



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

Producción de biodiesel a partir de aceite de girasol catalizada por una
arcilla montmorillonítica superácida

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

P R E S E N T A

Krystal Ambar De La O Pita

Asesora: Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez

Cuautitlán Izcalli, Estado de México, 2013



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES**

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

**DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO
DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE**

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

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos a comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Producción de biodiesel a partir de aceite de girasol catalizada por una arcilla montmorillonítica superácida

Que presenta la pasante: Krystal Ambar De la O Pita
Con número de cuenta: 405047228 para obtener el Título de: Química

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

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 07 de noviembre de 2013.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. Adolfo Eduardo Obaya Valdivia	
VOCAL	Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez	
SECRETARIO	Q. Juana Cabrera Hernández	
1er. SUPLENTE	M.C. María del Rosario Rodríguez Hidalgo	
2do. SUPLENTE	Q. María Alejandra Rodríguez Pozos	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

Agradecimientos

Primero, quisiera dar gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México, y en particular a la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, que no sólo me permitieron iniciar una carrera académica sino que en ellas pude conocer agradables personas que caminaron junto a mí durante mi paso por la Máxima Casa de Estudios.

Afortunadamente, al momento de agradecer surgen en mi mente una gran cantidad de figuras. Y es que no son pocas las personas que ahora forman parte de la película de mi vida como para referirlas a una por una. Me permito en esta simple hoja aludir amorosa y agradecidamente a mis amigos y profesores, seres ya míos que gozarán en mí de una vida indeleble.

Particularmente, quisiera nombrar a una persona, ella es un ejemplo de convicción, dedicación, profesionalismo y solidaridad y de quien he recibido apoyo sincero e incondicional. Por todo eso, y por todo lo que no puedo explicitar en estas líneas, a mi asesora de tesis, la Dra. Marina, le estaré siempre agradecida.

Finalmente, me resta mencionar mi familia, a la cual amo con el alma. A mi hermano – Alejandro – quien merece la mayor de las gratitudes, por siempre creer en mí, por las risas compartidas y por su inquebrantable carisma. A mis padres – Minerva Pita y Lucio De La O – de quienes he tenido la fortuna y la dicha de ser acompañada durante toda la vida y quienes me han apoyado en todo, me han reconfortado en los malos momentos y han compartido conmigo los de felicidad. Sin ustedes esto no hubiese sido posible. No me alcanzan las palabras escritas, para darles las gracias.

Por darme vida. Por hacerme quien soy y aceptarme con mis defectos y virtudes. Por ser mi hogar y enseñarme a amar. Por ser las alas de mis sueños. Por ser así...

...A mi mamá, mi papá y mi hermano mis más sinceros sentimientos de amor.

Este trabajo de tesis se desarrolló en el Laboratorio 11 (Nanomateriales y Catálisis) de la Unidad de Investigación Multidisciplinaria de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la Universidad Nacional Autónoma de México, con fondos de los proyectos PAPIIT IN104808 y PAPIIT IT103912.

Contenido

Agradecimientos.....	1
Contenido	4
Índice de figuras	9
Índice de tablas	12
Introducción	15
Hipótesis	19
Objetivos.....	21
CAPÍTULO 1	
Generalidades.....	23
1.1 Química Verde	24
1.2 Catálisis.....	25
1.2.1 Catalizador.....	25
1.2.2 Clasificación de los procesos catalíticos	27
1.2.3 Catálisis heterogénea y Química Verde	29
1.3 Arcillas.....	30

1.3.1 Estructura de los filosilicatos	30
1.3.2 Clasificación de los filosilicatos.....	33
1.3.3 Propiedades fisicoquímicas de las arcillas.....	35
1.3.4 Arcillas modificadas y su aplicación en catálisis	39
1.4 Biodiesel.....	40
1.4.1 El concepto de biodiesel	41
1.4.2 Transesterificación.....	42
1.4.3 Materia prima	45
1.4.4 Condiciones de reacción.....	50
1.4.5 Tecnologías para la producción de biodiesel	51
1.5 Caracterización del catalizador	53
1.5.1 Difracción de rayos X.....	53
1.5.2 Espectrofotometría infrarroja	56
1.5.3 Resonancia magnética nuclear con giro de ángulo mágico de ^{29}Si	58
1.5.4 Resonancia magnética nuclear con giro de ángulo mágico de ^{27}Al	59
1.5.5 Adsorción de nitrógeno	61
1.5.6 Microscopía electrónica de barrido y microanálisis	63
1.5.7 Resonancia paramagnética electrónica.....	64
1.5.8 Función de acidez de Hammett	65
1.5.9 Acidez libre	66

CAPÍTULO 2

Experimentación67

2.1 Reactivos y disolventes68

2.2 Obtención de biodiesel69

2.2.1 Condiciones de reacción69

2.2.2 Estudio preliminar72

2.2.3 Método de obtención de biodiesel modificado vs
convencional73

2.3 Cromatografía de gases76

2.4 Reutilización del catalizador79

CAPÍTULO 3

Resultados y discusión80

3.1 Obtención de biodiesel81

3.3.1 Condiciones de reacción81

3.3.2 Estudio preliminar85

3.2 Cromatografía de gases.....86

3.3 Reutilización del catalizador.....93

CAPÍTULO 4

Conclusiones.....94

Anexos.....97

Referencias108

Índice de figuras

Figura 1 Comparación de la curva de energía potencial a lo largo de la coordenada de reacción de un proceso sin catalizador y un proceso catalizado	26
Figura 2 Comparación de la curva de la energía potencial a lo largo de la coordenada de reacción para un proceso sin catalizador y un proceso catalítico heterogéneo.....	28
Figura 3 a) Tetraedro compuesto por un átomo central de silicio y cuatro átomos de oxígeno en las esquinas, b) Unión de tetraedros a través de los oxígenos basales, c) Capa tetraédrica de extensión infinita	31
Figura 4 a) Octaedro compuesto por un átomo central de aluminio y seis átomos de oxígeno en las esquinas, b) Unión de octaedros a través de oxígenos compartidos, c) Capa octaédrica de extensión infinita	32
Figura 5 Representación esquemática de la estructura de un filosilicato T:O:T	34
Figura 6 Reacción de transesterificación de un triglicérido con un alcohol	42
Figura 7 Etapas sucesivas y reversibles de la reacción de transesterificación.....	43
Figura 8 Reacción de neutralización de ácidos grasos libres.....	44

Figura 9 Reacción de saponificación de un triglicérido	44
Figura 10 Reacción de esterificación de un ácido graso	45
Figura 11 Representación de un triglicérido	46
Figura 12 Patrones de difracción de M – Nat y M – HSO ₃ CF ₃	54
Figura 13 Espectro infrarrojo de M – Nat.....	57
Figura 14 Espectro infrarrojo de M – HSO ₃ CF ₃	57
Figura 15 Desconvolución de las señales del espectro de RMN – GAM ²⁹ Si de M – HSO ₃ CF ₃ y M – Nat.....	59
Figura 16 RMN-GAM ²⁷ Al de M – Nat.....	60
Figura 17 RMN-GAM ²⁷ Al de M – HSO ₃ CF ₃	60
Figura 18 Distribución de tamaño de poro de las muestras M – Nat y M – HSO ₃ CF ₃	61
Figura 19 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para M – Nat y M – HSO ₃ CF ₃	62
Figura 20 Espectros de RPE a temperatura ambiente de M – Nat y M – HSO ₃ CF ₃ ...	64

Figura 21 Montaje experimental	74
Figura 22 Cromatograma de la reacción R1 90 (Método modificado)	88
Figura 23 Variación del rendimiento de metilésteres/ %R en función del tiempo ...	89
Figura 24 Comparación del rendimiento de alquilésteres.....	91

Índice de tablas

Tabla 1 Clasificación de los filosilicatos.....	33
Tabla 2 Fórmula estructural para los ácidos grasos presentes en el biodiesel.....	47
Tabla 3 Efectos de las propiedades de la materia prima sobre el proceso de producción y la calidad del biodiesel.....	48
Tabla 4 Composición de ácidos grasos de varias grasas y aceites comestibles en porcentaje de peso total de ácidos grasos.	49
Tabla 5 Características principales de los procesos de la producción de biodiesel .	52
Tabla 6 Área específica de BET, diámetro de poro, volumen de poro y distribución de tamaño de poro de M – Nat y M – HSO ₃ CF ₃	62
Tabla 7 Microscopía electrónica de barrido de M – Nat y M – HSO ₃ CF ₃	63
Tabla 8 Análisis por EDXS de M – Nat y M – HSO ₃ CF ₃	64
Tabla 9 Resultados de la función de acidez de Hammett (H ₀).....	66
Tabla 10 Acidez libre de M – Nat y M – HSO ₃ CF ₃	66

Tabla 11 Reacciones de obtención de metilésteres analizadas por <i>ccf</i>	72
Tabla 12 Sistemas de reacción para la obtención de metilésteres.....	73
Tabla 13 Condiciones cromatográficas para el análisis de las muestras de biodiesel	76
Tabla 14 Condiciones de operación del cromatógrafo.....	77
Tabla 15 Muestras analizadas para el perfil cromatográfico	77
Tabla 16 Sistema de reacción para la obtención de etilésteres.....	78
Tabla 17 Cromatogramas de las muestras de biodiesel	78
Tabla 18 Determinación de la concentración de catalizador.....	82
Tabla 19 Determinación de la temperatura	83
Tabla 20 Determinación de la relación molar metanol/ aceite.....	84
Tabla 21 Condiciones de reacción óptimas para la reacción de transesterificación	84
Tabla 22 Resultados de los <i>Rf</i>	85
Tabla 23 Tiempos de retención (<i>tr</i>) de los disolventes, estándares y alcoholes.....	87

Tabla 24 Rendimiento de metilésteres a diferentes tiempos de reacción.....	89
Tabla 25 Rendimiento de etilésteres a 90 minutos de reacción.....	90
Tabla 26 Catálisis homogénea vs catálisis heterogénea.....	92
Tabla 27 Componentes del biodiesel obtenido a 90 minutos de reacción.....	92
Tabla 28 Reutilización del catalizador.....	93

Introducción

El mundo actual enfrenta el agotamiento progresivo de los combustibles fósiles. Bajo la necesidad de buscar otras fuentes energéticas, los biocombustibles surgen como alternativa renovable y complementaria a los combustibles fósiles utilizados actualmente, ayudando a disminuir el consumo de éstos (Kafuku & Mbarawa, 2010).

Un biocombustible es una mezcla de hidrocarburos que se utiliza como combustible en los motores de combustión interna. Deriva de la *biomasa*, materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía. Se encuentran desarrollados principalmente dos tipos: el bioetanol, obtenido fundamentalmente de especies vegetales ricas en azúcares mediante fermentación; y el biodiesel, obtenido a partir de la transesterificación de aceites vegetales y grasas animales con un alcohol ligero, como metanol o etanol (Maceiras, Rodríguez, Cancela, Urréjola, & Sánchez, 2011).

El biodiesel es un biocombustible líquido no contaminante y biodegradable, que puede ser utilizado como *sustituto* o como *aditivo* del diesel de petróleo convencional y no se requieren modificaciones tecnológicas significativas tanto para su distribución, comercialización o empleo en motores tipo diesel (Orchard, Jon, & Jhon, 2007).

Existen diferentes tipos de obtención de biodiesel, siendo los más estudiados la pirólisis, la microemulsificación y la transesterificación (Vicente, 2001). La transesterificación con catalizadores homogéneos ha resultado ser el método más sencillo y económico de producción de biodiesel y es actualmente el proceso de obtención de alquilésteres más explotado a nivel industrial (Lian, Li, & Tang, 2012). Este proceso se lleva a cabo en presencia de un catalizador homogéneo, hidróxido de sodio, con tiempos y temperaturas de reacción comparativamente bajos, con la desventaja de que se requieren etapas de neutralización, lavado y secado para remover el catalizador y los subproductos de reacción (Karemore, Chattpathyay, Das, Deysarkar, & Sen, 2011). Estas etapas, además de aumentar el costo de los productos, generan problemas de contaminación por los efluentes producidos (Watkins, Lee, & Wilson, 2004).

La Química Verde es una herramienta a favor de los procesos menos contaminantes que los convencionales, dichos procesos son más eficientes, generan menos residuos, utilizan como materia prima materiales naturales y se obtienen a través de métodos que no impactan negativamente en el ambiente. Dentro de los principios de la Química Verde, la *potencialización de la catálisis* es el más importante, principalmente debido a que el empleo de un catalizador adecuado aumenta la rapidez de cualquier reacción química, disminuye la energía de activación y el proceso se vuelve más amigable con el entorno (Anastas, Kirchoff, & Williamson, 2001).

Considerando lo anterior, en este trabajo se empleó la catálisis heterogénea para promover la reacción de transesterificación de aceite de girasol con metanol para la obtención de metilésteres, biodiesel. El catalizador utilizado fue previamente sintetizado con el ácido trifluorometansulfónico y una arcilla montmorillonítica proveniente de las Cuencas de Durango, México (Vargas-Rodríguez, 2008).

Con el empleo del catalizador heterogéneo, se generó una metodología para la obtención de biodiesel enmarcada dentro de los principios de la Química Verde. Se transesterificó aceite de girasol, materia prima renovable, con metanol, obteniéndose un rendimiento mayor al 97% de metilésteres a condiciones de suaves de reacción. Con el empleo de un sólido como promotor de la reacción, en lugar de un ácido o base en solución, se minimizó el riesgo de accidentes químicos, el catalizador se recuperó por filtración y su actividad catalítica no disminuyó al ser reutilizado tres veces. Además, se eliminaron los procesos posteriores de neutralización, lavado y secado, con lo cual se redujo la cantidad de efluentes contaminantes.

El empleo de la catálisis heterogénea en esta investigación contrarresta las problemáticas del uso de catalizadores homogéneos convencionales y puede ayudar a mejorar la rentabilidad de la producción de biodiesel al obtener metilésteres de alta calidad a bajo costo; por

lo anterior, este aporte metodológico se consolida como un elemento de gran potencial para el desarrollo sustentable del país.

Hipótesis

“El nanocompósito ácido trifluorometansulfónico/ montmorillonita es un material superácido que promoverá la reacción de transesterificación de aceite vegetal con alcohol para la obtención de biodiesel”.

Objetivos

Objetivo general

Obtener alquilésteres a partir de biomasa mediante la reacción de transesterificación de un aceite vegetal con un alcohol utilizando un catalizador heterogéneo, para generar una metodología alterna de obtención de biodiesel enmarcada dentro de los criterios de la Química Verde.

