



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DEL USO DE BENTONITAS MEXICANAS
COMO SOPORTE ÁCIDO Y BÁSICO EN LA REACCIÓN
DE TRANSESTERIFICACIÓN DE GRASAS ANIMALES
UTILIZADAS EN LA PREPARACIÓN DE ALIMENTOS.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA DE ALIMENTOS

PRESENTA:

TALIA ANAID DÍAZ ROMERO



MÉXICO, D.F.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DRA. JOSEFINA DE GYVES Y MARCINIAK

VOCAL: M.C. MARÍA DE LOS ÁNGELES VALDIVIA LÓPEZ

SECRETARIO: DR. MANUEL DE JESÚS SALMÓN SALAZAR

1ER. SUPLENTE: M.C. MARÍA ISABEL GRACIA MORA

2DO. SUPLENTE: QFB. CAROLINA FLORES ÁVILA

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE QUÍMICA, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA

LABORATORIO 1-6

ASESOR DEL TEMA:

DR. MANUEL DE JESÚS SALMÓN SALAZAR

SUPERVISOR TÉCNICO:

DR. ANTONIO MORALES SERNA

SUSTENTANTE:

TALIA ANAID DÍAZ ROMERO

ÍNDICE

1. Introducción	1
2. Antecedentes	4
2.1 Reacción de transesterificación	6
2.2 Transesterificación catalizada por una base	8
2.3 Esterificación ácida	11
2.3 Transesterificación con catalizador ácido	12
2.4 Factores que influyen en la reacción de transesterificación	14
2.4.1 Materia prima	15
2.4.2 Proporción molar	18
2.4.3 Contenido de FFA	18
2.4.4 Humedad y contenido de agua	18
2.4.5 Temperatura	19
2.4.6 Agitación	19
2.4.7 Catalizador	19
2.5 Bentonitas mexicanas como catalizadores heterogéneos	
Ácidos y básicos	23
2.5.1 Definición	23
2.5.2 Composición	23
2.5.3 Clasificación	23
2.5.4 Propiedades Fisicoquímicas	24
2.5.5 Tratamiento para mejorar calidad	25
2.5.6 Bentonitas mexicanas	25
3. Hipótesis	27
4. Objetivos	28
5. Diseño experimental	29
5.1 Preparación de la bentonita	30
5.2 Preparación del soporte básico y ácido	31
5.3 Determinación del pH	32
5.4 Producción de biodiesel	33
5.4.1 Influencia de la materia prima	34
5.4.2 Transesterificación con catalizador básico y ácido	35
5.4.3 Purificación de la manteca	38
5.4.4 Separación y purificación del biodiesel	39
5.5 Análisis de Biodiesel	39
5.5.1 Factor de respuesta	40
5.5.2 Preparación y análisis de la muestra	40
5.5.3 Análisis CG-FID	41
6. Resultados y discusión	42
6.1 Caracterización de la bentonita y de los soportes ácidos y básico	43
6.1.1 Bentonitas Después de tratamiento con NaOH y H ₂ SO ₄	44
6.2 pH de los soportes	46

6.3	Determinación de la composición química de la manteca utilizada.	49
6.4	Determinación del factor de respuesta	49
6.5	Análisis de la muestra, cinéticas y determinación de conversión en FAME	51
6.5.1	Resultados de cromatografía en capa fina	52
6.5.2	Influencia de la calidad de la materia prima	53
6.5.3	Cinéticas	54
6.3.3 a	Cinética de Tiempo	54
6.3.3 b	Cinética de concentración	58
6.3.3 c	Cinética de reusos	61
7.	Conclusiones	66
8.	Referencias	68
9.	Apéndice	72

AGRADECIMIENTOS

Dedico este trabajo a todas las personas que han hecho posible su realización y que me han acompañado a lo largo de esta etapa tan importante de mi vida que hoy culmina. Principalmente agradezco a Dios por prestarme vida y dejarme tener esta experiencia. Por haberme colocado en este camino y ser quien soy.

Agradezco a mi universidad Nacional Autónoma de México, en especial a la Facultad de Química, por darme la oportunidad de cumplir el sueño de poder estudiar dentro de sus aulas y ser parte de su comunidad. Pero sobre todo por brindarme todos los conocimientos académicos y experiencias de vida invaluable que a lo largo de mi carrera he adquirido.

A mis padres quisiera agradecerles por ser el pilar de mi vida y haber sembrado en mí la honestidad, perseverancia, responsabilidad y rectitud, valores sin los cuales no sería quien soy. Gracias por enseñarme a través del ejemplo que la mejor manera de conseguir el éxito es con trabajo duro y que no hay mayor riqueza que una conciencia limpia. No tengo palabras para expresarles toda mi gratitud y cariño.

A mi hermana Diana por ser emprendedora y valiente, te agradezco todo tu ejemplo porque me has enseñado a no temer a lo desconocido, a jamás rendirme ante los retos y a enfrentar siempre los problemas de la vida con sentido del humor, gracias por todas esas pláticas y asesorías que a lo largo de todo este tiempo me han sacado de apuros. A mi hermano Beto por llenarme de alegría y afecto en cada instante, por recordarme que nunca hay que dejar de ser niños en el corazón y por mostrarme la importancia del amor incondicional y la fraternidad. Gracias a ambos.

A toda la familia Romero: a mis tías Juanita y Julia, a mis tíos Braulio y Toño, a mis primas Liss y Ely y a mi primos Jorge y Toñito. Gracias a cada uno de ustedes por abrirme las puertas de su vida y sus corazones. Por compartir su tiempo, por su apoyo incondicional y sus consejos. Gracias a cada uno de ustedes por hacer de nuestra familia un símbolo de unión y fortaleza.

Un agradecimiento sumamente especial a Juan Gómez, porque más que entrenar mi cuerpo ha entrenado mi alma, fortaleciendo mi interior, mostrándome a través del ejemplo la importancia de JAMAS rendirse, de creer en uno mismo y de luchar sin tregua por aquello que se desea, sin importar cuán imposible parezca o cuantos duden de ti.

Gracias porque cuando me ha dolido mirar hacia atrás y me ha dado miedo mirar adelante, siempre has estado a mi lado ya sea para darme un consejo o simplemente escucharme. Por enseñarme que a veces un silencio duele y a la vez puede ser la mejor respuesta, por mostrarme el valor de una lagrima y un abrazo sincero, por mostrarme que a veces en la vida hay que correr, otras caminar y unas cuantas quedarse quieto, por esas palabras de aliento cuando el corazón y el alma estaban a punto de desfallecer. Gracias por todo tu apoyo incondicional, por sostenerme e impulsarme cuando caí, por creer en mi aun cuando yo dudaba de mi misma pero sobre todo gracias por darme alas y enseñarme a volar. DIGNOS Y FIRME HASTA EL FINAL!!

Gracias a todos mis amigos que me han acompañado a lo largo de mi vida, gracias por estar siempre ahí para escucharme, aconsejarme y reír. Gracias por crecer y madurar a mi lado. Hoy a todos ustedes les agradezco por acompañarme en este camino y hacerlo cada día más ameno. Gracias por hacerme parte de ustedes, por haberme acompañado en esos momentos de reflexión, fragilidad, de crecimiento y madurez, en esas horas de angustia y desesperación, por aminorar la carga de trabajo y por hacer de la risa la mejor filosofía de vida. Por esos ratos inolvidables ya sea en las clases, en los laboratorios, en el café, a la hora de la comida e idas al cine. Gracias por dejarme aprender de ustedes y sinceramente espero haya quedado algo de mi en ustedes. GRACIAS. Gracias (en orden alfabético): Alejandra Hernández, Angelina García, Fabiola Sánchez, Gabriela Vélez, Iris Dauth, Magdalena Quezada, Nataly Ruiz, Yanelly De Jesús, Wendy Marlene. Además quisiera agradecer a mis compañeras de laboratorio y amigas por todos sus consejos, experiencias y conocimientos, los cuales compartieron conmigo. Gracias por su compañía y charlas, gracias Esme, Luisa, Alicia, María y Fernando.

A mi tutor el Dr. Manuel Salmón por todas sus enseñanzas, confianza y apoyo a lo largo de todo el tiempo que convivimos. Gracias por permitirme ser parte de su grupo de investigación.

Al Dr. Antonio Morales Serna por su confianza, consejos, orientación y apoyo en la realización de este proyecto. De igual forma un profundo agradecimiento a la M. C Carmen Márquez y a la Q. Erendira García Ríos, por el apoyo técnico en el trabajo de cromatografía de gases.

Al apoyo económico otorgado a través del programa PAPIIT IN202211 y el proyecto de investigación científica básica 2010 de CONACYT No 154867.



1.INTRODUCCIÒN



1.-INTRODUCCIÒN

La disminuci3n de las reservas totales de los combustibles f3siles, la fluctuaci3n del precio del petr3leo y la creciente preocupaci3n por el medio ambiente, ha llevado a los investigadores a una b3squeda intensa de combustibles alternativos.^[1] Se ha descubierto que los aceites vegetales y las grasas animales son los mejores candidatos como fuentes alternas de combustible ya que reaccionan muy f3cilmente con alcoholes de cadena corta para producir metil 3steres de 3cidos grasos (FAME) o mejor conocido como biodiesel.^[1] Sin embargo, m3s del 80% del costo total de su producci3n lo representa la materia prima, lo que deriva en un serio problema de viabilidad econ3mica, adem3s, existe una gran preocupaci3n por la futura competencia entre cultivos dirigidos para la alimentaci3n y los cultivos destinados a materia prima para la producci3n de biocombustibles.^[4,8]

Una soluci3n potencial para estos problemas es utilizar los aceites y grasas animales provenientes de la preparaci3n de alimentos, que son una fuente alternativa de materia prima m3s econ3mica y no interfiere con la cadena alimenticia. El aprovechamiento de estos desechos para producir combustibles puede resolver varios problemas:

- Permite reducir la contaminaci3n que genera el vertido de estos residuos en las cloacas y los desag3es pluviales.
- Permite que los costos de producci3n de biodiesel sean m3s econ3micos.
- Ofrece una actividad econ3mica alternativa relacionada a la recolecci3n de los aceites vegetales y grasas animales usadas en la preparaci3n de alimentos.

Actualmente el biodiesel a nivel industrial se produce mediante la transesterificaci3n utilizando catalizadores homog3neos, sin embargo se presentan dos inconvenientes: la dificultad para separar 3stos del seno de reacci3n, lo que genera un producto corrosivo y grandes cantidades de agua de lavado; y por otro lado, su sensibilidad al contenido de 3cidos grasos libres y humedad^[4-6]. Es por esto, que si se desea usar como materia prima los aceites y



grasas de desecho de la industria de alimentos, se necesitan catalizadores con una menor sensibilidad al contenido de agua y de ácidos grasos libres. Como solución potencial surgen las bentonitas mexicanas como soportes de bases y ácidos para su uso como catalizadores heterogéneos en la producción de biodiesel a partir de grasas de desecho, dado que se ha demostrado que las bentonitas mexicanas funcionan como buenos catalizadores heterogéneos en diversas reacciones orgánicas. ^[7]

En este contexto, el objetivo del presente trabajo consiste en evaluar el funcionamiento de las bentonitas mexicanas tratadas con NaOH y H₂SO₄ como catalizadores heterogéneos, en la reacción de transesterificación de grasas recuperadas de la industria de alimentos. Al mismo tiempo que se da una opción de aprovechamiento de éste desecho, eliminando así una fuente importante de contaminación de agua y mantos acuíferos.



2. ANTECEDENTES



2.- ANTECEDENTES

A continuación se presenta una breve definición de gasolina, diesel y biodiesel. En la Figura 1 se muestra el esquema general de las fracciones obtenidas de la destilación del petróleo; la gasolina es el destilado de la fracción líquida más ligera, se considera un octano (C_8H_{18}) pero en realidad es una mezcla de hidrocarburos de bajo peso molecular, de 4 a 10 átomos de carbono. El 70% en peso de la gasolina, lo representan los hidrocarburos (n-alcenos, isoalcenos y cicloalcenos) y el 30% en peso restante son compuestos aromáticos (tolueno, benceno y xileno)^[1].

El diesel es el destilado de la fracción media del petróleo crudo, esta compuesto por hidrocarburos aromáticos policíclicos y por hidrocarburos de entre 10 a 20 átomos de carbono, la concentración de compuestos aromáticos son bajas entre 1 a 3% en peso, por ello el diesel es más denso, menos volátil y menos soluble que la gasolina, su viscosidad es de 4 a 5 veces mayor que la de la gasolina.^[1]

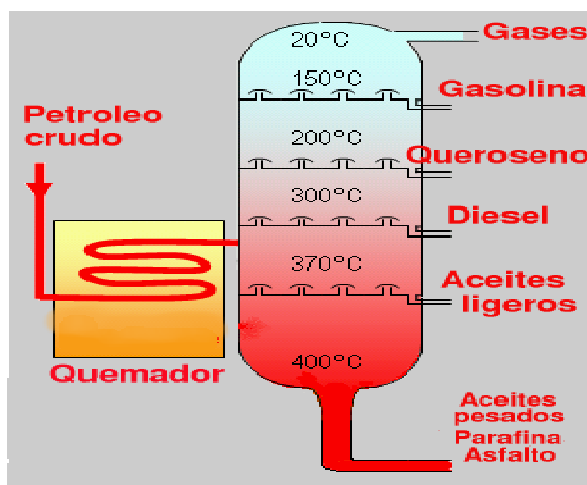


Figura 1. Destilación del petróleo para obtener diesel y gasolina.

La ASTM (American Society for Testing and Materials) define el biodiesel como “el éster monoalquílico de cadena larga de ácidos grasos derivados de recursos renovables, tales como aceites vegetales o grasas animales, para utilizarlos en motores diesel”. (ASTM, 2009).^[2] El biodiesel es un líquido similar al diesel de petróleo en sus propiedades de combustión por ello puede reemplazarlo



sin la necesidad de tener que hacer modificaciones o ajustes en los motores de los automóviles actuales.

El ciclo biológico de la producción y el uso del biodiesel, reduce aproximadamente en 80% las emisiones de anhídrido carbónico, 90% la cantidad de hidrocarburos totales no quemados, y entre 75-90% los hidrocarburos aromáticos, además proporciona reducciones significativas en la emanación de partículas y de monóxido de carbono, ya que contiene 11% de oxígeno en peso, lo que favorece una combustión más completa. Este biocombustible se puede preparar por varios métodos^[3]:

- La conversión físico-química: mejor conocida como transesterificación de aceites vegetales y grasas animales. Esta es la ruta por la que mundialmente se produce biodiesel.
- Hidrogenación de aceites vegetales
- Conversión termo-química: gasificación de los biocombustibles sólidos.^[3]

En el caso del biodiesel realizado por transesterificación, se tiene un mayor contenido de oxígeno respecto al del diesel de petróleo (11% vs 3.2% máx. en peso)^[4], lo que asegura una mayor combustión y un menor contenido de CO, hidrocarburos y partículas de emisión.^[4-5]

2.1 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN: La transesterificación es el término general que se usa para englobar una importante clase de reacciones orgánicas donde un éster es transformado en otro a través del intercambio de un grupo alcoxi. En el caso específico de las grasas y aceites vegetales, la transesterificación es una reacción química entre triglicéridos y alcoholes en la presencia de un catalizador, que puede ser un ácido o base fuerte^[7]. En la figura 2 se muestra la reacción general de transesterificación, donde se observa que se requiere, estequiométricamente, de tres moles de alcohol por cada molécula de triglicérido; aunque en general se usa una mayor proporción molar para maximizar la producción de esteres dependiendo del tipo de materia prima, temperatura, cantidad y tipo de catalizador.^[4]

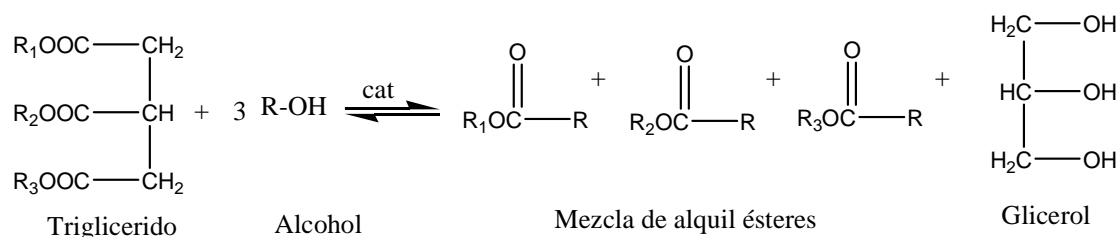


Figura 2. Reacción de transesterificación

Esta reacción consiste en una secuencia de tres pasos consecutivos reversibles; donde en cada paso se libera un éster del triglicérido, al final de la reacción se producen 3 moléculas de éster y una de glicerol, a partir de una sola molécula de triglicérido (Figura 3)

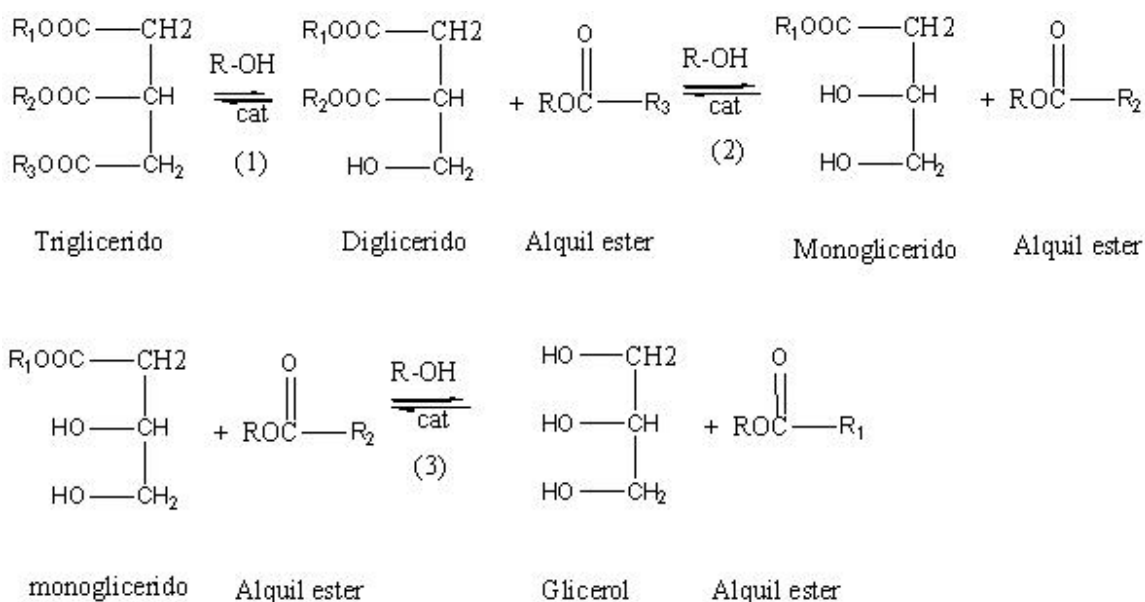


Figura 3. Mecanismo de transesterificación.

Este proceso es el más viable que se conoce para producir biodiesel con la menor viscosidad y glicerol, el cual tiene un valor comercial.^[6] El nombre químico general del biodiesel producido por la transesterificación de los aceites vegetales es metil éster de ácidos grasos (FAME).

Los alcoholes usados comúnmente incluyen al metanol, etanol, propanol y butanol. El rendimiento al producir biodiesel es independiente del tipo de alcohol usado y por lo tanto la selección, dependerá exclusivamente de los costos,



accesibilidad y disponibilidad del mismo. El alcohol que comúnmente se usa es el metanol debido a su bajo costo y disponibilidad. El etanol no es muy utilizado por su alto costo, relacionado con la eliminación del 4% final del agua remanente.^[5] Se debe tener en cuenta que la transesterificación en ausencia de catalizador se lleva a cabo muy lentamente y es energéticamente desfavorable, por lo que se utilizan catalizadores como: hidróxidos alcalinos, metóxidos, silicatos, lipasas, compuestos con metales de transición o ácidos inorgánicos.^[12]

2.1.2 TRANSESTERIFICACIÓN CATALIZADA POR UNA BASE: La mayoría del biodiesel es producido usando catalizadores básicos (*i.e* NaOH o KOH) y metanol, la reacción se completa en un tiempo corto y a una temperatura de 60°C, obteniendo un rendimiento de conversión mayor al 90%. El mecanismo de reacción está ejemplificado en la figura 4.

