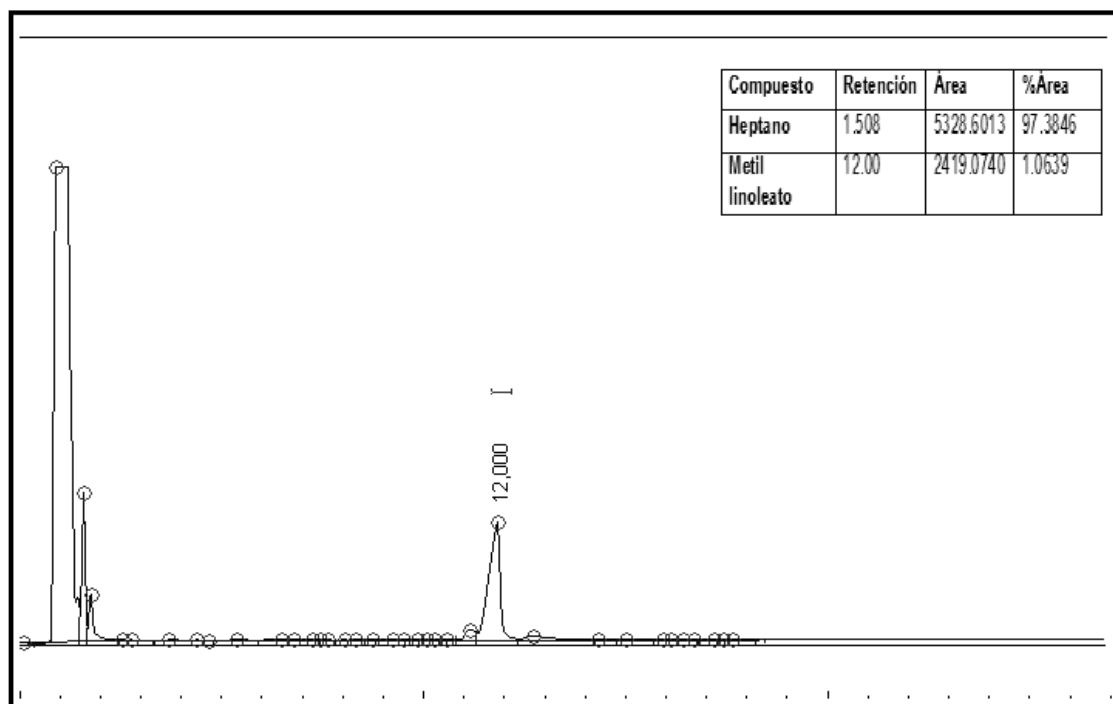
**METIL ESTEARATO 99%CG\*\***



**METIL PALMITATO 99%CG\*\***

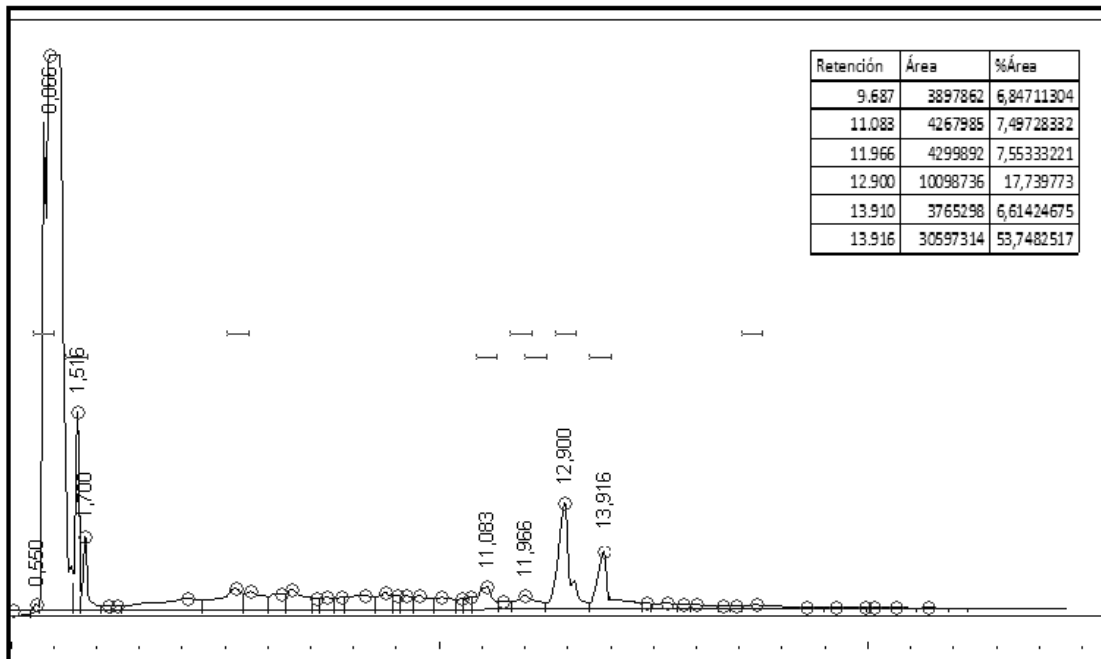


**METIL LINOLEATO 99% CG\*\*,**

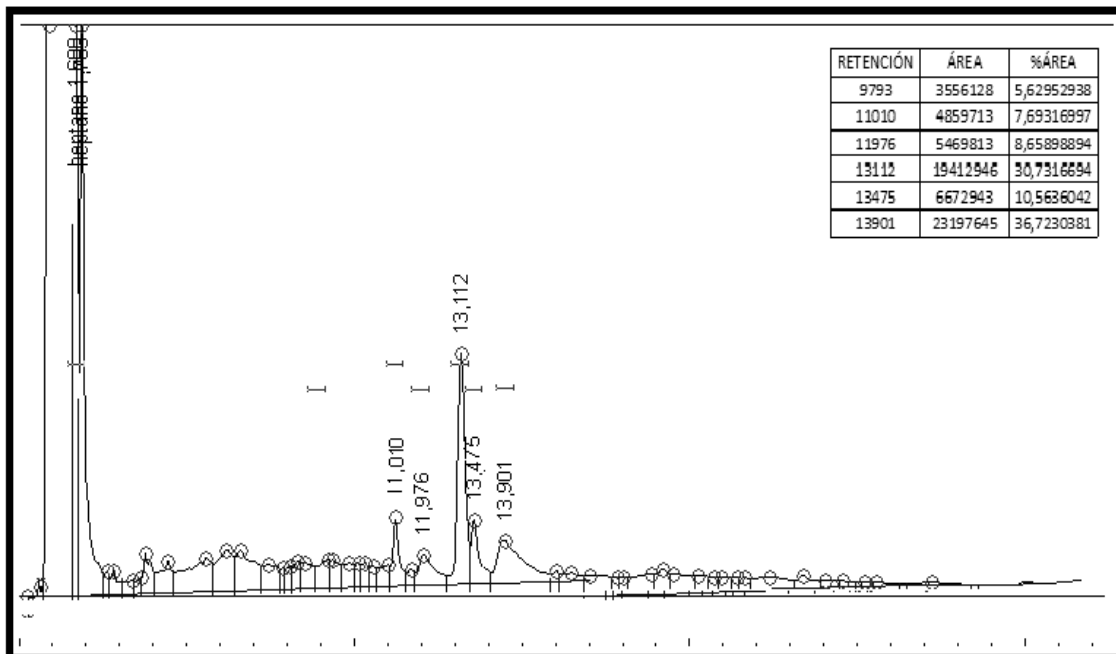