Objetivos particulares

- Obtener biodiesel a partir de aceite de girasol y metanol, mediante catálisis homogénea, utilizando hidróxido de sodio como catalizador.
- Transesterificar aceite de girasol con metanol, mediante catálisis heterogénea, utilizando ácido trifluorometansulfónico/ montmorillonita.
- Determinar las condiciones de reacción óptimas de la transesterificación de aceite de girasol con metanol utilizando cromatografía en capa fina para comprobar la obtención de alquilésteres.
- Calcular el rendimiento de alquilésteres a diferentes tiempos de reacción por cromatografía de gases para comparar el avance de reacción de ambos métodos.
- Determinar algunas propiedades del biodiesel obtenido por cromatografía de gases.

Capítulo

1

Generalidades

1.1 Química Verde

El concepto de Química Verde está profundamente asociado con la prevención de la contaminación ambiental. Se trata de una herramienta imprescindible cuando se hace necesario introducir mejoras en los métodos. Establece los principios para la síntesis y aplicación de productos y procesos químicos que reduzcan o eliminen el uso y producción de sustancias contaminantes (Anastas & Warner, 2000).

Los principios de la Química Verde (Anexo I), permiten analizar procesos y valorar qué tan *verde* puede ser un producto, una reacción química o un proceso industrial. Fueron publicados en el libro *Green Chemistry: Theory and Practice* (Anastas & Warner, 1998). Dentro de estos principios, uno de los principales objetivos es conseguir el mejor aprovechamiento de los recursos naturales con el mínimo costo de energía y la mínima, y si es posible nula, formación de subproductos.

Dentro de los 12 principios, el noveno hace referencia a la potencialización de la catálisis y es considerado *el pilar de la Química Verde* (Anastas, Kirchoff, & Williamson, 2001). Debido a que la mayor parte de los productos consumidos se obtiene a través de transformaciones químicas, es de gran importancia el desarrollo de materiales que permitan generar procesos catalizados de bajo impacto ambiental.

1.2 Catálisis

La rapidez de muchas reacciones químicas se ve modificada por la presencia de alguna sustancia que permanece inalterada al final del proceso. En 1836, el químico J. J. Berzelius denominó a estas reacciones como *procesos catalizados* (C.T. Au, 1991). En 1895, F. W. Ostwald nombró a esa sustancia como *catalizador*.

1.2.1 Catalizador

Un catalizador es una sustancia, que sin estar permanentemente involucrada en la reacción, modifica la rapidez con la que una transformación química se aproxima al equilibrio alterando su mecanismo de reacción (Roberts, 2000).

Una reacción puede llevarse a cabo en una, dos o más etapas denominadas *elementales* durante las cuales participan las moléculas de reactivos intermedios. En general, existirá una etapa más lenta que las otras y será ésta la que determine la rapidez global de la transformación. El efecto catalítico sobre una reacción implica reemplazar este paso por pasos alternos más rápidos que se llevan a cabo sólo en presencia del catalizador. Esto significa que la intervención del catalizador abre un camino nuevo a la reacción, compuesto de reacciones elementales con energía de activación menor (Figura 1).

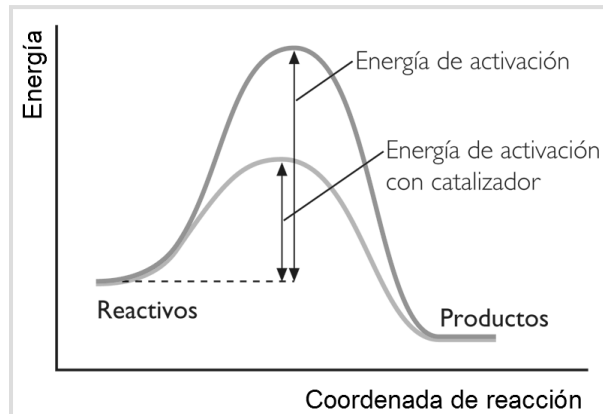


Figura 1 Comparación de la curva de energía potencial a lo largo de la coordenada de reacción de un proceso sin catalizador y un proceso catalizado

Los fenómenos de catálisis y el poder atribuir a una sustancia la propiedad de catalizador, dependen de una serie de características que se especifican a continuación (Roberts, 2000).

Actividad catalítica. Se refiere a la rapidez con la cual se induce a la reacción a seguir hacia el equilibrio químico y puede definirse como la propiedad de aumentar la rapidez de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de reacción.

Selectividad. Es una medida de la extensión a la cual el catalizador acelera una reacción específica para formar uno o más productos deseados.

Estabilidad. En principio, un catalizador se regenera en la última etapa de reacción. La estabilidad es la capacidad de un catalizador de mantener sus propiedades, en especial la actividad y la selectividad, durante un tiempo de uso suficiente. La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador. Un buen catalizador debe mantenerse inalterable por un largo tiempo de funcionamiento (meses o años según el tiempo de reacción).

1.2.2 Clasificación de los procesos catalíticos

Los procesos catalíticos, en función de la naturaleza química del catalizador y los reactivos, se dividen en homogéneos y heterogéneos.

La *catálisis homogénea* se presenta cuando todas las especies cinéticamente activas, incluido el catalizador, constituyen una misma fase, con una rapidez de reacción similar en todos los puntos. En este tipo de catálisis, la rapidez de reacción generalmente es alta, los venenos de catalizador son inofensivos y la posibilidad de estudio de mecanismos de reacción es más sencillo por ser más fácil el seguimiento de la cantidad de especies intermedias activas.

La *catálisis heterogénea* ocurre cuando el catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta, generalmente sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron.

Los procesos catalíticos de mayor importancia para la Química Verde son, principalmente, los que emplean catalizadores sólidos. Aparte del comportamiento catalítico específico, los sólidos tienen la ventaja de contar con mayor estabilidad térmica y mayor facilidad de separación de los fluidos reactantes.

Mecanismo de reacción de un proceso catalítico heterogéneo

Como se mencionó anteriormente, una reacción química global se lleva a cabo a través de etapas elementales, las cuales, en su conjunto, constituyen el *mecanismo de reacción*. El

mecanismo de reacción de cualquier reacción que tome lugar en una superficie transcurre en cinco etapas (Robert & Burwell, 1991):

1. Difusión de reactivos hacia la superficie del catalizador
2. Adsorción química de los reactivos
3. Reacción en la superficie
4. Desorción de los productos
5. Difusión de productos hacia la fase fluida

En el mecanismo de reacción, las etapas 2, 3 y 4 son los que determinan la rapidez global de la transformación (Figura 2).

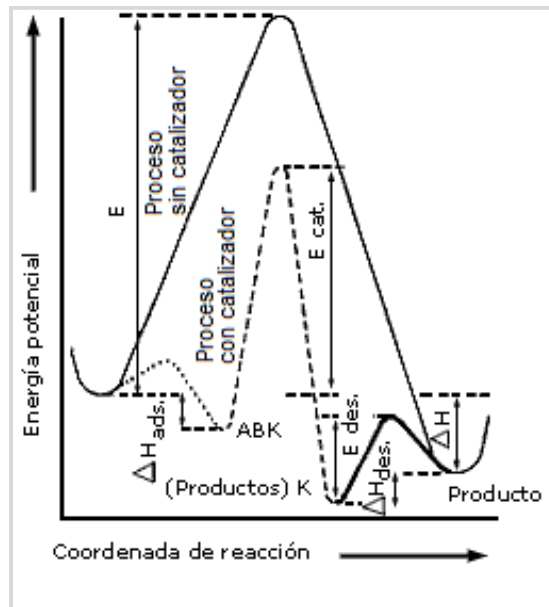


Figura 2 Comparación de la curva de la energía potencial a lo largo de la coordenada de reacción para un proceso sin catalizador y un proceso catalítico heterogéneo

Para que el fenómeno catalítico ocurra, es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema *reactivos – productos*. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie. Esto significa que la interacción entre

el catalizador y el reactivo (o reactivos) se lleva a cabo en la superficie del catalizador y no involucra el interior del sólido. Este requerimiento conlleva al concepto de *adsorción*, la cual puede ser física o química (Putanov, 1987).

La *adsorción física* (o *fisisorción*), ocurre por fuerzas del tipo Van der Waals, entre un átomo o una molécula y la superficie. En este caso no existe rearrreglo electrónico en el sistema y sólo entran en juego fuerzas de atracción electrostáticas o atracciones dipolares. Este tipo de interacción ocurre sin modificación alguna de la molécula. No tiene relevancia para el fenómeno de la catálisis y en el aspecto cinético sólo influye por efecto de masa, es decir que aumenta la concentración de moléculas en las cercanías de la superficie.

Por otro lado, la *adsorción química* (o *quimisorción*) depende de enlaces covalentes o iónicos. Es el proceso en el cual la molécula se fija a la superficie a través de la formación de una unión química. De acuerdo con el trabajo de Langmuir, las moléculas adsorbidas se retienen en la superficie por medio de fuerzas de valencia del mismo tipo que las que se presentan entre los átomos que conforman las moléculas. Para que una reacción catalizada tenga lugar se requiere que al menos una molécula reactante sea quimisorbida en la superficie del sólido catalítico.

1.2.3 Catálisis heterogénea y Química Verde

El empleo de un catalizador adecuado, es la clave para generar procesos compatibles con los criterios de sostenibilidad y medio ambiente.

Al contar con materiales catalíticos sólidos, no sólo se abaten las condiciones de reacción, sino que permiten que un sólo catalizador lleve a cabo todos los procesos en el mismo sistema de reacción. Además, se facilita la separación de productos eliminando la necesi-

dad de la separación a través de la destilación o extracción, reduciendo el número de pasos del proceso (M. Kidwai, 2005). También se pueden sustituir catalizadores por otros que no dañen el medio ambiente, por ejemplo las arcillas, dando como resultado un proceso más *verde*.

1.3 Arcillas

Una arcilla es un material natural que tiene la composición de un aluminosilicato mezclado con una cantidad definida de arena, cuarzo u otros minerales formando una mezcla que posee propiedades tixotrópicas y plasticidad cuando se humedece (Domínguez & Schifter, 2003). Las arcillas forman parte de la familia de los filosilicatos y comprenden todos aquellos sedimentos o depósitos minerales con tamaño de partícula inferior a 2 μm . En esta sección se presenta a los filosilicatos: estructura, clasificación, la variación en sus propiedades derivadas de su estructura y composición química y por último su modificación y aplicación como materiales catalíticos.

1.3.1 Estructura de los filosilicatos

Los filosilicatos se disponen en capas continuas bidimensionales, formadas por capas tetraédricas y octaédricas (Velde, 1992).

La capa tetraédrica (Figura 3), está formada por tetraedros de composición M_2O_5 , donde M corresponde comúnmente a Si^{4+} , pero en algunas especies puede estar, en parte, sustituido por Al^{+3} o Fe^{+3} . Para integrar la capa, los tetraedros, se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con átomos de silicio que son componentes de otro tetraedro formando

un retículo hexagonal. Los oxígenos forman un plano de átomos a lo largo de una de las bases del tetraedro, por lo que se denominan oxígenos *basales*. El cuarto vértice está ocupado por los denominados oxígenos *apicales*.

Las capas octaédricas, están formadas por cationes unidos a seis átomos de oxígeno o grupos hidroxilo coordinados octaédricamente. Los octaedros se unen lateralmente por compartición de oxígenos formando a la capa bidimensional (Figura 3). Los cationes octaédricos son comúnmente Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{+2} y Fe^{+3} , pero en otras especies pueden presentarse otros cationes de tamaño medio de los elementos Li, Cr, Mn, Ni, Cu y Zn. La unidad estructural más pequeña contiene tres octaedros. Si los tres octaedros están ocupados, es decir presentan cationes en el centro, la capa es denominada trioctaédrica. Si sólo dos octaedros están ocupados y el tercer está vacante, se denomina dioctaédrica.

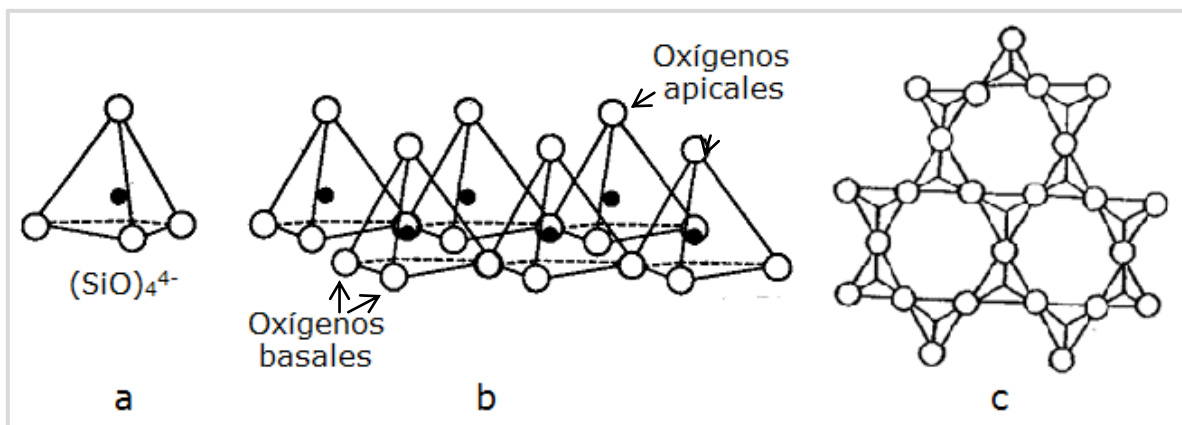


Figura 3 a) Tetraedro compuesto por un átomo central de silicio y cuatro átomos de oxígeno en las esquinas, b) Unión de tetraedros a través de los oxígenos basales, c) Capa tetraédrica de extensión infinita

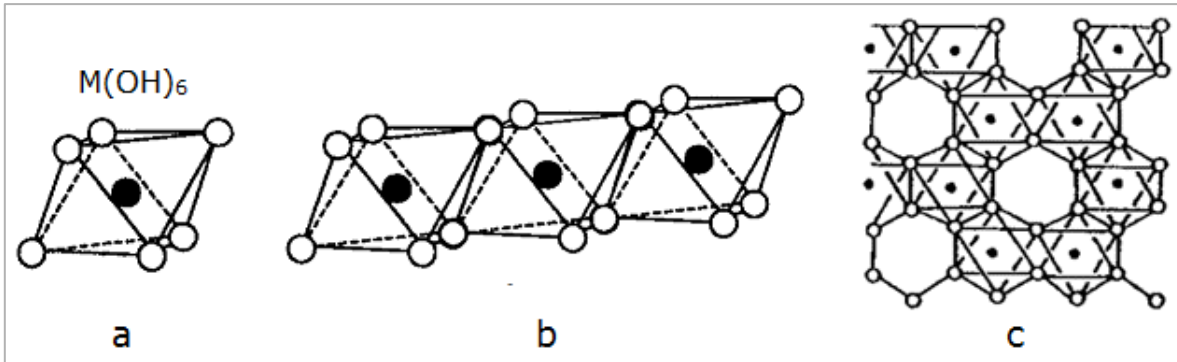


Figura 4 a) Octaedro compuesto por un átomo central de aluminio y seis átomos de oxígeno en las esquinas, b) Unión de octaedros a través de oxígenos compartidos, c) Capa octaédrica de extensión infinita

En la estructura de los filosilicatos, algunos átomos de oxígeno de la capa octaédrica son compartidos con los átomos de aluminio y otros son compartidos con el silicio de la capa tetraédrica formando *láminas*. El plano común entre la capa tetraédrica y la octaédrica está constituido por los oxígenos apicales compartidos y grupos OH⁻.

