



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUIMICA

TESIS

Reacciones de transesterificación con arcillas modificadas para la
producción de biodiesel

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO DE ALIMENTOS

PRESENTA

ROMAN ESCOBAR CARDENAS



MÉXICO, D.F.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Profesor: Yolanda Caballero Arroyo.

VOCAL: Profesor: José Manuel Méndez Stivalet

SECRETARIO: Profesor: Manuel de Jesús Salmon Salazar.

1er. SUPLENTE: Profesor: Carlos Damián Zea.

2° SUPLENTE: Profesor: Paola Malinalli Hernández Hernández

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: En el laboratorio 1-6 del Instituto de Química, UNAM, bajo la dirección del Dr. Manuel de Jesús Salmon Salazar, con el apoyo financiero de los proyectos DGAPA-PAPIIT-IN500597 y CONACyT No. 59935.

ASESOR DEL TEMA: _____

Dr. Manuel de Jesús Salmon Salazar.

SUSTENTANTE: _____

Román Escobar Cárdenas.

Una parte de los resultados de este trabajo, se presentaron en el SIMPOSIUM INTERNO DEL INSTITUTO DE QUIMICA, con el titulo:

“MODIFICACION DE ARCILLAS CON SALES METALICAS PARA LA OBTENCION DE BIODIESEL Y OTROS USOS”.

Román Escobar y Manuel Salmon.
México D.F. 4 y 5 de Abril del 2008.

AGRADECIMIENTOS.

Al Dr. Manuel de Jesús Salmon Salazar por haberme permitido formar parte de su grupo de trabajo y por confiar en mi para poder realizar este trabajo, así como también por sus enseñanzas a lo largo del proyecto.

Al Dr. Arturo Chávez del Instituto de Materiales por haberme apoyado en la caracterización y obtención de espectros de Rayos X y las micrografías de todas las arcillas.

A José Antonio Morales-Serna por la traducción y escritura del trabajo para la publicación del artículo.

Al personal del área de resonancia magnética y masas del Instituto de Química por proporcionarme los espectros de las arcillas.

DEDICATORIAS.

A mi mamá Tella por educarme y hacer de mi un hombre de bien, por enseñarme que en la vida todo se logra a base de esfuerzo y dedicación sin importar que tan adverso se vuelvan las cosas, por preocuparte por mi y solo por el hecho de ser eso nada más, MI MAMA TELLA.

A mi papá Román por tus incansables y acertados consejos, por no dejar que me cayera cuando mas débil y desconcertado me sentía, por las veces en que me demostrabas una y otra vez cual era el camino que en ocasiones no alcanzaba a ver, por siempre hablarme con el corazón en la mano y porque a ti me debo.

A mi mamá Leticia por corregirme cuando me iba por el mal camino, por escucharme y compartir momentos duros de mi vida, por aguantarme como soy y por darme lo máspreciado que es la vida.

A mi esposa Noemi por permitirme pasar a su lado mis triunfos y también mis derrotas, por impulsarme cada día a ser mejor, por haber pasado conmigo ese tiempo en la facultad antes de llegar a ser mi esposa y porque contigo quiero dejar mi semilla en este mundo para después volvernos pasitas y volvernos uno mismo.

A mi hermana Thalía por protegerme y cuidarme en los momentos más duros de nuestras vidas y por siempre estar cuando te necesito. A Enrique por apoyarme y aconsejarme cuando lo necesito y por traer al mundo a Emilio y Hannia (de la cual soy su tío-padrino).

A mis hermanas Leticia (botichonchis), Danae (la mader), Jessica (cool) y Nayeli (cheferina).

A mis suegros Rubén y Mary por siempre apoyarme en los momentos que mas necesite y por permitirme ser parte de su familia.

A todos aquellos que ayudaron y se preocuparon directa e indirectamente por titularme como Luis (pay), Emma, Rocío (chiquis), Nancy (tronchatoro), Jorge (yorch), David (sombras), Fabiola (fabis), todos los chaqueteros, Silvia (chivis), Salvador (monikochimpanson), a mis tíos y primos.

Índice.

GLOSARIO	8
RESUMEN	9
INTRODUCCION	10
HIPOTESIS	12
OBJETIVOS	13
1.0 GENERALIDADES DEL BIODIESEL	14
1.1.1. Biodiesel	14
1.1.2. Ventajas del biodiesel	14
1.2. CATALIZADOR	15
1.2.1. Catalizador homogéneo	15
1.2.2. Catalizador ácido	16
1.2.3. Catalizador básico	16
1.2.4. Catalizadores heterogéneos	16
1.3. ARCILLA	17
1.3.1. Composición	18
1.3.2. Clasificación	19
1.3.3. Propiedades fisicoquímicas	20
1.3.4. Tratamientos destinados a mejorar la calidad de las bentonitas	20
1.3.5. Activación de las bentonitas	21
1.3.6. Usos de la arcilla	21
1.4. REACCION DE TRANSESTERIFICACION	22
1.5. ACEITES	24
1.5.1. Aceites vegetales	24
1.6. ALCOHOL	24
1.7. GLICEROL	25
1.8. TECNICAS	25
1.8.1. Técnica de infrarrojo	25
1.8.2. Técnica de Resonancia Magnética Electrónica	27
1.8.3. Técnica de Difracción de Rayos X	28
2.0. PARTE EXPERIMENTAL	30
2.1.1. Reactivos	30
2.1.2. Disolventes	30

2.1.3. Material	30
2.1.4. Equipos	30
2.1.5. Metodología	31
2.1.6. Purificación de la arcilla	32
2.1.7. Modificación de la arcilla	32
2.1.8. Activación de la arcilla en ácido	32
2.1.9. Método general para la reacción catalítica de ésteres	32
3.0. RESULTADOS	33
4.0. ANALISIS DE RESULTADOS	43
5.0. CONCLUSIONES	44
6.0. REFERENCIAS	44
APENDICE	48

GLOSARIO

Abreviaturas

Significado

%	Por ciento
Al ⁺³	Catión aluminio
Al ₂ O ₃	Óxido de aluminio
°A	Angstrom
Ca ⁺²	Catión calcio
CaO	Óxido de calcio
ccf	Cromatografía en capa delgada
cm	Centímetros
mm	Milímetros
µm	Micrómetro
g	Gramos
h	Horas
min	Minutos
mL	Mililitros
L	Litros
pH	-log [H ⁺]
T	Tetraedro
O	Octaedro
°C	Grados centígrados
R	Sustituyente
Ha	Hectárea
Kcal	Kilocalorías
MgO	Oxido de magnesio
CaO	Oxido de calcio
SnCl	Cloruro de estaño
IR	Infrarrojo
K ⁺	Catión potasio
Mg ⁺²	Catión magnesio
MgO	Óxido de magnesio
MnO	Óxido de manganeso
Na ⁺	Catión de sodio
Si ⁺⁴	Catión silicio
SiO ₂	Sílice (Óxido de silicio)

Resumen.

Las arcillas son componentes estructurales del suelo que se utilizan desde hace muchos años como minerales industriales, con multitud de aplicaciones según sus propiedades. Son productos de alto valor añadido en el sector farmacéutico, como excipiente de medicamentos, en la industria petroquímica, como soporte de catalizadores, y en otros sectores, como aditivos para pinturas, construcción, cosmética, agricultura, etc.¹

La catálisis presenta un amplio interés en síntesis orgánica, generándose nuevos catalizadores con diversas aplicaciones en áreas de investigación como en la industria así como en la formación de nuevos compuestos. El principal interés de estas aplicaciones se refleja en conocer las propiedades de dichos materiales catalíticos, los cuales se han estudiado por varios años, dada su relevante composición química y estructural, lo que les permite modificar su composición natural, para incrementar su actividad catalítica.

Debido a lo anterior en este trabajo nos abocamos a la modificación de las propiedades de una arcilla natural, caracterizarla y como objetivo final mediante la absorción de ácido perclórico, poder incrementar el grado de acidez, lográndose obtener un catalizador ácido, que puede presentar buenos resultados en el campo de la catálisis heterogénea al ser empleado en la transformación de diversos procesos químicos a fin de obtener biodiesel a partir de aceites vegetales.

En el capítulo uno se desarrolla el marco histórico correspondiente a la importancia de la generación de combustibles alternos como el biodiesel. Se realiza una breve descripción de la problemática ambiental que generan los combustibles fósiles que hoy en día se utilizan para la generación de energía en nuestros tiempos.

INTRODUCCION.

Las sociedades mundiales están enfrentando actualmente varias crisis; la del agotamiento del petróleo, la afectación del cambio climático (calentamiento global) así como la generación de residuos como lo son los aceites.

El calentamiento global, provocado por el efecto invernadero es el principal desafío medioambiental que hoy afronta el hombre. Por otra parte, los países industrializados están comprometidos en encontrar soluciones a la generación de residuos, este es el caso del aceite vegetal comestible, un gran volumen de desecho altamente contaminante el cual puede ser reutilizado como combustible.

Las energías renovables han constituido una parte importante de la energía utilizada por la humanidad desde tiempos remotos. Tanto por su disponibilidad presente y futura (a diferencia de los combustibles fósiles que precisan miles de años para su formación y su inminente extinción) como por su menor impacto ambiental en el caso de las energías limpias. Debido a esta necesidad latente de energía renovable, a través de los años se han buscado alternativas, dentro de las que destacan el desarrollo de combustibles alternos como lo son el uso del hidrogeno, gas L.P., gas natural, celdas de hidrogeno y biocombustibles.²

La percepción actual es que los biocombustibles no podrán sustituir totalmente a los combustibles fósiles, pero si complementarlos en forma de mezclas con el fin de reducir la dependencia respecto al petróleo, a diferencia de otras alternativas que son excluyentes (por ejemplo los gases licuados del petróleo). En el mismo sentido, los biocombustibles pueden utilizar la misma red logística de distribución que los combustibles fósiles.³

Es preciso recordar que uno de los principales impulsos del actual desarrollo de los biocombustibles esta relacionado con sus características medioambientales, y en especial, con el hecho de que son la medida de mayor efecto para disminuir las emisiones del sector transporte y reducir su efecto en relación con el cambio climático.⁴

Producir 5 litros de biodiesel en Estados Unidos requiere alrededor de 16 kilos de aceite de soya, el cual tiene un costo alrededor de 10 centavos de dólar (aproximadamente 1.10 pesos) por kilo sin contar los costos de producción que sería alrededor de 1 dólar con 50 centavos (aproximadamente 16.60 pesos). Los costos de biodiesel están alrededor de 35 pesos por galón y puede complementarse con combustible diesel bajo en azufre.⁵

A continuación se presenta una tabla con la producción de biodiesel que se tiene aproximadamente por hectárea (10 mil m²), la cual depende del tipo de cultivo que da origen al aceite vegetal:



Figura 1. Producción por hectárea de biodiesel dependiendo del tipo de aceite vegetal.⁵

Hipótesis.

Se sabe que si se modifica la arcilla con diferentes sales para activarla después con un ácido, se producen mas sitios ácidos dentro de la misma arcilla, aumentando su poder catalítico y que puede ser utilizado en reacciones de transesterificación para la obtención de biodiesel.

Objetivos.

- Caracterizar el catalizador (Arcilla) mediante métodos espectroscópicos.
- Evaluar el poder catalítico de la arcilla mediante reacciones de transesterificación en aceites comestibles a través de la obtención de biodiesel.
- Caracterizar los productos obtenidos de la reacción de transesterificación mediante métodos espectroscópicos como RMN (Resonancia Magnética Nuclear H^1 y C^{13}) e IR (Infrarrojo).
- Comparar el porcentaje de transformación de la obtención del biodiesel con cada una de las arcillas modificadas y aceites.

ANTECEDENTES

1.1. Generalidades del Biodiesel.

1.1.1. Biodiesel.

Históricamente el termino biodiesel se ha empleado para referirse a toda clase de combustibles alternativos como: Aceites vegetales, mezcla de aceites con gasóleo, productos de pirolisis de aceites vegetales, esteres metílicos y etílicos preparados a partir de aceites vegetales y grasas animales. Sin embargo con la creciente producción y desarrollo de los esteres metílicos y etílicos, como combustible biodiesel, el termino biodiesel se refiere cada vez mas a dichos esteres.⁶

La ASTM (American Society for Testing and Materials), define biodiesel como ésteres de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales o grasas animales y que se emplea en motores por compresión, teniendo un impacto ambiental positivo respecto al combustible fósil.⁷

El biodiesel empleado puede ser puro, designado como B100 o mezclado con el combustible diesel, designado como BXX, donde XX representa el porcentaje de biodiesel en la mezcla, donde la proporción mas frecuente es de B20, que representa un 20% de biodiesel y un 80% de diesel.⁸

1.1.2. Ventajas.

El biodiesel presenta una larga variedad de ventajas, que será útil enumerar:

- No requiere mayores modificaciones para su uso en motores diesel comunes.
- Es obtenido a partir de aceites vegetales, totalmente renovables.
- Permite al productor agropecuario autoabastecerse de combustible.
- Permite a países agrícolas independizarse de los países productores de petróleo.
- Tiene un gran poder de lubricación y minimiza el desgaste del motor.
- Presenta un menor nivel de emisiones gaseosas nocivas de combustión.
- Su rendimiento en motores es similar al del gasoil derivado de petróleo.
- Puede utilizarse en mezclas con gasoil común en cualquier proporción.
- No requiere cambios de infraestructura para su adopción.
- No altera sustancialmente el consumo.
- Reduce en gran medida los humos visibles durante el arranque.
- Posee una gran biodegradabilidad, comparable a la de la dextrosa.
- Es aproximadamente diez veces menos tóxico que la sal común de mesa.
- Ya ha sido probado satisfactoriamente por más de 20 años en Europa.
- No contiene azufre, y permite el uso de catalizadores.

● El olor de combustión asemeja el olor a fritura, a diferencia del olor del gasoil.⁹

1.2. Catalizador.

El uso de catalizador normalmente mejora la reacción, la proporción y el rendimiento. Si no se empleara catalizador, la temperatura de reacción debería estar por encima de los 250° C, por lo que la naturaleza del catalizador es primordial, pues determina los límites de composición con respecto a la materia prima. Adicionalmente las condiciones y operaciones de separación posteriores a la reacción son determinadas por la naturaleza del catalizador usado.

Los catalizadores empleados en la reacción de transesterificación pueden ser homogéneos, heterogéneos y enzimáticos. Donde los catalizadores homogéneos son solubles en el medio de reacción, es decir se encuentran en una sola fase siendo líquida o gaseosa; por el contrario la catálisis heterogénea, existen dos fases y una superficie de contacto. Los catalizadores homogéneos pueden ser ácidos o bases siendo los más comunes:

- BASES: Hidróxido de sodio (NaOH), Hidróxido de potasio (KOH), Metóxido de sodio (CH₃ONa), Metóxido de potasio (CH₃OK),
- ACIDOS: Acido sulfúrico (H₂SO₄), Acido sulfónico (R-SO₃H), Acido fosfórico (H₃PO₄)

Los catalizadores enzimáticos más utilizados son las lipasas, una de las más conocidas en el proceso de transesterificación es la cándida antártica.¹⁰

1.2.1. Catalizadores homogéneos.

Esta clase de catalizadores tiene mayor uso a nivel industrial debido a su bajo costo. Entre las ventajas de realizar una catálisis homogénea se encuentran:

- Velocidad de reacción elevada
- Condiciones moderadas de presión y temperaturas.
- Utilización de casi todas las moléculas del catalizador en la reacción.¹⁰

En cuanto al rendimiento alcanzado puede llegar hasta un 96% dependiendo del aceite o grasa que se utilice¹¹. Estudios realizados acerca de la transesterificación de aceite de girasol con metanol, utilizando hidróxido de potasio como catalizador se obtuvieron rendimientos mayores a 98%.