**BIODIESEL (OBTENIDO POR MEDIO DE UN CATALIZADOR MONTMORILLONITICO ACIDO HETEROGENEO)**

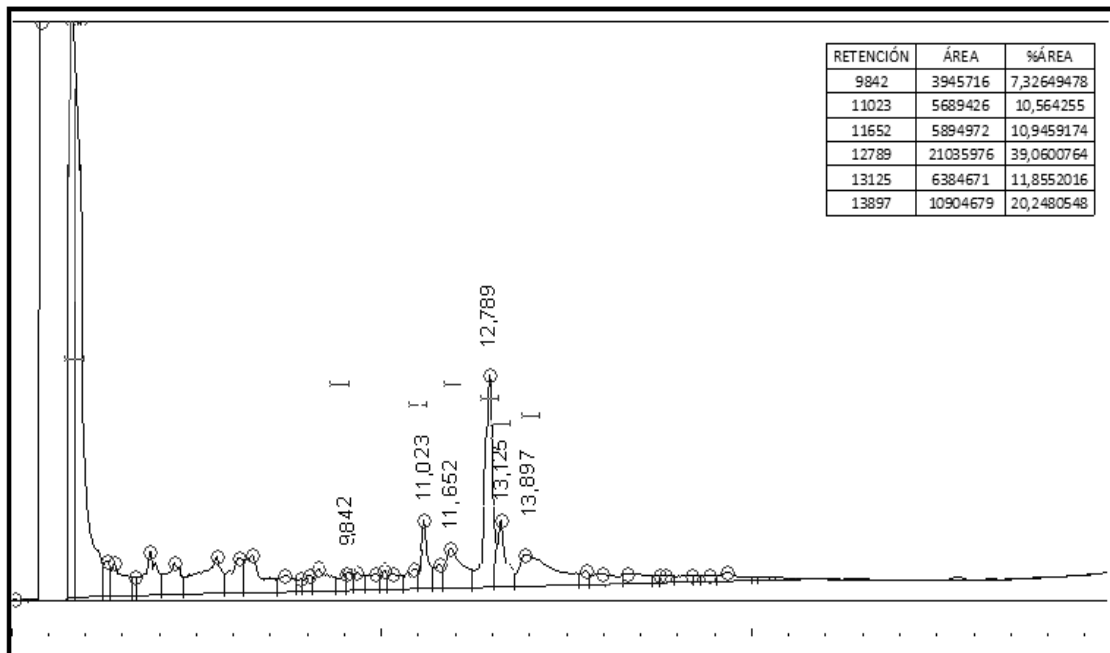
A) PERFIL DE LA REACCION A DIFERENTES CANTIDADES DE CATALIZADOR:  
**10 mg de M-ACS**