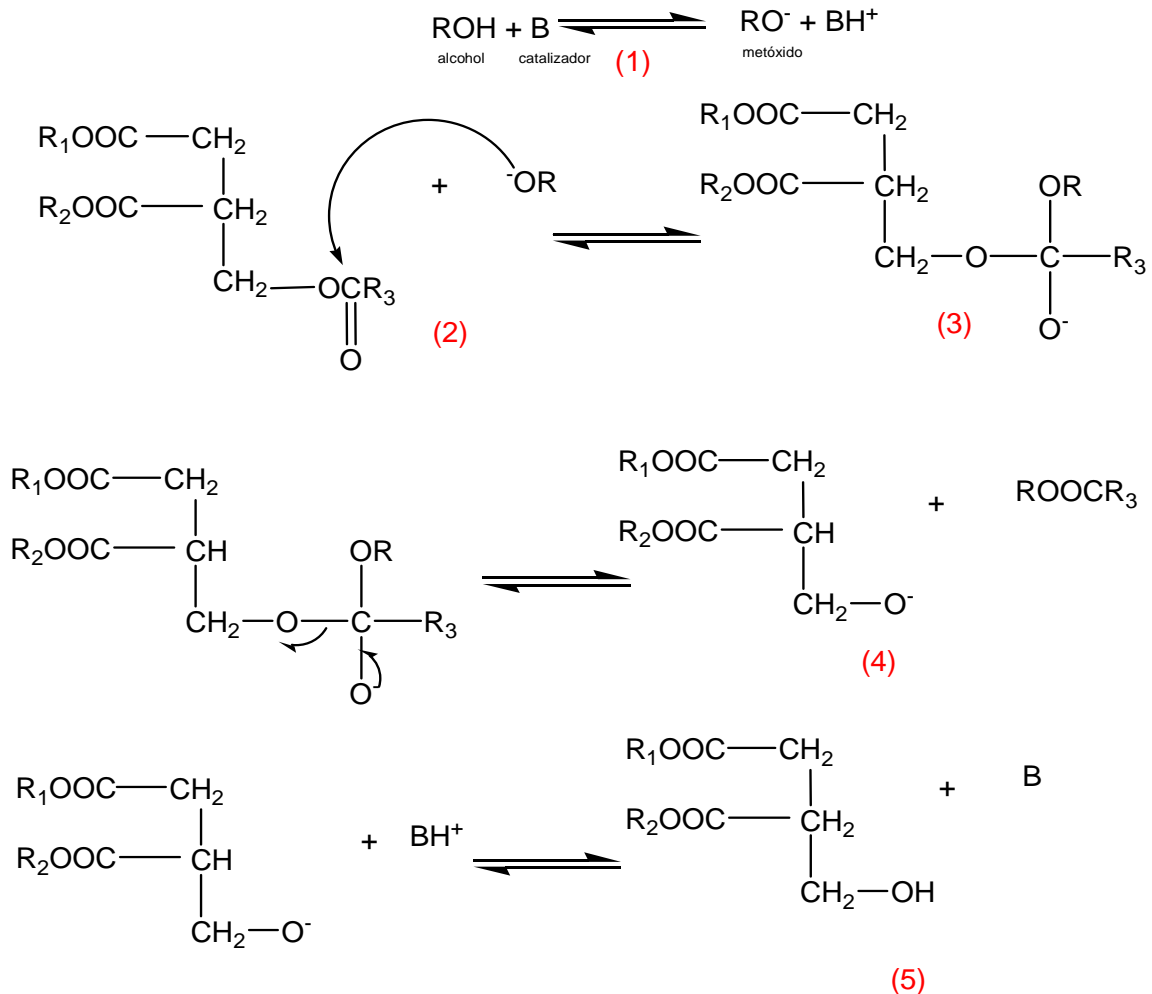


Figura 4. Mecanismo de la reacción de transesterificación catalizada por una base.

Como se observa en la Figura 4, el primer paso es la reacción de la base con el alcohol, produciendo una especie reactiva (alcóxido RO^-) y protonando el catalizador (1). El ataque nucleofílico del alcóxido al grupo carbonilo del triglicérido(2) genera un intermediario tetraédrico(3), a partir del cual se forma el alquil éster y su correspondiente anión del diglicérido(4). La pérdida posterior del protón en el catalizador, regenera la especie activa (5), la cual queda disponible para reaccionar con una segunda molécula de alcohol y de esta manera iniciar otro ciclo catalítico. Los diglicéridos y monoglicéridos son convertidos por el mismo mecanismo, al final de la reacción se tiene una mezcla de alquil esteres y glicerol.



La reacción clásica de transesterificación se lleva a cabo con catalizador homogéneo básico (solución de NaOH o de KOH), a 60°C y con agitación continua durante 2h, obteniéndose un rendimiento de 90 a 100%, dependiendo de la naturaleza de la materia prima.^[5] Sin embargo esta reacción enfrenta grandes limitaciones;

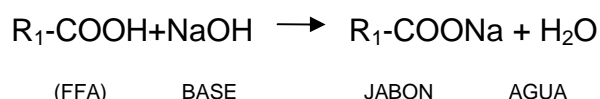
- El aceite o grasa del cual se parta no debe exceder de un contenido de ácidos grasos libres (cuyas siglas en inglés son FFAs) mayor al 2%, para evitar la formación de jabones y agua, debido que a esas concentraciones de FFAs y una temperatura alta se favorece la reacción de saponificación, dando como resultado jabones que emulsifican el glicerol y el biodiesel, especialmente si se usa etanol^[3]
- La materia prima debe estar exenta de agua, ya que favorece la reacción de hidrólisis en lugar de transesterificación.
- Es difícil separar el catalizador una vez terminada la reacción, esto debido a que el catalizador (KOH o NaOH) se solubiliza en la fase que contiene al glicerol, produciendo emulsiones.
- Al ser un catalizador homogéneo, al final de la reacción el producto (biodiesel) contiene trazas de catalizador, por lo tanto, debe ser sometido a diversos procesos de purificación, por ejemplo; lavado, destilación y o extracción para remover impurezas, lo que da como resultado el uso de una gran cantidad de agua de lavado y como consecuencia un mayor costo total de producción.
- El catalizador no puede ser reutilizado.

Para solucionar todos estos inconvenientes, existen 2 procesos alternativos en la producción de biodiesel;

- Producir biodiesel en 2 pasos; donde primero se realiza un esterificación ácida y después la transesterificación con un catalizador básico.
- O utilizar catalizadores heterogéneos (ácidos o básicos), lo que hace más fácil la separación y purificación del producto, además el catalizador se puede reutilizar^[8]



2.2.3 ESTERIFICACIÓN ÁCIDA: La acidez de los aceites y grasas es un parámetro del número de grupos funcionales ácidos en una muestra y es medida en términos de los equivalentes de hidróxido de potasio requeridos para neutralizarla. La acidez de la materia prima para poder ser transesterificada por medios alcalinos, debe ser reducido a menos de 2.0mg KOH/g_{grasa} o se favorecerá la reacción de saponificación. ⁽⁵⁾



Esta reacción es indeseable porque el jabón, dificulta la separación entre los ésteres y el glicerol, además se une al catalizador disminuyendo su actividad catalítica ^[31] Por otra parte el agua, presente en la grasa o generada durante la saponificación, favorece la reacción de hidrólisis (Figura 5) generando más FFA's.

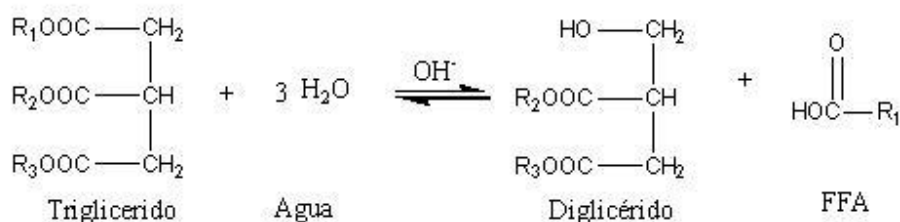


FIGURA 5. Reacción de hidrólisis

Para solucionar éstos inconvenientes y evitar las reacciones de saponificación e hidrólisis, se somete a los aceites y grasas a un proceso de esterificación ácida, para disminuir los FFA's. Se utilizan ácidos de Brönsted, comúnmente el ácido sulfúrico o sulfónico. ^[5]

La esterificación, da una conversión alta a metil ésteres (85%), sin embargo la reacción es lenta y se requiere un exceso de alcohol (200% p/p) para llevarla a cabo. En la figura 6 se muestra el mecanismo de la esterificación; donde el paso inicial es la protonación del ácido graso libre para obtener el ion oxonio (1), el cual reacciona con el alcohol, generando el intermediario (2), éste pierde el protón y forma el metil éster (3).

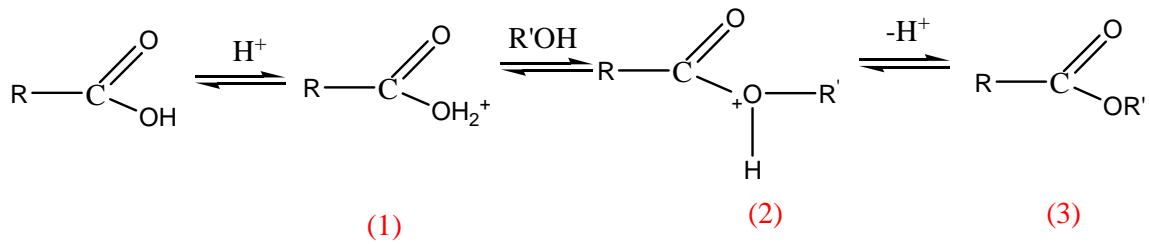


Figura 6. Mecanismo de esterificación ácida. Donde H^+ es el catalizador ácido.

2.2.4 TRANSESTERIFICACIÓN CON CATALIZADOR ÁCIDO: El catalizador ácido se puede usar para la transesterificación de materia prima con un alto contenido de FFA's, como son las grasas recuperadas de la preparación de alimentos, donde no se puede usar catalizadores básicos. Las ventajas de la catálisis ácida incluyen una menor sensibilidad al contenido de FFA's y al agua; pero es aproximadamente 4000 veces más lenta que la transesterificación con la misma cantidad de catalizador básico, además necesita condiciones de reacción más drásticas (proporción molar 30:1 metanol: aceite a 65°C/ 50h). El mecanismo de reacción que se lleva a cabo en la transesterificación con catalizador ácido (Figura 7) se describe como sigue:

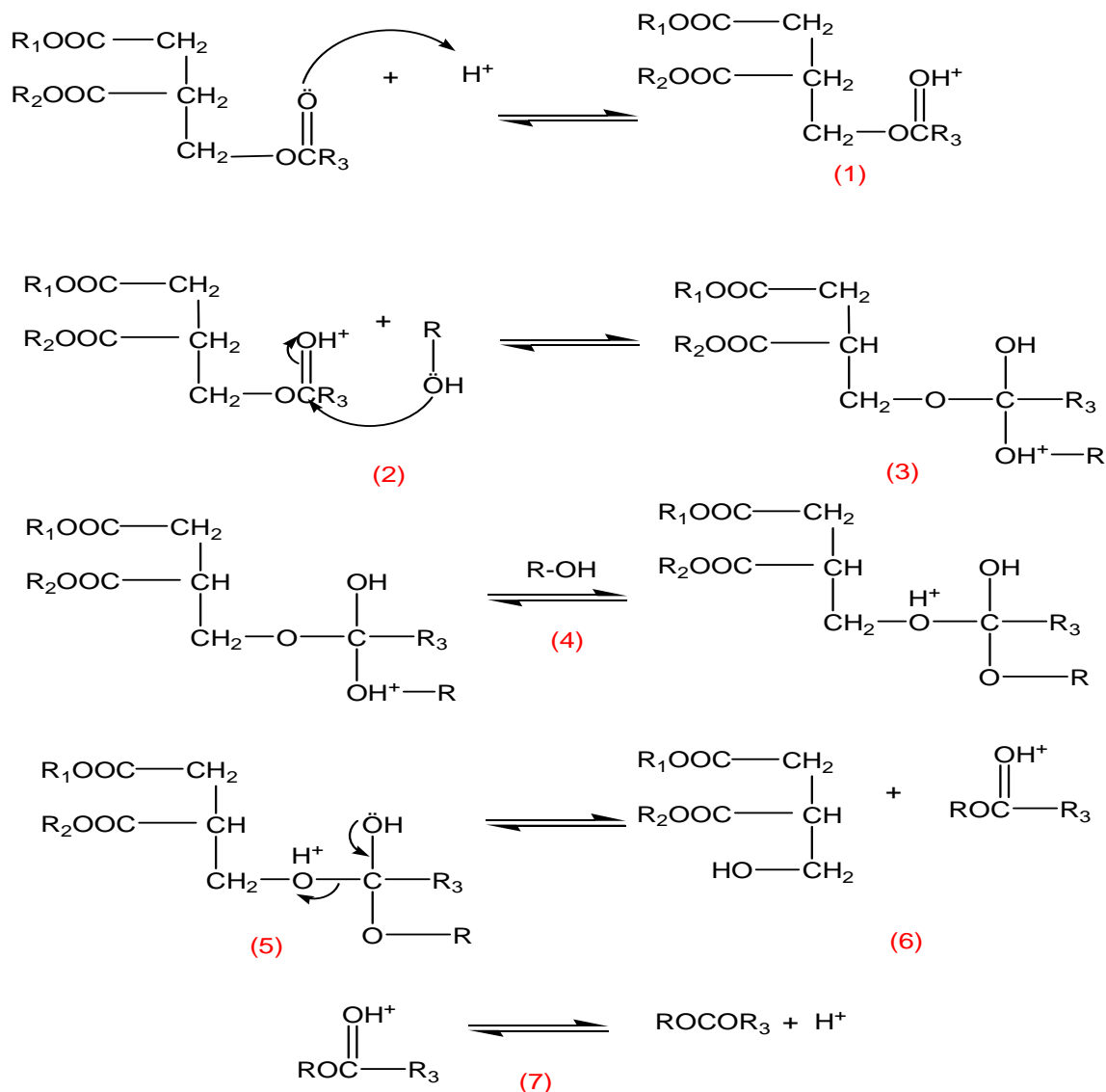


Figura 7. Mecanismo de reacción de la transesterificación catalizada por un ácido

Primero el catalizador ácido protona al grupo carbonilo del triglicérido, activándolo (1), este grupo carbonilo activado, sufre un ataque nucleofílico por parte del alcohol (2), formando un intermediario tetraédrico (3). La migración del protón asistida por el disolvente (4), da lugar a la salida de un grupo, promoviendo así la escisión del intermediario tetraédrico (5) quedando un monoalquil éster protonado y una molécula de diglicérido (6). Finalmente la transferencia del protón regenera el catalizador ácido (7). Esta secuencia de pasos se repite dos veces



hasta dar como resultado 3 moléculas de monoalquil éster y una molécula de glicerol. El paso determinante que promueve el efecto catalítico, es la protonación del grupo carbonilo en el triglicérido. Las interacciones entre el catalizador y los reactivos incrementan la electrofilicidad del átomo de carbono adyacente al carbonilo, haciéndolo más susceptible al ataque nucleofílico.^[6]

En la tabla 2.2 se resume los beneficios y desventajas de la transesterificación con ambos catalizadores

Tabla 2.2 Comparación entre las reacciones con catalizador ácido y básico para la reacción de transesterificación/esterificación. ^[6, 8]

Parámetro	Catalizador básico homogéneo	Catalizador ácido homogéneo
Contenido de FFA's en la materia prima	>al 0.5%	> al 2%
Alcohol	alcohol anhidro	Normal
Condiciones de reacción: T, P, proporción aceite: alcohol	60-70°C. Con NaOH: 60°C/ 1 h con una proporción 12:1 alcohol: aceite.	70-80°C. Con H ₂ SO ₄ : 65°C/ 50 h con una proporción 30:1 alcohol: aceite
Rendimiento de biodiesel	>90%	70-80%
Proceso de recuperación	Pasos de separación Neutralización Biodiesel con trazas de catalizador	Pasos de separación Neutralización Biodiesel con trazas de catalizador
Ventajas	4000 veces más rápida que la ácida	Menor sensibilidad a FFA y al agua; esterificación y transesterificación simultáneamente.
Desventajas	Mayor sensibilidad de agua y FFA, formación de emulsiones y jabones	Condiciones de reacción más severas que con catalizador básico, velocidad de reacción lenta

2.3 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.

La transesterificación de los aceites es un proceso complejo donde la velocidad y el equilibrio de la reacción está en función de diversos factores químicos y físicos como: la naturaleza y composición de la materia prima,



temperatura y tiempo de reacción, proporción molar alcohol: grasa, tipo de alcohol, catalizador y agitación. [5]

2.3.1. Materia prima: Generalmente se utilizan como materia prima los aceites comestibles (soya, palma, coco) y no comestibles (*Jatropha curcas*).

Como información adicional, se da una breve introducción de los aceites vegetales y grasas animales. Los aceites vegetales y grasas animales, están compuestos por 98% de triglicéridos y una pequeña cantidad de diglicéridos y monoglicéridos. Los triglicéridos (Figura 8) están compuestos por tres moléculas de ácidos grasos y una molécula (esqueleto) de glicerol. Los ácidos grasos varían en el largo de su cadena de carbonos y en el número de dobles enlaces o insaturaciones. [6]

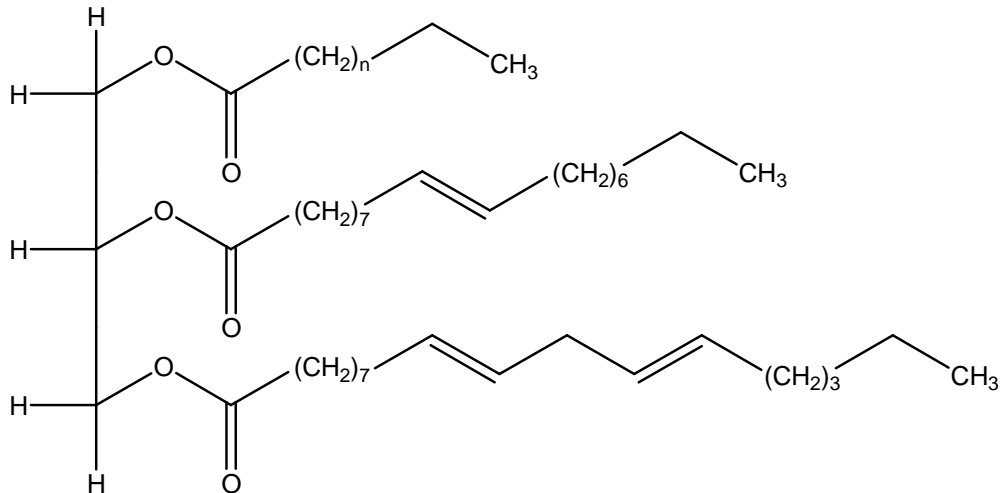


Figura 8. Estructura química de un triglicérido

En la tabla 2.3 se muestran los diferentes tipos de ácidos grasos presentes, en los aceites vegetales y grasas animales.