El proceso llevado a cabo con catalizadores homogéneos presenta varios problemas o desventajas como son la formación de jabones por efecto de la saponificación de ácidos grasos y problemas de corrosión cuando se utilizan catalizadores ácidos.¹⁰

1.2.2. Catalizadores ácidos

Las reacciones catalizadas con ácidos dan como resultado rendimientos altos, pero tienen algunas desventajas y es que son lentas ya que requieren temperaturas por encima de los 100 °C y más de tres horas para conseguir una conversión completa.¹² El exceso de alcohol mejora la conversión de la reacción de transesterificación en general, pero cuando se emplean catalizadores ácidos este exceso hace que resulte más difícil la recuperación de la glicerina ya que las cantidades de alcohol empleadas son bastante grandes comparadas con otro tipo de catalizador. Una de las ventajas de los catalizadores ácidos es que se pueden esterificar los ácidos libres presentes en el aceite, por esta razón se aconseja utilizar catalizadores ácidos cuando el aceite tiene alto contenido de ácidos grasos libres.¹³

1.2.3. Catalizadores básicos.

Cuando se emplean catalizadores básicos las reacciones son más rápidas que cuando se emplean catalizadores ácidos, el tiempo de reacción oscila entre una hora y una hora y media alcanzando rendimientos altos (mayores que 98%) y con temperaturas menores de 100° C. Los catalizadores básicos son los más usados a nivel industrial, dado que las reacciones son más rápidas y menos corrosivas que los catalizadores ácidos.¹⁴ La desventaja con este tipo de catalizador es la formación de jabones, cuando el aceite tiene altas cantidades de ácidos grasos libres y de agua, por lo que se debe de agregar la cantidad adecuada de base para neutralizar los ácidos grasos libres, ya que el exceso o falta de catalizador básico ocasiona la formación de jabones.¹⁵

1.2.4. Catalizadores heterogéneos.

Los catalizadores heterogéneos más comunes son: resinas de intercambio aniónico, resinas de intercambio catiónico, óxidos metálicos (MgO, CaO), zeolitas, ácidos de Lewis (SnCl₄) etc. La utilización de este tipo de catalizadores simplifica y hace más económico el proceso de purificación, por la fácil separación de los productos y los reactivos. Pero presentan desventajas como es el difícil control de temperatura para

reacciones exotérmicas, limitaciones de transferencia de masa de reactantes y productos.¹⁶

Además de los requerimientos de altas resistencias mecánicas para el catalizador; Cuando el porcentaje de ácidos grasos es 5%, la reacción puede ser catalizada por una base, pero se debe de agregar una cantidad adicional de catalizador para su neutralización, cuando los niveles de ácidos grasos libres están por arriba del 5% se presentan inconvenientes en las reacciones catalizadas con bases ya que la formación de jabón inhibe la separación de los metilesteres y durante el lavado del biodiesel se presentan formación de emulsiones por lo que para estos casos en los que el nivel de ácidos grasos libres es mayor que 5% se deben utilizar catalizadores ácidos.¹⁷

1.3. Arcilla.

Él término "arcilla" hace referencia a un material constituido principalmente por minerales en forma laminar llamados filosilicatos, estos minerales arcillosos se componen de capas de filosilicatos que poseen dos estructuras básicas, capas tetraédricas y octaédricas con bordes compartidos. Por tanto, el término arcilla no sólo tiene connotaciones mineralógicas, sino también de tamaño de partícula, en este sentido se consideran arcillas todas las fracciones con un tamaño de grano inferior a 2 mm. Según esto, todos los filosilicatos pueden considerarse verdaderas arcillas si se encuentran dentro de dicho rango de tamaños, incluso minerales no pertenecientes al grupo de los filosilicatos (cuarzo, feldespatos, etc.) pueden ser considerados partículas arcillosas cuando están incluidos en un sedimento arcilloso y sus tamaños no superan los 2 mm.

1.3.1. Composición.

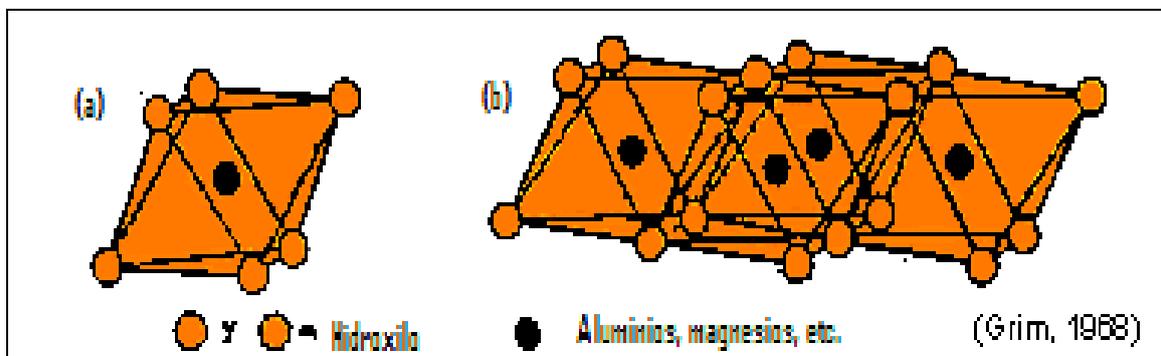
Lar arcillas naturales suelen contener otras fases minerales asociadas generalmente como componentes minoritarios tales como cuarzo, calcita, dolomita, óxidos e hidróxidos, sílice coloidal, geles de hidróxido de hierro, geles orgánicos, de estos compuestos los que son minerales e imparten plasticidad al material forman parte de los “minerales de la arcilla” aunque no pertenezcan a la familia de los filosilicatos, mientras que el resto de los compuestos se denominan “fases asociadas a los minerales de la arcillas”.

En algunos filosilicatos (esmectitas, vermiculitas, etc) 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 ínterlaminar, o espacio existente entre dos láminas consecutivas de cationes o grupos hidroxilo coordinados octaédricamente, similares a las capas octaédricas. Los cationes ínter laminares más frecuentes son alcalinos (Na y K) o alcalinotérreos (Mg y Ca).

1.3.2. Clasificación.

Las arcillas se clasifican basándose en tres factores principales; tipo de capa, carga laminar por celda unitaria y por el tipo de ínterlamina. 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 algún Al^{3+} o Mg^{2+} , pueden estar sustituidos por Fe^{2+} o Fe^{3+} y raramente por Li, Cr, Mn, Ni, Cu o Zn. 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 $(\text{OH})^-$ de la capa brucítica o gibbsítica, de forma que, en este plano, quede un $(\text{OH})^-$ en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los $(\text{OH})^-$ son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros.¹⁸



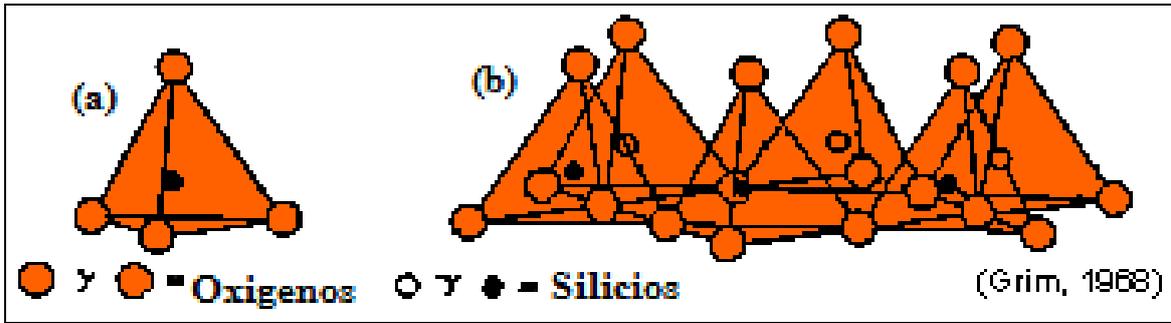


FIGURA 2. Los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica y se denominan bilaminares, 1:1, o T:O; o bien por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose trilaminares, 2:1 o T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina.¹⁹

En algunos filosilicatos (esmectitas, vermiculitas, 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 (como por ejemplo en el grupo de las micas), cationes hidratados (como en las vermiculitas y esmectitas) o grupos hidroxilo coordinados octaédricamente, similares a las capas octaédricas como sucede en las cloritas. A éstas últimas también se las denomina **T:O:T:O** o **2:1:1**. La unidad formada por una lámina más la ínter lámina es la unidad estructural (**T** = Tetraédrica y **O** = Octaédrica).

Las capas de tetraedros y octaedros se acoplan dando láminas que al repetirse forma la estructura cristalina como la siguiente figura:

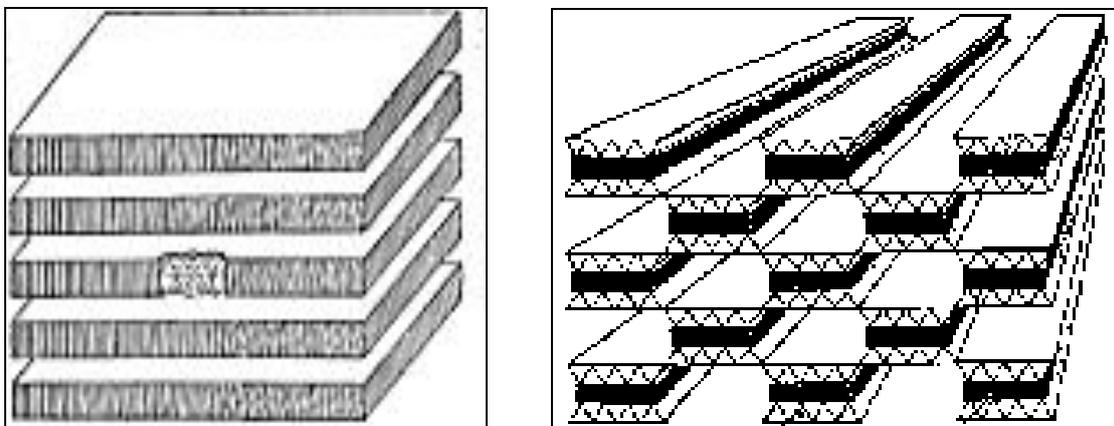


FIGURA 3. Capa de octaedros y tetraedros que forman la estructura cristalina.¹⁹

1.3.3. 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 ínter 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, que 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 que tiene diversas aplicaciones a nivel industrial. 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.²⁰

1.3.4. Tratamientos destinados a mejorar la calidad de las bentonitas.

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 su 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 específica. 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, etc.) darán lugar a diferentes productos con diversas propiedades.

La propiedad que las arcillas poseen como catalizadores, muestra una alternativa con menor energía de activación y por lo tanto un incremento en la rapidez de reacción, debido a los sitios de ácidos de Brönsted-Lowry al eliminar el agua contenida en el

espacio ínter laminar. Con tratamiento térmico se incrementa el número de sitios activos de Lewis, los cuales son determinantes en procesos químicos que requieren condiciones ácidas.²¹

1.3.5. Activación de las bentonitas.

La activación con ácidos) consiste en la acción de un ácido inorgánico (sulfúrico o clorhídrico) sobre la bentonita. Además, se produce intercambio de los cationes alcalinos y alcalinotérreos por protones (H^+) y, simultáneamente, la destrucción parcial de la estructura de la montmorillonita en las capas octaédricas e incluso en las tetraédricas, a pesar de su mayor resistencia. Otro procedimiento de activación consiste en el tratamiento con soluciones alcalinas, dando como resultado el intercambio de los cationes Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} y de una parte de los iones silicio. Otros procedimientos se basan en tratamientos con ultrasonido, electrodiálisis, con calentamiento a temperaturas no muy elevadas aumentando de esta forma la superficie activa del mineral.²²

1.3.6. Usos de la arcilla.

1.3.6.1. Arenas de moldeo.

A pesar de que la industria ha evolucionado considerablemente en las últimas décadas ha ido sustituyendo a las bentonitas por otros productos en la fabricación de moldes para fundición, éste sigue siendo su uso principal.

1.3.6.2. Peletización.

La bentonita se ha venido usando desde los años 50 como agente aglutinante en la producción de pelets de material previamente pulverizado durante las tareas de separación y concentración. La proporción de bentonita añadida es del 0.5% en la mayor parte de los casos. Aunque no existen especificaciones estandarizadas para este uso, se emplean bentonitas sódicas, naturales o activadas, puesto que son las únicas que forman buenos pelets.

1.3.6.3. Absorbentes.

La elevada superficie específica de la bentonita le confiere una gran capacidad tanto de absorción como de adsorción. Debido a esto se emplea en decoloración y clarificación de aceites, vinos, sidras, cervezas, etc. Tienen gran importancia en los procesos

industriales de purificación de aguas que contengan diferentes tipos de aceites industriales y contaminantes orgánicos.

Se utiliza además como soporte de productos químicos, como por ejemplo herbicidas, pesticidas e insecticidas posibilitando una distribución homogénea del producto tóxico.

1.3.6.4. Material de sellado.

La creciente importancia que está tomando en los últimos años, por parte de los gobiernos de toda Europa, la legislación en lo referente a medio ambiente, ha favorecido la apertura y desarrollo de todo un mercado orientado hacia el uso de bentonitas como material de sellado en depósitos de residuos tanto tóxicos como peligrosos, como radiactivos de baja y media actividad. Esta utilidad de las bentonitas como material de sellado se basa fundamentalmente en algunas de sus propiedades características, como son: su elevada superficie específica, gran capacidad de hinchamiento, buena plasticidad, alta impermeabilidad, baja compresibilidad. Las bentonitas más utilizadas para este fin son sódicas, por tener mayor capacidad de hinchamiento.

1.3.6.5. Alimentación animal.

Una aplicación de las bentonitas que está cobrando importancia en los últimos tiempos es su utilización como ligante en la fabricación de alimentos paletizados para animales. Se emplea en la alimentación de pollos, cerdos, pavos, cabras, corderos y ganado vacuno, fundamentalmente. Actúa como ligante y sirve de soporte de vitaminas, sales minerales, antibióticos y de otros aditivos.²¹

1.4. Reacción de transesterificación.

La vía para la obtención de ésteres metílicos de ácidos grasos (biodiésel) es la transesterificación de aceites y grasas con un alcohol de bajo peso molecular en presencia de un catalizador adecuado. Al proceso de transesterificación, también se le conoce como alcoholisis y cuando se emplea metanol se le conoce como metanolisis. La técnica de la reacción de transesterificación se basa en hervir a reflujo el triglicérido con metanol y el ácido obteniendo así los ésteres metílicos que se separan en forma oleosa al agregar agua a la mezcla de reacción; la glicerina se recupera de la solución acuosa. La reacción de transesterificación consiste en el desplazamiento de un alcohol de un éster por otro, es un proceso similar a la hidrólisis, excepto que el alcohol es

usado en vez de agua. La reacción de transesterificación es reversible y se emplea un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia la formación de los esteres desecados. El mecanismo consiste en tres reacciones consecutivas reversibles. El triglicérido es convertido consecutivamente en diglicérido, monoglicérido y glicerol, formándose en cada paso 1 mol de ester metílico, los productos finales que se obtienen son alquilesteres de ácidos grasos del aceite o grasas y glicerol.