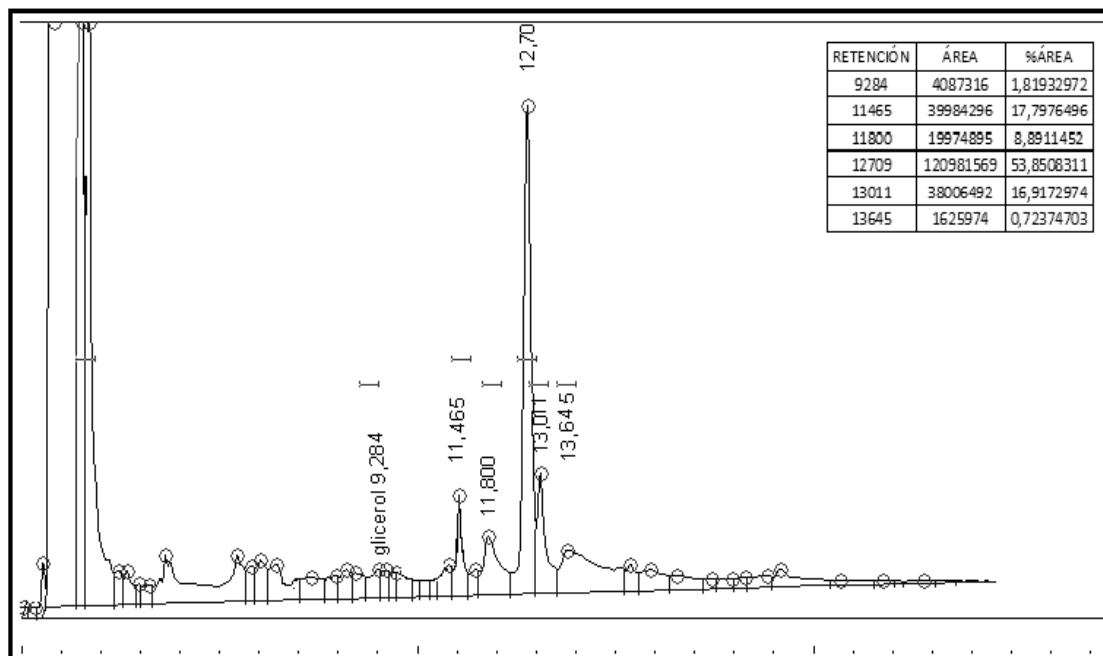
**25 mg de M-ACS**



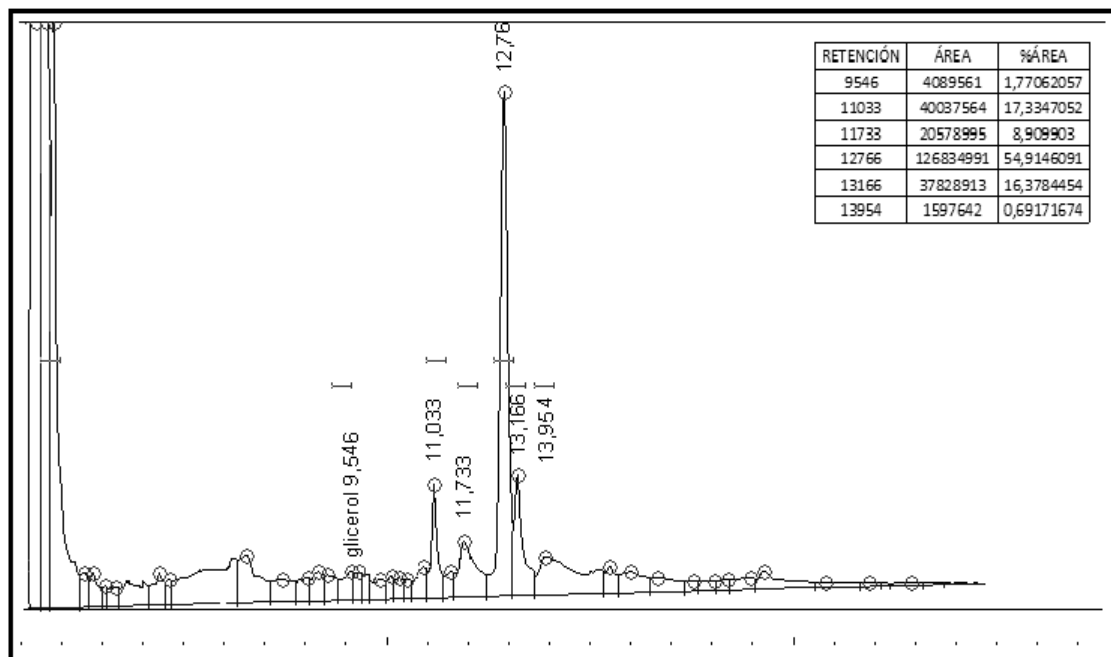
**50 mg de M-ACS**