**Tabla 2.3 Estructuras químicas de ácidos grasos encontrados generalmente en aceites.⁽⁶⁾**

Nombre trivial	Nombre IUPAC	Estructura x:y ^(a)	pf (°C)
SATURADOS			
Ácido cáprico	Ácido decanoico	10:0	32
Ácido láurico	Ácido dodecanoico	12:0	43
Ácido mirístico	Ácido tetradecanoico	14:0	54
Ácido palmítico	Ácido hexadecanoico	16:0	62
Ácido esteárico	Ácido octadecanoico	18:0	69
MONOINSATURADOS			
Ácido palmitoleico	Ácido 9-hexadecanoico	16:1	0
Ácido oleico	Ácido 9-octadecanoico	18:1	13
POLIINSATURADOS			
Ácido linoleico	Ácido 9,12-octadecadienoico	18:2	-9
Ácido A-linolénico	Ácido 9,12,15-octadecatrienoico	18:3	-17
Ácido A-linolénico	Ácido 6,9,12-octadecatrienoico	18:3	-17
Ácido araquidónico	Ácido 5,8,11,14-eicosatetraenoico	20:4	-50
(a) Número de átomos de carbono (x) y número de insaturaciones (y)			

Diferentes tipos de aceites vegetales tienen diferentes tipos de ácidos grasos. En la tabla 2.4 se presenta la composición de ácidos grasos de los distintos tipos de aceites vegetales y grasas animales.

Tabla 2.4 Composición de ácidos grasos en aceites vegetales y grasas ⁽⁶⁾

Aceite o grasa	Mirístico 14:0	Palmítico 16:0	Esteárico 18:0	Oleico 18:1	Linoleico 18:2
De semilla de algodón	0.8-1.5	22-24	2.6-5	19	50-52.5
Maíz	-----	7-13	2.5-3	30.5-43	39-52
Canola	-----	4-5	1-2	55-63	20-31
Oliva	-----	11	2.2	67	8.9
Palma	0.6-2.4	32-46.3	4-6.3	37-53	6-12
Cacahuete	0.5	6-12.5	2.5-6	37-61	13-41
Colza	0.1	5.1	2.1	57.9	24.7
Cártamo	-----	4.8	2.3-8	73.6-79	11-19
Soya	-----	2.3-11	2.4-6	22-30.8	49-53
Girasol	-----	3.5-6.5	1.3-5.6	14-43	44-68.7
Mantequilla	12.8	26.6	8.5	17.0	1.5
Lardo	1.7	27.9	13.5	46.7	10.2
Sebo	3.0	33.0	24.0	36.0	2.0

El uso de aceites para producir biodiesel presenta ciertas ventajas y desventajas; entre las ventajas se encuentran su disponibilidad, contenido de energía, renovabilidad y fácil manejo para procesarlo a gran escala. Entre las desventajas esta, su alta viscosidad, su fácil oxidación y sus altos costos.

La fuente de donde provenga la materia prima debe cubrir dos requerimientos:

- Precio, un bajo precio de materia prima repercute directamente en un bajo costo de producción; más del 80% del costo del biodiesel corresponden al precio de la materia prima.
- Disponibilidad, es decir que exista una producción constante y en gran volumen ^[4]



Por su bajo costo, los aceites y grasas recuperadas de la preparación de alimentos, son una buena fuente de materia prima para la producción de biodiesel. Los aceites y grasas reciclados se denominan como grasas gastadas y se clasifican dependiendo de la cantidad de ácidos grasos libres que tengan, hasta el 2010 los costos de las grasas eran ^[4]:

- Grasas amarillas: < 15% de FFA y su costo es de entre 0.5 a 1.05 pesos/kg
- Grasas cafés: > 15% de FFA con un costo de entre 0.05 a 0.15 pesos/ kg.

El uso de estas grasas gastadas en la generación de biodiesel reduce significativamente los costos de producción.^[5] Sin embargo, el mayor inconveniente del uso de estas grasas radica en su alto contenido de FFA (de 5 a 30%) causado por la exposición a altas temperaturas, oxígeno y humedad.^[2,15]

2.3.2 Proporción molar: La cantidad suficiente de alcohol durante la reacción de transesterificación, es esencial para romper los enlaces entre los ácidos grasos y el esqueleto del glicerol, estequiométricamente se necesitan 3 moles de alcohol por cada mol de triglicérido, en la práctica los mejores resultados en medio básico se da con una proporción 6:1 de alcohol/triglicérido y en medio ácido con una proporción 30:1. Este exceso es necesario para conducir la reacción de equilibrio hacia el lado de los productos ^[5], sin embargo un exceso mayor de alcohol no aumenta el rendimiento de biodiesel y provoca emulsiones, debido al grupo polar OH del alcohol, que puede actuar como emulsificante complicando la separación del producto. ^[22]

2.3.3 Contenido de FFA: En el caso de la transesterificación con catalizador básico, el contenido de FFA debe ser menor al 2%; de lo contrario, éstos reaccionan con el catalizador básico, produciendo jabones en vez de alquil ésteres. ^[8]

2.3.4 Humedad y contenido de agua: Kusdiana y Saka ^[8] observo que el agua posee un mayor efecto negativo que la presencia de FFA, por lo tanto la materia prima debe estar libre de agua. Una pequeña cantidad de agua (0.1%) en la reacción de transesterificación, causa un decremento en la conversión de



aceites vegetales en biodiesel ^[29]. Dermibas^[8] reporta un decremento en el rendimiento de los alquil ester debido a la presencia de agua y FFA, ya que se favorece la saponificación, se consume catalizador y se reduce la efectividad del mismo.

2.3.5 Temperatura: La temperatura de reacción debe ser mayor o igual al punto de ebullición del alcohol utilizado. El punto de ebullición del metanol es 333.7 K (60.7°C). Un estudio realizado por Leung y Guo ^[19] mostro que la temperatura óptima para producir biodiesel a partir de grasas gastadas es de, 338 K (65°C)

2.3.6 Agitación: La agitación juega un papel muy importante en el rendimiento de la producción de biodiesel, debido a que la velocidad de la reacción disminuye como resultado de la pobre dispersión del metanol en el aceite ^[11]. La intensidad de agitación ideal es de 3600 rpm. ^[12]

2.3.7 Catalizador: Hay tres tipos de catalizadores; homogéneos, heterogéneos y enzimáticos. El uso de éste último, está limitado por su costo.^[17] La elección del catalizador dependerá de las características iniciales de la materia prima (contenido de FFA).^[21] A nivel industrial se prefiere el uso de catalizadores homogéneos, debido a la relación costo-eficiencia y a su funcionamiento, sin embargo éstos requieren un exceso de alcohol, lo que presenta grandes dificultades y problemas técnicos, sobre todo de separación; además, el uso de catalizadores homogéneos está limitado a procesos por lotes, es decir un proceso donde se carga una determinada cantidad de materia prima y una vez que se obtiene el producto, el proceso se detiene para una nueva carga, lo que aumenta el tiempo de producción de biodiesel, incrementando su costo. Aunado a esto, para separar el catalizador homogéneo de la mezcla de reacción, se realiza una serie de pasos que incrementan notablemente los costos y energía utilizados, además el producto final queda con trazas de catalizador, incrementando su corrosividad. Como una solución a todos estos problemas, se ha propuesto como alternativa el uso de catalizadores heterogéneos. En la tabla 2.5 se presenta una comparación entre los catalizadores homogéneos y heterogéneos.^[6]



Tabla 2.5 Diferencias entre catalizadores homogéneos y heterogéneos.

Factores	Catalizador homogéneo	Catalizador heterogéneo
Velocidad y conversión de la reacción	Conversión rápida y alta	Conversión moderada y mas lenta
Condiciones de reacción (temperatura, tiempo y proporción molar)	Menor	Mayor
Tratamiento posterior	El catalizador no se puede recuperar, se necesita hacer una neutralización, que conduce a la producción de residuos químicos	Ser recupera filtrando
Metodología de proceso	Únicamente por lotes	Es posible fijar una cama continua
Presencia de agua y FFAs	Sensible	No sensible
Reutilidad del catalizador	No posible	Posible
Costos	Relativamente costoso	Potencialmente barato
Proceso limpio	No, se generan grandes cantidades de agua de lavado tóxicas	Si
Cantidad de glicerol puro producido como subproducto	75%	99%
Corrosividad del producto	Mayor	Menor



Los catalizadores heterogéneos tienen un gran potencial para reemplazar a los homogéneos, reduciendo los problemas de corrosión y ambientales causados por la gran cantidad de residuos generados al separar el catalizador homogéneo del producto. Sin embargo la velocidad de reacción y conversión a producto, es menor con el catalizador heterogéneo, debido a las restricciones de difusión.^[6] A la fecha, no se entiende en su totalidad el mecanismo de reacción de estos catalizadores, lo que si se tiene claro es que la superficie de los catalizadores heterogéneos debe mostrar algún carácter hidrofóbico que promueva la absorción preferencial de los triglicéridos y evite la desactivación de los sitios catalíticos, por la fuerte adsorción de los productos polares como el glicerol y el agua.

Uno de los problemas con los catalizadores heterogéneos es su desactivación con el tiempo causado por fenómenos, tales como: envenenamiento, lixiviación y coque. El problema del envenenamiento es particularmente evidente cuando el proceso involucra grasas gastadas y al igual que la lixiviación del catalizador incrementa los costos de operación, como resultado del reemplazo del catalizador.^[8] En la tabla 2.6 se presenta un resumen de las ventajas y desventajas de los catalizadores homogéneos y heterogéneos, básicos y ácidos.

Tabla 2.6 Resumen de catalizadores.

Catalizador		Ejemplo	Ventaja	Desventaja
Básico	Homogéneo	NaOH, KOH	-Alta actividad catalítica. -bajo costo -cinética favorable. -condiciones suaves de reacción	-Requiere de un contenido de FFA < al 2% en la grasa y condiciones anhidras. -saponificación. -emulsiones. -gran cantidad de agua de lavado para purificar. -desechable.



	Heterogéneo	CaO, alumina-silicato	-No es corrosivo. -amigable con el ambiente, -reciclable -fácil de separar -alta vida catalítica	-Bajo contenido de FFA en grasa -alta proporción molar aceite:alcohol -mayor T y P, -difusión limitada - altos costos
Ácido	Homogéneo	H ₂ SO ₄ Conc	-Cataliza la esterificación y transesterificación simultáneamente -evita la formación de jabones	-Corroe el equipo -mayor agua de lavado de la neutralización. -no reutilizable. -altas T y tiempo de reacción. -baja actividad catalítica
	Heterogéneo	TiO ₂ /SO ₄ ²⁻ , sulfato de zirconia	-Cataliza la esterificación y transesterificación simultáneamente -reciclable. -amigable con el ambiente	- difusión limitada - menor actividad catalítica.

Por todos los beneficios que presenta el uso de los catalizadores heterogéneos en la reacción de transesterificación, se han buscado nuevos catalizadores heterogéneos, entre los que se encuentran las bentonitas mexicanas. A continuación se da una breve introducción acerca de las bentonitas mexicanas, su composición y su uso como catalizador y/o soporte en reacciones orgánicas.



2.4 BENTONITAS MEXICANAS COMO CATALIZADORES HETEROGENEOS ÀCIDOS Y BÁSICOS.

2.4.1 Definición. El término "arcilla" hace referencia a un material constituido principalmente por minerales en forma laminar llamados filosilicatos, con un tamaño de partícula inferior a 2 micras; estos minerales arcillosos se componen de capas de filosilicatos que poseen dos estructuras básicas: capas tetraédricas y octaédricas con bordes compartidos.

2.4.2 Composición. Generalmente están compuestas por Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 , MgO y MnO .^[7] Las arcillas naturales suelen contener otras fases minerales asociadas como: cuarzo, calcita, dolomita, hidróxidos, sílice coloidal, geles de hidróxido de hierro, geles orgánicos.

2.4.3 Clasificación. Las arcillas se clasifican basándose en tres factores principales; tipo de capa, carga laminar por celda unitaria y por el tipo de ínterlámina. Las arcillas, al igual que el resto de los filosilicatos, presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Los grupos tetraédricos $(\text{SiO})_4^{4-}$ se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas de extensión infinita y fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El silicio tetraédrico puede estar, en parte, sustituido por Al^{3+} o Fe^{3+} . Estas capas tetraédricas se unen a otras octaédricas de tipo gibbsita o brucita. En ellas algunos Al^{3+} o Mg^{2+} , pueden estar sustituidos por Fe^{3+} o Fe^{2+} y raramente por Li^+ , Ni^{2+} , Cu^{2+} o Zn^{2+} . El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos OH^- de la capa brucítica o gibsitica, de forma que, en este plano, quede un OH^- en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los OH^- son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros.

Las diferentes clases de arcillas minerales, denominadas 1:1, 2:1 y 2:1:1 tienen diferentes arreglos de las capas tetraédricas y octaédricas:^[33]

- 1:1 o TO: filosilicato formado por hojas tetraédricas y octaédricas alternadas (e.g grupo de las caolinitas)



- 2:1 o TOT: formado por una capa octaédrica entre dos tetraédricas (e.g. montmorillonita)
- 2:1:1: un arreglo en el cual las tres capas TOT (lámina) están alternadas con una capa de brucita (e.g. clorita)

A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina. En algunos filosilicatos (micas) las láminas no son eléctricamente neutras debido a las sustituciones de unos cationes por otros de distinta carga. El balance de carga se mantiene por la presencia, en el espacio interlaminar, o espacio existente entre dos láminas consecutivas, de cationes, cationes hidratados o grupos hidroxilo coordinados octaédricamente. Las capas de tetraedros y octaedros se acoplan dando láminas que al repetirse forman la estructura cristalina (Figura 9):

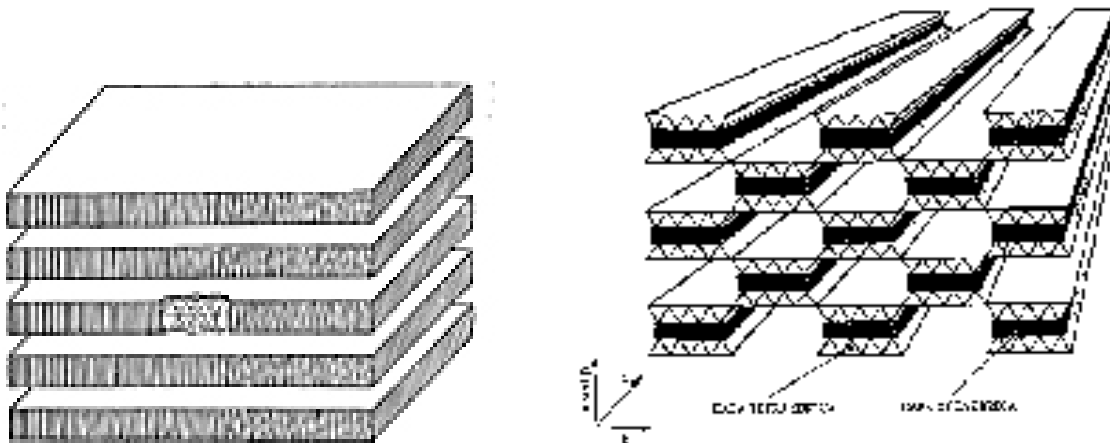


Figura 9. Capas laminares de las arcillas.

2.4.4 Propiedades fisicoquímicas. Las aplicaciones industriales de este grupo de minerales se derivan principalmente de sus propiedades físico-químicas:

- Tamaño de partícula, inferior a 2 μm
- Morfología laminar
- Sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las laminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio inter laminar.

Como consecuencia, estos factores contribuyen a la creación de una extensa área superficial, es decir, una gran “superficie activa”. Por otra parte, la



carga en las laminas se compensa de cationes en el espacio ínter laminar, éstos pueden ser intercambiados fácilmente, al poner en contacto a la arcilla con una solución saturada de otros cationes; a esta propiedad se le conoce como intercambio iónico. La capacidad de intercambio catiónico (CEC) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH.

2.4.5 Tratamientos destinados a mejorar la calidad de las arcillas

En ocasiones se someten a las bentonitas a procesos físicos y químicos que tienen por objeto potenciar algunas de sus propiedades para determinadas aplicaciones industriales. Desde el punto de vista industrial tienen gran importancia los procesos destinados a modificar las propiedades de superficie del mineral mediante tratamientos de distinta naturaleza (tratamiento ácido, térmico o de pilarización) o bien a modificar la química del espacio interlaminar. El tratamiento ácido produce la destrucción del mineral por disolución de la capa octaédrica, generando sílice amorfa, procedente de la capa tetraédrica, lo que da un considerable incremento de la superficie activa. Así mismo, aumentan la capacidad de intercambio iónico y la actividad catalítica. Las variaciones en el tipo de arcilla (granulometría y mineralogía) y en el tipo y grado de acidulación (tipo de ácido, temperatura, tiempo de contacto, proporción de arcilla) darán lugar a diferentes productos con diversas propiedades. Las propiedades que las arcillas poseen como catalizadores, son una alternativa que posee menor energía de activación y por lo tanto un incremento en la rapidez de reacción. Con tratamiento térmico se incrementa el número de sitios activos de Lewis, los cuales son determinantes en procesos químicos que requieren condiciones ácidas.

2.4.6 Bentonitas mexicanas

Los minerales arcillosos del tipo montmorillonita, comunes en suelos y sedimentos, se presentan con iones sodio, calcio, magnesio o combinación de estos. Estos minerales han sido usados en la industria química para promover las reacciones orgánicas catalizadas por ácidos que involucran a los sitios ácidos de Bronsted y Lewis. De acuerdo a lo reportado por M. Salmón^[7,34,35,36,37,38] las aplicaciones industriales de las montmorillonitas son: decolorantes de aceites



(previamente tratadas con ácidos minerales), adsorbentes de pesticidas o metales pesados en aguas residuales y como catalizadores heterogéneos para promover reacciones químicas que involucren a los sitios ácidos de Bronsted y Lewis. ^[7] Considerando el amplio rango de aplicaciones que se le puede dar a estas arcillas, junto con su gran disponibilidad, son usadas como catalizadores potenciales. Ya que la deposición de ácidos (*i.e* HCl, Trifluoroacético) en la superficie de la bentonita origina modificaciones en la superficie de la misma, propiciando un incremento de la fuerza acida de estos materiales lo que impacta en sus propiedades catalíticas. Por lo tanto las propiedades catalíticas de las arcillas se incrementan con los tratamientos ácidos y variarán dependiendo de la fuerza ácida, de los cambios en la estructura del aluminosilicato y de las propiedades superficiales. ^[7] Los soporte de súper ácidos en bentonitas representan una opción para facilitar el manejo de estos ácidos, al mismo tiempo que se disminuye el impacto ambiental, los niveles de corrosión, el costo y la complejidad del equipo a utilizar, y los costos totales de la producción. Así como también permite la realización de reacciones limpias ya que no se generan residuos tóxicos en su recuperación y pueden ser reutilizadas cierta cantidad de veces. Además pueden ser almacenados por varios meses a temperatura ambiente. ^[7]

Es importante señalar que este trabajo forma parte de un grupo de investigación, dedicado al análisis y purificación con bentonitas mexicanas, de aceites vegetales y grasas animales utilizadas en la industria alimenticia. Es un grupo de investigación que se ha dedicado por más de 22 años a la investigación, caracterización y uso de las bentonitas mexicanas como catalizadores heterogéneos en reacciones orgánicas. Actualmente el grupo de investigación se dedica a purificar los aceites y grasas recuperadas de la industria de alimentos, para su reuso como aceite comestible o como materia prima para la producción de biodiesel, cremas corporales y aditivos alimentarios.



3. HIPÓTESIS:

Las bentonitas mexicanas usadas como soportes ácidos o básicos pueden funcionar como catalizadores heterogéneos en la reacción de transesterificación de grasas animales, constituyendo una opción ambiental para la producción de biodiesel a partir de grasas animales de desecho de la industria de alimentos.



4.- OBJETIVOS:

4.1 OBJETIVO GENERAL

- Evaluar el funcionamiento de las bentonitas mexicanas, básicas y ácidas, como catalizadores heterogéneos en la reacción de transesterificación de las grasas, recuperadas de la industria de alimentos.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Comprobar que los soportes de carácter ácido y básico funcionan como catalizadores en la reacción de esterificación/transesterificación de las grasas animales usadas en la preparación de alimentos para producir biocombustible.
- Evaluar el efecto del medio ácido y básico sobre la actividad catalítica de las bentonitas mexicanas en la reacción de transesterificación.
- Determinar condiciones óptimas para producir biodiesel en medios ácidos y básicos.
- Determinar el rendimiento máximo posible de conversión a biodiesel, mediante la cromatografía de gases.
- Dar un valor agregado a un desecho de la industria alimentaria.