A continuación se observa las etapas de la reacción de transesterificación:

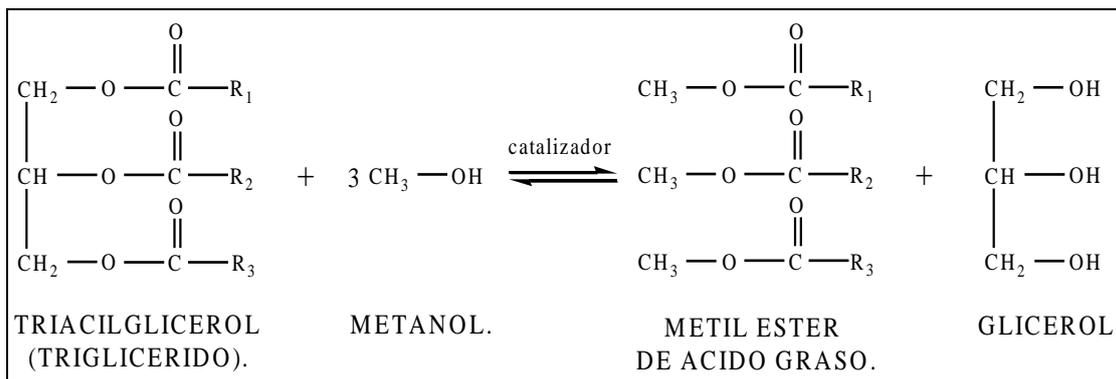
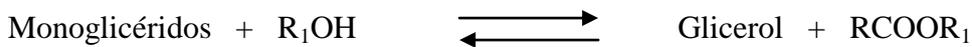
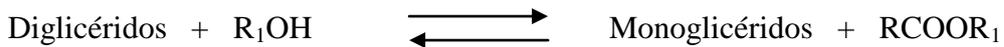
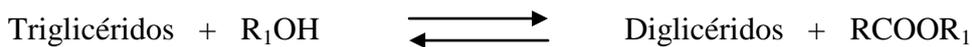


FIGURA 4. Reacción de transesterificación de un triglicérido para producir biodiesel.

1.5. Aceites.

A lo largo del mundo se emplean para alimentación humana muchas decenas de diferentes aceites y grasas, extraídas sobre todo de diversos vegetales, con una producción total anual del orden de los 110 millones de toneladas. Sin embargo, aproximadamente el 80% del total de los aceites que entran en el comercio mundial proceden de solamente cuatro especies vegetales: soja, palma, colza y girasol. Estos aceites tienen una distribución prácticamente universal en la industria, mientras que otros se utilizan solamente para aplicaciones particulares como la grasa del cacao que se utiliza en alimentos debido a su textura lisa así como en jabones para el cuidado de la piel.

1.5.1. Aceites vegetales.

Desde el punto de vista químico los aceites se definen como ésteres de ácidos grasos con glicerina. La glicerina, por poseer tres grupos OH puede estar mono, di y triesterificada por los ácidos grasos, si los tres ácidos grasos son idénticos el producto es un triglicérido simple y si son diferentes, es mixto. El aceite vegetal está constituido principalmente por:²⁴

Materia prima	Ácido. Mirístico C 14:0 (%)	Ácido. Palmítico C 16:0 (%)	Ácido. Estearico C 18:0 (%)	Ácido. Oleico C 18:1 (%)	Ácido. Linoléico C 18:2 (%)	Ácido. Linolénico C 18:3 (%)
Aceite de Maíz	-----	11	2	28	58	1.2
Aceite de Soya	-----	11	4	24	54	7
Aceite de Cacahuete	-----	11	2	48	32	-----
Aceite de Girasol	-----	7	5	19	68	1
Aceite de Oliva	-----	13	3	71	10	1

1.6. Alcohol.

Los alcoholes empleados en el proceso de transesterificación de aceites vegetales son primarios, entre los alcoholes que pueden ser empleados en este proceso se encuentran: metanol, etanol, propanol, butanol, de los cuales el metanol y el etanol son los más utilizados. Una de las ventajas que representa el utilizar el metanol es debido a que su

costo es muy bajo y se puede obtener fácilmente. El alcohol juega un papel muy importante ya que en el caso de la metanolisis el alcohol no es soluble en los triglicéridos, ni los esteres metílicos son solubles en la glicerina. Sin embargo el metanol si es soluble en los esteres metílicos y la glicerina.²⁵

1.7. Glicerol.

El glicerol es un líquido viscoso, de sabor dulce que fue descubierto por Scheele como subproducto de la hidrólisis del aceite de oliva. La sustancia hierve a 290 °C a la presión atmosférica, es insoluble en éter, pero se mezcla con el agua en todas proporciones.²⁶

A continuación en el capítulo tres se realiza la definición de las técnicas espectroscópicas utilizadas y el desarrollo experimental.

1.8. TECNICAS.

1.8.1. Técnica de Infrarrojo.

Es la rama de la espectroscopia que trata con el espectro electromagnético en donde al igual que otras técnicas puede utilizarse para identificar un compuesto e investigar un compuesto de una muestra. La zona de radiación infrarroja del espectros electromagnético esta limitada por las regiones del espectro visible y del microondas como se muestra en la siguiente tabla:

DENOMINACIÓN	INTERVALO $\nu^{-1}(\text{cm}^{-1})$	INTERVALO λ (μm)
INFRARROJO CERCANO	12500-4000	0,8-2,5
INFRARROJO MEDIO	4000-660	2,5-15,15
INFRARROJO LEJANO	660-50	15,15-200

Las moléculas no son asociaciones rígidas de átomos; a temperatura normal, los átomos unidos por un enlace de constante de fuerza K están en continuo movimiento vibratorio sobre sus posiciones de equilibrio, lo que determina unos niveles de energía vibracional en una molécula. La espectroscopia de absorción en el infrarrojo tiene su origen en las vibraciones moleculares. El espectro de infrarrojo de una molécula se obtiene como resultado de medir la intensidad de una radiación exterior absorbida, para cada

longitud de onda, que hace posible la transición entre dos niveles de energía vibracional diferentes. Cada una de estas absorciones características de energía se corresponde con un movimiento vibracional de los átomos en la molécula, es decir, si el enlace se alarga, aparece una fuerza restauradora que hace que los dos átomos tiendan a juntarse hasta su longitud de enlace de equilibrio. Si el enlace se comprime, la fuerza restauradora hace que los átomos se separen. Cuando el enlace se alarga o se comprime ya continuación se deja en libertad, los átomos vibran. Las vibraciones moleculares dependen de las masas de los átomos, los átomos pesados vibran lentamente por lo que tendrán una frecuencia mas baja que los átomos ligeros. La frecuencia de una vibración disminuye al aumentar la masa atómica. La frecuencia también aumenta con la energía de enlace, por lo que un doble enlace C=C tendrá una frecuencia mas elevada que un enlace sencillo C-C. A continuación se presenta una tabla con frecuencias de tensión de enlace²⁷:

Enlace	Energía de enlace [kcal (kJ)]	Frecuencia de tensión (cm ⁻¹)
<i>Dependencia de la frecuencia de las masas atómicas</i>		
C—H	100 (420)	3 000
C—D	100 (420)	2 100
C—C	83 (350)	1 200
	<i>átomos pesados</i>	<i>v̄ disminuye</i>
<i>Dependencia de la frecuencia de las energías de enlace</i>		
C—C	83 (350)	1 200
C=C	146 (611)	1 660
C≡C	200 (840)	2 200
	<i>enlaces fuertes</i>	<i>v̄ aumenta</i>
C—N	73 (305)	1 200
C=N	147 (615)	1 650
C≡N	213 (891)	2 200
C—O	86 (360)	1 100
C=O	178 (745)	1 700

FIGURA 5. Energías de enlace de diferentes uniones.²⁷

Una molécula no lineal con η átomos tiene $3\eta - 6$ modos de vibración fundamental. El agua tiene $3(3) - 6 = 3$ modos. Dos modos son de tensión y uno de flexión como a continuación se muestra:

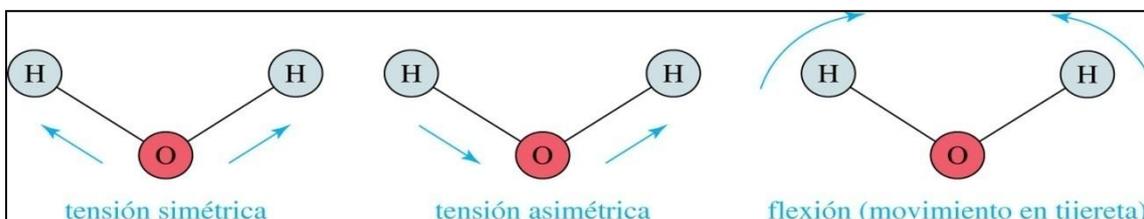


FIGURA 6. La tensión puede ser simétrica cuando los dos enlaces O-H se alargan al mismo tiempo. En una tensión asimétrica un enlace O-H se comprime. La flexión, también conocida como movimiento en tijera, se produce cuando el Angulo H-O-H disminuye y aumenta pareciendo unas tijeras.²⁷

1.8.2. Técnica de Resonancia Magnética Nuclear.

La espectroscopia de RMN fue desarrollada a finales de los años cuarenta para estudiar los núcleos atómicos. En 1951, los químicos descubrieron que la espectroscopia de resonancia magnética nuclear podía ser utilizada para determinar las estructuras de los compuestos orgánicos. Esta técnica espectroscópica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta situación se da en los átomos de H-1, C-13, F-19 y P-31. Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes.

El fenómeno de RMN consiste en la absorción de energía de radiación electromagnética por parte de núcleos que tienen un momento magnético. La absorción ocurre a frecuencias características que dependen del tipo de núcleo (^1H , ^{13}C) del entorno molecular en que se encuentra.

El fenómeno solo se manifiesta en presencia de un campo magnético que diferencia en términos de energía a las posibles orientaciones del momento magnético nuclear. Las cantidades de energía involucradas son extremadamente pequeñas y solo son medibles cuando el campo magnético es muy intenso. La radiación electromagnética corresponde a las ondas de radio.

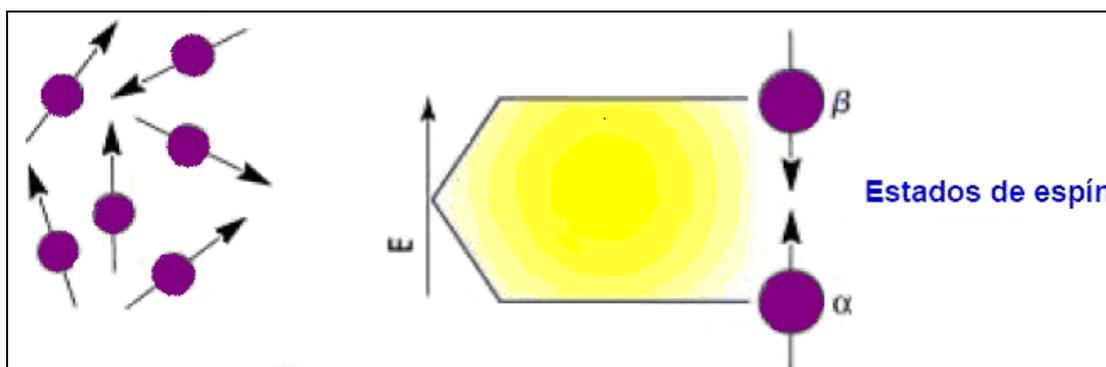


FIGURA 7. Representación de los diferentes niveles de energías del spin.

Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín α son promovidos al estado de espín β . Esta radiación se encuentra en la región de las radiofrecuencias (rf) del espectro electromagnético por eso se le denomina radiación rf. Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía (ΔE) entre los estados de espín α y β . El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN.

El término resonancia magnética nuclear procede del hecho de que los núcleos están en resonancia con la radiofrecuencia o la radiación rf. Es decir, los núcleos pasan de un estado de espín a otro como respuesta a la radiación rf a la que son sometidos. La siguiente ecuación muestra la dependencia entre la frecuencia de la señal y la fuerza del campo magnético H_0 (medida en Teslas, T).²⁸

1.8.3. Técnica de Difracción de Rayos X.

Los rayos X son radiación electromagnética con una longitud de onda relativamente corta, lo cual conlleva a una alta energía. Al interactuar esta radiación con la materia, se producen efectos de interferencia con las estructuras que la componen, que se compara en tamaño a la longitud de onda incidente. Parte de la energía es absorbida y otra emitida, esta última puede ser constructiva o destructiva, lo que da origen a un fenómeno de difracción.

La difracción puede explicarse como sigue: si una onda se dispersa desde un objeto, lo hará en todas direcciones. Si una segunda onda se dispersa desde otro objeto, desplazado del primero por una distancia del orden de la longitud de onda, habrá algún ángulo al cual podamos observar las dos ondas dispersas en fase. Esta interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por los diferentes átomos es proporcional a 2π por lo que esta condición está expresada en la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

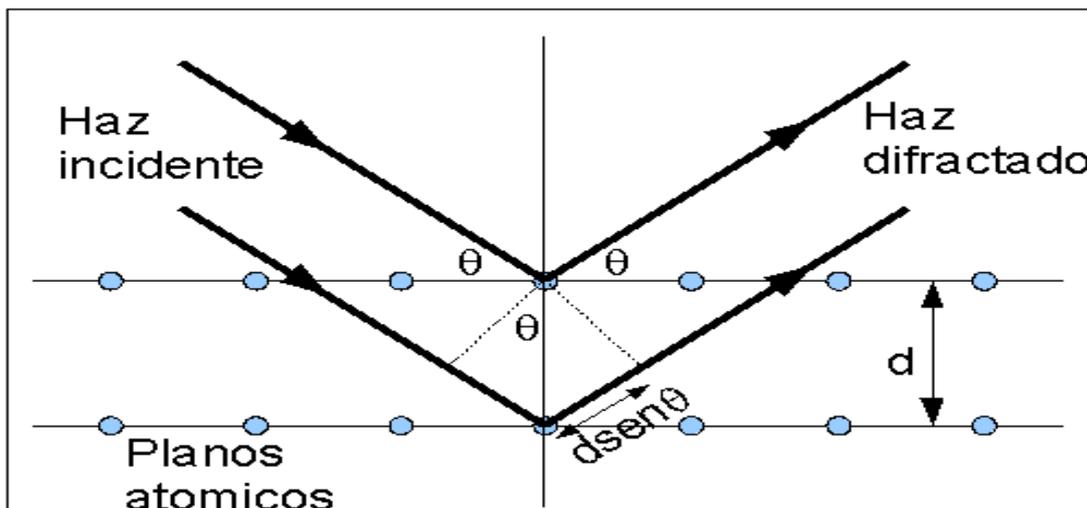


FIGURA 8. Esquema de difracción de los rayos X

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X, n el número de planos, d la distancia entre estos y θ la mitad del ángulo de difracción (2θ). Esta ecuación permite relacionar la distancia entre un conjunto de planos en un cristal y el ángulo al cual estos planos difractan los rayos X de una longitud de onda particular. Los rayos X se producen por un haz de electrones acelerados al chocar con un blanco metálico. Esto se hace en un tubo de vidrio al vacío con dos electrodos a los extremos. El cátodo es un filamento de tungsteno y el ánodo un bloque de cobre que contiene al blanco (también de cobre). Los electrones generados en el cátodo son enfocados a un punto del blanco y como resultado de esta colisión se generan los rayos X. Los detectores se basan en dispositivos de ionización de un gas, que a su vez se produce por la incidencia de los rayos X. Esta corriente es directamente proporcional a la intensidad de los rayos X que inciden sobre dicho gas.²⁹

2.0. PARTE EXPERIMENTAL.

2.1.1. Reactivos.

Los reactivos empleados fueron adquiridos de Aldrich, por lo que no se les realizó ningún tratamiento previo, el listado de ellos es el siguiente:

- Cloruro de Magnesio.
- Sulfato de Cadmio.
- Cloruro de Estroncio.
- Cloruro de Rutenio.
- Trióxido de Cromo.
- Nitrato de Torio.
- Nitrato de Plata.

2.1.2. Disolventes.

Los disolventes utilizados tanto para las reacciones químicas, como para las separaciones de productos obtenidos, se adquirieron de Aldrich y solo fueron purificados, mediante destilación fraccionada, a continuación se indican los disolventes:

- Hexano grado técnico.
- Acetona grado técnico.
- Acetato de etilo grado técnico.
- Metanol.
- Diclorometano.