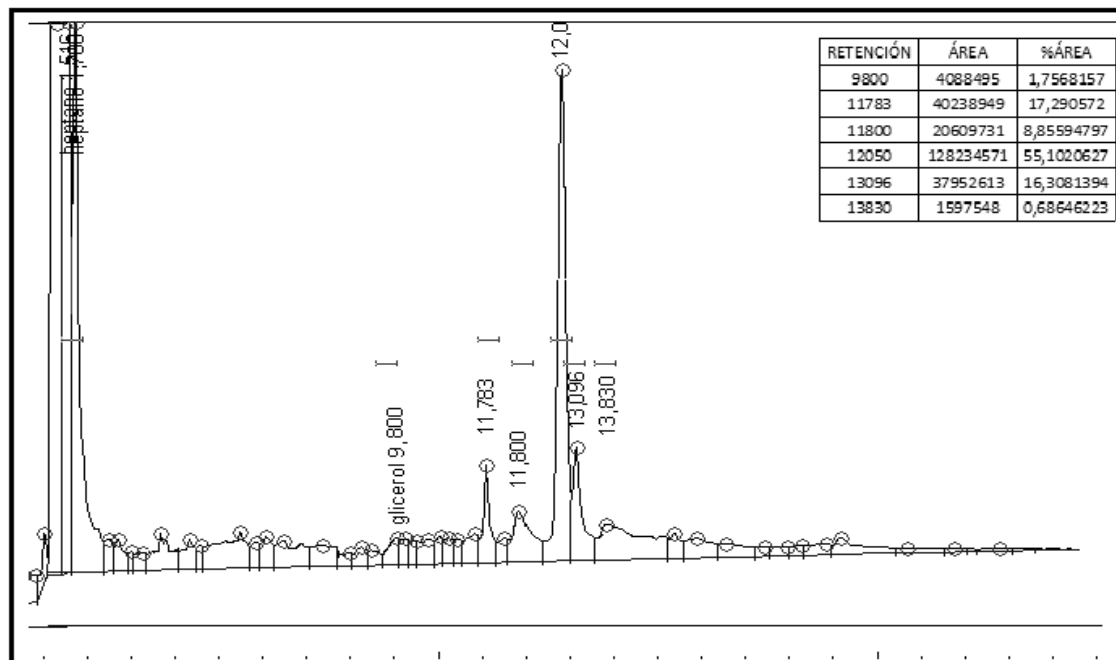
100 mg de M-ACS



250 mg de M-ACS

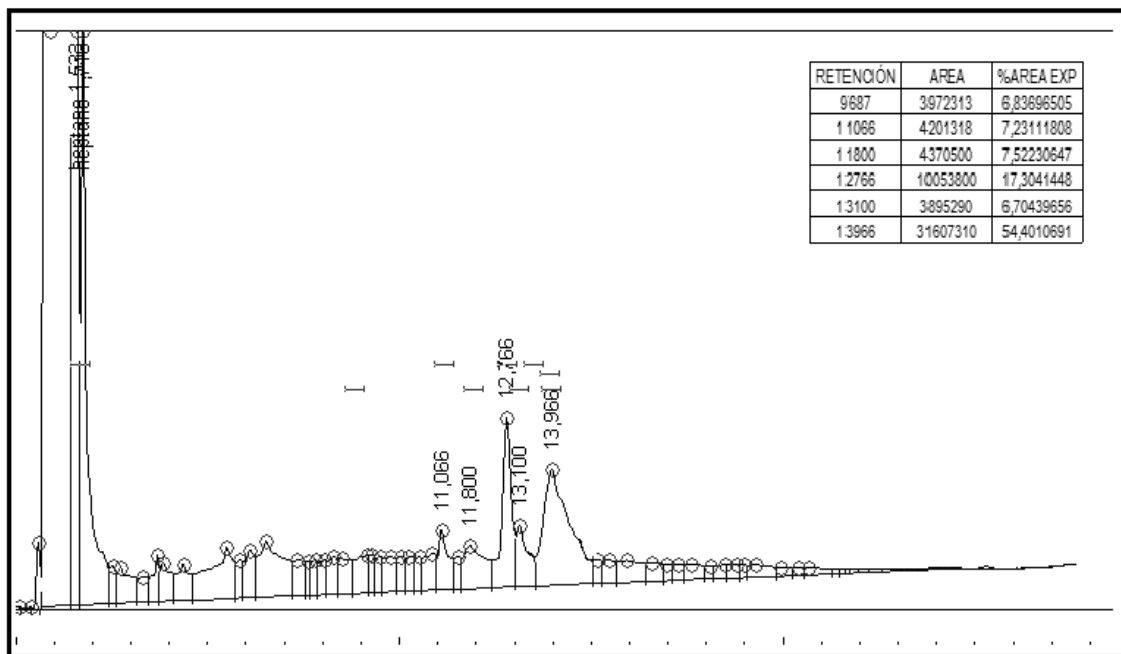


500 mg de M-ACS