5. DISEÑO EXPERIMENTAL



En esta sección se describe el procedimiento experimental para la síntesis de los soportes, su activación y evaluación catalítica; así como el proceso para llevar a cabo la conversión de las grasas animales en biodiesel, determinando las condiciones ideales de reacción y la aplicación de una metodología analítica para su cuantificación.

5.1 Preparación de la bentonita.

El objetivo de la preparación de la bentonita, es limpiarla; eliminando las piedras pequeñas, basura y arena, el proceso es el siguiente:

Se mezcla la bentonita en agua hasta obtener una solución acuosa lo más homogénea posible. Una vez homogeneizado, la solución se somete al siguiente proceso:

- *Centrifugación:* la solución se centrifuga a 1300rpm durante 15 min. Al final de este tiempo, se tiene 3 fases: la fase superior es agua, la inferior son piedras pequeñas, basura y materia extraña; la fase intermedia es la que nos interesa, esta constituida por arcilla limpia y libre de materia extraña.
- *Separación:* la fase inferior, se mezcla de nuevo con agua limpia y se repite el paso de la centrifugación. Este proceso se repite 3 veces.
- *Secado:* la fase intermedia se seca en una estufa de convección de aire a 80°C por 24 horas, para evaporar el agua.
- *Molienda:* Este proceso puede ser manual o con un molino electrónico, el objetivo es reducir el tamaño de partícula de la bentonita hasta obtener un polvo fino que pase por la malla 60, que corresponde a 425 micrones.

El proceso general para preparar la bentonita se resume en la figura 10



Figura 10. Procedimiento experimental para la preparación de la bentonita.



5.2 Preparación del soporte básico y ácido.

La preparación de los soportes se realizó tomando como referencia trabajos previos de investigación de M. Salmón et al. [8, 34, 35]. Se parte de 25 g de bentonita preparada como se indicó anteriormente y se disuelve en 1 L de agua, con agitación constante durante 24 horas. Para el soporte básico, por separado, en un vaso de precipitados se disuelven 15 g de NaOH en 100 ml de agua destilada. Se agrega esta solución, a la de la bentonita con agitación constante y moderada. En el caso del soporte ácido, se agrega, en una campana de extracción, gota a gota y con agitación constante, 15 ml de H_2SO_4 CONC. Una vez que se ha mezclado la solución de NaOH o la de H_2SO_4 , con la bentonita, se somete al siguiente proceso:

- *Maduración.* Se deja agitando por 24 horas con el fin de homogeneizar la penetración, de la solución acuosa en el soporte.
- *Secado.* La solución anterior se seca en una estufa de convección de aire a 80°C por 24 horas para evaporar el agua.
- *Molienda.* El sólido seco se somete a un proceso de molienda hasta obtener un polvo fino que pase por la malla 60.

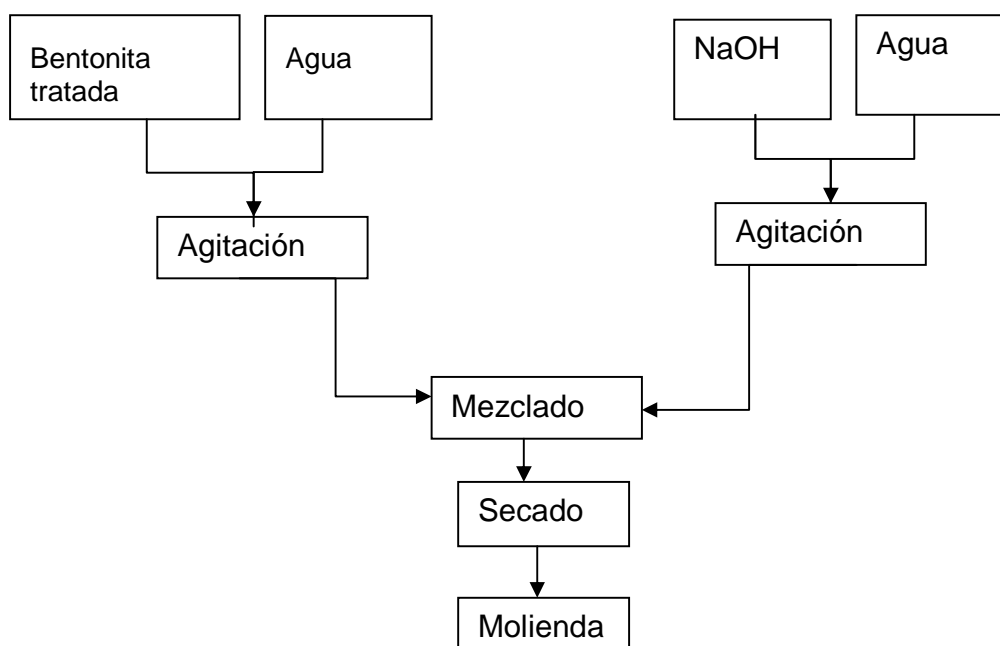


Figura 11. Preparación del soporte básico

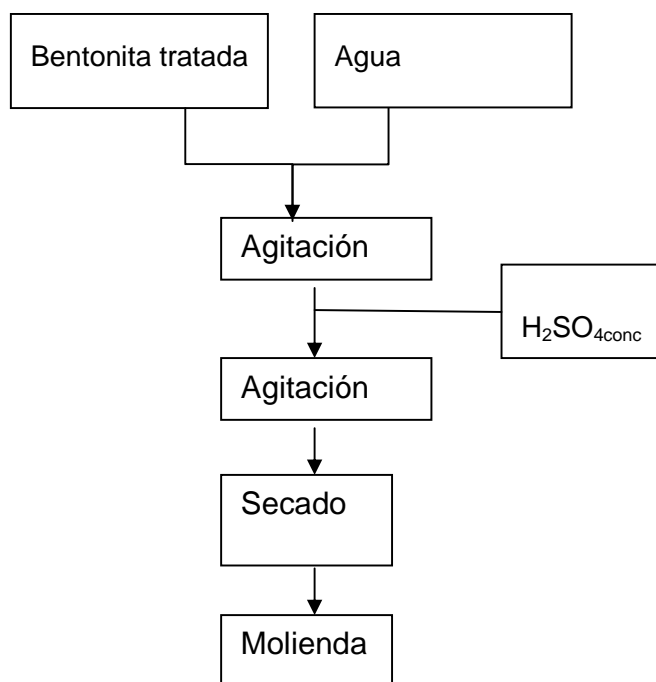


Figura 12. Procedimiento para preparación de soporte ácido

5.3 Determinación del pH

Para analizar el pH de los soportes, se realizó una titulación volumétrica (ácido-base) y como indicador se utilizó fenoftaleína. La titulación se llevó a cabo como se describe a continuación.

Se coloca en una bureta, 50 ml de solución de NaOH 0.01 N. Por separado se pesa por triplicado 60 mg de soporte ácido, cada porción se coloca en un matraz erlenmeyer de 125 ml y se le agrega 75 ml de agua desionizada (millipore); se deja en agitación moderada durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se centrifuga a 1100rpm/10 minutos y se decanta. Posteriormente se toma una alícuota de 10 ml de cada uno de los matraces y 2 gotas de indicador; después, se agrega gota a gota la solución de NaOH, la titulación termina cuando se genera el cambio de color (de incoloro a rosa)^[34]. Se anota la cantidad de volumen gastado de NaOH.

En el caso del soporte básico, se lleva a cabo el mismo procedimiento, solo que en la bureta se coloca una solución de HCl 0.01N y el cambio de color será de



rosa a incoloro. Para calcular la concentración de la alícuota se usa la ecuación (1).

$$\text{Concentración}_{\text{alícuota}} = \frac{\text{Concentración}_{\text{Titulante}} \cdot \text{Volumen}_{\text{titulante}}}{\text{Volumen}_{\text{alícuota}}} \quad (1)$$

Finalmente para el soporte ácido se calcula el pH con la siguiente fórmula:

$$\text{pH} = -\log C_{\text{H}^+}$$

Y para el soporte básico:

$$\text{pOH} = -\log C_{\text{OH}^-}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

El procedimiento se resume en el siguiente esquema (Figura 13).

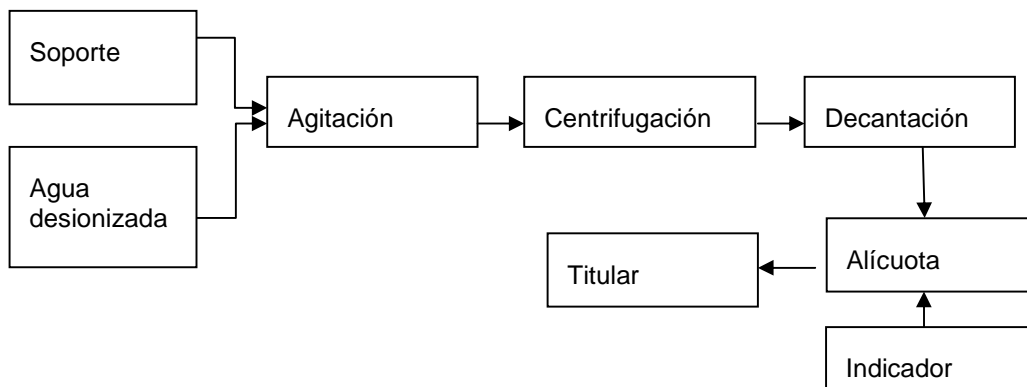


Figura 13. Procedimiento para determinar pH de soportes.

5.5 Producción de biodiesel.

Para la producción de biodiesel se desarrolló una serie de reacciones variando las condiciones de reacción para determinar, cómo afectan las distintas variables en la eficiencia de conversión de la grasa a biodiesel. Se varió el tipo, cantidad y reuso del catalizador, el tiempo y la temperatura de reacción.



El esquema general para la producción de biodiesel es el siguiente

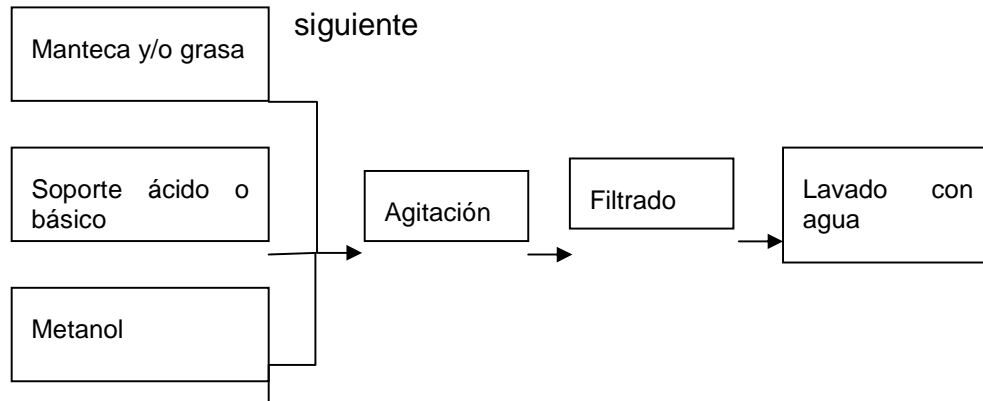


Figura 14. Proceso general para la síntesis de biodiesel.

5.5.1 Materia prima:

La materia prima que será utilizada para realizar la transesterificación, es manteca de cerdo, que es una grasa de origen animal, obtenida del tejido adiposo del cerdo. Está formada en su mayoría por ácidos grasos saturados (sin dobles o triples enlaces), los cuales le confieren el estado sólido a temperatura ambiente. El ácido graso predominante es el ácido palmítico, así como cantidades importantes de ácido oleico y ácido esteárico.

Hace un tiempo, la manteca de cerdo era utilizada como grasa de cocina de uso múltiple, pero su uso se ha restringido prácticamente al mínimo, debido a los problemas de salud asociados, con el uso excesivo de grasas saturadas en la dieta. Entre los problemas que causa su consumo en exceso es el aumento del colesterol de baja densidad (LDL), el cual se deposita en las arterias formando placas que las tapan y generan la enfermedad conocida como arteriosclerosis, la cual puede provocar infartos, derrames y embolias, así como problemas de circulación.

La manteca utilizada en este trabajo fue recolectada de una industria, cuyo giro es la fabricación de chicharrón prensado, el cual es frito con manteca. Semanalmente se producen 15 toneladas de chicharrón prensado y 7 toneladas de manteca de cerdo como desecho, la cual es almacenada para su posterior venta a negocios de carnitas, mercados, fabricantes de chicharrón, etc. Esto representa un gran



problema para dicha industria, ya que el consumo de manteca ha disminuido a lo mínimo y su venta es prácticamente nula, por lo que el tiempo de almacenamiento es mayor; originándose deterioro oxidativo de la manteca. Esta manteca con deterioro oxidativo se mezcla con manteca nueva, para seguir cumpliendo con las especificaciones oficiales. Sin embargo cuando el deterioro esta muy avanzado, se desecha, generando una fuente importante de contaminación.

Se recolectó, de esta industria, un lote de 15 kg de manteca; cuyas características son:

Tabla 5.1. Características de la manteca usada

Índice de peróxidos* (meq/Kg)	% de acidez* (expresado en ácido oleico)
3.96±0.04	3.12 ±0.03

*Media de 9 mediciones. 3 muestras del lote analizado por triplicado.

En la tabla 5.1 se presentan los valores de dos de los parámetros de calidad más importantes en las grasas, el índice de peróxidos indica el estado de oxidación inicial de las grasas y el % de acidez, la cantidad de ácidos grasos libres que están presentes en la manteca. Como se observa la materia prima presenta un porcentaje de acidez mayor al 2%, lo que repercute negativamente en la producción de biodiesel, ya que se favorece la saponificación e hidrólisis^[3,6,8].

5.5.2 Transesterificación con catalizador básico y ácido

Se fijó una concentración del 10% de catalizador y se varió la temperatura de reacción y proporción molar, monitoreándose con cromatografía en placa, para ver el avance de la reacción. Hay que recordar que tanto la temperatura como la proporción molar metanol: grasa, influyen en la conversión de grasas a biodiesel, ya que al ser una reacción reversible se debe agregar un exceso de metanol para favorecer el desplazamiento del equilibrio hacia los productos; y además, al aumentar la temperatura se incrementa la rapidez de reacción.

Se tomó como base lo reportado en la bibliografía ^[6] para determinar las temperaturas y proporciones molares para ambos casos. En donde se especifica que las condiciones de temperatura deben ser mayores con el catalizador ácido debido a que a temperaturas menores de 65°C a presión atmosférica, la reacción no se lleva a cabo.



Tabla 5.2 Variables modificadas en la reacción de transesterificación con 10% de soporte básico y ácido

SOPORTE BÁSICO

Variables a modificar	
Temperatura (°C)	Proporción molar Metanol / grasa
55	6:1
65	9:1
75	12:1

SOPORTE ÁCIDO

Variables a modificar	
Temperatura (°C)	Proporción molar Metanol / grasa
65	6:1
75	9:1
85	12:1

En la tabla 5.2 se resumen las variaciones de temperatura y proporción molar metanol: grasa para cada catalizador. Se probó cada proporción molar con las 3 diferentes temperaturas (9 experimentos en total por cada catalizador), para determinar la temperatura y proporción molar óptima. Una vez determinado esto, se varió el tiempo, la concentración de catalizador y el número de reusos del mismo, para llevar a cabo las cinéticas de reacción. En la siguiente tabla, se resume las variables que se utilizaron para realizar las cinéticas.

Tabla 5.3 Variables de reacción en la transesterificación con soporte básico y ácido.

SOPORTE BÁSICO

Cantidad de grasa (g):	Proporción Alcohol/grasa:	Temperatura (°C)
5	9:1	65°C
Tiempo (min)	Concentración De catalizador (%m/m)	Uso (#)
5	1	1
7.5	2	2
10	10	3
12.5	20	4
15	----	5
-----	----	6

SOPORTE ÁCIDO

Cantidad de grasa (g):	Proporción Alcohol/grasa:	Temperatura (°C)
5	9:1	75
Tiempo (h)	Concentración De catalizador (%m/m)	Uso (#)
1	2	1
3	5	2
6	10	3
10	20	4
24	-----	---



-----	-----	7
-------	-------	---

Como se resume en la tabla 5.3, se realizaron 3 cinéticas distintas teniendo como variables fijas la temperatura a 65°C y una proporción molar 9:1 de alcohol:grasa, la finalidad de las cinéticas es conocer el comportamiento de la reacción, obtener la ecuación específica que relacione cada uno de los 3 parámetros con la conversión de grasa a biodiesel y de esta manera poder conocer el comportamiento en cualquier punto de la reacción, además de conocer la cantidad óptima de catalizador y el desgaste del mismo.

El procedimiento específico para producir biodiesel con catalizador básico es el siguiente: Se pone a refluxo y con agitación constante el metanol y el catalizador básico durante 15 minutos, para formar el metóxido (especie activa que cataliza la reacción). Después se agrega la manteca, previamente calentada para que se encuentre en fase líquida. Una vez que en el seno de la reacción se encuentra el metóxido y la manteca, se eleva la temperatura a 65°C con agitación continua. La reacción se monitorea con placas cromatográficas, para ir viendo la formación de ésteres de ácidos grasos, hasta que se completa la reacción, es decir la hidrólisis total de los triglicéridos (Figura 14).

La técnica específica para llevar a cabo la reacción de transesterificación con catalizador ácido es de la siguiente manera: Se calienta la manteca a 65°C y con agitación constante, cuando esta líquida, se agrega el catalizador y se deja reaccionar por 15 minutos, esto con la finalidad de protonar el grupo carbonilo del triglicérido y activarlo. Transcurrido este tiempo, se le agrega con cuidado el metanol y se aumenta la temperatura a 75°C, se monitorea con placas cromatográficas cada hora o conforme sea necesario, se detiene la reacción cuando en la placa hay ausencia de materia prima (Figura 14).

En ambos casos lo que se monitoreó con cromatografía de capa fina fue la formación de ésteres de ácidos grasos, que corren a diferente R_f que los triglicéridos, conforme avanza el tiempo se va observando una mancha gruesa y larga que corresponde a la mezcla de triglicéridos y diglicéridos que se van formando

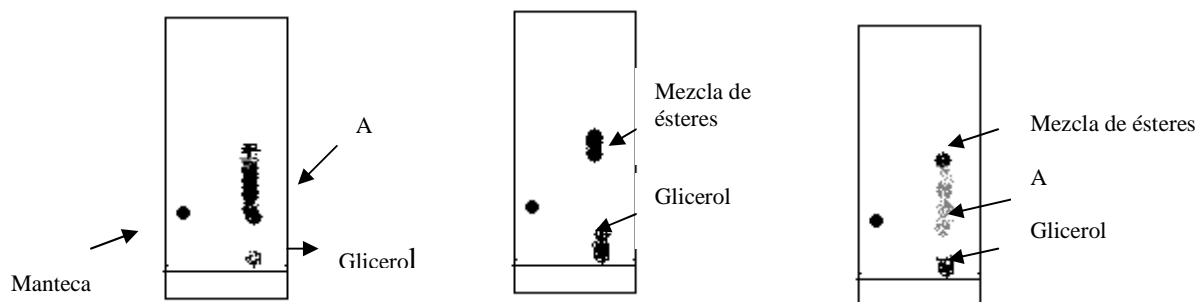


Figura 14. Monitoreo de reacción con placa cromatográfica. A la izquierda placa de reacción, al centro placa de reacción finalizada y a la derecha de una incompleta. Donde A es una mezcla de triglicéridos, diglicéridos, mezcla de ésteres de ácidos grasos y manteca sin reaccionar.

5.5.4 Purificación de la manteca

El objetivo de este punto es comprobar la influencia del contenido de FFA de la manteca, en la reacción de transesterificación. Verificando la sensibilidad de los soportes de bentonitas tratados con H_2SO_4 y $NaOH$.

Los resultados permitieron determinar si era necesaria una etapa de pre-tratamiento de la materia prima antes de realizar la transesterificación o si se podía hacer directamente. La metodología a seguir para purificar la manteca, esta establecida por trabajos previos realizados en el grupo de investigación al que pertenece este proyecto, en donde se comprobó que las bentonitas mexicanas debido a su gran superficie activa, tienen la capacidad de adsorber compuestos polares como ácidos grasos libres, peróxidos, fosfolípidos, y compuestos que aportan color provenientes de productos de oxidación de las grasas, presentes en la manteca.