2.1.3. Material.

El desarrollo de las reacciones fue monitoreado por cromatografía en capa fina (ccf), utilizando placas de aluminio cubiertas con gel de sílice 60 F₂₅₄, Merck. Como revelador se utilizó una lámpara de luz ultravioleta Mineralight Lamp, Multiband UV-254/366nm, una solución de sulfato cérico al 1% en una solución de ácido sulfúrico al 10 % y calentamiento. Como fase estacionaria para la cromatografía en columna se utiliza sílice 35 x 70.

2.1.4. Equipos.

Los espectros de resonancia magnética para hidrógeno (RMN^1H) y carbono trece (RMN^{13}C) se obtuvieron en un espectrómetro Varian Unity a 200 MHz. Mediante la

espectrometría de masas de Impacto Electrónico (**EMIE**) se determinó el peso molecular de los compuestos obtenidos, empleando un espectrómetro JEOL JMS AX 505 HA. Con un espectrofotómetro Tensor 27 Bruker se adquirieron los espectros de absorción infrarroja por la técnica de pastilla (KBR). Para la determinación de los espectros de ultra-violeta se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV 160U.

2.1.5. Metodología.

Se prepararon una serie de catalizadores de arcilla de Tehuacán, Puebla cuya composición química se describe a continuación:

Cantidad de arcilla montmorinolita. (g)	Sal metálica. (g)	Cantidad de sal metálica. (g)
50	Sulfato Cérico	2.5
50	Cloruro de Magnesio	2.5
50	Acetato de Mercurio	2.5
50	Acetato de Cadmio	2.5
50	Sulfato de Cobre	2.5
50	Sulfato de Cadmio	2.5
50	Cloruro de Estroncio	2.5
50	Fosfato de Potasio	2.5
47.09	Cloruro de Rutenio	2.34
50	Sulfato de Manganeso	2.5
50	Trióxido de Cromo	1.254
50	Nitrato de Torio	1.25
50	Nitrato de Plata	1.25
50	Vanadato de Amonio	1.25
50	Cloruro de Estaño	1.25

NOTA: El método de preparación que se utilizó fue el de mojado de incipiente de soportes.

2.1.6. Purificación de la arcilla.

A 50 g de arcilla molida previamente se añaden 200 ml de agua destilada y se agita mecánicamente con la ayuda de un agitador magnético, para disolver las sales solubles en agua presentes en la arcilla, después de este tiempo (30 minutos) se centrifuga a 4000 rpm, durante 20 minutos eliminando la mayor cantidad de agua por decantación. Se realiza la misma operación 3 veces hasta obtener el agua de lavado completamente limpia, se centrifuga, se seca, tritura y se vuelve a secar durante 12 horas a 100 °C.

2.1.7. Modificación de la arcilla.

Se seca la arcilla (50 gramos) en la estufa a 100 °C durante una hora. Se disuelve la sal (2.5 gramos de la sal metálica a incorporar) en 200 ml de agua destilada y se le agrega la solución que contiene la sal poco a poco a la arcilla una vez seca tratando de mojarla totalmente, se agita constantemente durante 24 horas tratando de formar una sola fase y evitar que se queden sedimentos de arcilla en el fondo del vaso de precipitados. Posteriormente se centrifuga a 4000 rpm durante 20 minutos y se elimina el agua por decantación, se seca en la estufa a 100 °C por 12 horas para poder rasparla y formar de esta manera hojuelas que faciliten la molienda hasta obtener un polvo muy fino en el mortero.

2.1.8. Activación de la arcilla en ácido.

Se toman 30 g de arcilla, se pone a secar a 100 °C durante una hora y se le agregan 200 ml de agua destilada, se agita hasta formar una sola fase y se toma el pH inicial de la solución. Se agrega ácido perclórico gota a gota hasta que el pH se mantenga constante o bien hasta llegar a un pH final de 1 presentando cambios de coloración en la solución.

2.1.9. Método general para la reacción catalítica de ésteres (reacción de transesterificación).

A 200 mg de aceite se le adicionaron 10 ml de Metanol y una proporción del 15% de arcilla activada como catalizador, se agito la mezcla y se calentó a reflujo en todas las reacciones y al terminar se filtro para eliminar el catalizador. El monitoreo de la reacción se realizo por cromatografía en capa fina (ccf), utilizando mezclas de disolvente Hexano-acetato 95:5 como eluyente.

Los aceites que se utilizaron en las reacciones fueron:

- Aceite de soja.
- Aceite de girasol.
- Aceite de oliva.
- Aceite de cártamo.
- Aceite de caléndula.
- Aceite de almendras.

A continuación, en el capítulo cuatro se lleva a cabo una sistematización y análisis de datos.

3.0. RESULTADOS.

En este capítulo se presenta tanto la caracterización de la arcilla natural modificada con diferentes sales metálicas como los productos obtenidos a partir de la reacción de transesterificación entre un aceite, un alcohol y la arcilla modificada y previamente activada.

A continuación se observa la siguiente tabla:

CATALIZADOR (10%)	ACEITE (1 g)	% DE TRANSFORMACION	TIEMPO (horas)
Arcilla Natural + Acetato de cadmio	Girasol	80	10
Arcilla Natural + Cloruro de Magnesio	Girasol	99	7.30
Arcilla Natural + Acetato de Mercurio	Girasol	85	8
Arcilla Natural + Sulfato de Cadmio	Girasol	60	8
Arcilla Natural + Sulfato de Cobre	Girasol	99	7.30
Arcilla Natural + Sulfato de Cadmio	Girasol	99	10
Arcilla Natural + Cloruro de Estroncio	Girasol	99	10
Arcilla Natural + Fosfato de potasio	Girasol	99	10
Arcilla Natural + Sulfato de Manganeso	Girasol	99	7.30
Arcilla Natural + Trióxido de Cromo	Girasol	99	7.30
Arcilla Natural +	Girasol	90	10

Nitrato de Torio			
Arcilla Natural + Nitrato de plata	Girasol	95	10
Arcilla Natural + Vanadato de Amonio	Girasol	99	10
Arcilla Natural + Cloruro de Estaño	Girasol	99	10
Arcilla Natural + Cloruro de Rutenio	Girasol	99	7
Arcilla Natural	Girasol	99	10

Tabla 2. Muestra el % de transformación y el tiempo en obtener los esteres metílicos del aceite de girasol con cada una de las arcillas modificadas con diferentes sales.

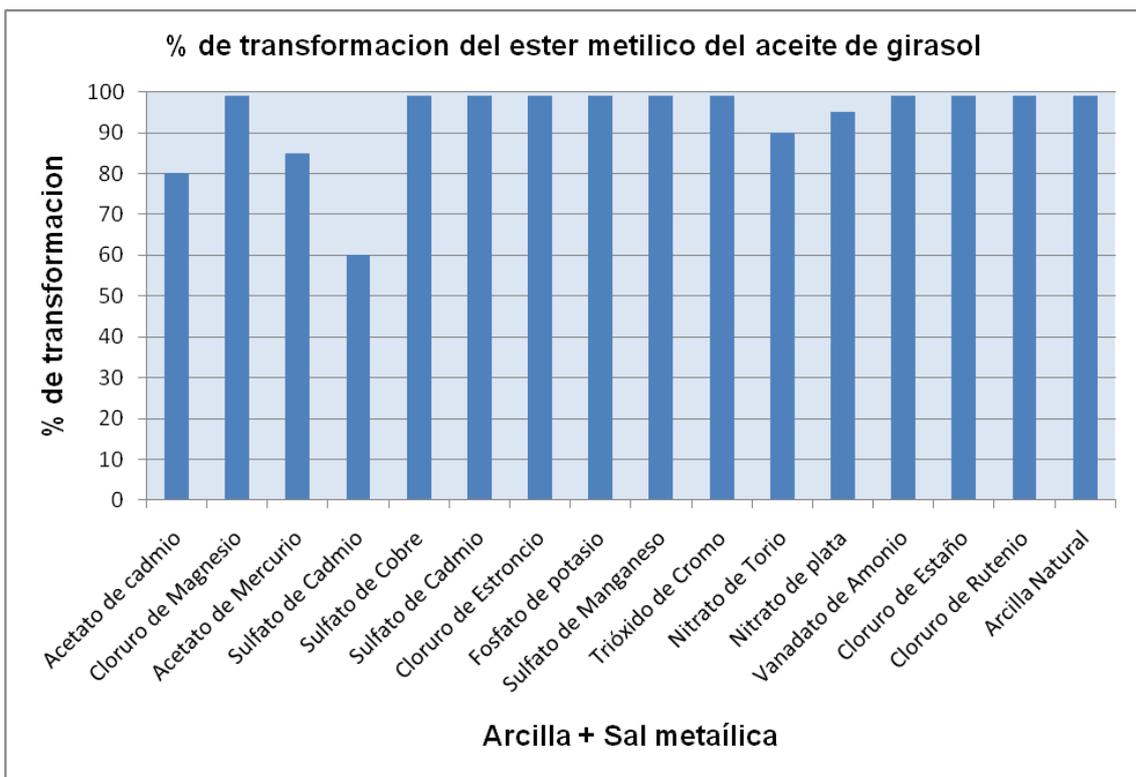


Figura 9. Muestra el % de transformación de los esteres metílicos del aceite de girasol con cada una de las arcillas modificadas con diferentes sales

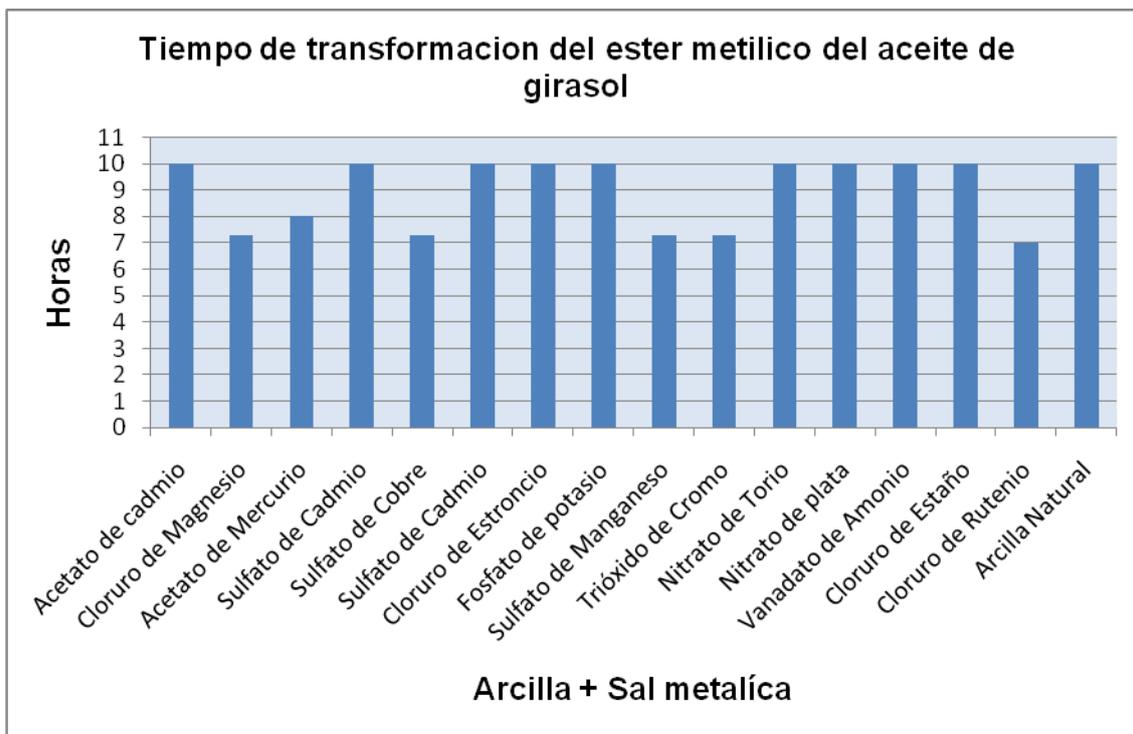


Figura 10. Muestra el tiempo de transformación de los esteres metílicos del aceite de girasol con cada una de las arcillas modificadas con diferentes sales.

En base a los resultados obtenidos de las arcillas modificadas con diferentes sales metálicas en el porcentaje de transformación, se tomo a la arcilla modificada con cloruro de rutenio para llevar acabo la reacción de transesterificación con cada uno de los aceites utilizados.

CATALIZADOR (10%)	ACEITE (1 g)	% DE TRANSFORMACION
Arcilla Natural + Cloruro de Rutenio	Soja	90
Arcilla Natural + Cloruro de Rutenio	Girasol	98
Arcilla Natural + Cloruro de Rutenio	Cacahuete	85
Arcilla Natural + Cloruro de Rutenio	Cártamo	90
Arcilla Natural + Cloruro de Rutenio	Caléndula	90
Arcilla Natural + Cloruro de Rutenio	Almendras	99
Arcilla Natural + Cloruro de Rutenio	Maíz	95

Tabla 1. % de transformación obtenido del ester metílico de cada uno de los aceites con la arcilla modificada con cloruro de rutenio.

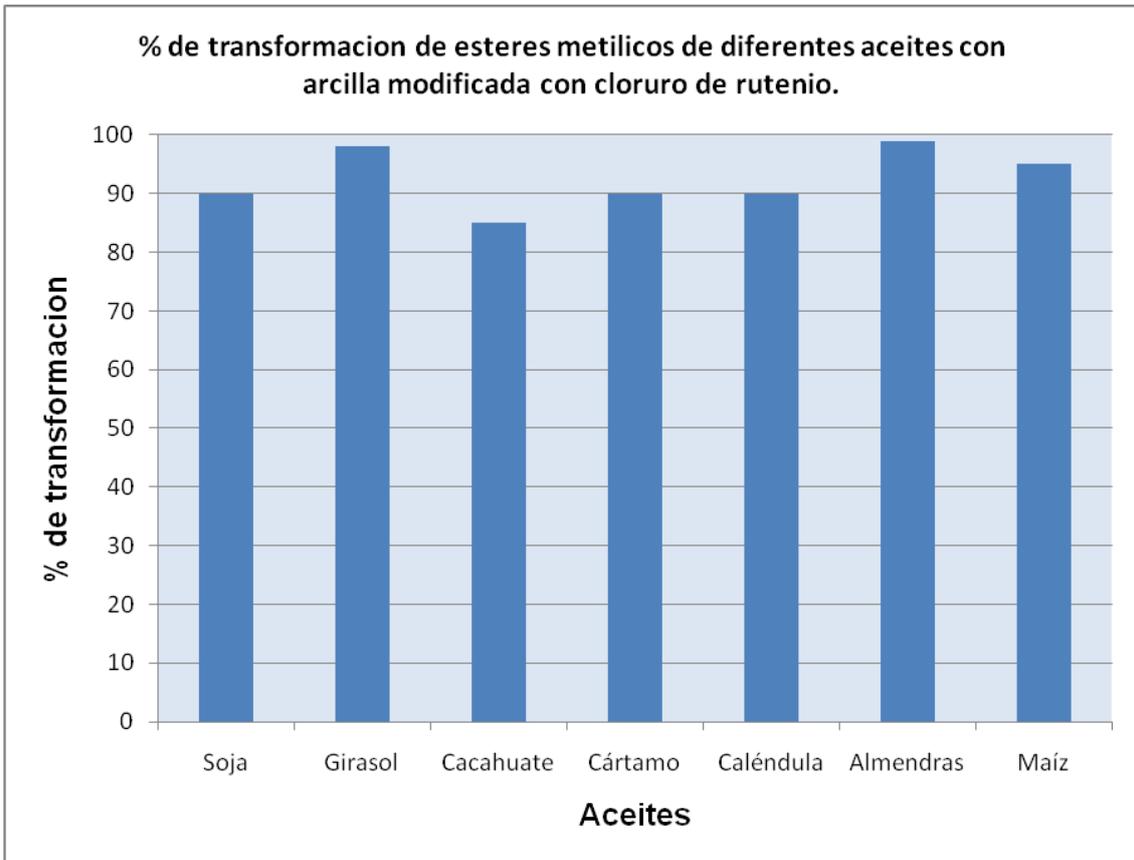


Figura 11. Muestra el % de transformación de los esteres metílicos de cada uno de los aceites con la arcilla modificada con cloruro de rutenio.