La unión de una capa del tipo T, con otra del tipo O, genera una lámina T:O o 1:1. Si se agrega una tercera capa tipo T a la lámina T:O, se obtiene una lámina T:O:T o 2:1. La lámina T:O:T es la más completa y no acepta una nueva adición, debido a la saturación de los enlaces.

La región situada entre dos láminas sucesivas se denomina *espacio interlaminar*. La unión de una lámina y el espacio interlaminar origina la *estructura unidad*. La existencia de sustituciones iónicas, en las capas tetraédrica y octaédrica es responsable de una carga neta negativa. Este exceso de carga da lugar al concepto de *carga por fórmula unidad* y es neutralizado por diversos constituyentes interlaminares, que incluyen cationes individuales, cationes hidratados o grupos octaédricos y capas de hidróxidos. La distancia entre las láminas en condiciones anhidras se denomina *espacio basal*.

1.3.2 Clasificación de los filosilicatos

Los filosilicatos minerales de las arcillas se clasifican en función del tipo de lámina, en función del número de sustituciones de octaedros y en especies en función del tipo de catión en la sustitución isomórfica (Tabla 1).

Tabla 1 Clasificación de los filosilicatos

Tipo de lámina		Capa dioctaédrica		Capa trioctaédrica	Carga por fórmula unidad
T:O 1:1	Canditas	Caolinita	Serpentina	Crisotilo	$x=0$
		Nacrita		Antigorita	
		Dickita		Amesita	
		Halosita			
		Anauxita			
T:O:T 2:1	Pirofilosilicatos	Pirofilita	Talco		$x=0$
	Esmectitas	Montmorillonita	Esmectitas	Saponita	$x=0.2-0.6$
		Beidellita		Sauconita	
		Nontronita		Hectorita	
	Volkonskita				
	Vermiculita	Vermiculita dioctaédrica	Vermiculita	Vermiculita trioctaédrica	$x=0.6-0.9$
	Micas	Ilita	Micas	Biotita	$x=1$
		Muskovita		Lepidolita	
		Paragonita		Ledikita	
T:O:T:O 2:2	Cloritas	Clorita dioctaédrica	Cloritas	Clorita trioctaédrica	Variable

Grupo de las esmectitas

El modelo representativo de las esmectitas es 2:1 o T:O:T. La Figura 5, ilustra la estructura idealizada de una esmectita, se observan las dos capas tetraédricas y la capa central octaédrica unidas entre sí por oxígenos comunes a las capas, formando la lámina 2:1. Es frecuente la sustitución de Fe^{2+} y Mg^{2+} por Al^{3+} en la capa octaédrica, y de Al^{3+} por Si^{4+} en la capa tetraédrica, provocando una carga neta negativa que alcanza entre 0.2 y 0.6 por fór-

mula unidad. La carga laminar es compensada por la entrada de cationes hidratados en el espacio interlaminar, tales como Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y con menos frecuencia K^+ . Las láminas crecen en las direcciones de los ejes a y b , y están apiladas con algún orden o no a lo largo del eje c .

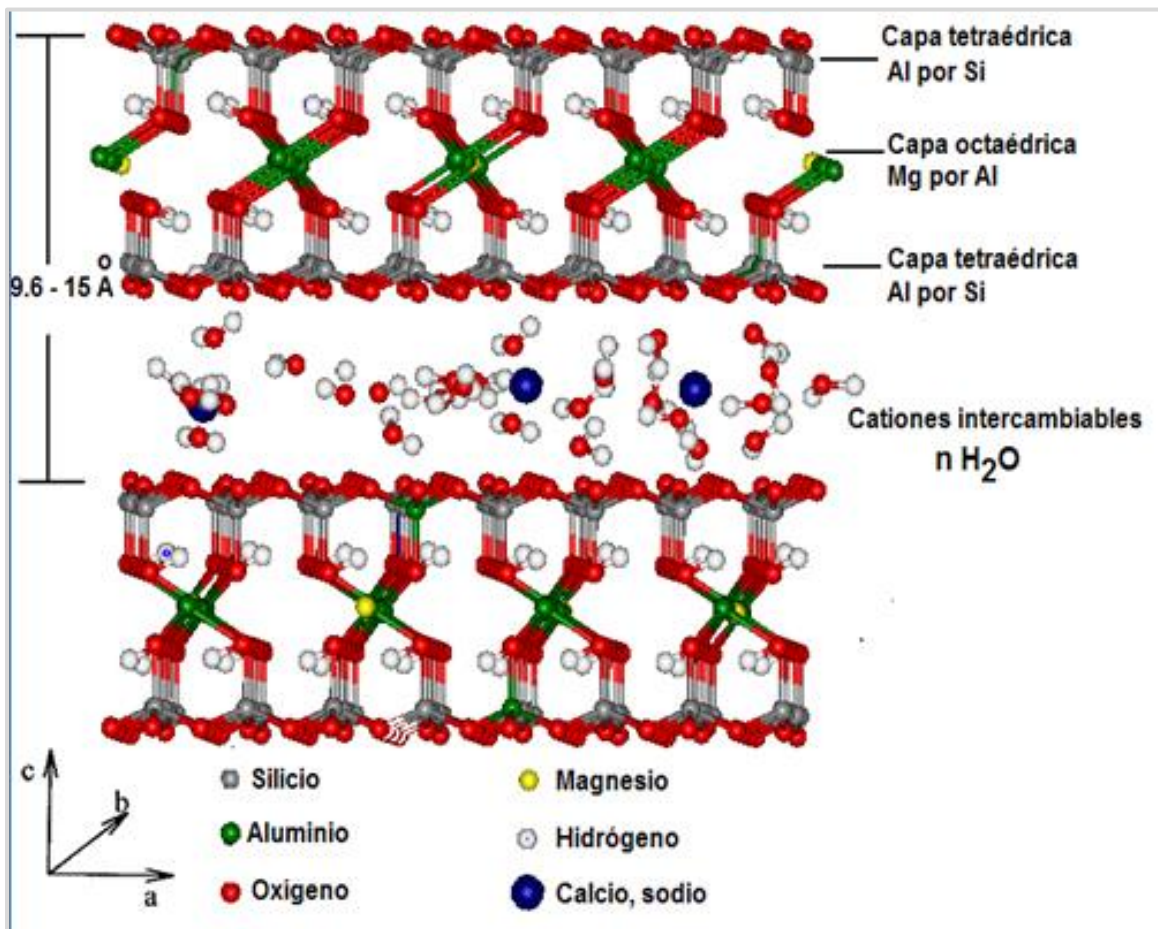


Figura 5 Representación esquemática de la estructura de un filosilicato T:O:T

Esta es la estructura que permite a las esmectitas tener propiedades superficiales únicas de acidez, intercambio iónico y la absorción de moléculas polares, las cuales al introducirse en el espacio interlaminar causan el hinchamiento de la estructura laminar. La especie mineral más importante de las esmectitas es la montmorillonita.

1.3.3 Propiedades fisicoquímicas de las arcillas

Debido a su pequeño tamaño y morfología laminar, las partículas arcillosas presentan elevadas áreas superficiales; además de la existencia de cargas sin compensar que atraen a iones y moléculas de agua. Todas estas propiedades justifican su alta reactividad superficial, responsable de los fenómenos de adsorción, intercambio iónico e hidratación que se describen a continuación.

Área superficial y superficie específica

El pequeño tamaño de partícula de las arcillas confiere a las arcillas una elevada área superficial. Además, la morfología laminar origina una mayor área superficial que otras partículas minerales. La superficie específica, se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en m^2/g .

En el caso de las arcillas expansivas, la superficie específica es elevada, lo que facilita el contacto de las moléculas de agua con la estructura de las partículas de arcilla y su posterior incorporación a ésta.

Las montmorillonitas presentan un valor elevado de superficie específica que varía de 80 a $300 \text{ m}^2/\text{g}$.

Adsorción y absorción

A la adhesión de un soluto (sorbato) a las superficies externas de un sólido (sorbente), se le denomina *adsorción*. El término absorción se emplea en minerales arcillosos con espacio

interlaminar, como las esmectitas, que puedan intercalar en su estructura cationes hidratados y otras moléculas. Estos minerales, con superficies externas e internas, presentan tanto adsorción como absorción. La absorción depende de la densidad, viscosidad y tensión superficial del líquido empleado, mientras que la adsorción está más influenciada por el tamaño, la forma y la polaridad de las moléculas del líquido implicado.

La capacidad de adsorción se expresa en porcentaje de adsorbato con respecto a la masa y depende, para una misma arcilla, de la sustancia de que se trate.

La capacidad de adsorción de agua de las arcillas montmorilloníticas es mayor al 100% de su peso.

Capacidad de intercambio iónico

Cuando una sustancia que está cargada se sitúa en contacto con una solución iónica, provoca la atracción de iones de signo contrario que se concentran en la interfase *sólido - solución*. El intercambio se produce porque los iones están débilmente adsorbidos en la superficie, por lo que pueden ser reemplazados por otros con facilidad, manteniendo la carga. El fenómeno está regulado por el equilibrio dinámico entre los iones adsorbidos y los de la solución, y se denomina *intercambio iónico*.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se define como la capacidad de la superficie de la arcilla para fijar cationes de una fase líquida, desorbiendo al mismo tiempo cantidades equivalentes de otros cationes.

La CIC de un mineral depende de la densidad de carga superficial y de su superficie específica, se mide en miliequivalentes por 100 g de arcilla seca.

La montmorillonita presenta valores de CIC de 80 a 200 meq/100g (Borden & Giese, 2001).

Capacidad de hidratación y expansión

Todas las arcillas atraen agua a sus superficies, pero sólo algunas la introducen en su estructura. La adsorción es la adición de moléculas de agua sobre la superficie de la partícula arcillosa; la absorción es la incorporación de moléculas dentro del cristal. Las esmectitas atraen agua sobre las superficies, pero también entre las láminas de su estructura, lo que provoca la formación de hidratos y cambios de volumen (hinchamiento).

La capacidad de hidratación se ve modificada drásticamente por el intercambio catiónico. De esta forma, cuando la esmectita sódica entra en contacto con el agua (desionizada), los iones Na^+ tienden a desplazarse hacia las superficies laminares, provocando un incremento del contenido de agua en el espacio interlaminar y formando dobles capas que se repelen unas a otras y conducen a la expansión de la esmectita. Los iones Ca^{2+} permanecen en el plano a la mitad entre las dos láminas y continúan ejerciendo una acción electrostática entre ellas. En esta situación, las dobles capas sólo se originan en las superficies externas de las partículas de esmectita, sin producir expansión.

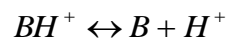
En el caso de la montmorillonita, la expansión por hinchamiento se detiene cuando la distancia entre las láminas hidratadas alcanza alrededor de 10 Å.

Acidez y superacidez

Una de las propiedades que hace a las arcillas materiales útiles en la catálisis es su comportamiento como ácidos. La acidez en las arcillas modificadas con ácidos se incrementa debido al ácido libre y a la remoción de iones de la capa octaédrica (Mg^{2+} y Al^{3+}) por efecto del ácido, provocando un cambio en el área específica, porosidad, tipo y concentración

de iones en el espacio interlamilar, así como modificaciones estructurales. Los superácidos aumentan aún más la actividad catalítica de las arcillas (Jong, 2004) generando sitios superácidos en el sólido, dando lugar a un *sólido superácido* (Olah & Prakash, 1985).

Para medir la fuerza de acidez de un sólido superácido se emplea la función de acidez de Hammett (Hammett, 1932). El método consiste en medir el grado de protonación de un indicador básico débil en una solución ácida. Esta escala registra los intervalos de acidez de superácidos y H_0 es un equilibrio *ácido – base* donde son utilizados varios indicadores para validar la función; esto de acuerdo con la siguiente reacción de equilibrio:



Se define de manera general B y BH^+ como la base y el ácido conjugado para el indicador respectivo.

La expresión de H_0 como una función de la constante de equilibrio, está definida por la siguiente ecuación¹:

$$H_0 = pK_{BH^+} - \log \frac{C_B}{C_{BH^+}}$$

Guillespie definió a un superácido sólido como un sólido cuya fuerza de acidez es mayor que la del ácido sulfúrico al 100%, el cual tiene un valor de la función de acidez de Hammett menor que -12 (Gillespie & Peel, 1972).

¹ Los intervalos de acidez en superácidos sólidos son aproximaciones del valor real y no son datos generalizados para sistemas heterogéneos.

1.3.4 Arcillas modificadas y su aplicación en catálisis

Para reemplazar a los catalizadores homogéneos se diseñan catalizadores ecoamigables que son sólidos ácidos generados a partir de la inmovilización de ácidos de Lewis (halogenuros de metales) y ácidos de Brønsted (ácido sulfúrico, clorhídrico, fosfórico, ácidos fluorosulfónicos y heteropoliácidos) sobre zeolitas, aluminosilicatos o arcillas mesoporosas. Estos sólidos ácidos pueden ser caracterizados por la distribución de sitios ácidos de diferente tipo y fuerza, que permiten promover diferentes tipos de reacciones químicas (Kevan, 2004), (Wagholikar, 2007).

La utilización de materiales sólidos ácidos presenta muchas ventajas, ya que reducen problemas de inseguridad, toxicidad, ambientales, ecológicos, de costos por manejo, almacenamiento y emisiones peligrosas a la atmósfera, no son corrosivos y además son fácilmente separables del seno de la reacción por filtración.

Algunas reacciones catalizadas de forma homogénea se han heterogeneizado al soportar los reactivos sobre catalizadores tales como las arcillas y las arcillas modificadas. Por ejemplo: adición, adición tipo Michael, adición e inserción de carbenos, hidrogenación, alilación, acilación, reacciones períclicas, reacciones de condensación, formación de aldoles, síntesis de iminas, de heterociclos, reacciones de esterificación, reacciones de rearrreglos, de isomerización, ciclización de reacciones, oxidación de alcoholes, deshidrogenación, epoxidación, etc (Nagendrappa, 2011).

Debido a las diversas aplicaciones que presentan las arcillas como catalizadores, surge la necesidad de investigar sus propiedades (composición química, estructura y propiedades físicas y químicas) y de ser necesario modificarlas. Al respecto, el tipo de arcillas modificadas más comunes pueden obtenerse por intercambio iónico, adsorción de compuestos orgánicos y acidificación. Dichas modificaciones han sido de gran importancia en el diseño

de nuevos materiales ecológicos, por ejemplo nanocompósitos con aplicación en catálisis heterogénea, impulsando la transformación de diversos procesos químicos.