La técnica consiste en poner en agitación constante durante 24 h y a $40^\circ C$ la manteca con 20% m/m de bentonita neutra. Al finalizar este periodo se filtra al vacío, con el objetivo de separar la bentonita neutra de la manteca. El procedimiento general se resume en el siguiente diagrama:

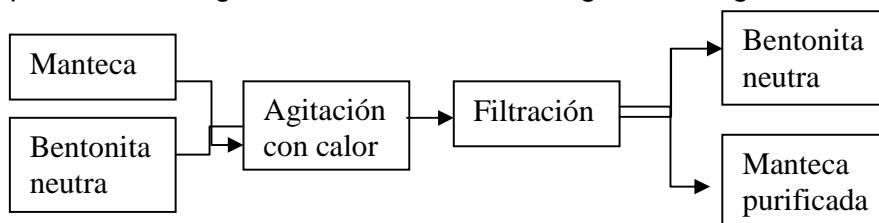


Figura 16 Proceso para purificar la manteca.



5.5.6 Separación y purificación del biodiesel

Al final de la reacción se tiene en el matraz una mezcla de FAME, materia prima sin reaccionar, glicerol, metanol y catalizador, por lo tanto es necesario separar los FAME y purificarlos, esto se logra por la diferencia de densidad y polaridad entre éstos y el glicerol; el catalizador no presenta problemas, basta con filtrar para separarlo. La técnica que se siguió fue la siguiente:

Se filtra al vacío el contenido del matraz bola, esto con la finalidad de separar el catalizador del seno de la reacción; inmediatamente se trasvasa a un embudo de separación y se lava con 5 ml de agua, se agita y se deja reposar para lograr la separación de fases, eliminamos la fase inferior, que contiene al glicerol, el agua y exceso de metanol que no haya reaccionado, este lavado se repite 2 veces más o hasta que la fase inferior salga translúcida. Al finalizar los lavados guardamos la fase orgánica para su posterior análisis, que es la que contiene a los FAME y a la materia prima que no haya reaccionado. El esquema general se resume en la figura 17.

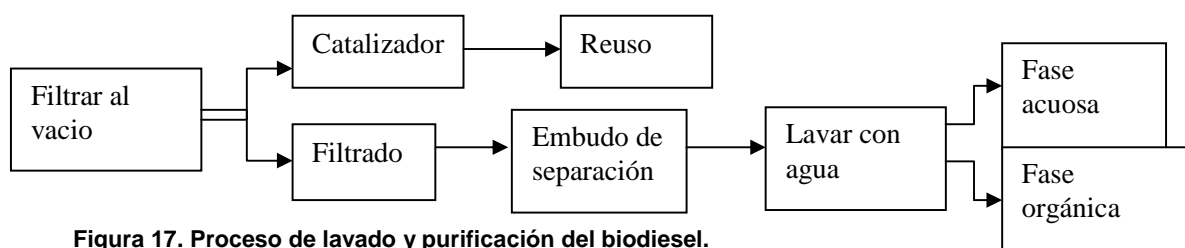


Figura 17. Proceso de lavado y purificación del biodiesel.

5.6 Análisis del biodiesel.

Para analizar el biodiesel y determinar la eficiencia de conversión de la grasa a FAME, se utilizó cromatografía de gases con el método de estándar interno, el cuál es una sustancia que se añade a todas las muestras y estándares en una cantidad conocida y a la vez en cantidad suficiente para poder ser determinado sin problemas; su adición no debe causar ningún tipo de interferencia en el análisis y debe de proporcionar una señal analítica similar al analito de interés pero distinguible del mismo. Además el estándar interno (EI) no debe estar presente en la matriz de estudio. Los métodos basados en la adición de un estándar interno generalmente se utilizan cuando se desea conocer la concentración de uno o



algunos de los componentes y el método de análisis es susceptible a errores tanto sistemáticos como de azar. El método se basa en que, cuando las señales del analito y del estándar interno responden proporcionalmente a las fluctuaciones del método y del instrumento empleado, la razón de estas señales es independiente de tales fluctuaciones; de esta forma el método compensa errores provenientes de la manipulación de la muestra.

Para llevar a cabo esta técnica se utilizó:

Tabla 5.6 Soluciones usadas en el análisis del biodiesel

Solución de Estándar Interno (EI)*	Analito puro (AP)	Muestra a analizar (M)
1 mg/ ml de Pentadecalactona (C ₁₅ H ₂₈ O ₂)	Ácido araquídico (C ₂₀ H ₄₀ O ₂)	Fase orgánica

* Se pesan 25 mg de pentadecalactona y se afora a 25 ml con diclorometano.

5.6.1 Determinación del Factor de Respuesta.

Para aplicar el método del EI a la cromatografía de gases debemos conocer previamente el factor de respuesta, ya que tanto en CG como en la mayoría de las técnicas instrumentales de análisis, es poco frecuente que todos los componentes de una muestra tengan una misma respuesta en el detector.

Para determinar el factor de respuesta se preparó una muestra que contenía 10 mg del AP y se diluyó en 1 ml de diclorometano, después se agrega 1 ml de EI. Posteriormente se toma 1 µL de esta solución con EI y AP y se inyecta por triplicado en un cromatógrafo de gases. El factor de respuesta se determina promediando las áreas del EI y se divide entre el área del analito puro.

$$FR = A_{EI} / A_{AP}$$

5.6.2 Preparación y análisis de la muestra

Para la preparación de la muestra, se pesan, lo más exactamente posible, 10 mg de la fase orgánica y se disuelven en 1 ml de diclorometano, posteriormente se añade 1 ml de EI. Se toma 1 µL de esta solución y se inyecta en el cromatógrafo de gases. Esto se repite con cada muestra que se haya obtenido de las distintas reacciones.



Para determinar el rendimiento del biodiesel:

% de conversión a biodiesel: $\frac{\sum A_x}{A} \cdot Fr \cdot \frac{Mi}{1000}$

Donde:

$\sum A_x$ es la suma de todas las áreas excepto el área del EI

A es el área del EI

Fr es el factor de respuesta

Mi es la masa de fase orgánica que se pesó y se diluyó en 1 ml de diclorometano.

5.6.3 Análisis CG-FID

Todos los análisis se llevaron a cabo en un cromatógrafo de gases equipado con un inyector Split-splitless y un detector de ionización de flama (FID). Todos los datos fueron recogidos por el software HP3398A.

Una columna FAME 30mx 0.2mm i.d x 0.20 μ m de grosor fue operada bajo las siguientes condiciones: 180°C/ 15 minutos (Temperatura FID: 270°C, Temperatura del inyector: 250°C) El volumen de inyección fue de 1 μ L; Split (30:400). Como gas acarreador se utilizó aire (cm/s)



6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.



6.- RESULTADOS y DISCUSIÓN

En esta sección se mostrarán los resultados obtenidos en este trabajo. Se comenzará dando una breve explicación de los soportes utilizados, antes y después de ser modificados con H_2SO_4 y con NaOH así como el pH final alcanzado en cada uno de ellos, para posteriormente estudiar el efecto que tiene la variación de los parámetros (tiempo de reacción, temperatura, tipo, cantidad y reuso del catalizador) en la reacción de transesterificación de las grasas. Por último, se analizarán los cromatogramas correspondientes a cada una de los productos de reacción con variables distintas, para determinar la eficiencia de conversión de las grasas en FAME.

6.1 Caracterización de la bentonita y del soporte ácido y básico

En trabajos previos ^(8,34) se describe la caracterización de la bentonita utilizada en este trabajo, donde se ha establecido que pertenece a la clase 2:1, está constituida por 3 fases cristalinas: Montmorillonita(90%) y lo restante (10%) corresponde a la cristobalita y al cuarzo.^[35] La composición química de la bentonita es: 2.55 % Na_2O , 0.34% K_2O , 21.14 % Al_2O_3 , 65.62 % SiO_2 , 0.70 % CaO , 5.04 % Fe_2O_3 , 4.55 % MgO y 0.029% MnO ^[8]. Este tipo de arcilla presenta una variedad de aplicaciones potenciales tanto industriales como en investigación, tienen un bajo costo y propiedades fisicoquímicas importantes. Entre estas ventajas se encuentra su capacidad para “hincharse” absorbiendo agua y moléculas específicas, presentan una actividad catalítica, e intercambio de cationes, entre otras.^[34] Este material presenta estructuras laminares con placas paralelas de silicatos tetraédricos y hojas octaédricas de aluminatos. En la Fig. 18 se muestra una imagen de la arcilla natural.

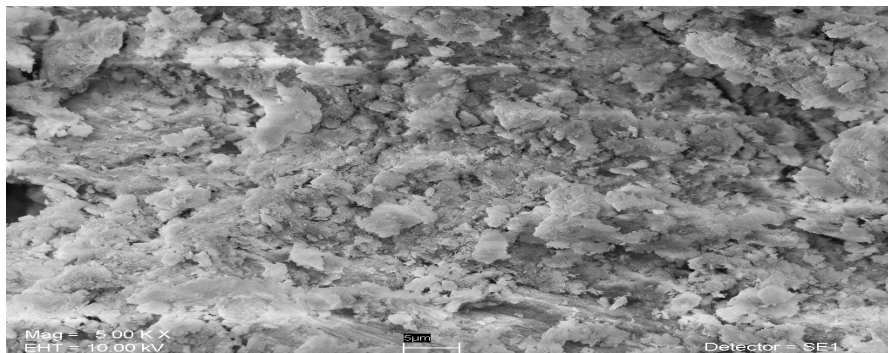


Figura 18. Micrografía EDS de la bentonita natural.



La principal característica de esta bentonita es su capacidad de intercambiar iones de las capas intermedias, lo que modifica sus propiedades químicas y catalíticas. Durante más de 22 años el Dr. Salmón y su grupo de investigación se han dedicado a utilizar las bentonitas mexicanas, tratadas con ácidos, como catalizadores en reacciones de química orgánica, entre las que destacan entre los años 1981 y 2003^[39]:

- En la apertura de anillos epóxidos.
- En la formación de heterociclos que contienen nitrógeno
- En la formación de heterociclos con oxígeno y/o azufre
- Oxidaciones
- Sustituciones
- Condensaciones

A continuación se presenta un breve resumen de los cambios que sufre la bentonita mexicana, utilizada en este trabajo, después de ser tratada con ácido y base. Para el tratamiento ácido los resultados se encuentran publicados en M. Salmón Et al 2007^[34], en tanto que los correspondientes al tratamiento básico forman parte de trabajos de investigación, aún en proceso de M. Salmon. Es importante señalar que estos datos son resultado de la primera caracterización general de las bentonitas tratadas con bases, ya que no existen a la fecha, estudios publicados acerca de éste tipo de bentonitas modificadas con bases. Por lo tanto los datos aquí expuestos son generales y falta más investigación sobre los cambios que se generan en la bentonita debido al tratamiento básico, para poder entender cómo actúa y modifica la base a la bentonita y como afecta esto, en su actividad catalítica.

6.1.1 BENTONITAS DESPUES DE TRATAMIENTO CON H₂SO₄ Y NaOH

Al someter la bentonita a un tratamiento con ácido y con base, existe un cambio en su estructura debido a un proceso de digestión moderada sobre los átomos de



aluminio y silicio, lo que genera un rearrreglo en la capas tetraédricas y octaédricas, perdiéndose la estructura laminar típica de montmorillonita, aunque se conservan la de cristobalita y cuarzo, esto se confirma con rayos x (Figura 19), donde se observa la desaparición del pico característico de 12.3 Å correspondiente a la montmorillonita. Como se observa en la Figura 19 el tratamiento ácido destruye más agresivamente la estructura de montmorillonita, ya que desaparecen los picos de 210 y 300 Å correspondientes también a montmorillonita, mientras que con el tratamiento básico aun se conservan. Esto concuerda con en el análisis morfológico de la arcilla donde se observan cambios evidentes entre la bentonita sin tratamiento y las tratadas con ácido y base. La montmorillonita sin tratamiento presenta estructura laminar (Figura 20a) al ser tratada con H_2SO_4 se modifica su estructura observándose una abundancia de poros (Figura 20b)^[7,34] y al ser tratada con NaOH exhibe escasas partículas y todas ellas muy deterioradas y amorfas como se observa en la figura (Figura. 20c).

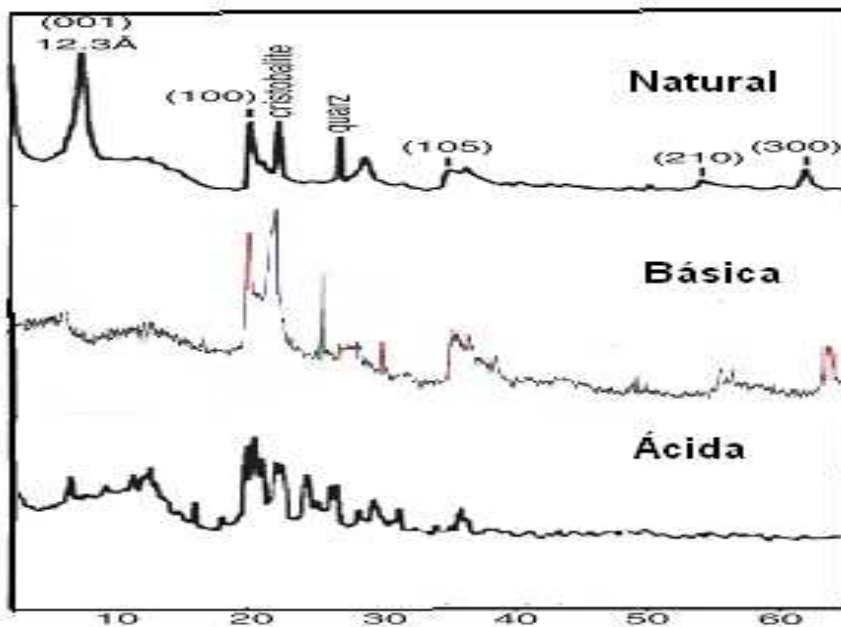


Figura 19. Patrón de difracción de rayos x de bentonita mexicana antes y después de su tratamiento con NaOH Y H_2SO_4

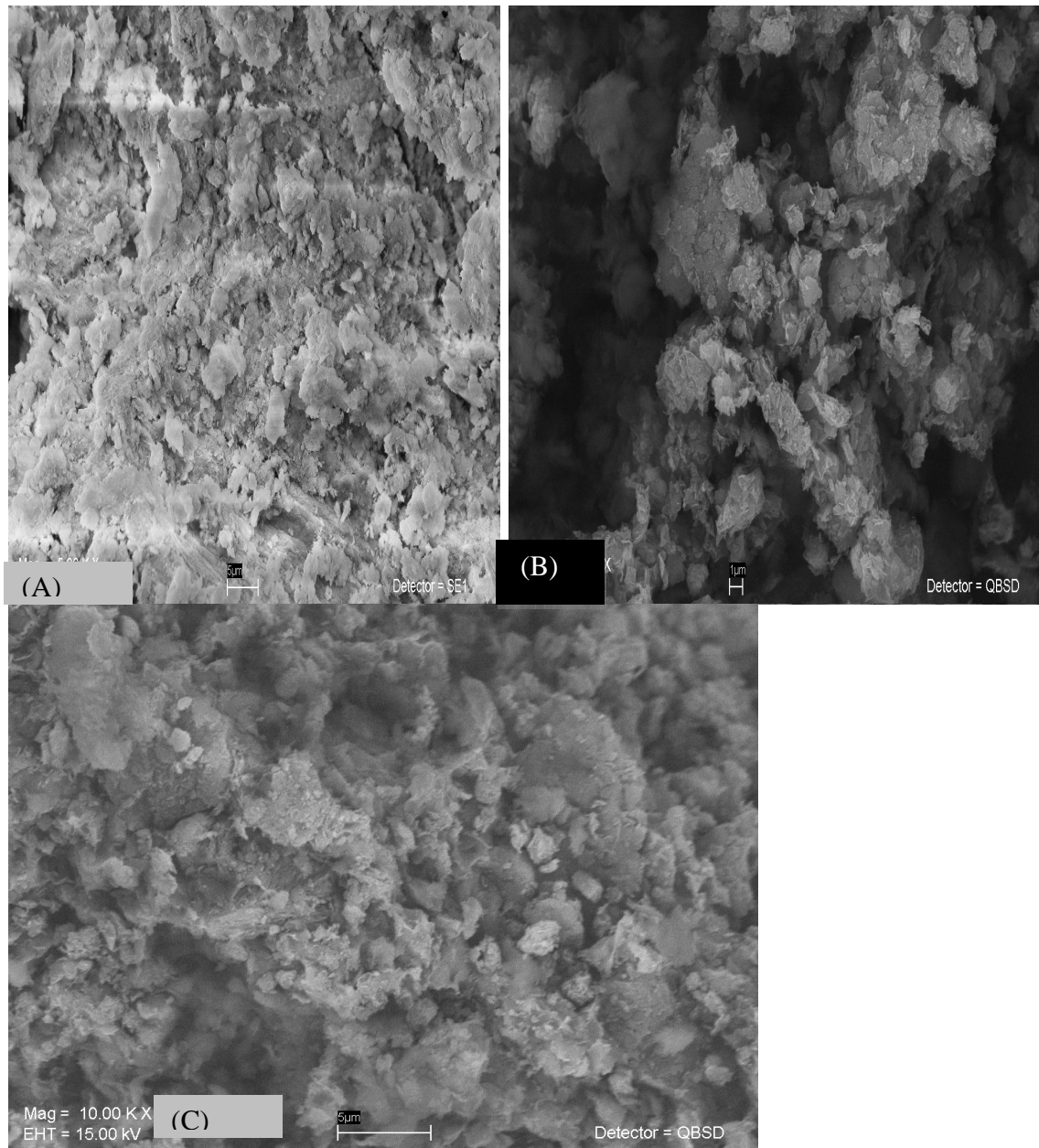


Figura 20. Micrografías de bentonita mexicana antes y después de ser tratada con ácido. (a) bentonita natural; (b) bentonita tratada con ácido (c) bentonita tratada con NaOH

6.2 pH DE LOS SOPORTES

Con el objeto de corroborar el carácter ácido y básico de los soportes, se realizó una titulación volumétrica, para tener una idea cualitativa y cuantitativa del comportamiento de cada soporte, ya que entre mayor sea la concentración de H^+ y de OH^- la actividad catalítica será mayor. En la tabla 6.1 se encuentra el pH



promedio de cada uno de los soportes, y un ejemplo de los cálculos para determinarlo.

Tabla 6.1 pH de los soportes de bentonitas tratados con H₂SO₄ y NaOH.

Soporte	Masa de soporte (g)	Volumen de titulante (ml)	pH	Promedio de pH	Cv (%)
ÁCIDO	0.0693	10	2.0	1.99	0.05
	0.0685	10.2	1.9		
	0.0608	10	2.0		
BÁSICO	0.0615	3.1	11.49	11.47	0.01
	0.0650	3	11.47		
	0.0636	3	11.47		

Ejemplo de cálculo para soporte ácido:

$$N_{\text{NaOH}} = 0.01 \text{ M}$$

$$C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} = C_{\text{H}^+} V_{\text{aliquota}}$$

$$V_{\text{NaOH}} = 10 \text{ ml}$$

$$V_{\text{aliquota}} = 10 \text{ ml}$$

$$C_{\text{H}^+} = \frac{C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{aliquota}}} = \frac{0.01 \text{ M} * 10 \text{ ml}}{10 \text{ ml}} = 0.01 \text{ M}$$

Ahora si el pH = -log[H] el pH del soporte ácido es de **2**

Para el caso del soporte básico:

$$N_{\text{HCl}} = 0.01 \text{ M}$$

$$C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} = C_{\text{OH}^-} V_{\text{aliquota}}$$

$$V_{\text{HCl}} = 3 \text{ ml}$$

$$V_{\text{aliquota}} = 10 \text{ ml}$$

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}}{V_{\text{aliquota}}} = \frac{0.01 \text{ M} * 3 \text{ ml}}{10 \text{ ml}} = 3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$N_{\text{HCl}} = 0.01 \text{ N}$$

$$V_{\text{aliquota}} = 10 \text{ ml}$$

Ahora si el pH = 14 + log[OH⁻] el pH del soporte será de **11.47**

Se observa que el pH de la bentonita tratada con NaOH y H₂SO₄, es básico y ácido respectivamente, lo que significa que la bentonita es capaz de incorporar los iones OH⁻ y H⁺ de una solución a su estructura.