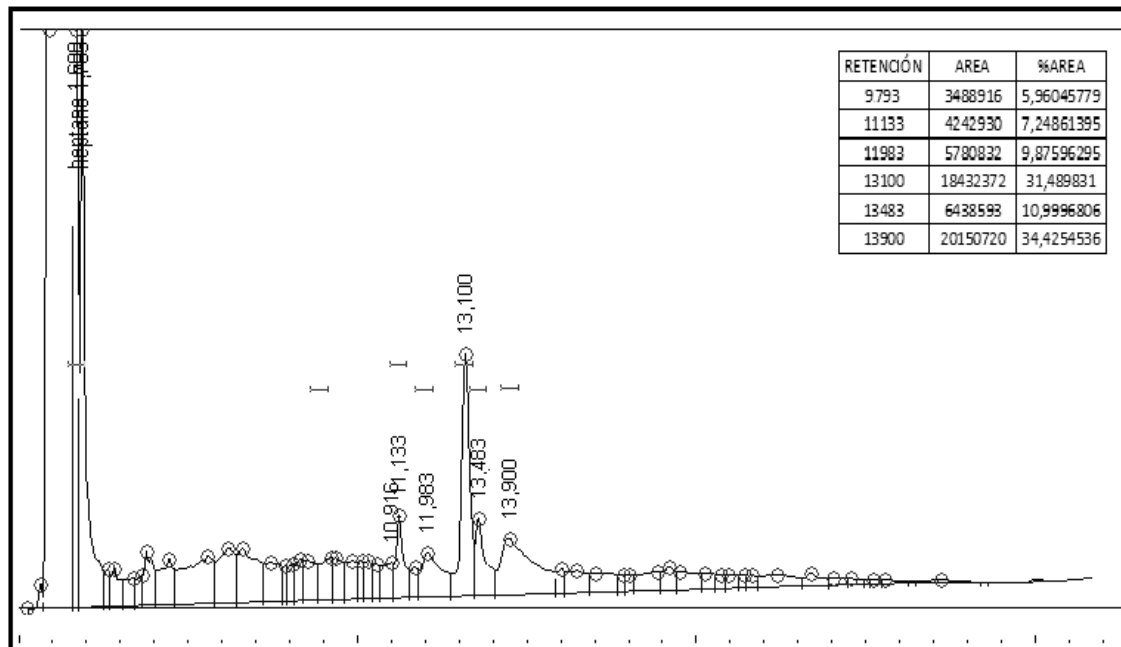


B) PERFIL DE LA REACCION A DIFERENTES TIEMPOS: (CANTIDAD DE CATALIZADOR 0.1 g)