Se denomina *nanocompósito* a un material compuesto por dos o más componentes, de los cuales al que se encuentra en mayor porcentaje se le denomina matriz y al de menor porcentaje carga, la cual se encuentra dispersa en tamaño nanométrico (Spowart, 2010). Tanto la matriz como la carga, pueden ser de diversos materiales, por ejemplo: metálica, inorgánica (óxidos metálicos y no metálicos), orgánica (polímeros). Esto permite obtener nanocompósitos de matriz – carga: metal – metal, metal – inorgánico o inorgánico – metal, orgánico – metal, orgánico – inorgánico, entre otros.

En esta tesis se empleó un nanocompósito de matriz superácida y una arcilla de estructura laminar con dimensiones nanométricas del tipo filosilicatos 2:1 como es la montmorillonita. El nanocompósito fue generado modificando a la montmorillonita mediante la intercalación de ácido trifluorometansulfónico con el objeto de proporcionarle cualidades catalizadoras al aportarle un carácter más ácido e hidrofóbico y aumentar su distancia interlaminar. La actividad catalítica del nanocompósito se evaluó en la reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel.

1.4 Biodiesel

Los biocombustibles se han convertido en tema protagónico en la agenda global actual debido al impacto en la seguridad energética y alimentaria, en la economía y en el medioambiente. En esta sección, se tratan aspectos básicos relacionados con la producción de este biocombustible: las reacciones químicas involucradas, las materias primas empleadas y los procesos de obtención actuales.

1.4.1 El concepto de biodiesel

El inventor de los motores tipo diesel, Rudolf Christian Karl Diesel (1858 – 1913), demostró el uso de aceites vegetales como sustituto del combustible diesel en el siglo XIX (Orchard, Jon, & Jhon, 2007). Sin embargo, el empleo de aceites vegetales conduce a una serie de inconvenientes técnicos que limitan su utilización directamente en motores diesel (Knothe, Bagby, & Dunn, 2002).

Una solución a este problema es la transformación del aceite, del tal modo que se obtenga un combustible con propiedades parecidas a las del combustible diesel convencional. En este sentido se han planteado alternativas, como la descomposición térmica del aceite o pirólisis (Schuchardt & Sercheli, 1998), la preparación de microemulsiones (Ziejewski, 1984) y la transesterificación de los triglicéridos en mezclas de ésteres simples o monoalquilésteres de ácidos grasos (Schwab, 1987).

La transesterificación es un proceso que fue desarrollado por los científicos E. Duffy y J. Patrick a mediados del siglo XIX, cuarenta años antes que Diesel desarrollara el motor de combustión interna. Se destaca como el proceso de modificación de aceite más viable y empleado a nivel industrial para obtener el combustible que actualmente se denomina biodiesel. El término *biodiesel* fue utilizado por primera vez en la literatura científica en el año 1988 (G. Knothe, 2005). El prefijo *bio-* hace referencia a su naturaleza renovable y biológica en contraste con el combustible diesel tradicional derivado del petróleo; mientras que *-diesel* se refiere a su uso en motores de este tipo.

1.4.2 Transesterificación

La transesterificación se refiere a la reacción entre un triglicérido y un alcohol para producir ésteres alquílicos de ácidos grasos, biodiesel, y glicerol (Figura 6). En la reacción se transforman las moléculas de triglicéridos, grandes y ramificadas, en moléculas de ésteres alquílicos, lineales y de menor tamaño similares a las del diesel.

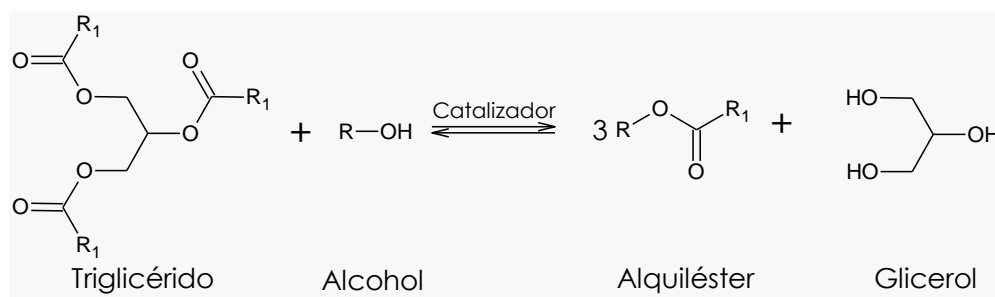


Figura 6 Reacción de transesterificación de un triglicérido con un alcohol²

La reacción de transesterificación es una secuencia de tres reacciones reversibles (Figura 7) donde los triglicéridos son convertidos a diglicéridos, monoglicéridos y finalmente glicerol (Schuchardt & Sercheli, 1998), (Meher & Vidya, 2006), (Henao, 2007).

²R es la cadena hidrocarbonada que identifica al ácido en particular

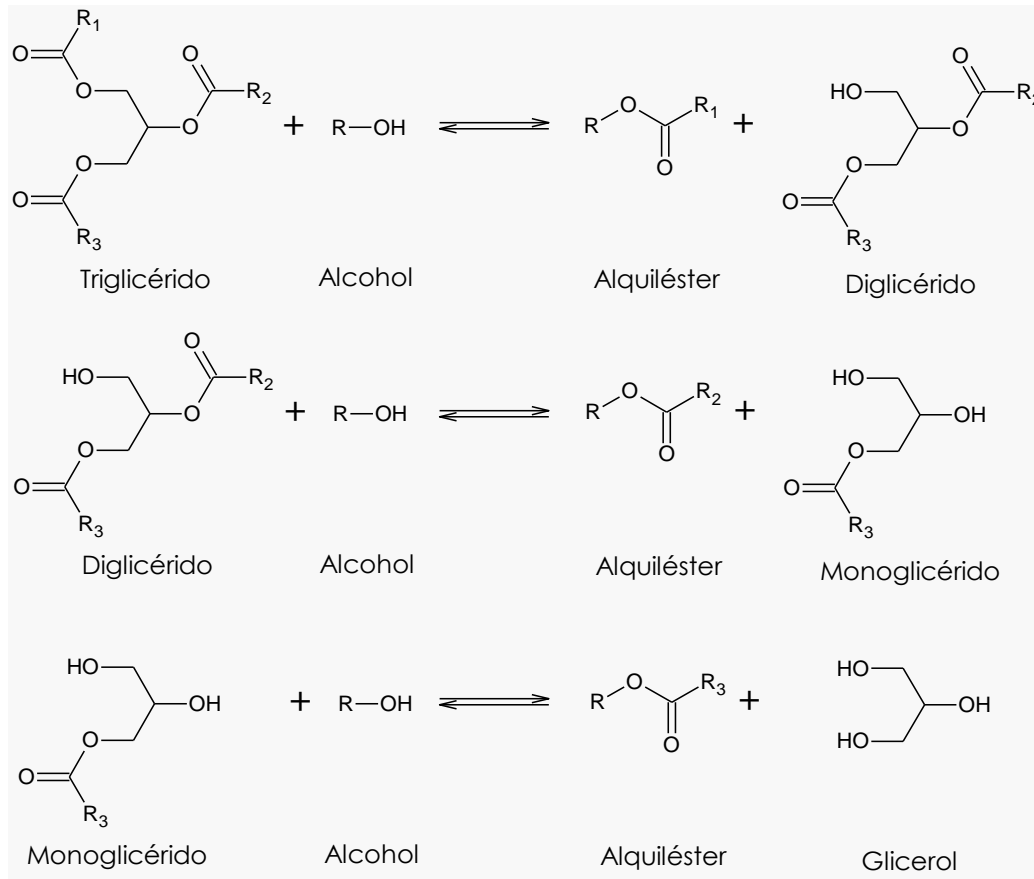


Figura 7 Etapas sucesivas y reversibles de la reacción de transesterificación

Para mejorar el rendimiento y disminuir el tiempo de la reacción de transesterificación se requiere de un catalizador. Los catalizadores utilizados pueden ser clasificados de la siguiente manera: catalizadores homogéneos (básicos y ácidos) y catalizadores heterogéneos (básicos, ácidos y enzimáticos).

La transesterificación básica homogénea generalmente es más rápida y menos costosa aún comparada con la ácida u otros tipos de catalizador. Las bases fuertes como el NaOH y el KOH son los catalizadores más comunes (Agarwal A. K., 2007). Sin embargo, para funcionar óptimamente se requiere de una materia prima de alta calidad, es decir de aceites con una concentración baja de ácidos grasos libres, sin gomas ni impurezas (Moser, 2009). También es indispensable que su humedad sea mínima, de lo contrario se presentarán reacciones

secundarias de neutralización de ácidos grasos libres (Figura 8) (Rashid, 2008) o de saponificación (Figura 9) (Canakci, 2001).

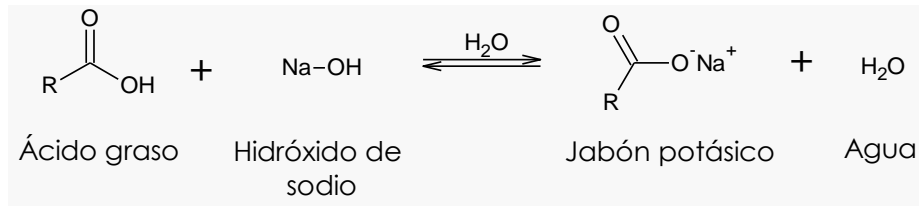


Figura 8 Reacción de neutralización de ácidos grasos libres

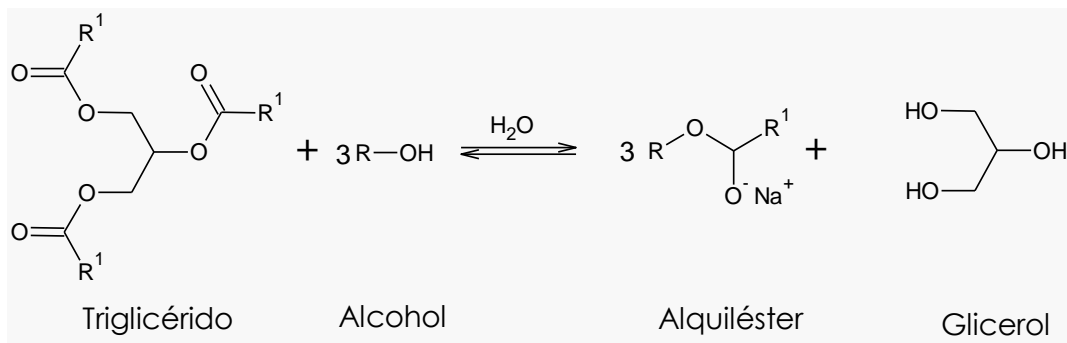


Figura 9 Reacción de saponificación de un triglicérido

Los catalizadores ácidos son recomendados para transesterificar aceites con un alto contenido de ácidos grasos libres (May, 2004). Los ácidos más utilizados son los ácidos fosfórico, sulfúrico, sulfónico y clorhídrico (Helwani, 2009). Además, se emplean para pretratar algunos aceites como una etapa previa a la transesterificación básica, debido a que también esterifican a los ácidos grasos libres contenidos en las grasas y los aceites (Figura 10) consiguiendo altos rendimientos (Pinzi, 2009). Sin embargo, la reacción es lenta y requiere temperaturas y presiones más altas y demanda mayores cantidades de alcohol. Al igual que la catálisis básica la reacción es afectada por la presencia de agua, disminuyendo el rendimiento de la reacción (Moser, 2009).

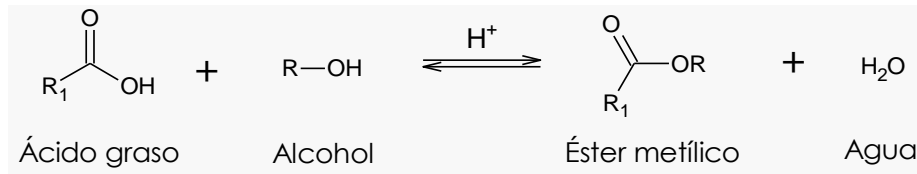


Figura 10 Reacción de esterificación de un ácido graso

Por otro lado, la transesterificación heterogénea, emplea sólidos de naturaleza ácida o básica para promover la reacción. Son fácilmente recuperables por decantación o filtración al final. Entre los tipos de catalizadores heterogéneos que más se han evaluado para la producción de biodiesel están los producidos por impregnación de bases, sales, nitratos y óxidos metálicos sobre soportes como alúmina, sílice o resinas (Xie & Peng, 2006), (Liu & He, 2008), (Vyas & Subrahmanyam, 2009).

También se han evaluado catalizadores enzimáticos. Las enzimas convierten a los ácidos grasos libres en ésteres y no son inhibidas por la presencia de agua. Sin embargo, el alcohol o el glicerol pueden inactivar las enzimas al acumularse, pero su mayor inconveniente es que los costos de producción de las lipasas son mucho mayores que los catalizadores básicos o ácidos (Mittelbach, 2003), (Haas, 2005).

1.4.3 Materia prima

A continuación se detalla la naturaleza y composición química de las materias primas utilizadas para la elaboración del biodiesel.

Triglicéridos

Químicamente los acilglicéridos se definen como ésteres del alcohol glicerol. Según el número de ácidos grasos unidos, resultan mono, di y triglicéridos.

Por lo tanto, los triglicéridos, son compuestos químicos constituidos por 3 moléculas de ácidos grasos libres esterificados a una molécula de glicerol (Figura 11). También se conocen con el nombre de *grasas neutras*.

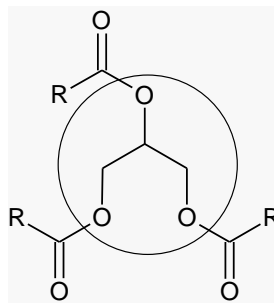


Figura 11 Representación de un triglicérido³

Las grasas neutras suelen diferenciarse en dos grandes grupos atendiendo a su origen y estado físico: grasas vegetales y grasas animales. Las grasas vegetales se conocen en general como aceites y son líquidas, en ellas abundan los ácidos grasos insaturados de bajo punto de fusión. Las grasas animales se conocen como sebos y mantecas, tienen alto contenido de ácidos grasos saturados y presentan mayores puntos de fusión.

Los aceites y grasas recién extraídos de los animales o semillas oleaginosas se denominan *crudos*. Además de los triglicéridos, contienen cantidades variables de otras sustancias pre-

³En el círculo se resalta el glicerol

entes naturalmente, como ácidos grasos libres, proteína, fosfolípidos, fosfátidos, ceras, resinas, gomas y pigmentos. Cuando se produce biodiesel algunas de estas sustancias son desfavorables para la producción, pero otras pueden permanecer sin alterar sus propiedades físicas o químicas.