Esto se corrobora mediante los cálculos teóricos, es decir suponiendo que la bentonita fuera capaz de incorporar todo el ácido o toda la base que se le agregó, el pH final de cada soporte sería:



SOPORTE BÁSICO

$$\begin{array}{l} 0.3741 \text{ mol NaOH} \longrightarrow 25 \text{ g bentonita} \\ \frac{X}{8.97 \times 10^{-4} \text{ mol NaOH}} \longrightarrow 0.06 \text{ g bentonita} \\ X = 8.97 \times 10^{-4} \text{ mol NaOH} = 0.897 \text{ mmol NaOH} \end{array}$$

$$pH = 14 + \log[0.012] = 12.07$$

SOPORTE ÁCIDO

$$\begin{array}{l} 15 \text{ ml H}_2\text{SO}_4 \times 18 \frac{\text{mmol}}{\text{ml}} = 270 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4 \\ 270 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 25 \text{ g bentonita} \\ \frac{X}{0.648 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4} \longrightarrow 0.06 \text{ g bentonita} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \frac{0.648 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4}{75 \text{ ml}} = 8.64 \times 10^{-3} \\ pH = -\log[8.64 \times 10^{-3}] = 2.06 \end{array}$$

Como se puede observar, prácticamente, todo el ácido y la base que se le agregó a la bentonita fue adsorbida por ésta. Lo que convierte a la bentonita en un buen soporte ya sea de carácter ácido o básico, dependiendo de que compuesto se ponga en contacto con ella. En el caso del soporte tratado con H_2SO_4 se tiene todas las ventajas de este ácido fuerte, como su concentración de protones, facilidad de protonar moléculas y por ende su actividad catalítica, sin las desventajas o peligros que conlleva su uso, ya que es un ácido bastante irritante, tóxico, corrosivo y muy exotérmico, por lo que debe usarse con mucha precaución en una campana de extracción; pero con el soporte no se tiene ninguno de esos problemas, sino que al contrario su uso, manejo y almacenamiento es simple y sencillo. En ambos casos, la facilidad y practicidad de estos soportes permite utilizarlos en la reacción de transesterificación, facilitando su remoción del seno de reacción, obteniéndose un producto menos corrosivo y disminuyendo la contaminación.



6.3 Determinación de la composición química de la manteca utilizada

La manteca utilizada en este trabajo tiene la siguiente composición:

Tabla 6.2 Composición de ácidos grasos de manteca usada como materia prima

Acido graso	Mirístico 14:0	Palmítico 16:0	Esteárico 18:0	Oleico 18:1	Linoleico 18:2	Otros
%	1.8	31.5	21.3	35.7	9.3	0.4

Analizado por CG con el método de EI

Como se observa en la tabla 6.2 el ácido predominante en las mantecas es el oleico seguido del palmítico, datos que concuerdan con lo reportado en la bibliografía ^[6], donde se especifica que la manteca tiene en su mayoría ácidos grasos saturados y monoinsaturados. Este mismo perfil de ácidos grasos es el que se espera en el biodiesel, ya que la transesterificación no altera la composición de la cadena de los ácidos grasos, por esto las características del biodiesel dependerán de la composición de los ácidos grasos que se usaron como materia prima. ^[30]

6.2 Determinación del factor de respuesta.

De manera adicional se realizó la determinación del factor de respuesta, con el objetivo de unificar la respuesta del detector ante cada uno de los componentes, ya que cada detector tiene su forma particular de respuesta para cada analito, es por ello, que la composición de cada componente en la muestra no se puede relacionar directamente a menos que se determine primero el factor de respuesta. De acuerdo a lo reportado en la bibliografía ^[35] la respuesta de un detector de ionización a la llama (FID) es independiente de la temperatura, del flujo de gas de arrastre y de la velocidad de flujo.

Se eligió como estándar interno a la pentadecalactona, ya que es una sustancia similar pero que no se encuentra en la matriz de estudio, debido a que es un ácido graso impar y en las grasas animales y aceites vegetales no se encuentran ácidos grasos de esta naturaleza. Además es una sustancia que al ser analizada por cromatografía de gases, eluye dentro del intervalo de los demás compuestos de interés, pero su pico está lo bastante resuelto de los demás. Como analito puro, se escogió un patrón de ácido araquídico, ya que era del que se disponía en el



laboratorio, en la cantidad que se necesitaba, sin embargo este patrón es útil para los fines que se persiguen puesto que tiene una estructura similar a los compuestos que nos interesa analizar y se encuentra en la naturaleza (ácido graso de cadena par), por lo que nos permite determinar la respuesta del detector ante el estándar interno y con esto obtener el factor de respuesta.

A continuación se muestra en la Figura 21, uno de los cromatogramas obtenidos de las corridas para determinar el factor de respuesta, esto con el fin de ejemplificar los datos que se desprenden del mismo.

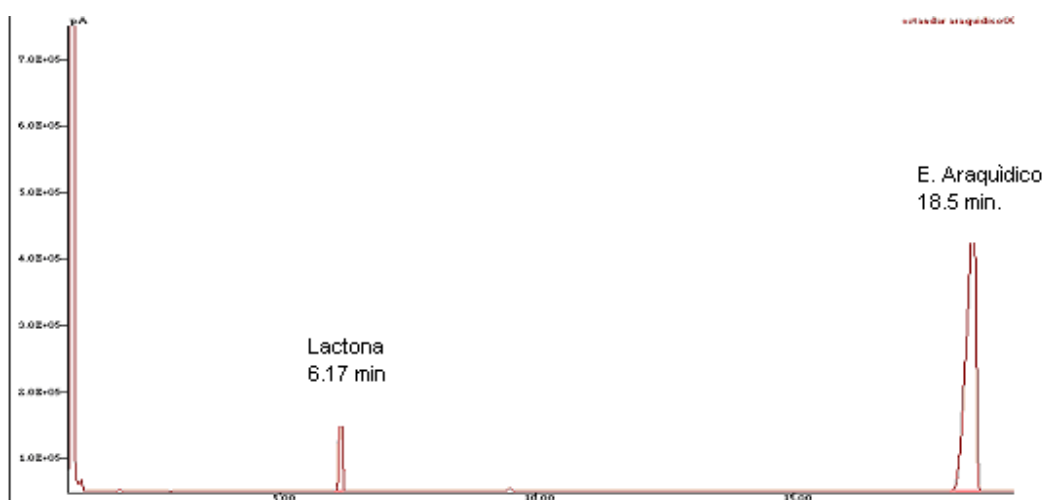


Figura 21. Cromatograma de la solución preparada con el estándar interno y el analito puro.

Como se observa en la figura 21 tras una corrida de 20 minutos a 180°C, el estándar interno eluye dentro del rango de tiempo, en donde lo hacen los compuestos de interés. Basado en la composición de la manteca (Tabla 6.2) el último ácido graso de interés en este estudio fue el ácido linoléico (18:2), por lo tanto si el compuesto puro con 20 átomos de carbono eluye a los 18 minutos, se puede tener la certeza de que los esteres de ácido graso que son de interés, eluirán antes de los 20 minutos, debido a que en cromatografía de gases el tiempo que tarda en eluir un compuesto está determinado, entre otras cosas, por el peso molecular; a mayor número de átomos, mayor tiempo de retención.



En la tabla 6.3 se encuentran las áreas respectivas a las 3 corridas de la mezcla del estándar interno y el analito puro, las cuales servirán para determinar el factor de respuesta.

Tabla 6.3 Factor de respuesta

Concentración del analito puro AP (mg/ml): 5		Concentración del estándar interno EI (mg/ml) : 1		C _{AP} /C _{EI} : 5	
Compuesto	Áreas de corrida 1	Áreas de corrida 2	Áreas de corrida 3	Suma	Promedio
Penta decalactona (EI)	331903	353713	365793	1051409	350469.66
Ácido Araquídico (AP)	3979578	4510515	4777716	13267809	4422603
AP/A _{EI}	11.99	12.75	13.06	37.80	12.60±0.55

Para calcular el factor de respuesta debemos dividir el promedio de los cocientes de las áreas del AP y el EI, entre el cociente de las concentraciones del AP y el EI.

Para calcular el Fr: $\frac{AP/A_{EI}}{C_{AP}/C_{EI}} = \frac{12.60}{5} = 2.52$

$$\frac{AP/A_{EI}}{C_{AP}/C_{EI}} = 2.52$$

De esta manera el Fr es de **2.52**

6.4 Análisis de la muestra, cinéticas y determinación de conversión en FAME.

Primero se analizaron los resultados obtenidos de la cromatografía en capa fina, para determinar cuales reacciones se analizarían por cromatografía de gases y determinar la eficiencia de conversión de grasa animal a metil ester de ácidos grasos (FAME).

Se analizaron por separado cada una de las cinéticas para determinar el comportamiento e influencia de cada uno de los parámetros, estableciendo las condiciones ideales para la transformación a FAME.



6.4.1 Resultados de cromatografía en capa fina.

Tabla 6.4 Efecto de la temperatura y proporción molar grasa:metanol, en la reacción de transesterificación catalizada por soportes de bentonita ácidos y básicos, monitoreado con cromatografía en capa fina.

10% DE SOPORTE BÁSICO				10% DE SOPORTE ÁCIDO			
T (°C)	metanol:grasal	Tiempo (horas)	observaciones	T (°C)	metanol:grasa	Tiempo (horas)	observaciones
55	6:1	3	Reacción Completa	65	6:1	120	Reacción completa
	9:1	2			9:1	96	
	12:1	2			12:1	96	
65	6:1	0.5	Reacción completa	75	6:1	48	Reacción completa
	9:1	0.25			9:1	24	
	12:1	0.25			12:1	24	
85	6:1	0.17	Formación de espuma en la reacción.	85	6:1	4	Reacción quemada e incompleta
	9:1	0.08			9:1	3	
	12:1	0.08			12:1	3	

Los tiempos de reacción observados en la tabla 6.4 dependen directamente de la temperatura de reacción y proporción molar metanol: grasa. La temperatura óptima de trabajo para el soporte básico es de 65°C, a temperaturas inferiores se aumenta significativamente el tiempo de reacción y a mayores se favorecen las reacciones de hidrólisis y saponificación, las cuales se identificaron por la presencia de espuma en el seno de la reacción. Para el soporte ácido, la temperatura óptima es de 75°C, a temperaturas mayores (85°C) se favorece la reacción de hidrólisis, liberándose glicerol, que en medio ácido y temperaturas elevadas es rápidamente convertido en acroleína^[40].

En el caso de la proporción molar metanol: grasa, la óptima para ambos soportes fue de 9:1, esta proporción está reportada como la óptima para trabajar con catalizadores básicos^[5] mientras que para el catalizador ácido se reporta una proporción molar 30:1^[22], por esto el soporte ácido de bentonita presenta una ventaja sobre los catalizadores ácidos reportados^[22]. Al aumentar la proporción a 12:1 no se obtienen diferencias significativas, lo que era de esperarse, puesto que



aunque se requiere un exceso de metanol para favorecer la formación de productos, llega un punto en que aunque se agregue mas, la reacción ya no se modifica. ^[16] Resumiendo, las condiciones óptimas para obtener biodiesel con soporte básico y ácido son: proporción molar 9:1 metanol: grasa y una temperatura de 65°C y 75°C respectivamente

6.4.2 Influencia de la calidad de la materia prima

En la tabla 6.5 se encuentran los resultados de la influencia de la calidad de la manteca en la reacción de transesterificación.

Tabla 6.5. Efecto de la calidad de la manteca

Temperatura 65°C			Proporción 9:1 metanol:grasa		
10% de soporte básico			10% de soporte ácido		
Manteca	Tiempo (minutos)	Avance de reacción	Manteca	Tiempo (horas)	Avance de reacción
<i>Tratada con bentonita natural (20% m/m)/24h</i>	15	completa	Tratada	24	Completa
<i>Sin tratar</i>	15	Completa	Sin tratar	24	Completa

Al tratar la manteca con bentonita natural, se purifica, es decir se disminuye la concentración de FFA y de agua presente en la manteca, debido a la capacidad que presenta la bentonita mexicana para adsorber agua, peróxidos y ácidos grasos libres, esta purificación se puede observar a simple vista por un cambio de color, pasa de color café claro a un tono beige. Gracias a investigaciones realizados por el equipo de trabajo al que pertenece este proyecto, se comprobó que el tratamiento con bentonita natural 20% m/m de grasas animales y aceites vegetales con agitación constante por 24 h, logra disminuir la cantidad de ácidos grasos libres al nivel permisible para el consumo humano (0.06% representado como ácido oleico) de acuerdo a las normas CODEX STANDARD FOR NAMED VEGETABLE OLIZ. CODEX STAN 210-1999 y la NMX-F-223-1985.ALIMENTOS.



ACEITE VEGETAL COMESTIBLE , lo que significa que el % de acidez de la manteca después de este tratamiento es inferior al 2%.

Como se observa en la tabla 6.5 los soportes de bentonita mexicana ácidos y básicos no presentan sensibilidad al contenido de ácidos grasos libres y agua presente en la materia prima, dando el mismo resultado si se trabaja con manteca cuyo contenido de ácidos grasos libres es inferior al 2% o no. Esto representa una enorme ventaja en la reacción de transesterificación para producir biodiesel, ya que permite el uso sin problemas de las grasas de desecho como materia prima, lo que aumenta la viabilidad del proceso al disminuir el tiempo y los costos totales de producción; si se recuerda, mas del 80% de los costos totales de la producción de este biocombustible recae en los costos de la materia prima, pero si se utilizan como tal, aceites y grasas consideradas como desecho, se disminuye significativamente los costos de producción. Al mismo tiempo, baja el impacto al medio ambiente, ya que la síntesis de biodiesel se realiza en un solo paso, evitando la generación de desechos contaminantes provenientes de la etapa de pre-tratamiento a la que se someten los aceites y grasas cuyo contenido de ácidos grasos libres es mayor al 2%, con la finalidad de disminuirlos^[5] .

. Por lo tanto, ya sea que se trabaje con catalizador ácido o básico, no se justifica la etapa de pre-tratamiento o de purificación de la materia prima antes de utilizarla.

6.4.3 Cinéticas

Una vez determinado la temperatura y proporción molar óptima para cada soporte, se realizaron las demás reacciones, cada una de ellas se analizó con el cromatógrafo de gases para obtener las cinéticas correspondientes. (ver ejemplo de cálculos en apéndice)

6.4.3a Cinética de tiempo

En la tabla 6.6 se muestran los rendimientos de conversión a FAME respecto al tiempo. Esta tabla denota claramente cuatro puntos:



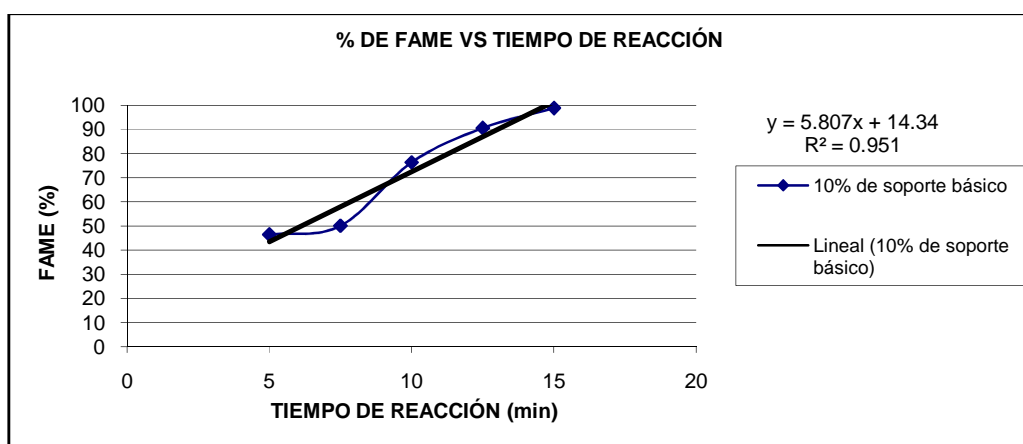
1. La rapidez de la reacción es 960 veces más rápido con el soporte básico que con el soporte ácido.
2. La eficiencia de conversión a FAME, es mayor con catalizador básico. El rendimiento es mayor con el soporte básico aún cuando las condiciones de reacción son más suaves que con el ácido.
3. No se tienen problemas por el contenido de FFA ni por el % de humedad, ya que no se presentaron reacciones de saponificación ni de hidrólisis.
4. Ambos soportes presentan ventajas sobre los catalizadores reportados en la bibliografía^[5,6,7,8,17].

Tabla 6.6 % de FAME vs Tiempo

BÁSICA		ÁCIDA	
Tiempo (min)	Conversión a FAME (%)	Tiempo (min)	Conversión a FAME (%)
5	46.39±0.31	60	25.21±0.30
7.5	50.05±0.30	180	33.06±0.30
10	76.38±0.33	360	36.93±0.28
12.5	90.53±0.30	600	53.51±0.33
15	98.74±0.27	1440	86.05±0.31

Promedio de 9 mediciones por cada tiempo. se realizo cada reacción 3 veces y se cuantifico por triplicado.

A continuación se presentan 3 gráficas donde se analiza cada uno de los soportes por separado y en la última se comparan entre si.

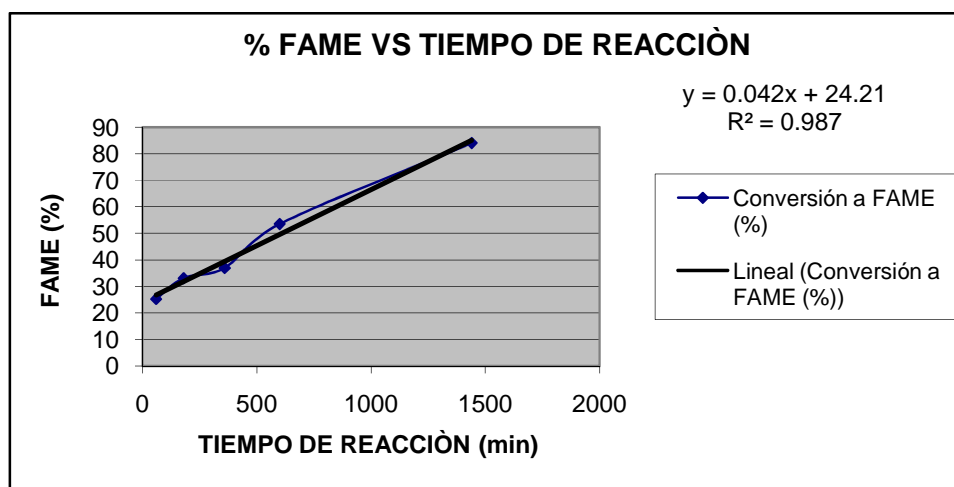


Gráfica 1. Cinética de tiempo con catalizador básico.



La relación entre el tiempo de reacción y la conversión a biodiesel es lineal, se alcanza la máxima conversión (98.74%) a los 15 minutos de reacción, que es 1/8 del tiempo requerido para la reacción típica de transesterificación con catalizador básico [8.] Además se debe tener en cuenta que la reacción típica se realiza con metanol anhidro y con una materia prima cuyo contenido de ácidos grasos libres es menor al 2%. Es importante señalarlo ya que uno de los objetivos del presente trabajo es utilizar como materia prima las mantecas de desecho de la industria de alimentos, cuyo contenido de ácidos grasos, como se describió anteriormente, es mayor al 2% y además no se utilizó metanol anhidro; por lo tanto el soporte de bentonita básica presenta enormes ventajas frente a los catalizadores reportados en la bibliografía. [5,6,7,8,17]

En el caso del soporte de carácter ácido (Gráfica 2) se observa que la reacción es 960 veces más lenta que con el soporte básico, se requieren 1440 minutos para tener un rendimiento del 86.05%.