Minuto 10

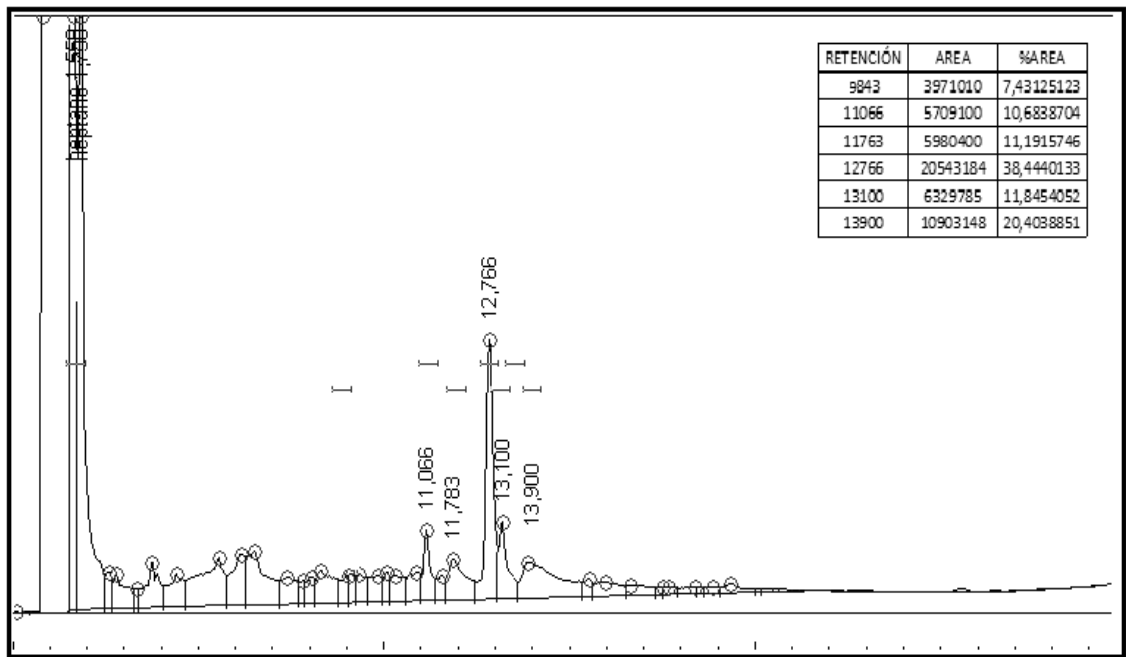


Minuto 20

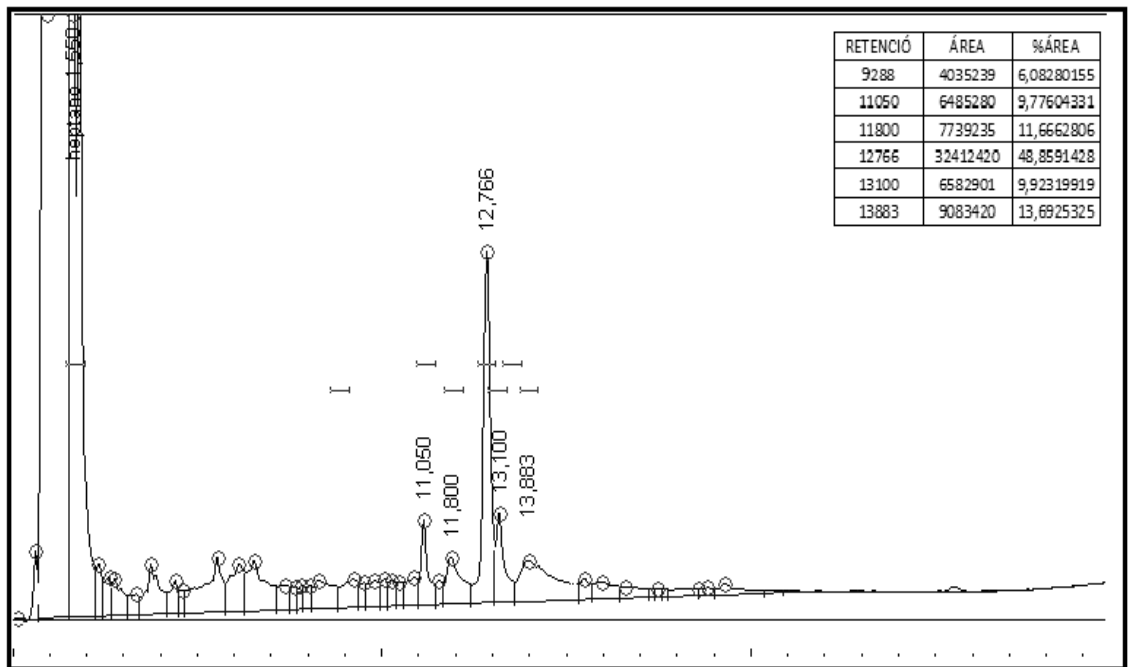


Minuto 30

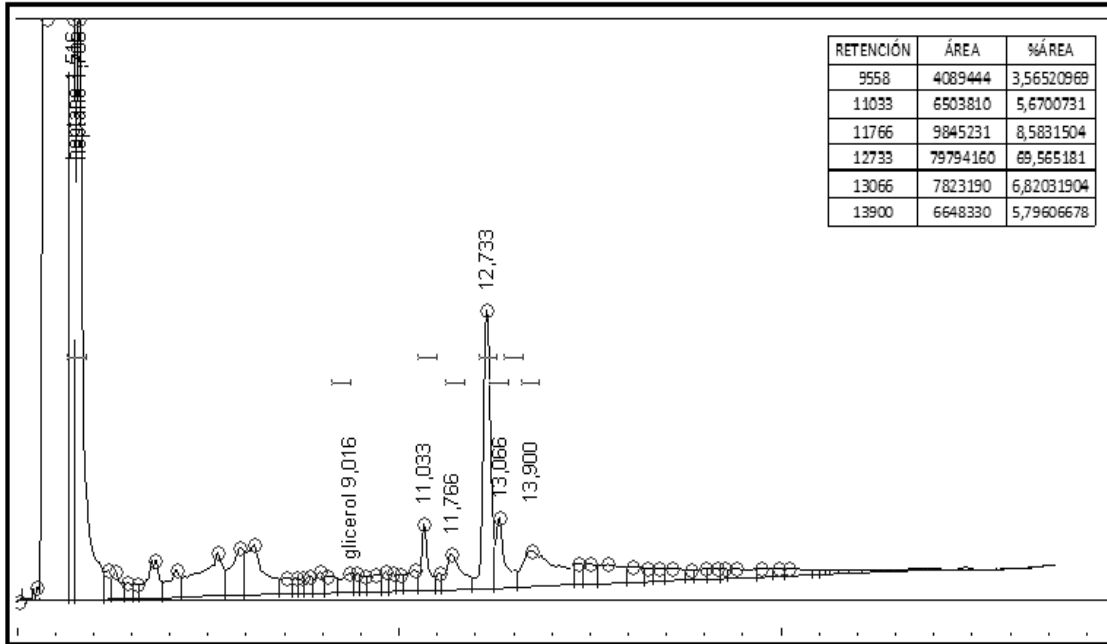




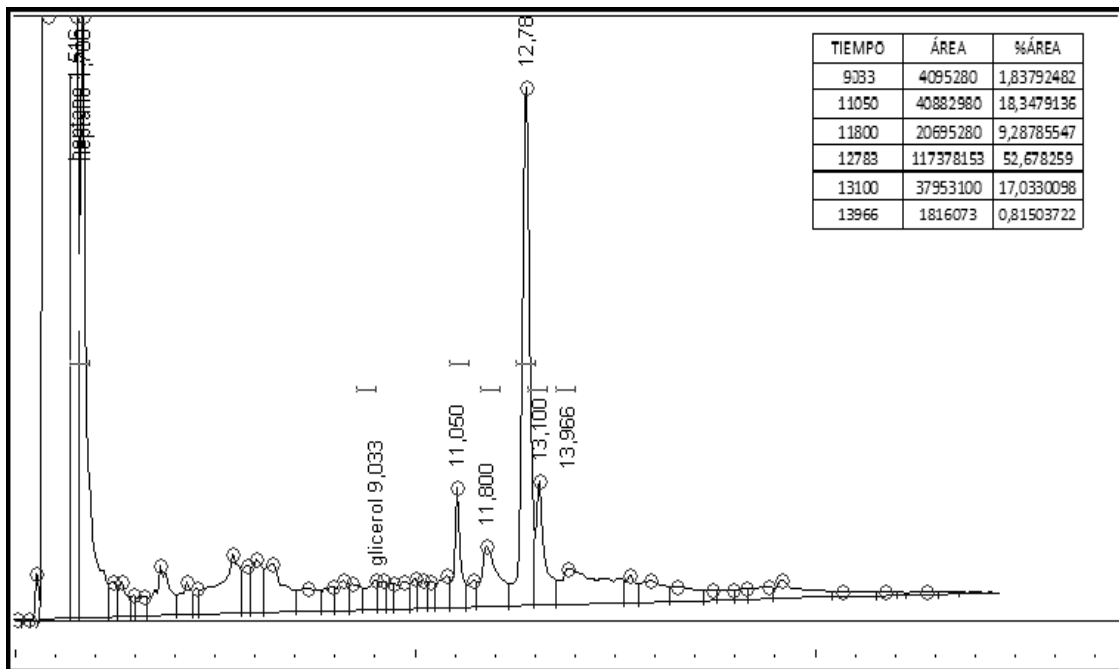
Minuto 40



Minuto 50



**Minuto 60**



**ANEXO C TAMAÑO DE PARTICULA**

Ecuación de Scherrer

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde:

$D$  = tamaño promedio de la partícula

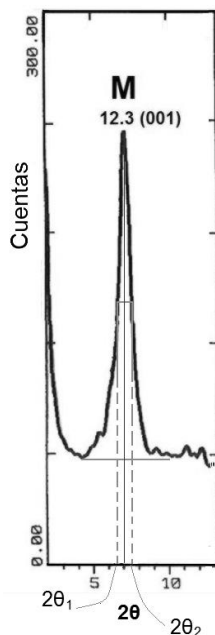
$k$  = Constante en función de la forma de la partícula (0.9)

$\lambda$  = Longitud de onda de la radiación de  $\text{CuK}\alpha = 0.154178 \text{ nm}$