Ácidos grasos

Los ácidos grasos están conformados por una cadena alquílica con un grupo *carboxil* terminal. La fórmula básica de una molécula completamente saturada es $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$. Los ácidos grasos varían en la longitud de la cadena desde 16 hasta 24 carbonos y en el número de insaturaciones (dobles y triples enlaces). Según la naturaleza de la cadena hidrocarbonada, se distinguen tres grandes grupos de ácidos grasos: saturados e insaturados. El biodiesel contiene cerca de 14 diferentes tipos de ácidos grasos como se muestra en la Tabla 2 (Blangino, 2004), estos son transformados a ésteres de metilo. Las fracciones diferentes de cada tipo de éster de metilo se presentan en varios tipos de materias primas.

Tabla 2 Fórmula estructural para los ácidos grasos presentes en el biodiesel

Ácidos grasos	Carbonos y dobles enlaces	Estructura química (= denota los dobles enlaces)
Caprílico	C ₈	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH
Cáprico	C ₁₀	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH
Láurico	C ₁₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH
Mirístico	C ₁₄	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH
Palmítico	C _{16:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
Palmitoleico	C _{16:1}	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Esteárico	C _{18:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH
Oleico	C _{18:1}	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Linoleico	C _{18:2}	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Linolénico	C _{18:3}	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Arácido	C _{20:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH
Eicosenoico	C _{20:1}	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₉ COOH
Beénico	C _{22:0}	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ COOH
Euríico	C _{22:1}	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₁₁ COOH

Fuentes de materia prima

Al elegir la fuente de materia prima para la producción de biodiesel, se debe considerar que los aceites y grasas presentan diversas propiedades físicas (densidad, viscosidad, punto de fusión, índice de refracción) y químicas (índice de acidez, índice de yodo, índice de peróxido, índice de saponificación, índice de éster) y alguna de ellas pueden afectar al proceso. En la Tabla 3 se muestra una visión general de las principales características de los aceites y cómo afectan en la producción de biodiesel y su calidad final.

Tabla 3 Efectos de las propiedades de la materia prima sobre el proceso de producción y la calidad del biodiesel

Efectos sobre el proceso de producción	
Índice de acidez	Alta acidez interfiere en la transesterificación alcalina, produciendo jabones
Contenido de fósforo	Genera emulsiones durante la producción y purificación del biodiesel
	Definen tipo de pretratamiento
Efectos sobre la calidad del biodiesel	
Índice de peróxido	Alto IP indica proceso de oxidación en marcha
Índice de yodo	Alto IY puede indicar menor punto de fusión y mejores propiedades de flujo en frío. Bajo IY indica menor estabilidad y la oxidación y polimerización (menor riesgo de formación de sólidos) y mayor número de cetano (mejor calidad de combustión).
Contenido de insolubles	Insolubles en el aceite resultan en insolubles en el biodiesel, lo que genera problemas para el motor.

La producción de biodiesel proviene mayoritariamente de los aceites extraídos de semillas oleaginosas tradicionales, especialmente girasol, soja y palma. La producción de aceites vegetales es factible a partir de más de 300 especies diferentes. Sin embargo las condiciones climáticas, geográficas, el rendimiento de cultivo, el contenido en aceite y la necesidad de mecanizar la producción limitan actualmente las plantas oleaginosas rentables a unas cuantas especies. La Tabla 4 muestra algunas de las composiciones típicas de ácidos grasos en algunos aceites vegetales.

Tabla 4 Composición de ácidos grasos de varias grasas y aceites comestibles en porcentaje de peso total de ácidos grasos.

Aceite o grasa	Ácido Cáprico C10:0	Ácido Láurico C12:0	Ácido Mirístico C14:0	Ácido Palmítico C16:0	Ácido Esteárico C18:0	Ácido Oleico C18:1	Ácido Linoleico C18:2	Ácido α -Linolénico C18:3
Sebo vacuno	-	-	3	24	19	43	3	1
Manteca de cerdo	-	-	2	26	14	44	10	-
Aceite de canola	-	-	-	4	2	62	22	10
Aceite de maíz	-	-	-	11	2	28	58	1
Aceite de palma	-	-	1	45	4	40	10	-
Aceite de soja	-	-	-	11	4	24	54	7
Aceite de girasol	-	-	-	7	5	19	68	1

Aunque las dos fuentes más comunes de aceites y grasas para producir biodiesel son cultivos oleaginosos y tejidos adiposos de animales, se está experimentando en diversos lugares para obtener biodiesel a partir de algas productoras de aceites, aceites residuales de cocina y grasas residuales provenientes, por ejemplo, de plantas de tratamiento de aguas o de trampas de separación de grasas.

Alcohol

La transesterificación se puede realizar con cualquier alcohol de bajo peso molecular aunque generalmente se emplea metanol (Rashid, 2008) o etanol (Alamu, 2008) debido a que son técnica y económicamente más convenientes (Demirbas, 2003).

Otros alcoholes pueden ser utilizados, por ejemplo, propanol, isopropanol, butanol y pentanol. La desventaja es que estos alcoholes son mucho más sensibles a la contaminación con agua (la presencia de agua en mínimas cantidades inhibe la reacción o la desvía a

reacciones secundarias cuando se realiza por medio de catálisis homogénea) y son más costosos.

1.4.4 Condiciones de reacción

Tiempo

El rendimiento de la transesterificación es directamente proporcional al tiempo de reacción, sin embargo puede variar dependiendo del tipo de materia prima y del catalizador que se utilice. Generalmente, la formación de alquilésteres es abundante en los primeros 50 minutos con una buena agitación y condiciones óptimas, pero es casi nula con el avance de la reacción después de 120 minutos (Darnoko, 2000).

Temperatura y presión

El rendimiento de la reacción es directamente proporcional a la temperatura (Ma & Hanna, 1999). La transesterificación puede ocurrir a presión atmosférica y a diferentes temperaturas dependiendo de la materia prima utilizada. Frecuentemente la transesterificación se lleva a cabo a una temperatura cercana al punto de ebullición del alcohol (a 60 °C cuando se utiliza metanol); sin embargo se han estudiado temperaturas que varían desde 25 a 250 °C (Fukuda, 2001).

El biodiesel también puede ser producido mediante métodos a alta presión, por ejemplo a 100 bares y 250 °C disponiendo de grandes cantidades de metanol y sin necesidad de pretratamiento de la materia prima o usando metanol a condiciones supercríticas a 350 °C y 43 MPa, aunque estos procesos no son apropiados para la producción de biodiesel a nivel industrial debido a los altos costos (Pinzi, 2009).

Relación molar

La reacción estequiométrica requiere 1 mol de triglicérido y 3 mol de alcohol para producir 3 mol de ésteres y 1 mol de glicerol. La transesterificación es una reacción de *equilibrio reversible* que necesita un exceso de alcohol para desplazarse hacia la formación de productos. Si la cantidad de alcohol no es suficiente, el producto contendrá monoglicéridos y diglicéridos, los cuales cristalizan muy fácilmente en el biodiesel disminuyendo su calidad (Agarwal A. K., 2007), (Van Gerpen, 2005). El exceso de alcohol puede ser recuperado después de la reacción (Enweremadu, 2009).

1.4.5 Tecnologías para la producción de biodiesel

Las tecnologías para la producción de biodiesel se pueden clasificar de acuerdo con diferentes criterios, no excluyentes entre sí, como: el sistema catalítico utilizado en la reacción, las condiciones de reacción y la materia prima de partida. A continuación se presenta, a modo de resumen, una comparación de los requerimientos técnicos, ventajas y desventajas de las principales metodologías investigadas actualmente (Tabla 5).

Tabla 5 Características principales de los procesos de la producción de biodiesel

Método	Transesterificación alcalina	Esterificación ácida y alcalina	Transesterificación alcalina con etanol	Transesterificación enzimática	Transesterificación heterogénea	Transesterificación supercrítica	Transesterificación supercrítica
Catalizador	NaOH, KOH	H ₂ SO ₄ y NaOH, KOH	NaOH, KOH	Lipasas	Óxidos metálicos	-	-
Alcohol	Metanol	Metanol	Etanol	Metanol	Metanol	Metanol	Metanol
Temperatura (°C)	50 – 80	50 – 80	30 – 70	30 – 40	Variable	320	280
Presión (bar)	1	1	1	1	Variable	400	128
Tiempo de reacción (min)	60 – 120	60 + 60	60	720	Variable	5 – 15	5 – 15
Sensibilidad a la presencia de agua	Si	Si	Alta	No	Variable	No	No
Sensibilidad a AGL	Si	No	Si	No	Variable	No	No
Pretratamiento requerido	Neutralización del aceite	Esterificación ácida	Neutralización y secado de aceite	No	No	No	No
Remoción del catalizador	Neutralización y lavado	Neutralización y lavado	Neutralización y lavado	Filtrado	Filtrado	No necesario	No necesario
Remoción de jabones	Lavado con agua	Lavado con agua	Lavado con agua	No necesario	No necesario	No necesario	No necesario
%R final	96	96	95	95	96	98	98
Calidad del glicerol	Baja	Baja	Baja	Alta	Alta	Alta	Alta
Efluentes	Alcalinos jabonosos, agua	Ácidos y jabones, agua	Alcalino jabonosos, agua	No hay	No hay	Agua de refrigeración	Agua de refrigeración
Otros	Limitado a aceites de buena calidad	Equipos anticorrosivos	Limitado a aceites de buena calidad y etanol anhidro	Se necesitan co-solventes. Separación por centrifugación. Enzimas costosas	Proceso en dos etapas	Altos costos de inversión y operación compensados por menor pre y post-tratamiento	Co-solvente: propano. Altos costos de inversión y operación, menor pre y post-tratamiento

1.5 Caracterización del catalizador

La arcilla utilizada como catalizador es una bentonita que proviene de Durango, México (M – Nat), su componente principal es montmorillonita (Vargas-Rodríguez, 2008) y ha sido modificada con el ácido trifluorometansulfónico (M – HSO₃CF₃). Dicha arcilla fue preparada con anterioridad y se caracterizó utilizando las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectrofotometría de absorción infrarroja (IR) y resonancia magnética nuclear con giro de ángulo mágico (RMN-GAM) para los núcleos de ²⁹Si y ²⁷Al, las propiedades texturales por la técnica de adsorción de N₂ aplicando los métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para el análisis de las isothermas, la morfología determinada por microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis por resonancia paramagnética electrónica (RPE), la función de acidez de Hammett y acidez libre total (Vargas-Rodríguez, Gómez-Vidales, Vázquez-Labastida, & Salmón, 2007).

1.5.1 Difracción de rayos X

El patrón de DRX de la bentonita natural (Figura 12) se exhibe la presencia de tres fases cristalinas que son: montmorillonita (M), cristobalita (C) y cuarzo (Q). Los datos indican un alto grado de cristalinidad para la montmorillonita identificada con la tarjeta JCPDS 29-1498. La primera reflexión con intensidad del 100%, se asigna para d_{001} con un valor de 12.30 Å, típico de montmorillonitas que presentan una capa molecular de agua adsorbida entre sus láminas (G.W. Brindley, 1980). La cristobalita, se identificó con las reflexiones d_{101} (4.044 Å), d_{111} (3.121 Å), d_{102} (2.855 Å) y d_{112} (2.481 Å) y para cuarzo con las reflexiones en d_{100} (4.296 Å), d_{101} (3.346 Å), d_{110} (2.481 Å), d_{112} (1.819 Å), d_{211} (1.544 Å), que corresponden a las tarjetas JCPDS: 39-1425 y 46-1045 respectivamente.

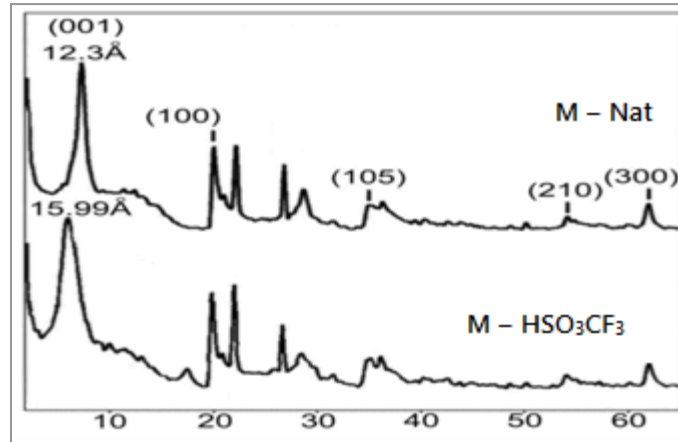


Figura 12 Patrones de difracción de M - Nat y M - HSO₃CF₃

El patrón de difracción de rayos X de la muestra tratada con HSO₃CF₃, presenta las mismas fases observadas para M - Nat, sin embargo la reflexión d_{001} correspondiente a la distancia interlaminar de la montmorillonita, presenta un incremento de 12.30 a 15.99 Å, sugiriendo una intercalación del ácido trifluorometansulfónico en los sitios de intercambio. Además, se observa una reducción y ensanchamiento de esta misma reflexión. Este cambio en la señal, indica una pérdida de cristalinidad en la estructura y una reducción en el tamaño de partícula de la de la montmorillonita.

Tamaño de partícula

El tamaño de partícula de la montmorillonita presente en la muestra de bentonita, determinada por el método de Scherrer (West, 1984), se ve reducida de 15.90 nm para montmorillonita en la bentonita natural a 5.93 nm para la montmorillonita de la muestra de bentonita tratada con HSO₃CF₃.

Ecuación de Scherrer

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

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

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

$\beta =$ Ancho del pico en radianes

$\theta =$ ángulo de incidencia

M – Nat

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

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

$\beta =$ Ancho del pico en radianes = $\frac{1}{2}(7.5 - 6.5) / (57.166 \text{ radianes}) = 8.72 \times 10^{-3}$

$\theta =$ ángulo de incidencia = 3.33°

$$D = \frac{(0.9)(0.154178 \text{ nm})}{8.74 \times 10^{-3} \cos 3.33^\circ} = 15.9061 \text{ nm}$$

M – HSO_3CF_3

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

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

$\beta =$ Ancho del pico en radianes = $\frac{1}{2}(6.66 - 4.0) / (57.166 \text{ radianes}) = 0.023$

$\theta =$ ángulo de incidencia = 2.66°

$$D = \frac{(0.9)(0.154178 \text{ nm})}{0.023 \cos 2.66^\circ} = 5.93 \text{ nm}$$

El tamaño de partícula de 5.93 nm, indica que el tratamiento de la montmorillonita contenida en la bentonita, con el ácido trifluorometansulfónico forma un nanocompuesto.

1.5.2 Espectrofotometría infrarroja

Las señales observadas en la Figura 13, para M – Nat son características de los grupos hidroxilos de silicato aniónico y los cationes octaédricos de la estructura de la montmorillonita.