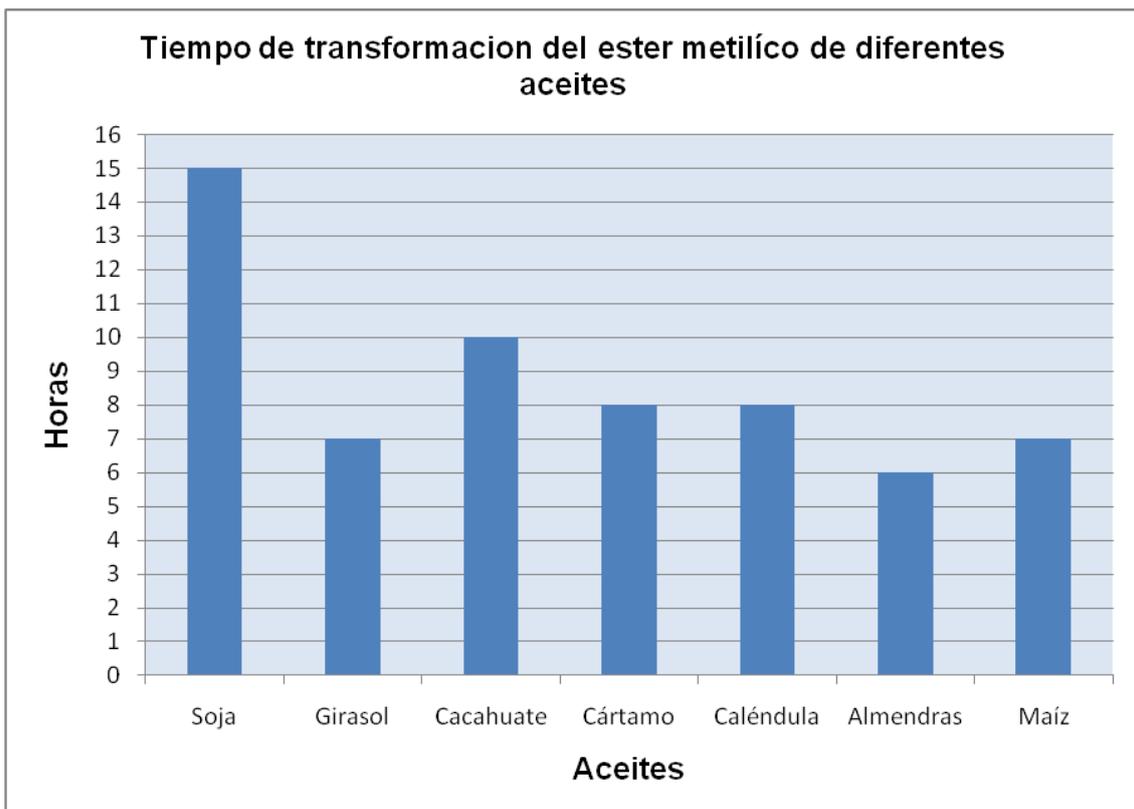


Figura 12. Muestra el tiempo que tarda en obtener los esteres metílicos de cada uno de los aceites con la arcilla modificada con cloruro de rutenio.

A continuación se muestran los espectros obtenidos de la caracterización de la Arcilla natural de Tehuacán, Puebla sin modificar.

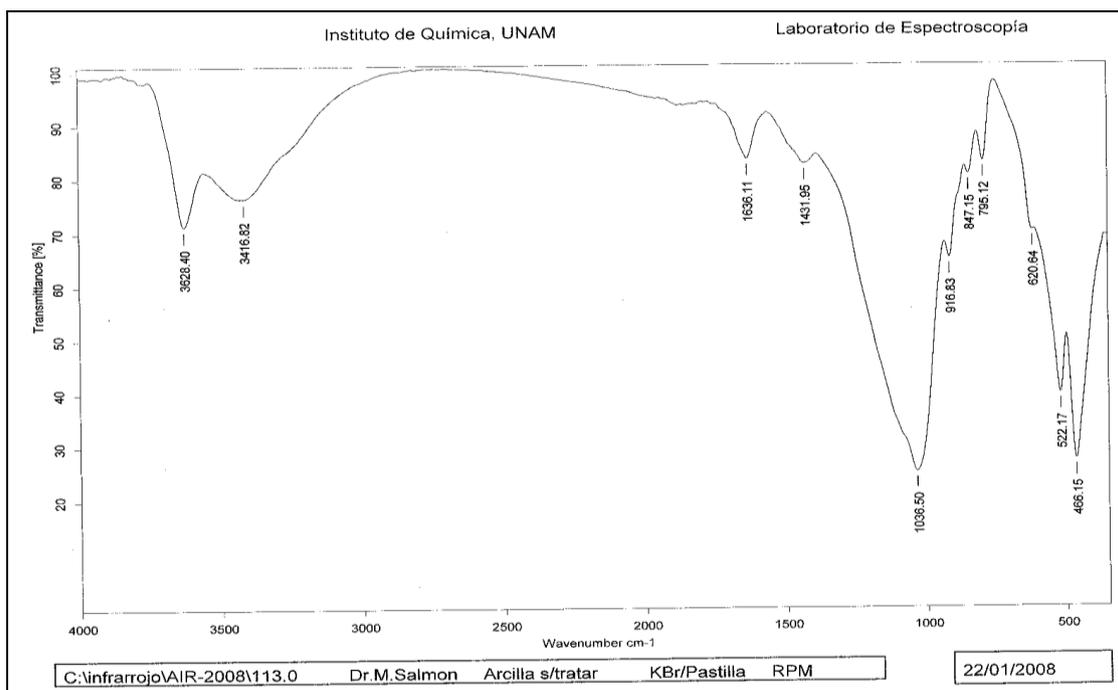


Figura 13. IR de arcilla natural sin modificar (Natural).

En la espectrofotometría de absorción infrarroja se observa una señal mas intensa a 1038.50 cm^{-1} , es atribuida a las vibraciones de alargamiento de las uniones de Si-O de la capa y la banda en 522.17 cm^{-1} es atribuida al Si-O-Al. Para la que se señal observa en 916.83 cm^{-1} corresponde a AlAlOH y en 847.15 cm^{-1} para AlMgOH . La señal en 795.12 cm^{-1} se asigna a la vibración Si-O y es característica de la sílice en cualquier forma alotrópica. Las señales que se encuentran en 3416.62 cm^{-1} y 3528 cm^{-1} corresponden a grupos hidroxilo presentes en su estructura laminar.

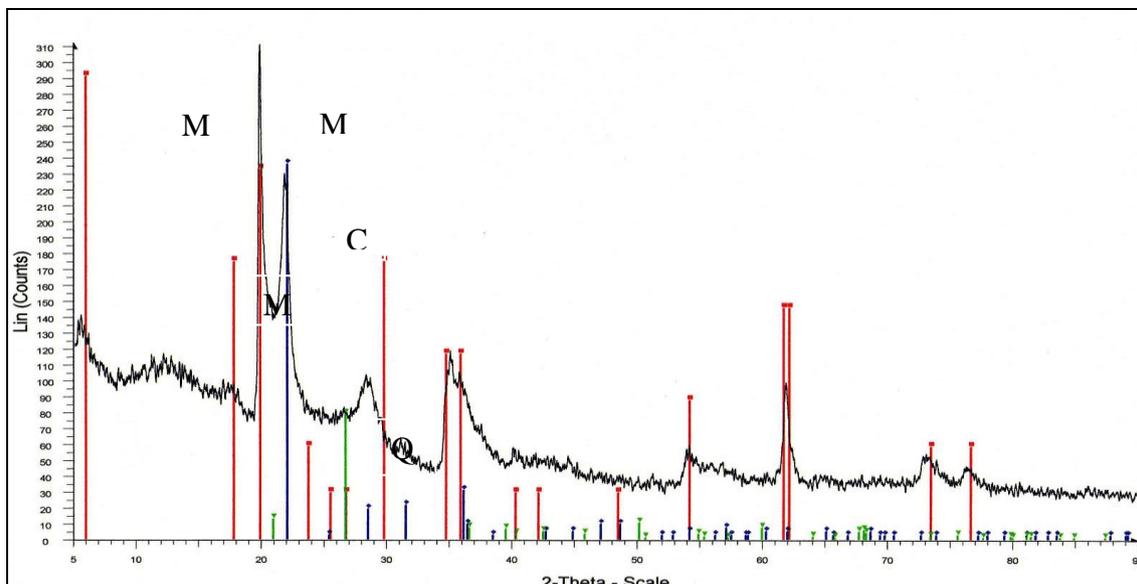


Figura 14. Rayos X de la arcilla de Tehuacan Puebla sin modificar (Natural).

En el espectro de Difracción de Rayos XSe observa la presencia de tres fases cristalinas, las cuales son: Montmorillonita (M), Cristobalita (C) y Cuarzo (Q), siendo la montmorillonita la que presenta un alto grado de cristalinidad seguida por la cristobalita y por ultimo el cuarzo.

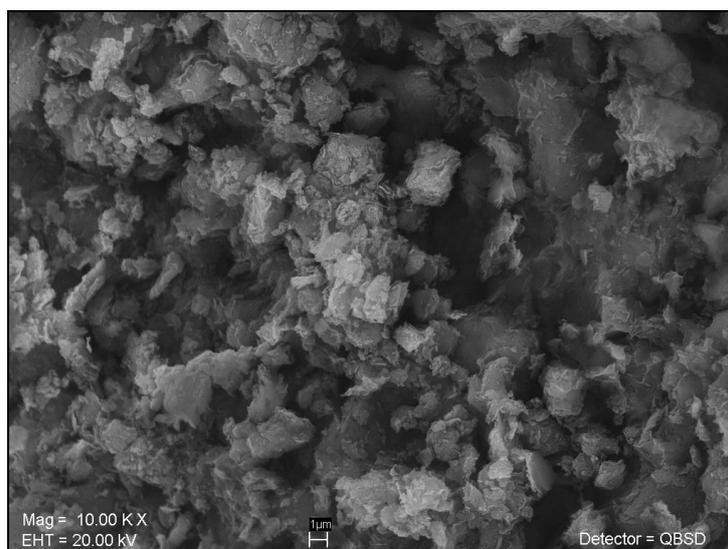


Figura 15. M.E.B. de arcilla de Tehuacán, Puebla natural sin modificar.

Se observa hojuelas definidas de la arcilla natural, los bordes son mucho más finos, su estructura laminar se encuentra en su forma nativa.

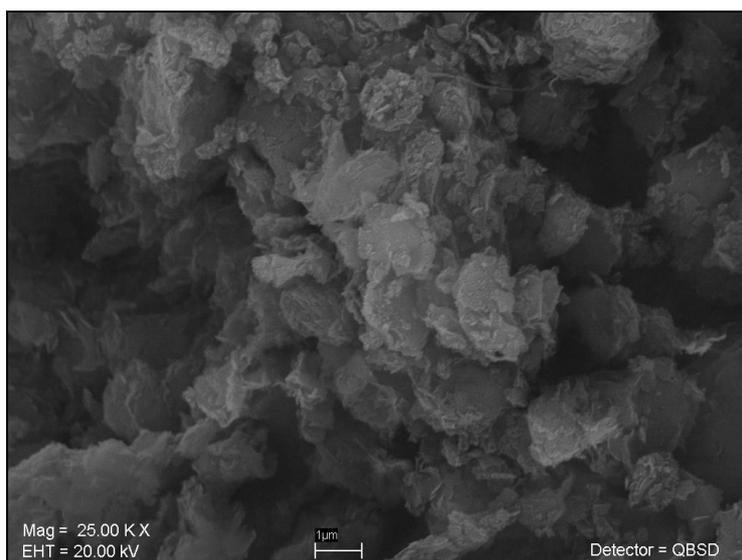


Figura 16. M.E.B. de arcilla de Tehuacán, Puebla natural sin modificar.

Se observa una micrografía con un poder de resolución mayor, en donde se aprecian los bordes de las hojuelas más definidos y puntuales, que forman la estructura laminar.

A continuación se muestran los espectros obtenidos de la caracterización de la arcilla de Tehuacán, Puebla modificada con Cloruro de Rutenio.

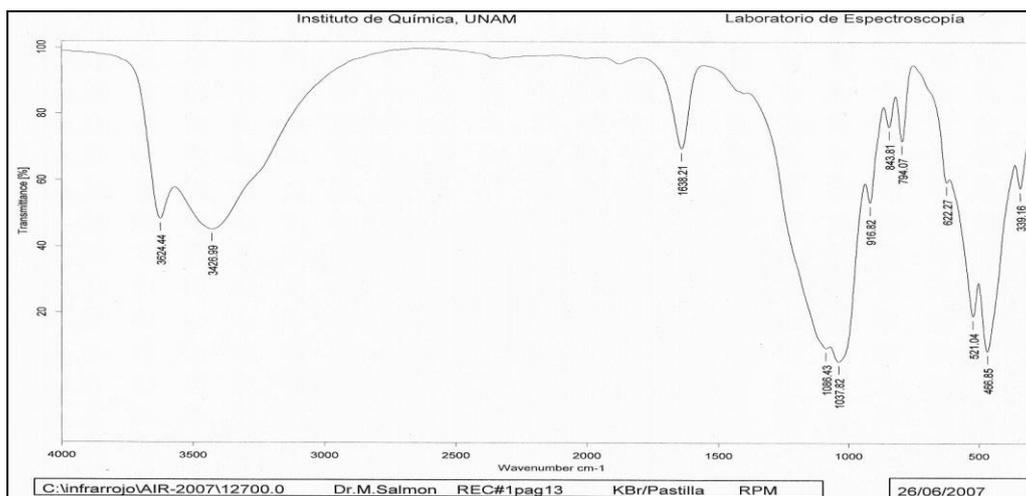


Figura 17. IR de arcilla de Tehuacán, Puebla modificada con cloruro de rutenio

En la figura 5 se observa un pico en la señal a 3426.99 cm^{-1} y otra a 3624.44 cm^{-1} correspondientes a grupos hidroxilos. La señal mas intensa a 1037.82 cm^{-1} es atribuida a vibraciones de alargamiento de las uniones Si-O de la capa, la señal a 512.04 cm^{-1} corresponde a la capa Si-O-Al. La vibración de inflexión del grupo OH coordinado a los cationes a 916.62 cm^{-1} es para AlAlOH y a 843.61 cm^{-1} para AlMgOH. La señal a 794.07 cm^{-1} se atribuye a la vibración Si-O y es característica de la sílice en cualquier forma alotrópica.