Gráfica 2. Cinética de Tiempo con catalizador ácido.

Sin embargo, si comparamos el comportamiento de este soporte ácido con lo establecido en la bibliografía [7], se ve que es mucho más eficiente, tanto en tiempo y condiciones de reacción, como en rendimiento. De acuerdo a lo reportado en la literatura [6,8] la transesterificación con catalizador ácido es 4000 veces más lenta que con uno básico, además necesita condiciones de reacción más drásticas (proporción molar 30:1 metanol: aceite a 65°C/ 50h con una



conversión del 82%)^[6,8] , mientras que con el soporte de bentonita de carácter ácido, la transesterificación se lleva a cabo con una proporción molar 9:1 metanol:grasa, a 85°C / 24h con una conversión del 86.05%. Esto se traduce en una disminución de costos de producción, ahorro de energía y metanol.

En ambos casos se presenta un comportamiento lineal, donde a mayor tiempo mayor % de conversión. En las gráficas 1 y 2 se encuentran las ecuaciones correspondientes a la cinética de reacción de acuerdo al tiempo, lo que permite predecir el comportamiento a cualquier lapso de tiempo comprendido dentro del tiempo de la reacción.

Al realizar el análisis estadístico (Tabla 6.7), se comprueba que existen diferencias significativas entre los rendimientos obtenidos y el tiempo de reacción entre el soporte básico y el ácido. Sin embargo ambos soportes presentan amplias ventajas sobre los catalizadores reportados en la bibliografía.^[5]

Tabla 6.7 Análisis de varianza del máximo rendimiento obtenido a los 15 minutos para el soporte básico y a 1440 minutos para el ácido. Nivel de significancia 0.05

FV	SC	GL	CM	FC	F _{Tabla}	Decisión
Tratamientos	614.61	1	614.61	6364.59	6.314	Si hay evidencia suficiente para rechazar Ho
Error	0.96	10	0.09			
Total	615.57	11				

H0: El máximo rendimiento obtenido con soporte ácido es igual que con soporte básico

H1: El máximo rendimiento obtenido con soporte ácido es igual que con soporte básico

SC: Suma de cuadrados; GL: grados de libertad; CM: Cuadrado medio; FC: intervalo calculado; F_{tabla}: intervalo de tabla

Para determinar cuál es mejor catalizador, si el soporte ácido o el básico.

Donde $X =$ promedio de las 12 mediciones

$$X_{\text{ácida}} = 86.05$$

$$X_{\text{básica}} = 98.51$$

$$X_{\text{Total}} = 92.28$$

$$X_{\text{Acida}} - X_{\text{Total}} = -6.23$$

$$X_{\text{básica}} - X_{\text{total}} = 6.23$$

Por lo tanto el mejor rendimiento se obtiene con el soporte básico

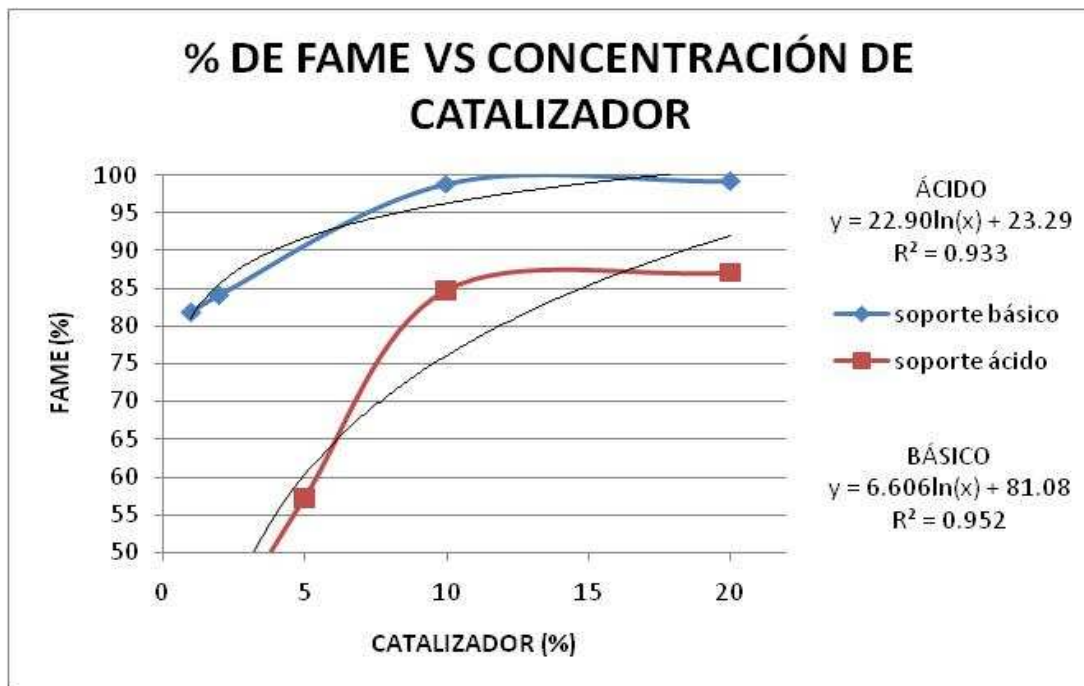


5.4.3b Cinética de concentración

Una vez analizado el comportamiento de los soportes de bentonita, se procedió a realizar la evaluación del % de conversión en FAME con diferente concentración o % de catalizador, con el objetivo de evaluar el efecto del catalizador en la reacción de transesterificación. Los resultados se presentan en la Tabla 6.8 y en las graficas 4 y 5

Tabla 6.8 % de FAME vs Concentración de catalizador y tiempo de reacción

SOPORTE BÁSICO			SOPORTE ÁCIDO		
Concentración (%m/m)	Conversión a FAME (%)	Tiempo (min)	Concentración (%m/m)	Conversión a FAME (%)	Tiempo (min)
1	81.73±0.30	190	2	38.36±0.37	7200
2	84.04±0.31	120	5	57.17±0.35	3000
10	98.90±0.25	15	10	86.54±0.37	1440
20	99.25±0.30	7	20	87.05±0.40	1020



Gráfica 4. Cinética de Concentración de soporte ácido y básico.



En la tabla 6.8 y la gráfica 4 se observa, que el aumento en la concentración de catalizador, repercute directamente en el % de conversión de la grasa animal a biodiesel. Teniendo el mayor % de conversión (99.25% y 87.05%) con el 20% de soporte tanto básico como ácido. En ambos casos se presenta un comportamiento donde llega un punto en el que aunque se le agregue más catalizador, la reacción ya no avanza y por lo tanto el % de conversión de grasa a FAME se mantiene prácticamente constante, este punto se encuentra en una concentración del 10% de soporte en ambos casos, mediante análisis estadístico (Tabla 6.9 y 6.10) observamos que no existen diferencias significativas entre el rendimiento obtenido utilizando 10% ó 20% de soporte. Por lo tanto la concentración óptima de soporte en ambos casos es de 10%

Tabla 6.9. Análisis de varianza del rendimiento obtenido con 10 y 20% de soporte básico. Nivel de significancia 0.05

FV	SC	GL	CM	FC	F _{Tabla}	Decisión
Tratamientos	0.367	1	0.3675	2.817	6.314	No hay suficiente evidencia para rechazar Ho
Error	1.304	10	0.13044			
Total	1.672	11				

H₀: Los rendimientos obtenidos con 10 y 20 % de soporte son iguales
H₁: Los rendimientos obtenidos con 10 y 20 % de soporte no son iguales

Tabla 6.10. Análisis de varianza del rendimiento obtenido con 10 y 20% de soporte ácido. Nivel de significancia 0.05

FV	SC	GL	CM	FC	F _{Tabla}	Decisión
Tratamientos	0.795	1	0.795	4.79	6.314	No hay suficiente evidencia para rechazar Ho
Error	1.659	10	0.1659			
Total	2.455	11				

H₀: Los rendimientos obtenidos con 10 y 20 % de soporte son iguales
H₁: Los rendimientos obtenidos con 10 y 20 % de soporte no son iguales

Sin embargo es importante señalar que existe diferencia significativa entre el rendimiento obtenido utilizando el catalizador básico y el ácido como se observa en la tabla 6.11, y se comprueba que los mejores rendimientos se obtienen utilizando el soporte básico.



Tabla 6.11. Análisis de varianza de los rendimientos obtenidos con 10% de soporte ácido y básico. Nivel de significancia 0.05

FV	SC	GL	CM	FC	F _{Tabla}	Decisión
Tratamientos	458.80	1	458.80	4542.57	6.314	Si hay evidencia suficiente para rechazar H ₀
Error	1.01	10	0.101			
Total	459.81	11				

H₀: Los rendimientos obtenidos con 10% de soporte ácido y básico son iguales
H₁: Los rendimientos obtenidos con 10% de soporte ácido y básico no son iguales

Para determinar cuál es mejor catalizador, si el soporte ácido o el básico.

Donde $X =$ promedio de las 12 mediciones

$$X_{\text{ácida}} = 86.54$$

$$X_{\text{básica}} = 98.90$$

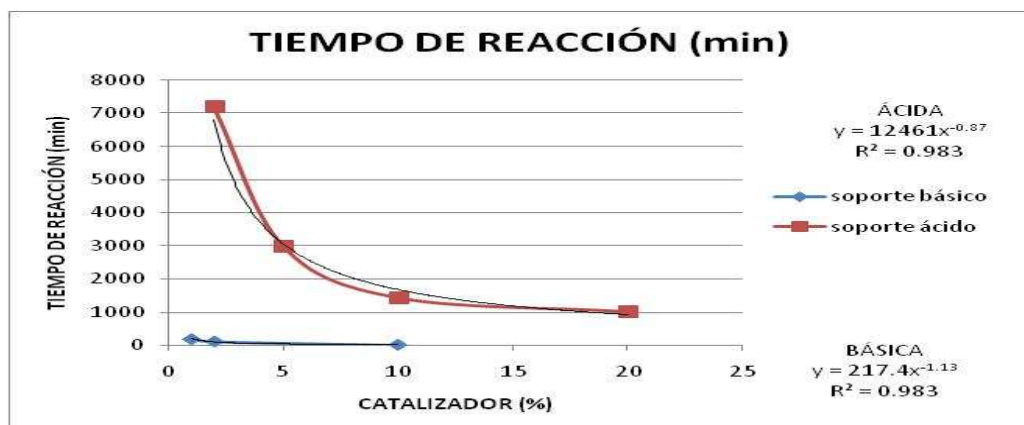
$$X_{\text{Total}} = 92.72$$

$$X_{\text{Acida}} - X_{\text{Total}} = -6.18$$

$$X_{\text{básica}} - X_{\text{total}} = 6.18$$

Por lo tanto el mejor rendimiento se obtiene con el soporte básico

Adicionalmente se puede analizar cómo afecta la concentración de catalizador en el tiempo de reacción. En la gráfica 5 se observa, que para ambos catalizadores, el tiempo de reacción disminuye conforme aumenta la concentración de catalizador. Sin embargo es notable la diferencia de tiempo requerido para completar la reacción entre el catalizador ácido y el básico, donde la reacción en medio básico se da en minutos mientras que la ácida requiere de más de 1 día.



Gráfica 5. Tiempo de reacción en horas respecto a la concentración de soporte (% m/m) ácido y básico respectivamente

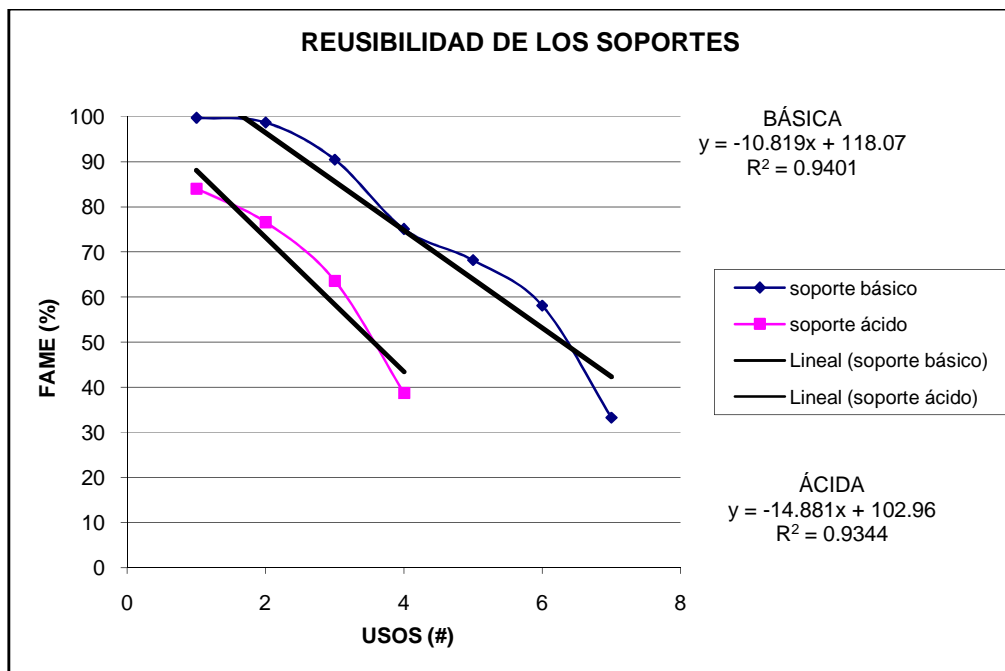


5.4.3c Cinética de reusos

El propósito de esta sección es evaluar la reusabilidad del soporte ácido y básico. Los resultados se muestran en la tabla 6.12 y en la gráfica 6

Tabla 6.12 % de FAME vs número de reusos y tiempo de reacción

SOPORTE BÁSICO			SOPORTE ÁCIDO		
# reusos	Conversión a FAME (%)	Tiempo (min)	# reusos	Conversión a FAME (%)	Tiempo (min)
1	99.75±0.30	7	1	84.05±0.28	1440
2	98.70±0.31	15	2	76.57±0.30	2880
3	90.5±0.28	15	3	63.63±0.30	4320
4	75.04±0.32	20	4	38.76±0.31	7200
5	68.16±0.30	30			
6	58.08±0.30	60			
7	33.30±0.31	120			



Gráfica 6 Cinética de reusabilidad de los soportes de bentonitas



Para ambos soportes se observa una disminución en la eficiencia de conversión a biodiesel conforme se van utilizando (Gráfica 6) al mismo tiempo que aumenta el tiempo de reacción (Gráfica 7).

Esta pérdida de actividad catalítica puede atribuirse al fenómeno de lixiviación^[7], es decir, la pérdida de la superficie activa originada por el desgaste gradual de los soportes debido al uso, lo que deriva en una pérdida gradual de actividad catalítica y por lo tanto en una conversión menor de grasa a biodiesel en un mayor tiempo de reacción.

En el caso del soporte básico, su actividad catalítica no disminuye considerablemente hasta el 4° reuso, donde decae en un 25%, sin embargo todavía se logra un 75% de conversión en un tiempo de 20 minutos, por lo que se considera un catalizador útil. A partir de este punto el descenso de la actividad catalítica del soporte y el aumento del tiempo de reacción son graduales. Se analizó hasta el reuso número 7 ya que en este punto se requieren 2 horas de reacción para obtener un 33% de biodiesel, lo que ya no es rentable. Al realizar el análisis estadístico (Tabla 6.13), se observa que existe una diferencia significativa entre los rendimientos obtenidos en cada reuso, incluso entre el 1° y el 2° (Para ver DMS ir al apéndice) sin embargo desde el punto de vista tecnológico es rentable utilizar este catalizador mínimo 3 veces ya que se obtienen rendimientos mayores al 90% en un tiempo de 15 min, que representa 1/8 del tiempo reportado en la bibliografía^[5] y hasta 5 veces obteniéndose un rendimiento aproximado al 70% en 30 min de reacción.

Tabla 6.13. Análisis de varianza de los rendimientos obtenidos en función del número de usos del soporte básico. Nivel de significancia 0.05

FV	SC	GL	CM	FC	F _{Tabla}	Decisión
Tratamientos	10597.21	6	1766.20	4415.5	1.943	Si hay evidencia suficiente para rechazar H ₀
Error	5.60	14	0.40			
Total	10602.81	20				

H₀: Los rendimientos obtenidos son iguales después de cada uso del soporte básico

H₁: Los rendimientos obtenidos no son iguales después de cada uso del soporte básico

En el caso del soporte ácido la disminución de la actividad catalítica y el aumento del tiempo de reacción es mayor que en el soporte básico. Al cuarto



reuso se requieren 5 días de reacción para obtener 38% biodiesel. En este punto se considera que el soporte es inútil ya que se requiere de más tiempo de reacción y los rendimientos no lo justifican. Al realizar el análisis de varianza (Tabla 6.14) se observa que existe diferencia significativa entre los rendimientos obtenidos después de cada uso del soporte, al igual que en el básico. Por lo tanto, el número de reusos óptimo de cada soporte es de 5 para el soporte básico y 2 para el soporte ácido.

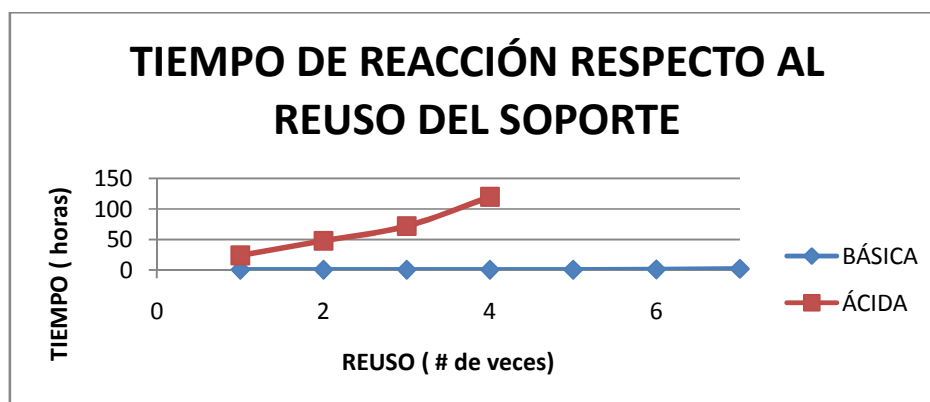
Tabla 6.14. Análisis de varianza de los rendimientos obtenidos en función del número de usos del soporte ácido. Nivel de significancia 0.05

FV	SC	GL	CM	FC	F _{Tabla}	Decisión
Tratamientos	3582.78	3	1194.26	22413.22	2.353	Si hay evidencia suficiente para rechazar Ho
Error	0.42	8	0.05			
Total	3583.20	11				

H₀: Los rendimientos obtenidos son iguales después de cada uso del soporte ácido

H₁: Los rendimientos obtenidos no son iguales después de cada uso del soporte ácido

Sin embargo, no hay que olvidar que estos datos están dados a unas condiciones de reacción suaves, falta probar condiciones drásticas, donde se juegue con la presión y la temperatura para modificar estos rendimientos y de esta manera poder determinar la cantidad de usos que se le pueden dar a cada uno de los soportes. De manera independiente a todo esto, debe considerarse que el solo hecho de poder reutilizar un catalizador es funcional desde varios puntos de vista, por ejemplo se agiliza el proceso permitiendo hacerlo de manera continua y no por lotes, se disminuye costos y contaminación, solo se debe tener cuidado al realizar los ajustes necesarios al proceso para obtener los rendimientos deseados.



Gráfica 7. Tiempo de reacción (horas) respecto al número de reusos del soporte ácido y básico



Como se observa en los resultados, ambos soportes son efectivos para catalizar la reacción de transesterificación de grasa con un contenido mayor al 2% de ácidos grasos libres, sin los inconvenientes de la saponificación o hidrólisis, puntos clave que distinguen a este catalizador de los catalizadores utilizados normalmente en la industria para producir biodiesel.