La señal más intensa a 1038 cm^{-1} , es atribuida a las vibraciones de alargamiento de las uniones Si-O de la capa tetraédrica y la banda en 519 cm^{-1} a Si-O-Al. La vibración de flexión del grupo OH coordinado a los cationes octaédricos, en 910 cm^{-1} es establecida para AlAlOH y 844 cm^{-1} a AlMgOH respectivamente.

La señal en 791 cm^{-1} corresponde a Si-O y es característica de sílice en cualquier forma alotrópica y en este caso particular, se asigna a impurezas de cuarzo y cristobalita, que coinciden con los resultados obtenidos por difracción de rayos X.

Las bandas de absorción típicas de montmorillonitas están presentes en el espectro de la muestra M – HSO_3CF_3 , que sugiere que la estructura no es afectada por este ácido; sin embargo es importante notar que no presenta las vibraciones de deformación de los grupos OH coordinados a los cationes octaédricos (AlMgOH) cerca de 840 cm^{-1} , y la banda de acoplamiento fuera del plano entre AlO y SiO cerca de 625 cm^{-1} , resultado que indica la posible extracción del catión magnesio por la acción del tratamiento con este ácido.

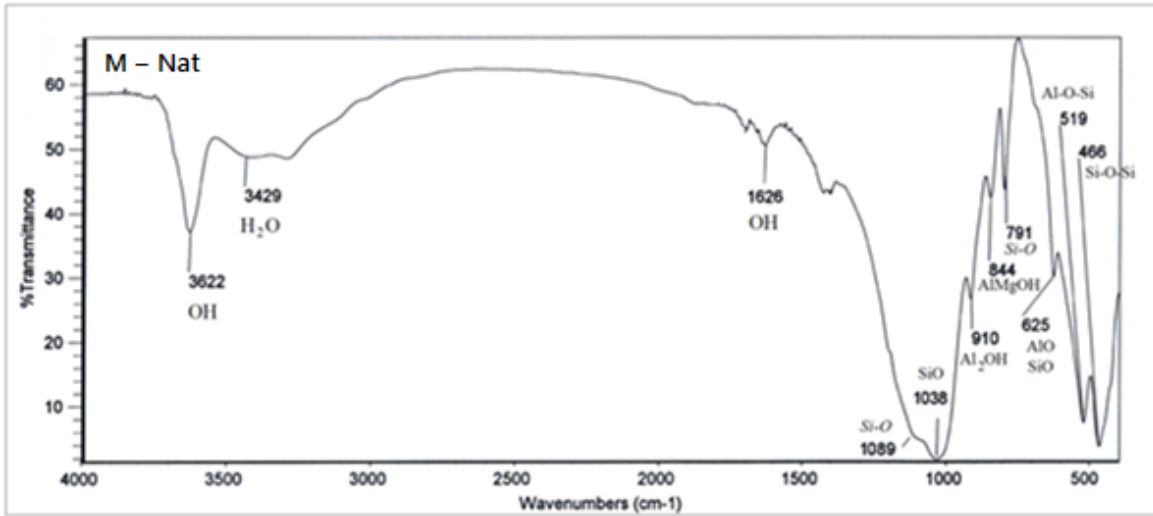


Figura 13 Espectro infrarrojo de M - Nat

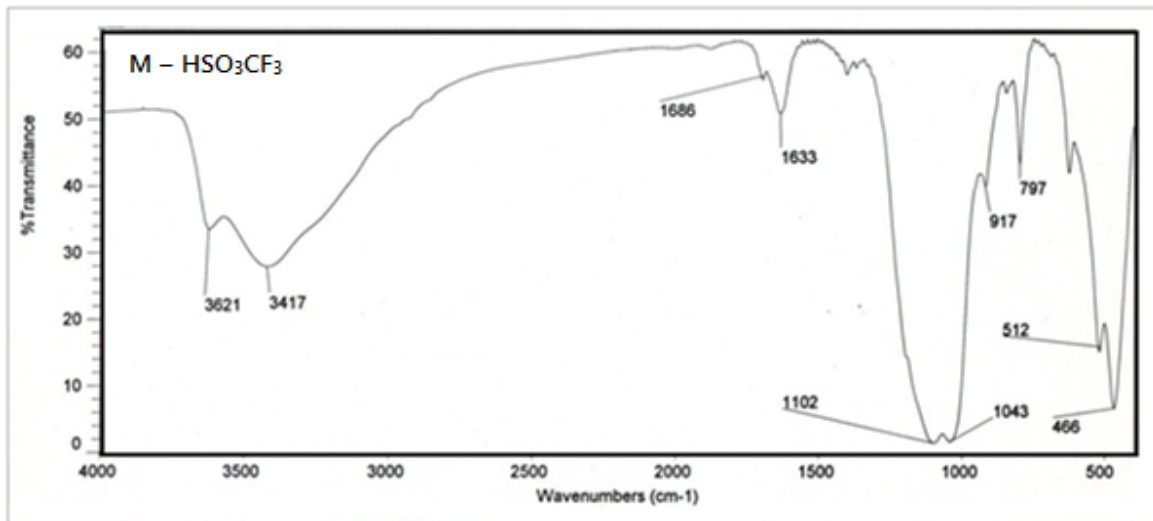


Figura 14 Espectro infrarrojo de M - HSO₃CF₃

1.5.3 Resonancia magnética nuclear con giro de ángulo mágico de ^{29}Si

Los espectros de RMN-GAM ^{29}Si de las muestras son mostradas en la Figura 15, los desplazamientos químicos, las proporciones relativas y las asignaciones se resumen en la Tabla 6. Después del tratamiento superácido, la resonancia alrededor de -93.191 ppm es tomada como indicador de la estructura de filosilicato remanente.

En el espectro de RMN-AM ^{29}Si de M – Nat, se observa una señal ancha en -93.191 ppm, esta señal es asignada a silicio con estructura de filosilicato Q^3 (Weiss, Altaner, & Kirkpatrick, 1987), (Barron, Slade, & Frost, 1985).

Existen además, dos pequeñas señales en -107.737 y -108.864 ppm asignadas a silicio $\text{Si}(\text{OSi})_4$, con un desplazamiento característico para una estructura Q^4 . Las señales en -107.45 y -108.86 ppm se asignan para sílice y son características para sus formas polimórficas de cuarzo y cristobalita respectivamente (Lippmaa, Magi, Samoson, & Engelhardt, 1980).

La muestra M – HSO_3CF_3 , que contiene montmorillonita laminar, de acuerdo a los resultados de DRX, presentan la señal correspondiente a filosilicatos Q^3 ($n\text{Al}$), con un desplazamiento en -95.3 ppm, que indica que la lámina de filosilicato se ha desaliminado parcialmente. También se observa una disminución de la abundancia relativa de la estructura de filosilicato de 88.6% de M – Nat a 86.17. La presencia de una señal alrededor de -110.1 ppm, que se asigna a una mezcla de cuarzo, cristobalita y sílice amorfa, resultado que hace evidente que el tratamiento con el ácido, disuelve parte de la estructura del filosilicato en sílice.

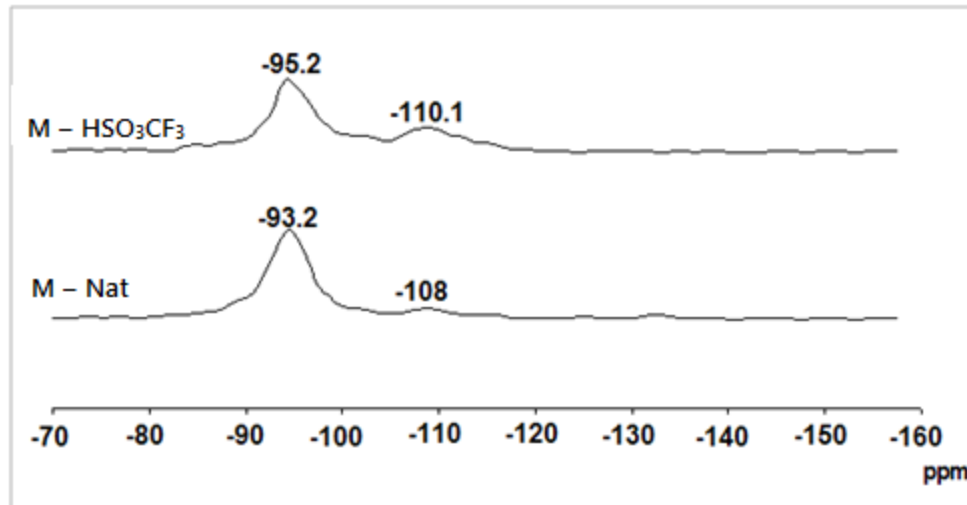


Figura 15 Desconvolución de las señales del espectro de RMN – GAM ²⁹Si de M – HSO₃CF₃ y M – Nat

1.5.4 Resonancia magnética nuclear con giro de ángulo mágico de ²⁷Al

En el espectro de RMN – GAM ²⁷Al de M – Nat (Figura 16), hay una señal en -3.8 ppm, típica para el aluminio octaédrico del filosilicato y una en +55.0 ppm asignada para aluminio tetraédrico (D. Mueller, 1981), (R.F. Mortlock, 1993), (Kao & Chen, 2003), (Smith, 1993).

Es importante mencionar que en montmorillonitas la presencia de esta señal característica de aluminio tetraédrico es debida a los átomos de aluminio que están sustituyendo a los átomos de silicio en la capa tetraédrica (Ohkubo, 2003), (P.F. Barron, 1985). La abundancia relativa de las señales corresponde al 96.7% y 3.3 % respectivamente y una relación Al octaédrico/ Al tetraédrico de 29.3.

El espectro de RMN-AM ^{27}Al de la muestra M – HSO_3CF_3 (Figura 17), presenta una señal principal con un desplazamiento químico de -1.6 ppm, este desplazamiento denota el ambiente octaédrico de los átomos de aluminio. También, se observa otra señal muy pequeña en +103.7, ppm asignada a estructuras de aluminato tetraédrico.

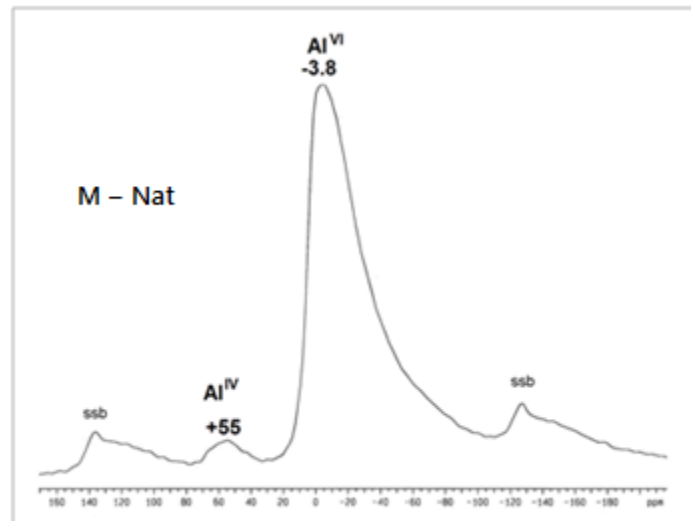


Figura 16 RMN-GAM ^{27}Al de M - Nat

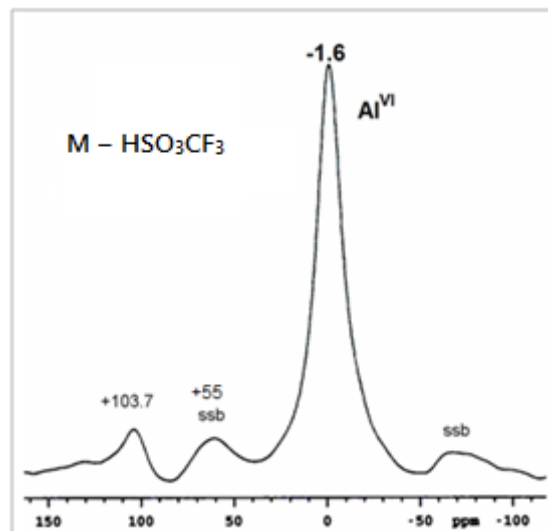


Figura 17 RMN-GAM ^{27}Al de M - HSO_3CF_3

1.5.5 Adsorción de nitrógeno

Las áreas superficiales específicas de BET, volumen, diámetro y distribución de tamaño de poro de la muestra estudiada son enlistadas en la Tabla 6. La muestra tratada con HSO_3CF_3 presenta un área muy grande, de $185 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, comparada con la arcilla natural, $23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Estos valores son comparables con otros materiales mesoporosos utilizados como catalizadores (A. Galarneau, 1995), (C. J. Meyers, 2001).

La Figura 18 exhibe las distribuciones de tamaño de poro, obtenidas por el método BJH, el intervalo de la distribución del diámetro de poro para todas las arcillas se encontró entre $20 - 1000 \text{ \AA}$. Se observa que la distribución de tamaño de poro de la muestra $\text{M} - \text{H SO}_3\text{CF}_3$, es de tipo monomodal al igual que la natural. Después del tratamiento ácido se presenta en el material mesoporoso un enorme incremento en el volumen de los poros, en una relación de 4.3 respecto a la natural; sin embargo este material no posee cavidades más anchas, pero si más profundas.

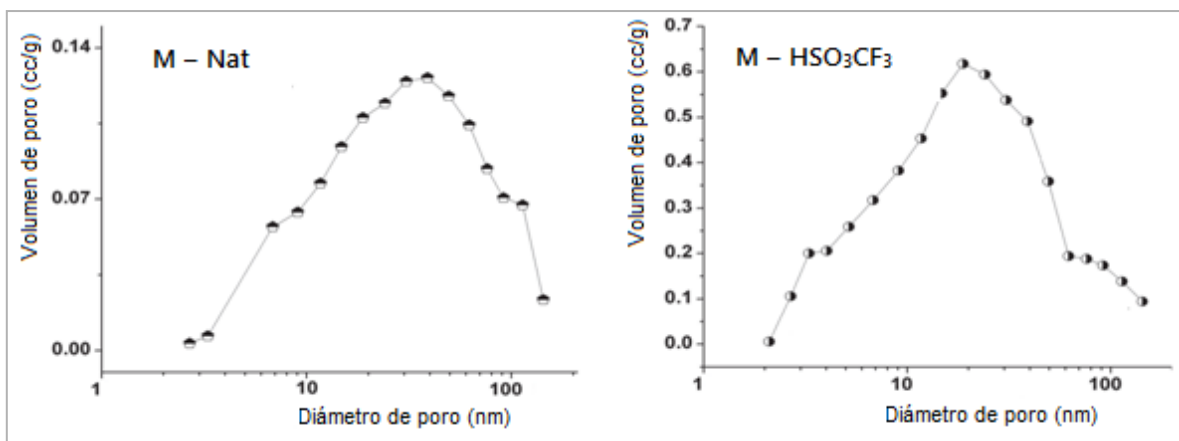


Figura 18 Distribución de tamaño de poro de las muestras $\text{M} - \text{Nat}$ y $\text{M} - \text{HSO}_3\text{CF}_3$

En la Figura 19 se presentan las isothermas de las muestras de bentonita natural y de la acidificada. Ambas presentan un ciclo o lazo de histéresis tipo H3, típico de agregados sólidos o aglomerados consistentes de partículas que presentan poros en forma de rendija, teniendo internamente forma amorfa y diámetros amplios, los cuales son adicionalmente asociados con la condensación (Leofanti, 1998).