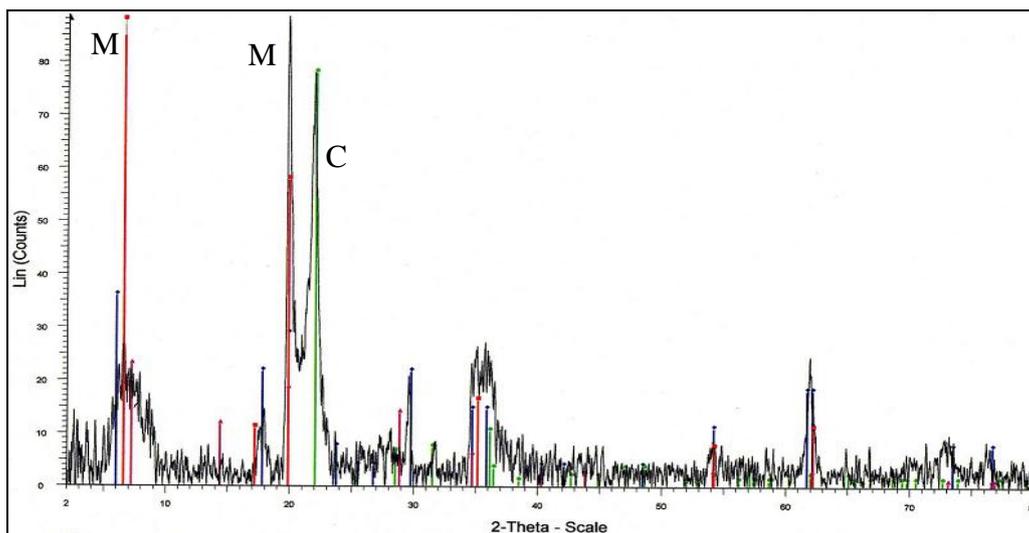


Figura 18. Rayos X de arcilla de modificada con cloruro de rutenio.

En la figura 6, se observa la presencia de dos fases cristalinas que son: montmorillonita (M) y cristobalita (C), en donde la montmorillonita presenta mayor grado de cristalinidad seguido de la cristobalita.

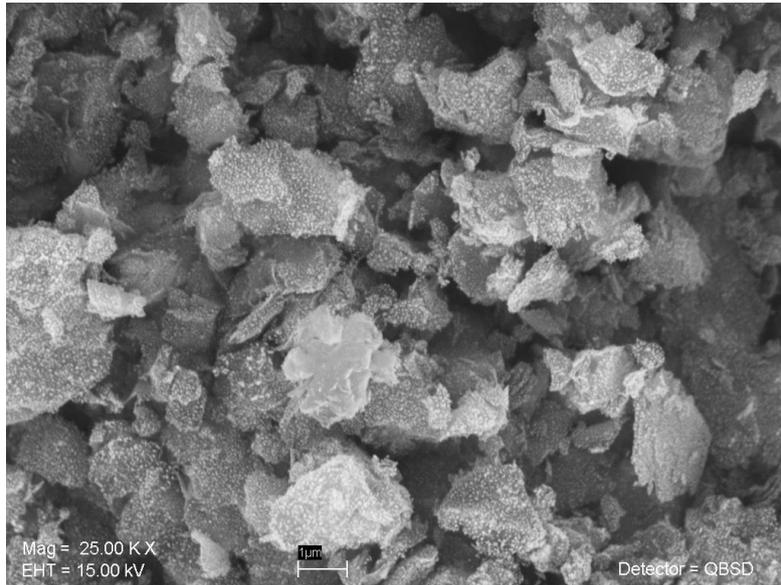


Figura 19. M.E.B. de arcilla modificada con cloruro de rutenio

En la figura 7 se muestra la micrografía de alta resolución de la arcilla modificada con cloruro de rutenio, se observan partículas mas definidas de la arcilla y podemos confirmar la estructura laminar que presenta dicha arcilla.

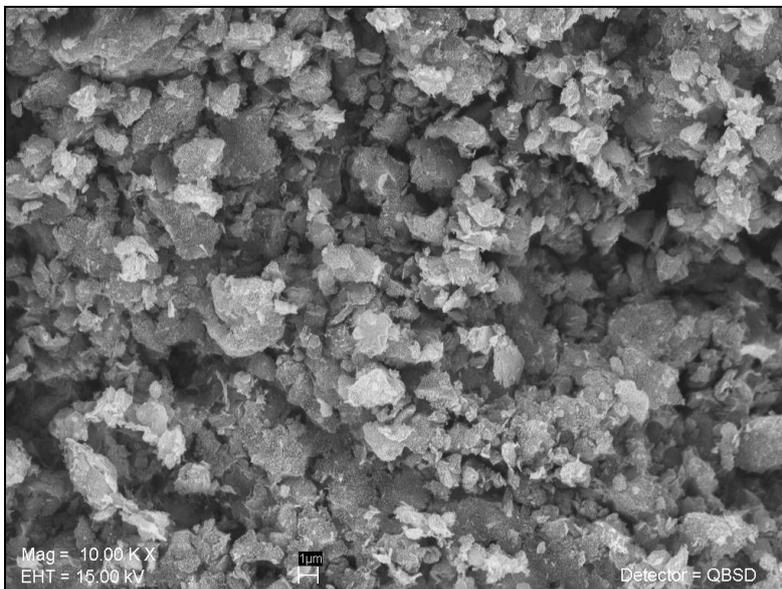


Figura 20. M.E.B. de arcilla modificada con cloruro de rutenio

En la figura 8, se observa la micrografía de la arcilla modificada con cloruro de rutenio con una resolución mas baja que la micrografía anterior, en donde se observa su estructura laminar definida.

Caracterización de los esteres metílicos obtenidos de diferentes aceites con arcilla modificada con diferentes sales.

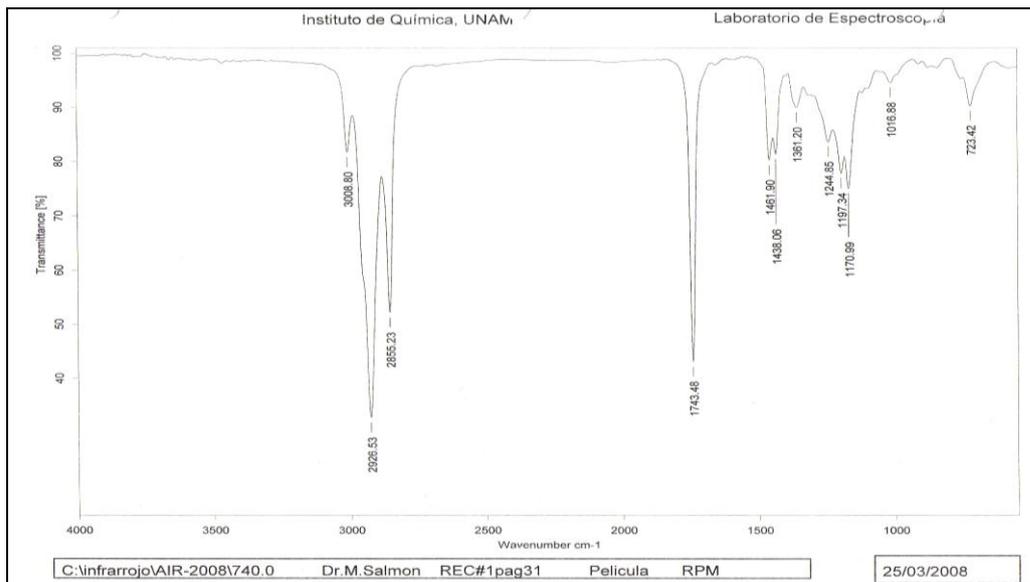


Figura 21. IR ester metílico del aceite de girasol obtenido con arcilla modificada con cloruro de rutenio

En la figura 13, las bandas en 3008.80 cm^{-1} corresponden a $-\text{CH}_3$ (metilos) y en 2926.23 cm^{-1} a $-\text{CH}_2-$ (metilenos) y su confirmación en 2855.23 cm^{-1} . Se observo en 1745.48 cm^{-1} una banda de estiramiento correspondiente al grupo carbonilo éster RCOOR y mas especifica para metil ester en 1170.99 cm^{-1} . La banda que se observa a 723.42 cm^{-1} corresponde a mas de cuatro carbonos lineales, es decir, $-(\text{CH}_2)_{n_4}-$.

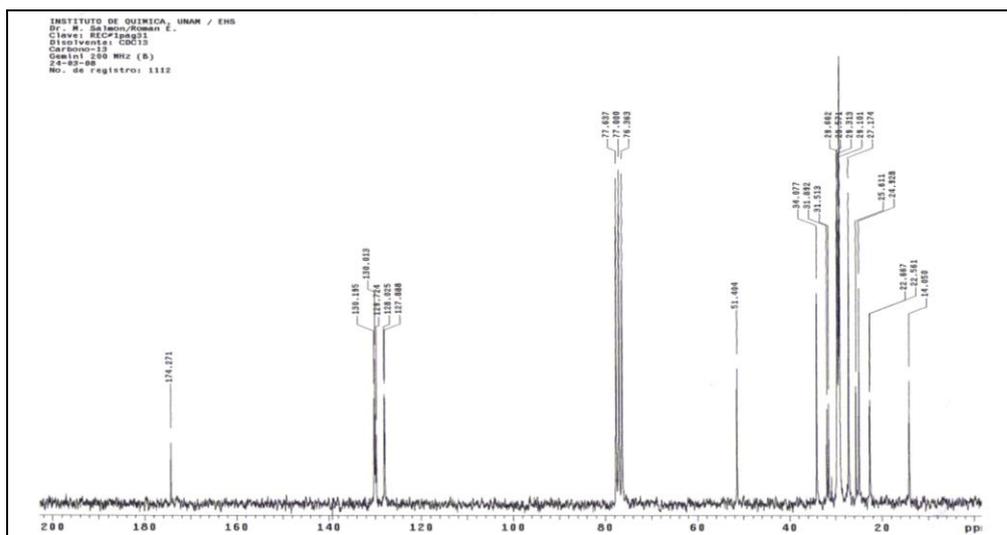


Figura 22. RMN- C^{13} del ester metílico del aceite de girasol obtenido con la arcilla modificada con cloruro de rutenio

En la figura 14, se observa una señal en 174 ppm correspondiente al carbonilo del grupo ester $\text{RO}-\underline{\text{C}}\text{OR}$, en 77 ppm aparece una señal que corresponde al grupo metilo (CH_3-O).

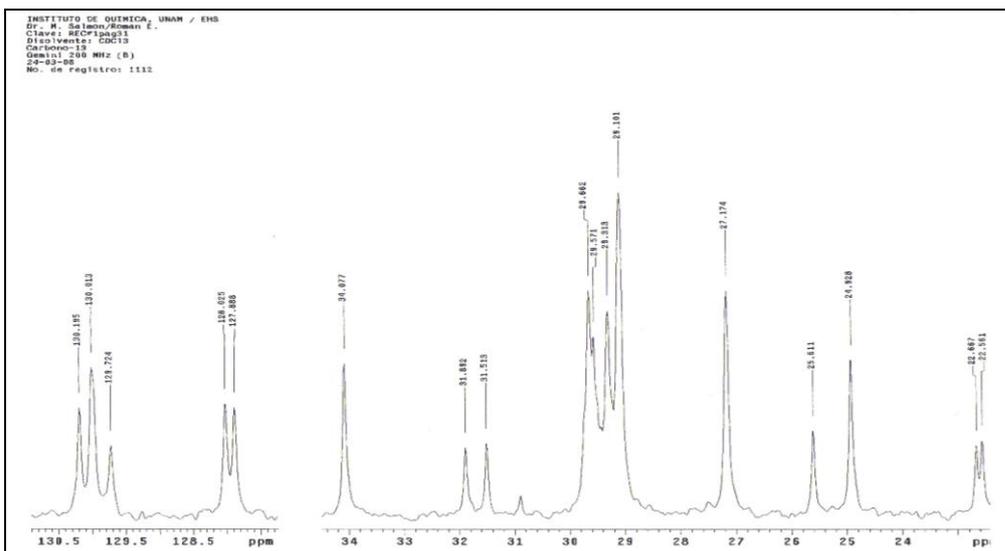


Figura 23. RMN-C¹³ del ester metílico del aceite de girasol obtenido con la arcilla modificada con cloruro de rutenio

En la figura 15, se presenta una ampliación de señales, en donde se observa un cuadruplete en 29 ppm correspondiente al metileno (C-CO-R).

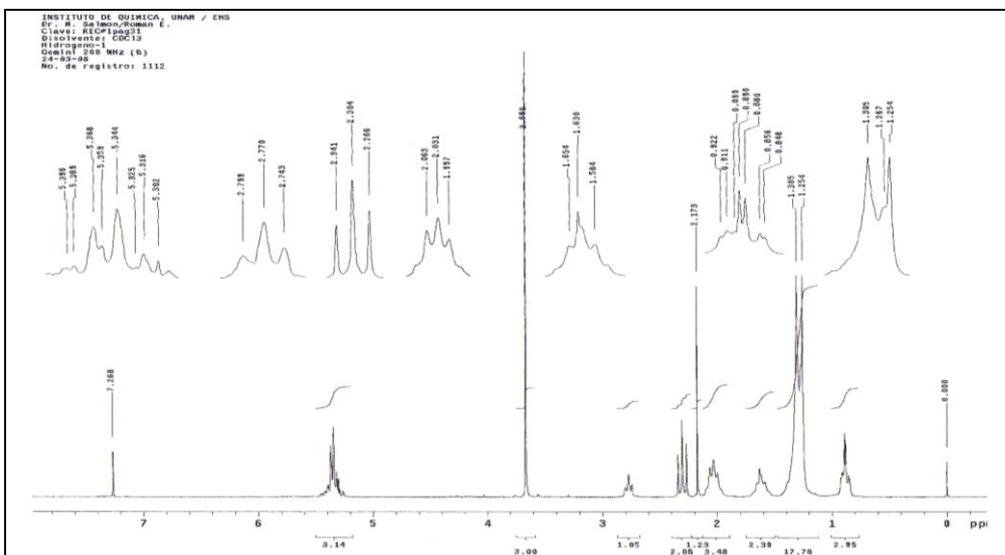


Figura 24. RMN-H¹ del ester metílico del aceite de girasol obtenido con la arcilla modificada con cloruro de rutenio

En la figura 16, se observan cuatro señales importantes, en 0.85 ppm la señal que integra para 3 hidrógenos y corresponde al metilo terminal de la cadena de ácido graso, R-(CH_2)_n-CH₃, en seguida aparece otra señal en 1.30 ppm que integra para 17 hidrogenos y corresponde a metilenos intermedios dentro de la cadena -(CH₂)_n-, en 2.25 ppm se observa una integracion para 2 hidrogenos correspondientes para el metileno que se encuentra pegado al carbonilo R-O-CO-CH₂- y otra en 3.66 ppm que integra para 3 hidrogenos y corresponde al metilo CH₃-O-CO-R.

4.0. ANALISIS DE RESULTADOS

4.1.1. Caracterización de la arcilla.

Al tratar la arcilla con diferentes sales metálicas se observaron cambios físicos, tal es el caso de la arcilla modificada con cloruro de rutenio, la cual cambió de color blanco a negro, que es característico de la sal; si tomamos en cuenta que el color es dado por el metal que forma la sal podemos asumir que la inclusión del metal se llevó a cabo durante el tratamiento con la sal a la arcilla.

Con respecto al análisis de la caracterización de las arcillas mediante técnicas espectroscópicas como IR, RX y MEB, no se aprecian cambios significativos en las señales, sin embargo esto no quiere decir que no hubo una inclusión del metal, dado que el porcentaje de transformación de los productos obtenidos durante la reacción de transesterificación, es mayor con las arcillas modificadas que con la arcilla sin modificar (natural).

4.1.2 Reacción de transesterificación.

Como se puede apreciar, el mejor catalizador para llevar a cabo la reacción de transesterificación fue la arcilla modificada con Cloruro de Rutenio y activada con Ácido Perclórico, la cual obtuvo un porcentaje de transformación del 99% en un menor tiempo (7 horas), comparada con la arcilla sin modificar (natural) que obtuvo un porcentaje de transformación igual pero en más tiempo (10 horas). La arcilla que presentó una menor actividad catalítica, fue la modificada con sales de Sulfato de Cadmio, con un porcentaje de transformación del 60% en mayor tiempo (10 horas), por lo que se suspendió la reacción ya que salía de la media de las otras arcillas.

Las arcillas modificadas con sales de Cloruro de Magnesio, Sulfato de Cobre, Sulfato de Manganeso y Trióxido de Cromo presentan una actividad catalítica similar a la que presenta la arcilla con sales de Cloruro de Rutenio, ya que solo tardan 30 minutos más que la arcilla con Cloruro de Rutenio, en alcanzar el 99% de transformación.