$\beta$  = Ancho del pico en radianes =  $\frac{1}{2}(2\theta_2 - 2\theta_1)$

$\theta$  = ángulo de incidencia

A) Determinación de tamaño de partícula para M-nat.



DATOS:

$k$  = Constante en función de la forma de la partícula (0.9)

$\lambda$  = Longitud de onda de la radiación de  $\text{CuK}\alpha = 0.154178 \text{ nm}$

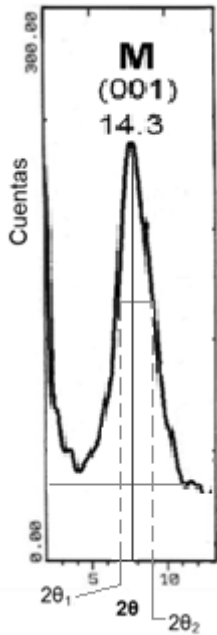
$\beta$  = Ancho del pico en radianes =  $\frac{1}{2}(7.25 - 6.25) = 0.5^\circ$

Conversion de grados a radianes =  $\frac{0.5}{3.1416}(180) = 8.72 \times 10^{-3}$

$\theta$  = ángulo de incidencia =  $3.5^\circ$

$$D = \frac{(0.9)(0.154178 \text{ nm})}{8.72 \times 10^{-3} \cos 3.5^\circ} = 15.9426 \text{ nm}$$

B) Determinación de tamaño de partícula para M-ACS.



DATOS:

$k =$  Constante en función de la forma de la partícula (0.9)

$\lambda =$  Longitud de onda de la radiación de  $\text{CuK}\alpha = 0.154178 \text{ nm}$

$\beta =$  Ancho del pico en radianes  $= \frac{1}{2}(7.25 - 5.2) = 1.025$

Conversion de grados a radianes  $= \frac{1.025}{3.1416}(180) = 1.178 \times 10^{-2}$

$\theta =$  ángulo de incidencia  $= 3.5^\circ$

$$D = \frac{(0.9)(0.154178 \text{ nm})}{1.178 \times 10^{-2} \cos 3.5^\circ} = 7.8006 \text{ nm}$$