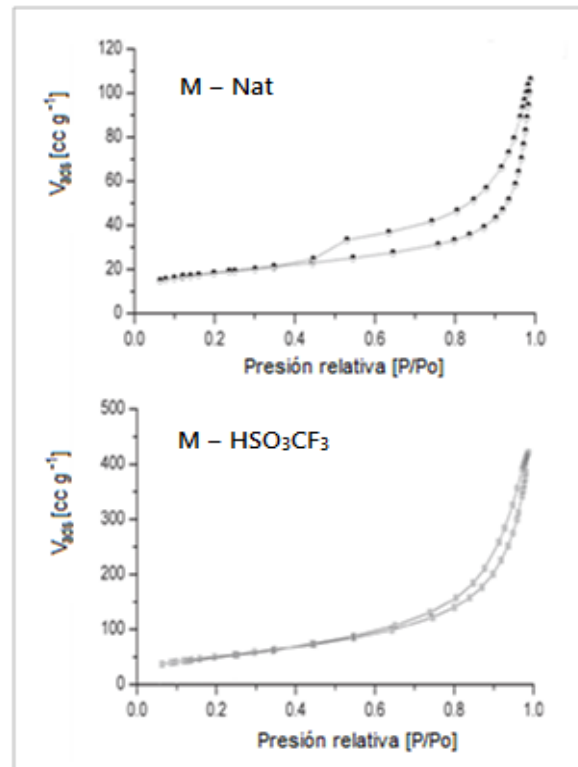


Figura 19 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para M – Nat y M – HSO₃CF₃

Tabla 6 Área específica de BET, diámetro de poro, volumen de poro y distribución de tamaño de poro de M – Nat y M – HSO₃CF₃

Muestra	Área de BET	Volumen de poro	Diámetro de poro	Distribución de tamaño de poro
Unidades	m ² g ⁻¹	cc g ⁻¹	Å	Å
M – Nat	23	0.14	23.000	20 – 1000
M – HSO₃CF₃	185	0.603311	20.790	20-1000

1.5.6 Microscopía electrónica de barrido y microanálisis

Los resultados del microanálisis obtenido por EDXS se presentan en la Tabla 7 y proveen la información del catalizador preparado M – HSO₃CF₃. Por MEB queda clara la importante modificación morfológica de la arcilla. La muestra M – HSO₃CF₃, presenta partículas con cantos más suaves, con estructura laminar y una notoria abundancia de poros.

Tabla 7 Microscopía electrónica de barrido de M – Nat y M – HSO₃CF₃

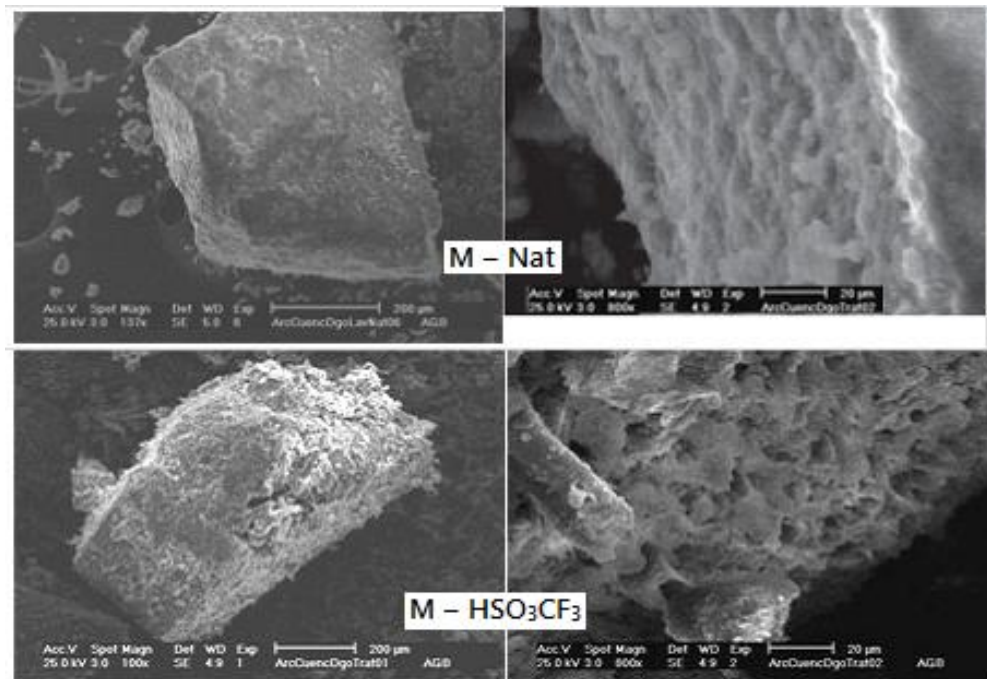


Tabla 8 Análisis por EDXS de M – Nat y M – HSO₃CF₃

Componente	M – Nat	M – HSO ₃ CF ₃
Na ₂ O	4.540	0.138
K ₂ O	0.336	-
MgO	-	2.067
Al ₂ O ₃	12.611	12.597
SiO ₂	61.843	74.642
CaO	1.053	1.679
SO ₃	-	2.309
TiO ₂	0.336	0.272
MnO	0.316	-
FeO	4.474	5.356
Cl	14.460	-

1.5.7 Resonancia paramagnética electrónica

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica para las muestras en polvo de la arcilla natural y la tratada con ácido, son presentados en la Figura 20. Los espectros correspondientes exhiben cambios importantes tanto en la señal alrededor de $g=4.3$ que presenta M – Nat, asignada a Fe⁺³ en alto espín, como en la línea alrededor de $g=2$, para esta señal es importante notar que se observa un tipo de comportamiento para la muestra ácidas que conserva estructura de filosilicato (M – HSO₃CF₃).

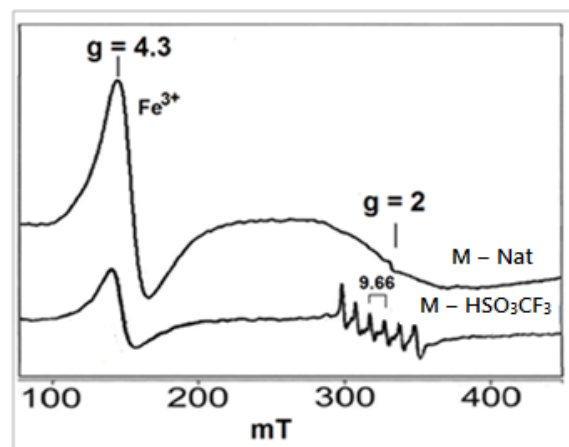


Figura 20 Espectros de RPE a temperatura ambiente de M – Nat y M – HSO₃CF₃

El espectro de M – HSO₃CF₃ (Figura 21) muestra seis líneas anisotrópicas bien definidas, con $g = 2.0125$ y constante de acoplamiento hiperfino $A = 9.66$, típicas de iones Mn²⁺, debida a la transición central $+1/2 \rightarrow -1/2$, en adición exhibe dobletes débiles (Figura 20) entre los componente hiperfinos principales que son asignados a transiciones prohibidas, causadas por distorsión axial del campo cristalino en ausencia de acoplamiento dipolar (McBride, 1995), (M. McBride, 1975). La excelente definición de las señales indica además que los iones manganeso se encuentran diluidos magnéticamente.

De acuerdo a los resultados de DRX, IR y RMN AM ²⁹Si. Los resultados de EPR indican que el tratamiento ácido generó una extracción del manganeso, de la estructura de la bentonita y este quedó en los espacios interlaminares.

1.5.8 Función de acidez de Hammett

La acidez de las arcillas tanto natural como la tratada con el superácido, se obtuvo a través del análisis de los espectros de UV de las soluciones de bases de Hammett y los resultados se presentan en Tabla 9, los valores marcados (+) indican las muestras de arcilla activada que reaccionaron con las bases de Hammett correspondientes, en consecuencia la arcilla en cuestión tiene un H₀ menor a este valor.

De acuerdo a los resultados después del tratamiento ácido H₀ se incrementa de -0.2 (para M – Nat) a -13.75 para la muestra M – HSO₃CF₃.

De acuerdo a los valores de H₀ (mayores a -12 implica sólidos ácidos y menores o igual a -12 sólidos superácidos), por lo tanto M – HSO₃CF₃ es un material superácido.

Tabla 9 Resultados de la función de acidez de Hammett (H_o)

Base de Hammett	H_o^*	+Muestras que reaccionaron con las bases de Hammett	
		M – Nat	M – HSO_3CF_3
4-nitroanilina	1.1	+	+
2-nitroanilina	-0.2	+	+
4-dinitrodifenilamina	-2.40		+
4-nitroazobenceno	-3.30		+
6-bromo-2,4-dinitroanilina	-6.60		+
Antraquinona	-8.10		+
3 nitrotolueno	-11.35		+
4-nitrotolueno	-11.99		+
1-cloro-4-nitrobenceno	-12.70		+
2,4-dinitrotolueno	-13.75		+
2,4-dinitrofluorobenceno	-14.52		

*de la base de Hammett

1.5.9 Acidez libre

Los valores de acidez libre de las arcillas se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10 Acidez libre de M – Nat y M – HSO_3CF_3

Muestra	pKa	Acidez libre (meq/g)	Función de acidez H_o del ácido soportado	Acidez de Hammett (H_o)
M – Nat	-	0.099	Sin ácido	≤ -0.20
M – HSO_3CF_3	A	2.000	-14.1	≤ -13.75

Capítulo

2

Experimentación

2.1 Reactivos y disolventes

Materias primas	
Aceite de girasol comercial	Aceite de girasol crudo
Catalizadores	
Hidróxido de sodio	Arcilla montmorillonítica M – Nat y M– HSO ₃ CF ₃
Disolventes	
Metanol	Bioetanol
Hexano	Heptano
Estándares	
Glicerol	Palmitoleato de metilo
Butanotriol	Palmitato de metilo
Monooleína	Linoleato de metilo
Tricaprina	Oleato de metilo
Trioleína	Estearato de metilo
Otros	
Ácido sulfúrico	Acetato de etilo

Se emplearon dos tipos de aceite de girasol: comercial y crudo, ambos provienen de "Jabones la Corona". La arcilla montmorillonítica es originaria del estado de Durango y fue modificada con el ácido trifluorometansulfónico. Los demás reactivos fueron adquiridos de Aldrich y se aplicaron sin tratamientos posteriores: hidróxido de sodio, metanol, bioetanol, hexano, heptano, ácido sulfúrico y acetato de etilo.

Los estándares empleados fueron adquiridos de Sigma – Aldrich: glicerol, butanotriol, monooleína, tricaprina, trioleína, palmitoleato de metilo, palmitato de metilo, oleato de metilo y estearato de metilo (99% CG).

Para el análisis cromatográfico en capa fina se utilizaron cromatofolios de aluminio cubiertos de gel de sílice 60 F254 con 0.25 mm de espesor Merck Co, lámpara de luz ultravioleta Cole Parmer 9815 series Lamps de 365, 254 nm y cámara de vaporización de iodo para su revelación.

Para el seguimiento de la reacción con cromatografía de gases se empleó un cromatógrafo modelo 8610C, con FID y columna capilar SucoL MET Biodiesel de 14 m x 0.53 mm.

2.2 Obtención de biodiesel

2.2.1 Condiciones de reacción

Se determinaron las condiciones óptimas de la reacción de transesterificación de aceite de girasol comercial con metanol, empleando el ácido trifluorometansulfónico/ montmorillonita como catalizador.

En estas pruebas no se realizaron análisis de ningún tipo, se observó la formación de fases y se tomó como variable de control el volumen de cada una.

Las reacciones se llevaron a cabo en tubos con tapa de rosca en donde se agregaron todos los componentes y se ajustan las condiciones de reacción indicadas en la determinación de cada parámetro.

Tiempo de reacción

Para determinar el tiempo de transesterificación del aceite, se realizaron las pruebas a diferentes tiempos, con las siguientes condiciones:

Volumen de aceite	1 mL
Temperatura	60 °C
Metanol/ aceite	3:1 (relación molar)
Tiempo de reacción	40 a 100 min
Concentración de catalizador	0.5 % p/v

Después del tiempo de reacción, se sumergió el tubo en agua fría para detener la conversión del aceite.

Cantidad de catalizador

Se realizaron las pruebas con valores entre 0.1 a 1 %p/v de catalizador (respecto al aceite), el mejor tiempo obtenido de la prueba anterior y constantes los siguientes parámetros:

Volumen de aceite	1 mL
Temperatura	60 °C
Metanol/ aceite	3:1 (relación molar)

Temperatura

Con los mejores valores de tiempo de reacción y cantidad de catalizador, encontrados en los puntos anteriores, se realizaron las reacciones con diferentes temperaturas manteniéndose los demás parámetros constantes:

Volumen de aceite	1 mL
Metanol/ aceite	3:1 (relación molar)
Temperatura	50 a 70 °C

Relación molar metanol/ aceite

Considerando las mejores condiciones obtenidas en las pruebas anteriores, se experimenta con diferentes valores para esta relación:

Volumen de aceite	1 mL
Metanol/ aceite	3:1, 6:1, 9:1 (relación molar)

La relación estequiométrica metanol/ aceite es igual a 3 y corresponde a la cantidad teórica que se requiere para que se produzca la reacción, las otras relaciones se estudian en razón de que la reacción se trata de una reacción reversible que debe desplazarse a la formación de productos.

2.2.2 Estudio preliminar

Una vez determinadas las condiciones de reacción, se realizó un análisis preliminar de cinco reacciones. La obtención de alquilésteres se comprueba por cromatografía en capa fina (*ccf*). Los sistemas de reacción se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11 Reacciones de obtención de metilésteres analizadas por *ccf*

Reacción	Aceite de girasol	Catalizador	Alcohol
1	Comercial	NaOH	Metanol
2	Crudo	NaOH	Metanol
3	Crudo	M – Nat	Metanol
4	Crudo	M – HSO ₃ CF ₃	Metanol
5	Comercial	M – HSO ₃ CF ₃	Bioetanol

Elución de las placas cromatográficas

- *Placas cromatográficas.* Láminas de 4 x 1.5 cm.
- *Eluyente.* Se preparó la mezcla de elución (acetato de etilo/ hexano, 1:2) y se transfirió a una cámara cromatográfica para su saturación (tiempo mínimo de saturación 1.5 h).
- *Preparación de referencias y muestras.* La referencia fue el aceite a partir del cual se realizó la reacción. La muestra de análisis se tomó de cada fase de la mezcla reaccionante al finalizar el tiempo de reacción.
- *Elución de las placas.* Con ayuda de un microtubo capilar se colocó la referencia y la(s) muestra(s) problema de cada reacción a 0.5 cm del borde inferior de la placa cromatográfica y se introdujo en la cámara saturada. A temperatura ambiente se

eluyó la mezcla de disolventes hasta alcanzar 0.5 cm del borde superior de la placa. Se sacó de la cámara y se dejó secar al aire.