Al hacer reaccionar la arcilla modificada con Cloruro de Rutenio con cada uno de los aceites, se obtiene el mismo porcentaje de transformación (99%) utilizando aceite de almendras pero en un menor tiempo (6 horas), seguido por aceite de girasol (98% en 7

horas) y maíz (95% en 7 horas). El aceite con el que se obtiene un porcentaje de transformación menor (85 %) y con un mayor tiempo (10 horas) es con el de cacahuate.

4.1.3 Ester metílico del ácido graso.

La caracterización del ester metílico del ácido graso del aceite de girasol se llevo acabo mediante las técnicas espectroscópicas de IR, RMN de C^{13} e H^1 , dando como resultado el ester metílico del ácido linoleico, que es la cadena de 18 carbonos que se encuentra en mayor porcentaje en el aceite de girasol.

5.0. CONCLUSIONES

- Se comprobó la actividad catalítica de la arcilla modificada con sales y activada con acido perclórico como promotor de la reacción de transesterificación en aceites vegetales.
- Se determino el tiempo y el porcentaje de transformación de esteres metílicos de cada una de las arcillas con respecto al aceite de girasol.
- Se purificó y caracterizaron productos de principales de la reacción de transesterificación.
- La arcilla modificada con sales metálicas ofrecen una ruta alterna en la obtención de esteres metílicos de aceites vegetales (biodiesel), evitando así el uso de catalizadores de alto riesgo a la manipulación y que puedan contaminar al medio ambiente.
- El uso de arcillas modificadas con Cloruro de Rutenio, utilizadas como catalizadores en reacciones de transesterificación con aceites de almendras, sin duda puede representar la forma mas rápida de obtener esteres metílicos.

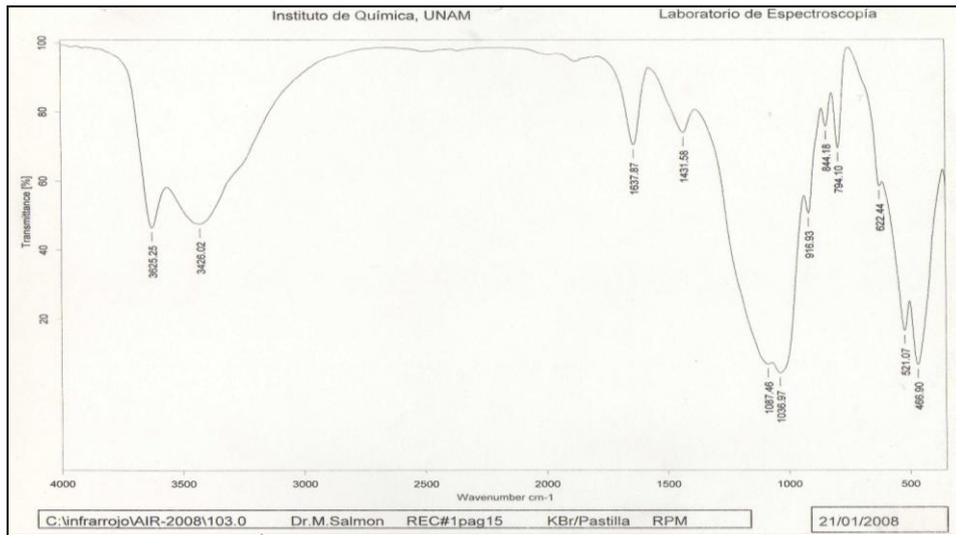
6.0. BIBLIOGRAFÍA.

- 1) Usos de las arcillas en alimentación animal, Julien Castaing, Asociación General de Productores de Maíz (Pau, Francia).
- 2) Pagina de internet: <http://enriqueismaeltransporte.blogspot.com/>.
- 3) Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Ministerio de Ciencia e Innovación (Portal de Energías Renovables).
<http://www.energiasrenovables.ciemat.es/suplementos/biocarburantes/001.htm>.
- 4) Una estrategia de biocarburantes para España (2005-2010), adaptación a los objetivos de la directiva 2003/30/CE, Price Water House Coopers. Junio 2005.
http://www.appa.es/descargas/Estrategia_Biocarbur_APPA.pdf
- 5) Pagina http://sepiensa.org.mx/contenidos/2006/biodiesel/biodiesel_2.htm.
- 6) Robalino Viteri, Carlos Samuel, Et. Al, Guía para la obtención de biodiesel por medio de la transesterificación de aceites vegetales y animales, Revista Tecnológica ESPOL, Vol. 20, N. 1, 11-18 (Octubre , 2007). Disponible en la pagina
http://www.cib.espol.edu.ec/Digipath/REVISTA_CICYT/Articulo/164.pdf.
- 7) Robalino Viteri, Carlos Manuel. 2009. “Elaboración de un manual de operación de un reactor experimental de transesterificación para la obtención de biodiesel proveniente de aceite vegetal. Tesis para la obtención el título de Ingeniero Mecánico. Escuela Superior Politécnica Del Litoral. Guayaquil-Ecuador. Disponible en: <http://www.dspace.espol.edu.ec/bitstream/123456789/7976/1/D-39471.pdf>.
- 8) Nacional Borrador Of Biodiesel. (NNB 2006). Disponible en: <http://www.biodiesel.org/>. Consulta: Agosto 2008.
- 9) Analisis del B100-Biodiesel. Fundación Universitaria Para El Desarrollo De La Empresa. Disponible en: <http://www.fude.org.ar/docs/BIODIESEL-B100.pdf>.
- 10) Aracil. J. Proceso de producción de biodiesel, materias primas y alternativas. Universidad Complutense de Madrid. 2003.
- 11) Antolin. G., Tinaut. F.V., Briceño Y., Castaño. V. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. *Technology* 83 (2002), Pag. 111-114.
- 12) Schuchardt. U., Serchelia. R., Matheus. R., 1998. Transesterification of vegetable oils: a Review. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 9, No. 1, Pag. 199-210.
- 13) Journey to forever. 2005. Haz tu propio biodiesel. Disponible en: http://journeytoforever.org/es/biodiesel_fabricar.html. Consulta: Agosto 2008.
- 14) Fanguri. M., Milford. A. 1999. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* 70.
- 15) Fukuda. H., Kondo. A., Noda. H. 2001. Biodiesel Fuel Production By Transesterification of oils. *Journals of bioscience and bioengineering*. Vol. 92, No. 5, 405-416.
- 16) Barrera. D. 2006. Evaluación de las propiedades de superficie del óxido de zinc y su actividad catalítica en la transesterificación de aceite de palma con metanol.
- 17) Gerpen. J. 2004. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*.

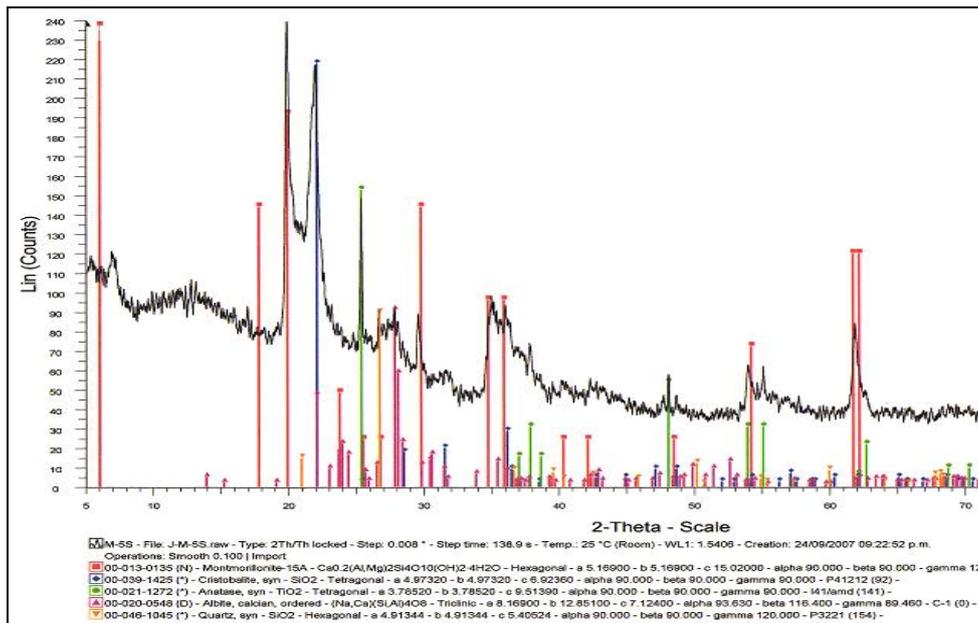
- 18) Garcia Romero. Emilia. Universidad Complutense de Madrid., Suarez Barrios, Mercedes. Universidad de Salamanca. Las Arcillas: Propiedades y usos. Disponible en: <http://www.uclm.es/users/higueras/yymm/arcillas.htm#CLASIF>.
- 19) Departamento de Edafología y Química Agrícola. Universidad de Granada (España). Disponible en: <http://edafologia.ugr.es/index.htm>.
- 20) LAS ARCILLAS: propiedades y usos, Emilia García Romero: Universidad Complutense (Madrid), Mercedes Suárez Barrios: Universidad de Salamanca.
- 21) Cerámica, A.I. Avgustinik Editorial Reverte, S.A.1983 España.
- 22) Tesis Transformación de alcoholes superiores primarios utilizando una arcilla sulfónica, María del Refugio Juárez Casiano.
- 23) Meher L.C., Vidya D., Naik S.N. (2004). Technical aspects of biodiesel production by transesterificacion. Renewable and sustainable energy. Revista 10 pag. 248-268.
- 24) Bioquímica de los alimentos *Miguel Calvo*
<http://milksci.unizar.es/bioquimica/temas/lipidos/vegcomunes.html>.
- 25) Crespo G., Martinez M., Aracil J (2001). Biodiesel: Una alternativa real al gasóleo mineral en Ingeniería Química. Marzo 2001 pag. 135-145.
- 26) Pagina de internet <http://es.wikipedia.org/wiki/Glicerol>.
- 27) Espectroscopia de infrarrojo y espectroscopia de masas Dr. Carlos Antonio Rius Alonso. Depto de Química Orgánica Facultad de Química UNAM septiembre 2007.
- 28) Resonancia magnética nuclear de protón: aplicaciones en química orgánica. José Elguero e Ibon Alkorta Instituto de Química Médica, Centro de Química Orgánica 'Manuel Lora Tamayo', CSIC, Juan de la Cierva 3, E-28006 Madrid, España, E-mail: iqmbe17@iqm.csic.es & ibon@iqm.csic.es.
- 29) Laboratorio de difracción de rayos X, Facultad de física. Pontificia Universidad Católica de Chile. <http://www.fis.puc.cl/~serv-fis/rayosx/teoria.html>.
- 30) Synthesis and characterization of montmorillonite clays with modulable porosity induced with acids and superacids.Y. Marina Vargas R., Irma I. Beltrán, Eloy Vázquez-Labastida, Carlos Linares-López and Manuel Salmón. *J. Mater. Res.* **V 22**, No.3 Mar 2007.
- 31) Characterization of a Bentonitic Clay and its Application as Catalyst in the Preparation of Benzyltoluenes and Oligotoluenes”, Rene Miranda, Hulme Ríos, Francisco Delgado, Miguel Castro, Antonio Cogordán and Manuel Salmón. *J. Applied Catalysis: A General.* **244**, 217-233 (2003).
- 32) Characterization of a Few Mexican Clays H. Arriola S., M. Salmón, M. Vargas, J. Soberón, N. Nava, O. L. Ruiz J. of Radio analytical and Nuclear Chemistry, **250**, 165-168 (2001).
- 33) Proceso para la Preparación de Arcillas Sulfónicas para la Síntesis de Éteres Simples y Multifuncionales. ACEPTADA Con número de Expediente PA/a/2000/4411 del INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL.
- 34) Procedimiento Mejorado para la Preparación de Combustibles Ecológicos y su Aplicación. Con Número de oficio DGAJ/SJPI/7489/2006, en trámite en el INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL.
- 35) “Análisis de la producción de biodiesel”, Ing. Christian Lenoir - Univ. Católica Argentina, Fac. de Cs. Fisicomatemáticas e Ingeniería, Juncal 189, Martínez (1640), Buenos Aires.
- 36) “Biodiesel: perfiles de negocio”, Gerardo B. López, Coordinador Internacional Red. IV. CYTED.

- 37) Química Orgánica 5ta edición Robert Thornton Morrison Edit. Pearson educación 1998 impreso en México.
- 38) Química Orgánica K. Meter C. Vollhardt , Ediciones Omega S.A. 1994 Barcelona.
- 39) Química Orgánica Louis F. Fieser y Mary Fieser EDITORIAL Grijalbo México D.F. 1960.
- 40) Tesis de “modificación de distintos tipos de arcillas con alcoholes para la preparación de nanocompuestos con politereftalato de etileno “ , Cristóbal García García, Facultad de Química.
- 41) Silica mesoporosa tipo HMS como soporte de catalizadores Ni-Mo para HDS del dibenzotiofeno.
www.ujat.mx/dip/divulgacion_videocientifico2006/dacb.pdf.
- 42) Pagina de internet: <http://edafologia.ugr.es/imaginter/arcillas/arcillas.htm>.
- 43) Pagina de internet: <http://www.qo.fcen.uba.ar/Cursos/biola/RMNintro.pdf>.
- 44) Pagina de internet: http://es.geocities.com/qo_10_rmn/.
- 45) “Síntesis y caracterización de cúmulos de rutenio con ligantes acetileno y ligantes tiolato”. Ana Lilia Carrasco González UNAM Pag. 42.

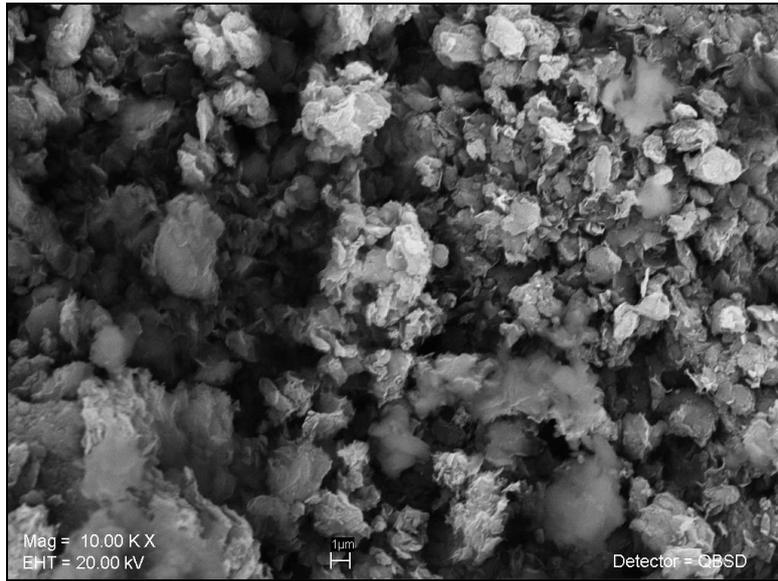
APÉNDICE.