No es necesario realizar un proceso de producción de biodiesel en 2 pasos (esterificación ácida y transesterificación) ya que el soporte de bentonita de carácter básico no presenta sensibilidad al los ácidos grasos libres y el tiempo requerido para convertir en un 99% los triglicéridos en biodiesel es de tan solo 15 min. y si se hiciera por 2 pasos, se necesitaría mínimo 1 hora para esterificar y luego el tiempo requerido para llevar a cabo la transesterificación. Y puesto que uno de los objetivos que se persigue en cualquier trabajo de investigación técnica es la eficiencia y relación costo-eficiencia, resulta innecesario incurrir en gastos que no representan un beneficio, ni para la eficiencia de conversión ni para el proceso en general.

Es importante señalar que el uso de estos soportes como catalizadores permite disminuir potencialmente los desechos y costos derivados de la producción de biodiesel, al ser fácilmente separados del producto nos permite disminuir al mínimo la cantidad de agua de lavado que generalmente se utiliza para separar el catalizador del biodiesel. Si a esto se le suma que los soportes de bentonitas mexicanas son reutilizables, que son poco sensibles a la cantidad de ácidos grasos libres y agua, que presentan una gran actividad catalítica demostrada en la rapidez, rendimiento, condiciones de reacción y que son muy económicos; convierte a los soportes de bentonitas mexicanas en una opción sustentable para la producción de biodiesel, a partir de aceites vegetales y grasa animales consideradas como desecho.

Se demostró mediante análisis de varianza que existe una diferencia significativa entre el soporte básico y ácido, donde se comprueba que el catalizador óptimo para producir biodiesel a partir de manteca de desecho es el soporte básico.



En resumen las condiciones óptimas de producción de biodiesel a partir de manteca de cerdo con un contenido de FFA < al 2% son: 10% de catalizador básico a 65°C durante 15 minutos y una proporción molar 9:1 metanol: grasa.

Como trabajo a futuro se plantea estudiar condiciones extremas de reacción modificando presión y temperatura, esto se logrará trabajando en microondas, evaluando tiempo de reacción y % de conversión a FAME. Adicionalmente se estudiará el efecto de la adsorción de los iones H^+ y OH^- en la estructura morfológica de la bentonita mexicana antes y después de su uso como catalizador en la reacción de transesterificación, de los aceites vegetales y grasas animales para producir biodiesel.



7. CONCLUSIONES

A lo largo de este trabajo de investigación se enlistan las siguientes conclusiones:

- Las bentonitas mexicanas funcionan como soportes, su carácter dependerá de la sustancia con la que se ponga en contacto, si es con un ácido, adsorberá H^+ y su carácter será ácido; mientras que si se pone en contacto con una base adsorberá aniones OH^- .
- Ambos soportes funcionan eficientemente como catalizadores en la reacción de transesterificación, aceleran la reacción y son separados fácilmente del seno de la reacción.
- El soporte básico de bentonita es ideal para transesterificar materia prima de baja calidad, como los aceites y grasas usadas en la industria de alimentos.
- El carácter del catalizador influye en la rapidez de reacción de transesterificación; existiendo diferencias estadísticamente significativas entre ambos soportes, donde el más eficiente es el soporte básico.
- La temperatura de reacción juega un papel importante en estas reacciones, si es baja se retarda la reacción pero si es muy alta se favorecen reacciones secundarias indeseables.
- La relación entre el tiempo y la eficiencia de la conversión en FAME es directamente proporcional.
- La concentración óptima de catalizador es de 10%, ya que no existen diferencias significativas entre los rendimientos obtenidos utilizando 10 y 20% de catalizador.
- La reusabilidad de los soportes de bentonitas elevan su valor agregado, ya que con el mismo lote de catalizador se realiza más de una reacción de transesterificación.



- Ambos soportes de bentonitas mexicanas presentan notables ventajas frente a otros catalizadores, entre las que se encuentran la rapidez de reacción, la poca sensibilidad al contenido de FFA y agua presente, la reusabilidad y la fácil separación del producto y subproducto.
- Las condiciones óptimas para realizar la transesterificación en medio ácido son una proporción molar 9:1 metanol: grasa, 75°C/24 h; y en el caso del soporte básico una proporción molar 9:1 metanol: grasa a 65°C/15 minutos.
- El rendimiento máximo alcanzado con el catalizador básico y ácido fue de 99.25 % y 86.05% respectivamente.
- El análisis por cromatografía de gases con el método del estándar interno, es un método analítico alternativo a la RMN H^+ que fue práctico, rápido y preciso para identificar el rendimiento en conversión de la grasa en FAME.



8. REFERENCIAS

- [¹] Huaiquilaf, Bastián. Contaminación de aguas subterráneas por hidrocarburos líquidos livianos en fase no acuosa. *Ciencia Ahora*. **2009**. 22,20-29
- [²] Pinzi, S.; García, I.L.; Lopez-Gimenez, F.J.; Luque de Castro, M.D; Dorado, G. and Dorado, M.P. The ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A review of social, Economical and Technical Implication. *Energy & Fuels* **2009**, 23, 2325.
- [³] Robles-Medina, A.; Gonzales-Moreno, P.A.; Esteban-Cerdan, L.; Molina-Grima, E. Biocatalysis: Towards ever greener biodiesel production. *Biotechnology Advance* **2009** 27, 398
- [⁴] Schifter I. ; López Salinas E. Usos y abusos de las Gasolinas. *La Ciencia para todos*. Fondo de cultura económica **2000**, 389-400.
- [⁵] Arumugan, S.; Yoo Cheah, K.; Fornasiero, P.; Kemausuor, F.; Zinoviev, S. and Miertus, S. Catalytic Applications in the Production of Biodiesel from Vegetable Oils. *CHEMSUSCHEM* **2009**, 2, 278
- [⁶] Sharma, Y. C. ; Shingh, B.; Upadhyay, S.N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel* **2008** 87,2355
- [⁷] Helwani, Z. ; Othman, M.R.; Aziz, N. ; Kim, J. ; Fernando, W. J.N. Solid heterogeneous catalysis for transesterification of triglycerides with methanol: A review. *Applied Catalysis A: General* **2009**, 363, 1
- [⁸] Vargas-Rodríguez, Y.M.; Gómez-Vidales, V.; Vázquez-Labastida, E.; García-Bórquez, A.; Aguilar-Sahagún, G.; Murrieta-Sánchez y Salmón, M. Caracterización espectroscópica, química y morfológica y propiedades superficiales de una montmorillonita mexicana. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. **2008**, 25-1,p. 135
- [⁹] Lestari, S.; Mäki-Arvela, P.; Beltramini, J.; Max, J.Q. and Yu, D. Transforming Triglycerides and fatty acids into biofuels. *CHEMSUMCHEM* **2009**, 2, 1109
- [¹⁰] Moser, B. Biodiesel production, properties and feedstocks. *In vitro Cell. Dev. Biol.-Plant* **2009** 45:229
- [¹¹] Majer, S.; Mueller- Langer, F.; Zeller, V. and Kaltschmitt, M. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2009**, 111, 747



- [12] Fernando, S.; Hall, S. Biodiesel production. *Energy fuels* **2006**, *20*, 376
- [13] Young- Moo, P.; Dae-Won, L.; Deog-Keun, K.; Jin-Suck, L.; Kwan-Young, L. The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oils for the production of biodiesel. *Catalysis Today* **2008**, *131*, 138
- [13] Connor, M. and Liao, J.C. Microbial production of advanced transportation fuels in non-natural hosts. *Current opinion in Biotechnology* **2009**, *20*:307
- [14] Basha, S.; Gopal, K.; Jebaraj, S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2009**, *13*, 1628.
- [15] Yakovlev, V.A.; Khromova, S.A. ; Sherstyuk, O.V.; Dundich, V.O. ; Ernakov, D.Yu; Novopashina, V.M.; Lebedev, M.Y.; Bulavchenko, O. ; Parmon, V.N. Development of a new catalytic system for upgrade bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel. *Catalysis Today*. **2009**, *144*, 362
- [16] Michikazu, H. Environmentally Benign Production of biodiesel using heterogeneous Catalysis. *Chem SusChem* **2009**, *2*, 129
- [17] Martin Alonso, D.; Mariscal, R.; López Granados, M.; Maireles-Torres, P. Biodiesel preparation using Li/CaO catalysis: Activation process and homogeneous contribution. *Catalysis Today*. **2009**, *143*, 167
- [18] Yanowitz, J.; and McCornick, R. Effect of Biodiesel blends on North American Heavy-duty diesel engine emissions. *Eur. J.Lipid Sci. Technol.* **2009**, *111*, 763
- [19] Papanikolau, S. and Aggelis, G. Biotechnological valorization of biodiesel derived glycerol waste through production of single cell oil and citric acid by *Yarrowia lipolytica*. *Lipid Technology* **2009**, *21*, 83
- [20] Melero, J.A. ; Vicente, G. ; Morales, G.; Paniagua, M.; Moreno, J.M.; Roldán, R.; Ezquerro, A.; Pérez, A. Acid-catalyzed etherification of bio-glycerol and isobutylene over sulfonic mesostructured silicas. *Applied Catalysis A: General*. **2008**, *346*, 44
- [21] Smith, B.; Greenwell, H.G. and Whiting, A. Catalytic upgrading of tri-glycerides and fatty acids to transport biofuels. *Energy & Environmental Science* **2008**, *14*, 3214



- [22] Socha, A.M. and Sello, J.K. Efficient conversion of triacylglycerols and fatty acids to biodiesel in a microwave reactor using metal triflate catalysts. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2010**, 21, 1987
- [23] Melero, J.A; Iglesias, J. and Morales, G. Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges. *Green Chemistry* **2010**, 12, 988
- [24] Enweremadu, C.C; Mbarawa, M.M. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2009**, 13, 2205
- [25] Balat , M. and Balat, H. A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. *Energy Conversion and Management*. **2008**, 49, 2727
- [26] Chatzifragkou, A.; Dietz, D.; Komaitis, M.; Zeng, A.; Papanikolaou, S. Effect of Biodiesel-Derived Waste Glycerol Impurities on Biomass and 1,3-Propanediol Production of *Clostridium butyricum* VPI 1718. *Biotechnology and Bioengineering*. **2010**. 107, No. 1, September 1, 1258
- [27] Torsner, E. Solving corrosion problems in biofuels Industry. *Corrosion Engineering, Science and Technology*. **2010** 45-1, 2987
- [28] Atadashi, I.M. ; Aroua , M.K.; Aziz, A. High quality biodiesel and its diesel engine application: A review *Renewable and Sustainable. Energy Reviews*. **2010**, 14 1999
- [29] Inghaus, K.K.; Oßwald, P.; Cool, T.A.; Kasper, T.; Hansen, N.; Qi, F.; Westbrook, C.K. and Westmoreland, P.R. Biofuel Combustion Chemistry: From Ethanol to Biodiesel. *Angew. Chem. Int.* **2010**, 49, 3572
- [30] Lam, M.L; Lee, K.T.; Mohamed, A. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances*. **2010**, 28 , 500
- [31] Leung, Y.C; Wu, Xuan; Leung, M.K.H, A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*. **2010**, 87, 1083-1095.
- [32] Dermibas, Ayhan. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats.
- [33] Rahender S. Varma. Clay and clay-supported reagents in organic synthesis. *Tetrahedron*, **2002**, 58, 1235-1255



- [34] Vargas, M; Beltrán, H; Vazquez-Labastida, E.; Linares-López, C; Salmón, M. Synthesis and characterization of montmorillonite clays with modulable porosity induced with acids and superacids. *Materials Research Society*. **2007**, 22, 3, 788-800
- [35] Arriola, H; Salmón, M; Vargas, M; Soberón, J; Nava, N y Ruiz, O. Characterization of a few Mexican clays. *Journal of Radioanalytical and nuclear Chemistry*. **2001**, 25, 1, 165-168.
- [36] Salmón, M; Miranda, R; Nicolás Vázquez, I; Vargas-Rodriguez, M; Cruz-Borbolla, J; Medrano, I y Morales-Serna, J. Effects of Bentonite on *p*-Methoxybenzyl Acetate: A Theoretical Model for Oligomerization via an Electrophilic-Substitution Mechanism. *Molecules*. **2011**,16,1761-1775
- [37] Morales-Serna, J.; López, L.; Castro, M.; Sansores, L.; Zolotukhin, M. y Salmón, M. Oligomerization of 3,5-Dimethyl Benzyl Alcohol Promoted by Clay: Experimental and Theoretical Study. *Molecules*. **2010**. 15,8156-8168.
- [38] Kharroubi, M.; Balme, S.; Henn, F.; Giuntini, J.C.; Belarbi, H.; Haouzi, A. Dehydration enthalpy of alkali-cations-exchanged montmorillonite from thermogravimetric analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2009**.329, 339-345.
- [39] Miranda Ruvalcaba, R; Arroyo Razo, G; Penieres Carrillo, G; Delgado Reyes, F; Cabrera Ortiz, A; Álvarez Toledano, C y Salmón Salazar, M. Preparative heterocyclic chemistry using Tonsil a bentonic clay; 1981 to 2003. *Trends in Heterocyclic Chemistry*. **2003**.**9**, 195-231.
- [40] Bournay, L.; Caanave, D.; Delfort, B.; Hillon, G.; Chodorge, J.A. New Heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel. *Biotechnology Advance* **2009**, 389.



9. APÉNDICE 1

A continuación se presenta el cromatograma (Figura 22) de la composición de ácidos grasos de la manteca. Como se observa el ácido graso predominante es el oleico, seguido por el palmítico y esteárico.

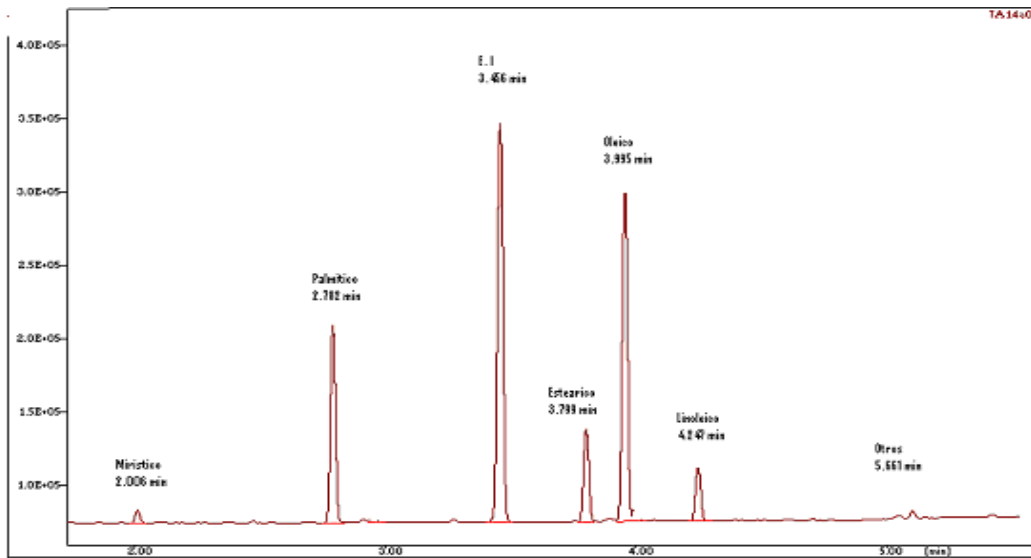


Figura 22. Composición de ácidos grasos de la manteca. Obtenido por CG.

Al realizar el análisis de biodiesel por cromatografía de gases se observa que se mantiene el mismo perfil de ésteres, lo que era de esperarse ya que la transesterificación no altera el perfil de ácidos grasos.

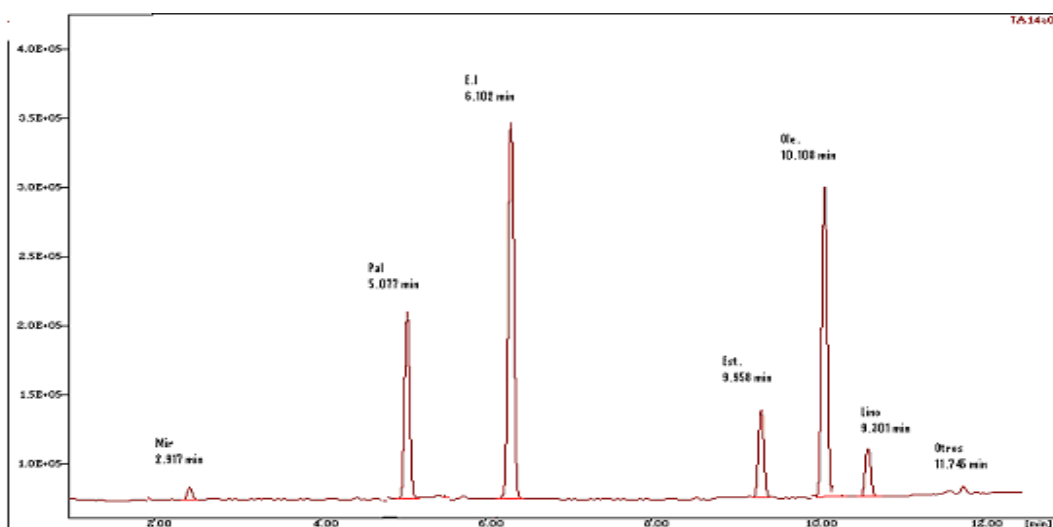


Figura 23. Perfil de biodiesel. Obtenido de CG



Se corroboró que el biodiesel realizado en este trabajo es rico en ésteres saturados y monoinsaturados.

A continuación se presenta un ejemplo de cómo se realizaron los cálculos para obtener rendimiento de conversión de grasa a biodiesel.

El CG nos da los siguientes datos:

Compuesto	Área
Miristiato	81611
Palmitato	632194
Lactona (EI)	192082
Esteárate	392012
Oleato	1034700
Linoleato	291299

Ahora se suman todas las áreas menos la del estándar interno:

$$81611+632194+392012+1034700+291299=2431816$$

Esa cantidad se divide entre el área del estándar interno:

$$2431816/192082=12.66$$

Eso lo dividimos entre el factor de respuesta para sacar los gramos obtenidos de biodiesel

$$12.66/2.52=5.023\text{g}$$

En este caso se pesó 10.1 g de fase orgánica y se diluyó en 1 ml de diclorometano + 1 ml de la solución de lactona (EI), por lo tanto se tiene una concentración final de 5.05g de fase acuosa en 1 ml.

Para el rendimiento dividimos lo que nos salió entre lo que inicialmente se tenía y todo eso por 100:

$$(5.02/5.05) \times 100 = \mathbf{99.75\%}$$
 de conversión de grasa a FAME.



APÉNDICE 2

- **DMS (Diferencia media significativa) Reusos del soporte básico:** En Análisis de varianza se observó que había evidencia para rechazar que el rendimiento después de cada reuso fuera igual, por lo tanto aplicamos DMS para ver entre cuáles hay diferencia significativa. DMS= 0.51

Usos	Diferencia de medias	Diferencia significativa
1 vs 2	0.92	Si
1vs 3	7.38	Si
1 vs 4	23.71	Si
1 vs 5	31.6	Si
1 vs 6	41.66	Si
1 vs 7	66.18	Si
2 vs 3	6.49	Si
2 vs 4	22.79	Si
2 vs 5	30.68	Si
2 vs 6	40.74	Si
2 vs 7	65.26	Si
3 vs 4	16.35	Si
3 vs 5	24.22	Si
3 vs 6	34.28	Si



3vs 7	58.8	Si
4 vs 5	7.89	Si
4 vs 6	17.95	Si
4 vs 7	42.47	Si
5 vs 6	10.06	Si
5 vs 7	34.58	Si
6 vs 7	24.52	Si

- **DMS (Diferencia media significativa) Reusos del soporte ácido:** En Análisis de varianza se observó que había evidencia para rechazar que el rendimiento después de cada reuso fuera igual, por lo tanto aplicamos DMS para ver entre cuáles hay diferencia significativa. DMS= 0.51

Usos	Diferencia de medias	Diferencia significativa
1 vs 2	7.59	Si
1vs 3	20.61	Si
1 vs 4	45.48	Si
2 vs 3	13.05	Si
2 vs 4	37.92	Si
3 vs 4	24.87	Si

En ambos casos existe diferencia significativa estadísticamente hablando, entre los rendimientos obtenidos después de cada uso.