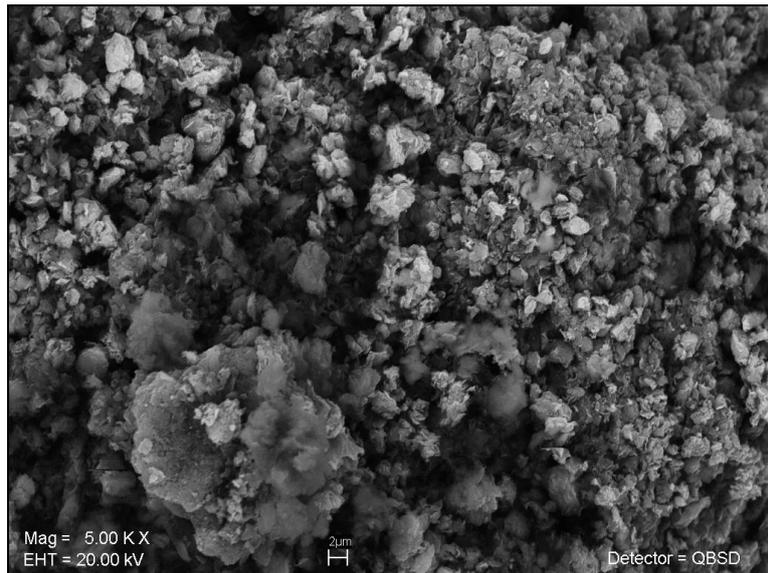
IR. de arcilla de Tehuacán Puebla modificada con sulfato de manganeso.



Rayos X de arcilla de Tehuacán, Puebla modificada con sales de Sulfato de manganeso.

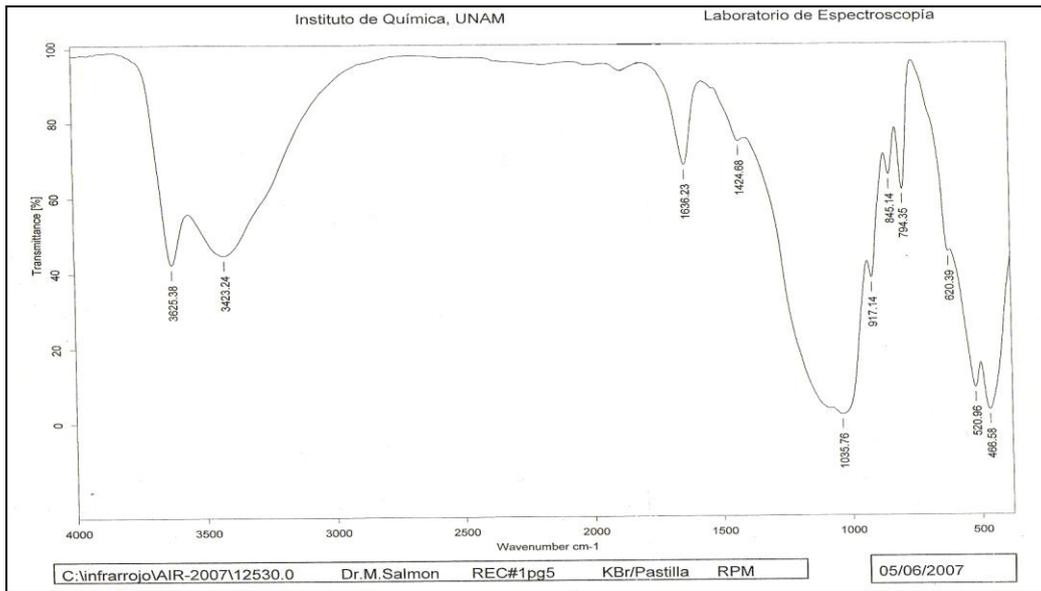


M.E.B. de arcilla de Tehuacán, Puebla modificada con sales de sulfato de manganeso.

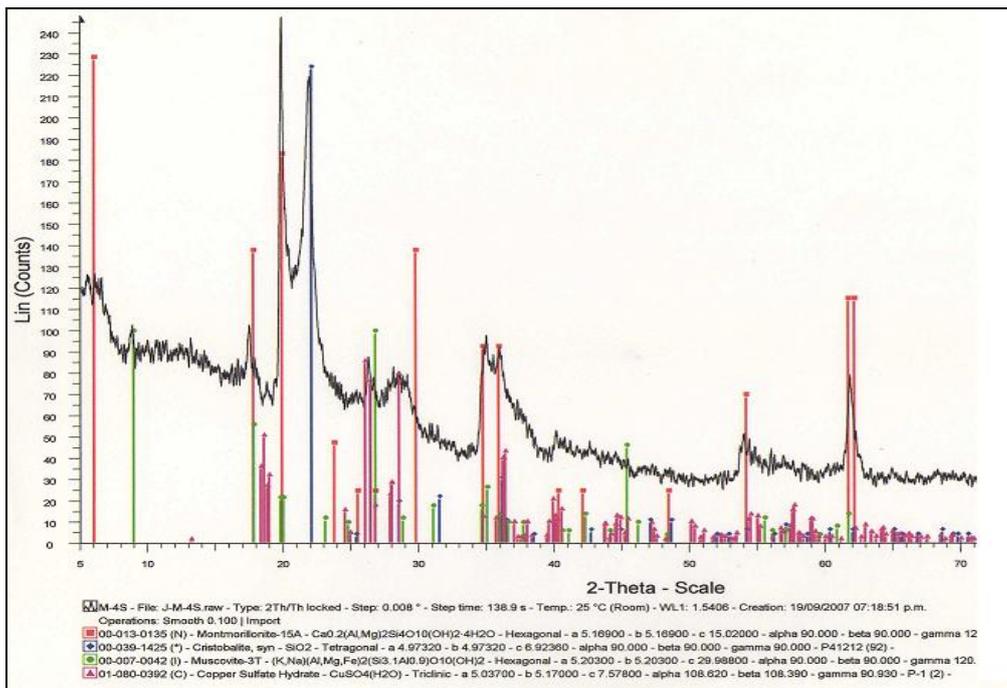


M.E.B. de arcilla de Tehuacán, Puebla modificada con sales de sulfato de manganeso.

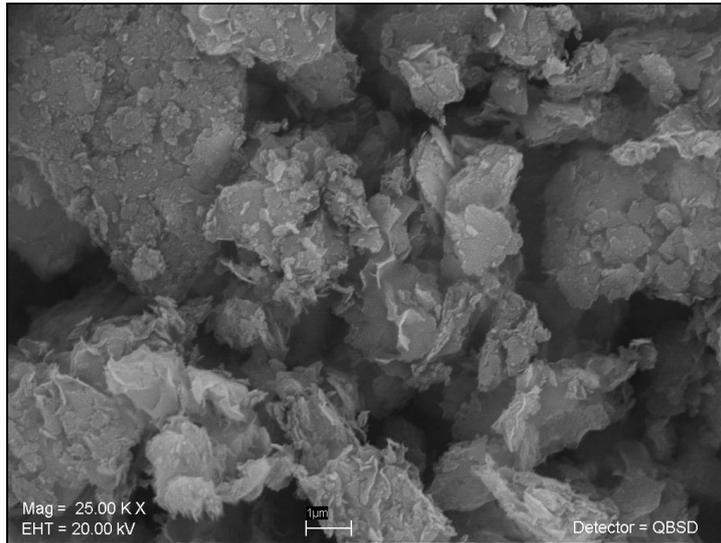
Arcilla modificada con sales de Sulfato de Cobre.



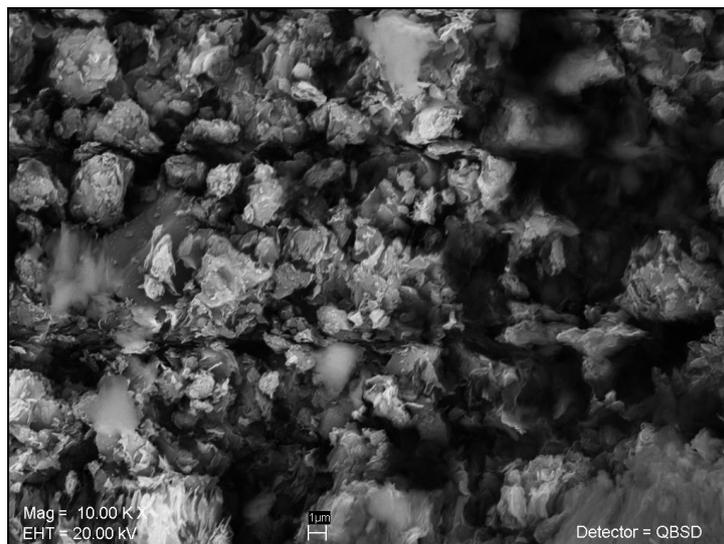
IR de arcilla de Tehuacán, Puebla modificada con sales de Sulfato de Cobre.



Rayos X de arcilla de Tehuacán, Puebla modificada con sales de Sulfato de Cobre.

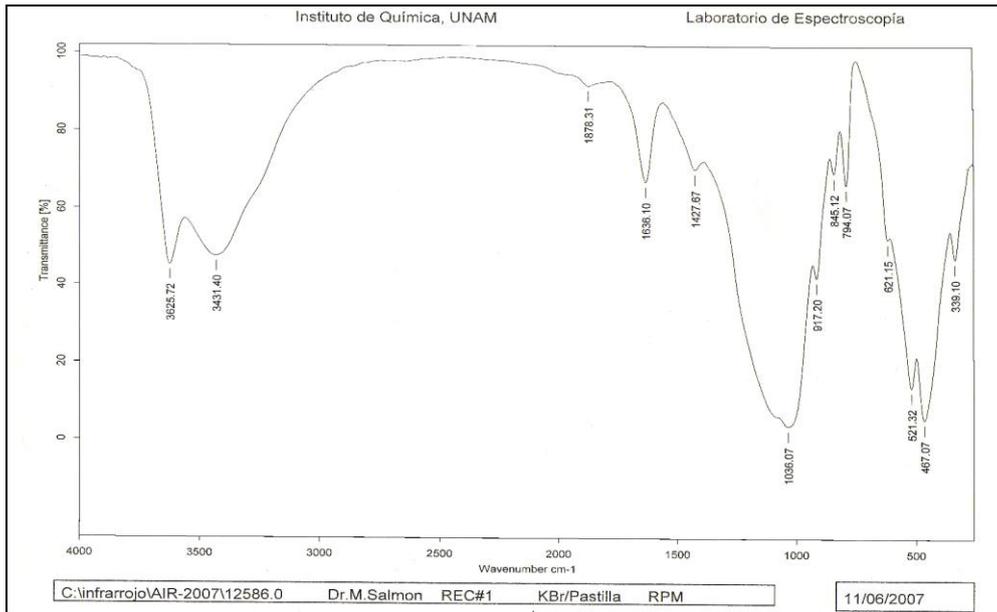


M.E.B. de arcilla de Tehuacán, Puebla modificada con sales metálicas de Sulfato de Cobre.

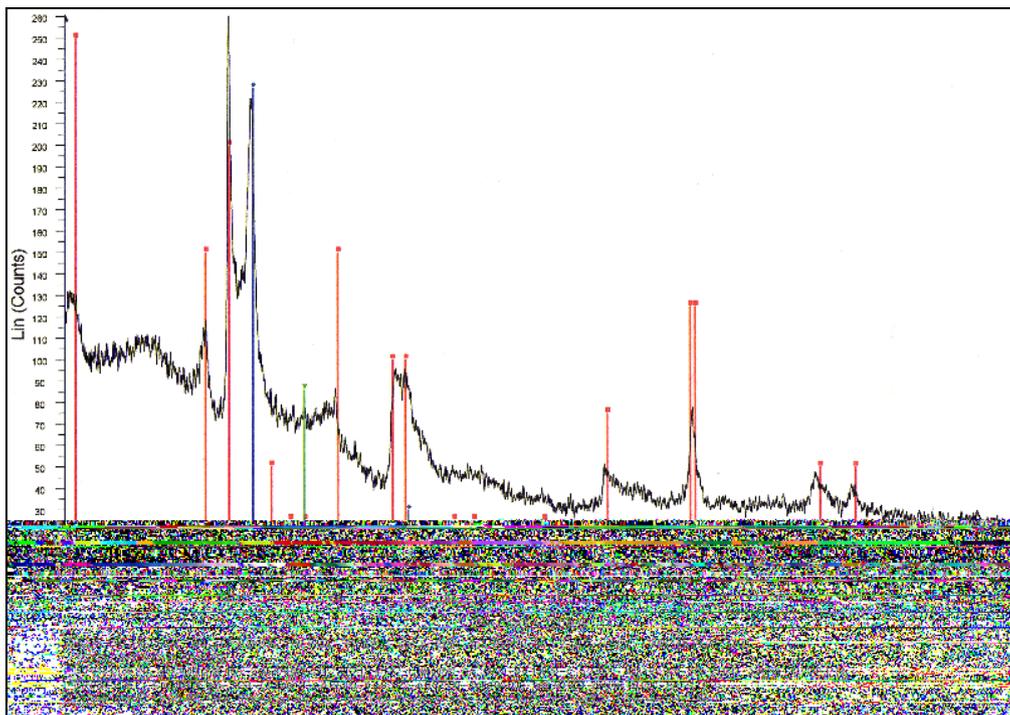


M.E.B. de arcilla de Tehuacán, Puebla modificada con sales metálicas de Sulfato de Cobre.

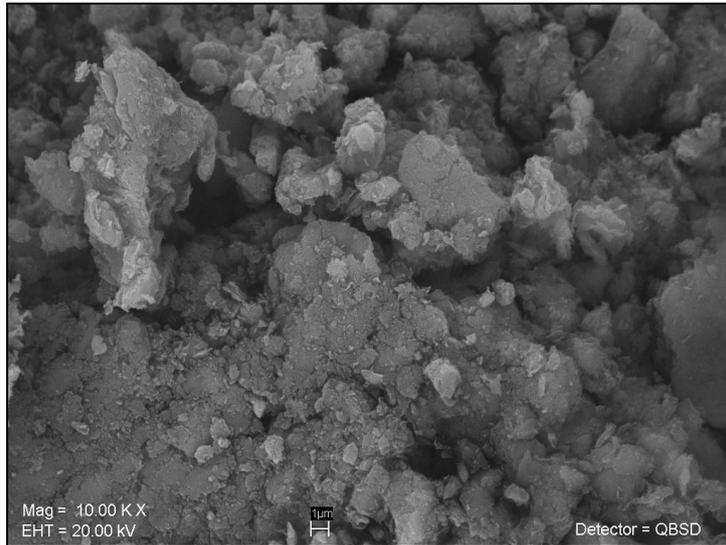
Arcilla de Tehuacán Puebla modificada con sales de Nitrato de cobre.



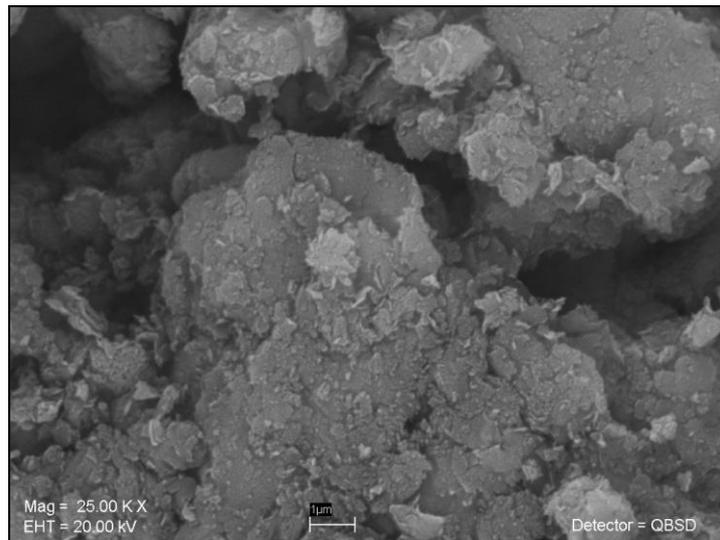
I.R. de arcilla de Tehuacán, Puebla modificada con sales de Nitrato de Cobre.



Rayos X de arcilla de Tehuacán, Puebla modificada con sales de Nitrato de Cobre.



M.E.B. de arcilla de Tehuacán, Puebla modificada con sales de Nitrato de Cobre.



M.E.B. de arcilla de Tehuacán, Puebla modificada con sales de Nitrato de Cobre.