- *Revelación de las placas.* Las placas eluidas se colocaron en una cámara de vaporización de yodo saturada el tiempo necesario para la revelación.

2.2.3 Método de obtención de biodiesel modificado vs convencional

Para esta parte experimental y por fines comparativos, se emplearon dos métodos para la obtención de biodiesel:

- Método modificado
- Método convencional

Para el *método modificado*, se utilizó un catalizador heterogéneo y el *método convencional* de obtención de metilésteres se realizó por medio de catálisis homogénea. Las materias primas y los reactivos de cada sistema se muestran a continuación:

Tabla 12 Sistemas de reacción para la obtención de metilésteres

Catálisis	Catalizador	Aceite	Alcohol
Heterogénea	M – HSO ₃ CF ₃	Comercial	Metanol
Homogénea	Hidróxido de sodio	Comercial	Metanol

Establecidas las condiciones de trabajo y los sistemas de reacción, se procedió con el montaje experimental de la Figura 21.

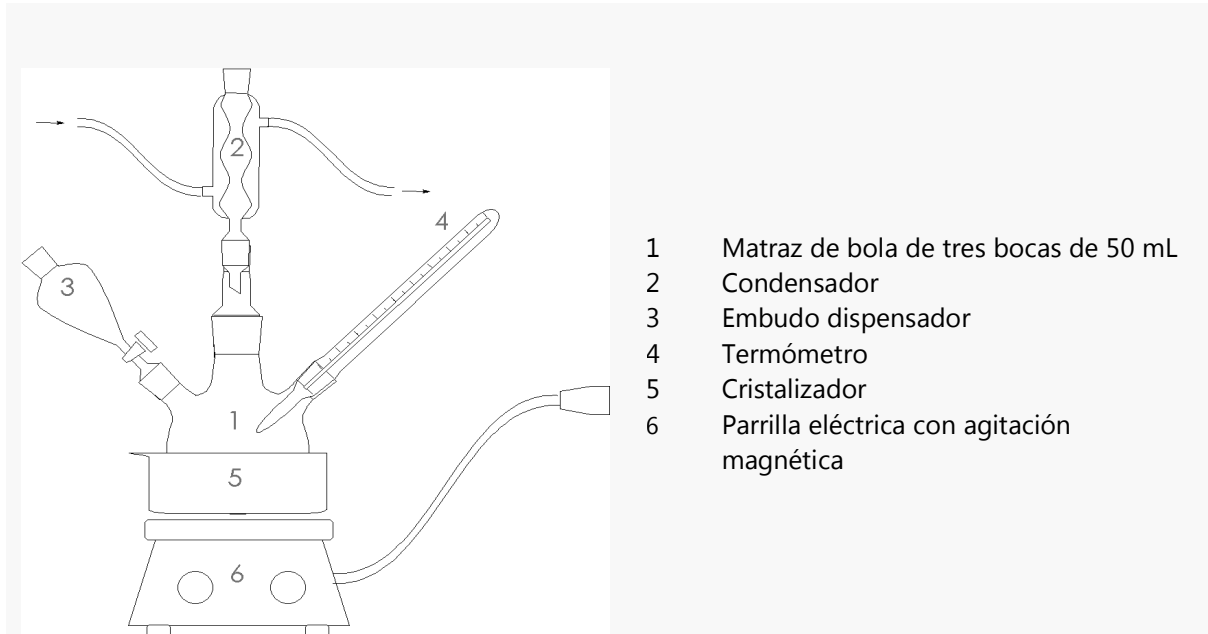


Figura 21 Montaje experimental

a) Método modificado

Reacción de transesterificación. En el matraz de bola se colocó el aceite y el ácido trifluorometansulfónico/ montmorillonita y se calentó hasta la temperatura de trabajo. Posteriormente se agregó el alcohol a través del embudo dispensador, momento en el cual se cronometró la reacción. Se tomaron muestras de 5 mL cada 30 minutos durante 90 minutos, se colocaron en un tubo y se sumergieron en agua fría por un periodo de 15 minutos para detener la reacción.

Separación de fases. Se recuperó el catalizador de la mezcla de reacción por filtración. El líquido se dejó reposar en un tubo a temperatura ambiente por aproximadamente 120 minutos para después separar las fases. La fase superior es el biodiesel y la fase superior es glicerina y restos de alcohol (Bournay, Casanave, Delfort, & Hillion, 2005), ambas se guardaron en viales.

Secado. El biodiesel se calienta a una temperatura de 70 °C para eliminar el exceso de alcohol (Fukuda, 2001).

b) Método convencional

Preparación del catalizador (metóxido de sodio). En el matraz de bola se colocó el metanol con el hidróxido de sodio y se calentó a la temperatura de trabajo con agitación de 1200 rpm hasta homogeneizar.

Reacción de transesterificación. El aceite, previamente calentado a 60 °C se adicionó a la mezcla metanol/ NaOH, momento a partir del cual se cronometró el tiempo de reacción. Se tomó una muestra de 5 mL cada 30 minutos durante 90 minutos. Las muestras se colocaron en un tubo y se sometieron a un cambio de temperatura para detener la reacción sumergiéndolas en agua fría por un periodo de 15 minutos.

Separación de fases. Se dejó reposar la mezcla de reacción por 120 minutos y se realizó la separación de las fases a temperatura ambiente. La fase superior es el biodiesel y la fase inferior es glicerina mezclada con impurezas como restos de catalizador, productos saponificados y alcohol (Van Gerpen, 2005), cada fase se colocó en un vial.

Lavado. Elementos contaminantes (trazas de glicerol y catalizador) de la fase del biodiesel fueron eliminados por lavado en un embudo de separación con agua acidulada hasta neutralizar. El proceso se repitió con agua destilada (Van Gerpen, 2005).

Secado. Una vez lavado el biodiesel, éste se secó a 100 °C con una agitación suave para eliminar el metanol y agua remanente.

2.3 Cromatografía de gases

Se diseñó un método cromatográfico para verificar el avance de la reacción, determinar el rendimiento final de alquilésteres y para la valoración de algunos componentes del producto obtenido. Para ello se utilizaron las condiciones cromatográficas de la Tabla 13.

Tabla 13 Condiciones cromatográficas para el análisis de las muestras de biodiesel

Sistema	Temperatura (°C)	Gas	Flujo (mL/min)
Inyector	250	Hidrógeno	20
Detector	280	Aire	100
Horno	200	Helio	3

Para la calibración de las condiciones óptimas de operación, se utilizó una rampa de temperatura (Tabla 14). La rampa de temperatura programada en el cromatógrafo permite la separación de los componentes de las muestras analizadas.

Para el análisis se utilizaron las soluciones estándar de los metilésteres de ácidos grasos de modo que puedan identificarse los componentes del producto a los diferentes tiempos de retención. Los sistemas para el análisis se encuentran en la Tabla 15. Las muestras se preparan en aproximadamente 5 mL de heptano y se inyecta 0.5 μ L.

Tabla 14 Condiciones de operación del cromatógrafo

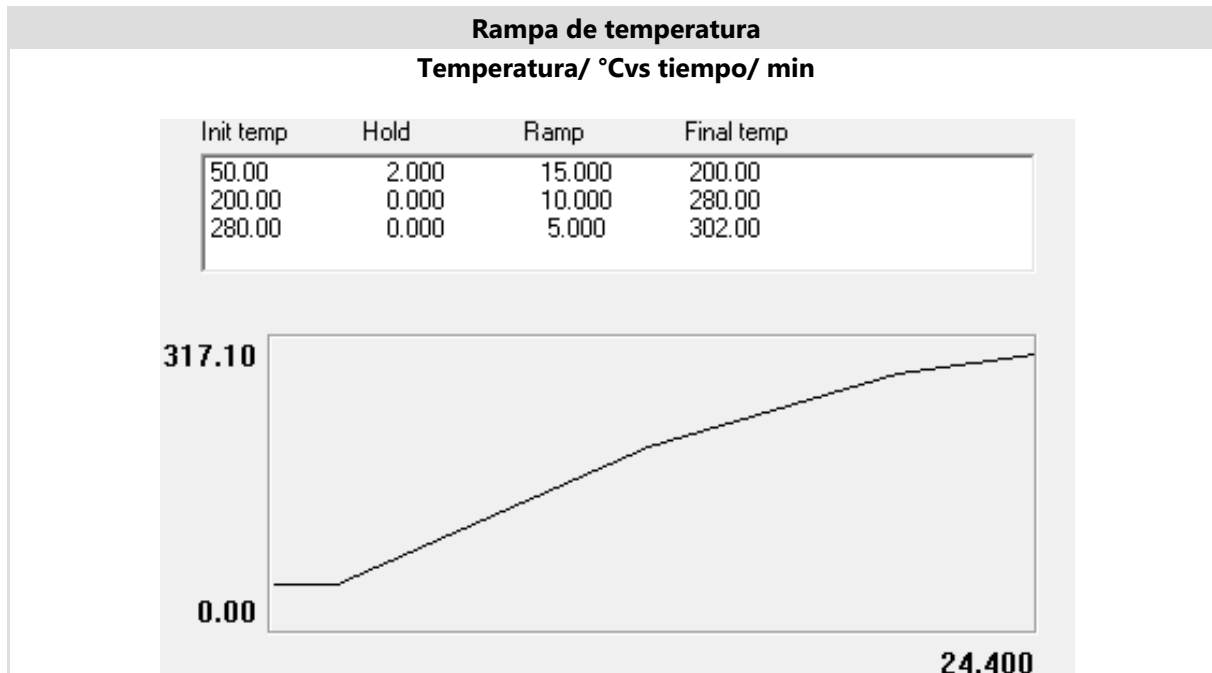


Tabla 15 Muestras analizadas para el perfil cromatográfico

No. de cromatograma	Muestra
Disolvente	
Disolvente de elución de todas las muestras	
01	Heptano
Solución estándar	
Mezcla que contiene a los estándares	
02	1. Glicerol
	2. Butanotriol
	3. Monooleína
	4. Tricaprina
	5. Trioleína
Solución de metilésteres	
Mezcla que contiene metilésteres de los ácidos grasos predominantes en el aceite de girasol	
03	1. Palmitoleato de metilo
	2. Palmitato de metilo
	3. Linoleato de metilo
	4. Oleato de metilo
	5. Estearato de metilo
Alcoholes	
04	Metanol
05	Bioetanol

Cada muestra, obtenida a diferentes tiempos de reacción se diluyó en hexano 1:10 y se inyectaron 0.5 μL en el cromatógrafo de gases.

Adicionalmente, se realizó la obtención de biodiesel a través del método por catálisis heterogénea, utilizando aceite de girasol crudo como materia prima y bioetanol en lugar de metanol, como propuesta a una metodología más verde (Tabla16).

Tabla 16 Sistema de reacción para la obtención de etilésteres

Catálisis	Catalizador	Aceite	Alcohol
Heterogénea	TFMS/Montmorillonita	Crudo	Bioetanol

Los cromatogramas obtenidos se enlistan en la Tabla 17.

Tabla 17 Cromatogramas de las muestras de biodiesel

No. de cromatograma	Tiempo de reacción (min)
Biodiesel	
Mezcla del biodiesel obtenido y la solución estándar	
Método por catálisis heterogénea con metanol	
R1 30	30
R1 60	60
R1 90	90
Método por catálisis homogénea con metanol	
R2 30	30
R2 60	60
R2 90	90
Método por catálisis heterogénea con bioetanol	
R3 90	90

2.4 Reutilización del catalizador

Se estudió el desempeño del catalizador durante tres utilizaciones; este proceso consistió básicamente en el empleo del catalizador después de filtraciones sucesivas en reacciones consecutivas de transesterificación y el cálculo del rendimiento de los metilésteres obtenidos a 90 minutos de reacción mediante cromatografía de gases.

Capítulo

3

Resultados y
discusión

3.1 Obtención de biodiesel

En una reacción de transesterificación exitosa, el producto obtenido forma dos fases: la del glicerol y la de los alquilesteres de ácidos grasos, las cuales pueden ser separadas fácilmente. Además se encuentra una tercera fase resultado de un exceso de alcohol.

Considerando lo anterior, se realizó la determinación de las condiciones de reacción óptimas para la transesterificación de aceite de girasol catalizada con el nanocompuesto ácido trifluorometansulfónico/ montmorillonita, obteniendo los resultados que se detallan a continuación.

3.3.1 Condiciones de reacción

Tiempo de reacción

Para determinar el tiempo de reacción se trabajó con las siguientes condiciones:

Volumen de aceite	1 mL
Temperatura	60°C
Metanol/ aceite	3:1
Concentración de catalizador	0.5 %p/v

Se observa la formación de dos fases una inferior que corresponde a la glicerina y otra en la parte superior que corresponde a la fase del biodiesel a tiempos mayores a 40 min. El volumen de la fase glicerínica permanece constante después de 70 min. Por tanto este tiempo fue la referencia para las demás pruebas, considerándose 90 min como tiempo de reacción, es decir incluyendo 20 minutos de reacción adicionales.

Cantidad de catalizador

Todas las pruebas se realizaron empleando 90 min de reacción. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Tabla 18 Determinación de la concentración de catalizador

Muestra	Catalizador (%p/v)	Observaciones
1	0.0	No se produce separación de fases
2	0.2	No se produce separación de fases
3	0.3	Separación de fases
4	0.4	Separación de fases
5	0.5	Separación de fases
6	0.6	Separación de fases
7	0.8	Separación de fases
8	0.9	Separación de fases

Se observa que a concentraciones de catalizador por debajo de 0.3 %p/v no se produce ninguna conversión. A concentraciones de 0.3 a 0.9 %p/v, se visualiza la separación de fases. Por lo tanto, valores para la concentración de catalizador entre 0.3 en adelante fueron considerados. Por lo tanto, para el diseño experimental se utilizó una concentración de catalizador de 0.5 %p/v.

Temperatura

Se estudió el efecto de la temperatura en el proceso de transesterificación con las siguientes condiciones:

Volumen de aceite	1 mL
Concentración de catalizador	0.5 %p/v
Tiempo de reacción	90 min
Metanol/aceite	3:1 (relación molar)

Tabla 19 Determinación de la temperatura

Muestra	Concentración del catalizador (%p/v)	Observaciones
1	40	No se produce separación de fases
2	50	Separación de fases
3	60	Separación de fases
4	70	Separación de fases

A 50 °C se observó la separación de fases de la mezcla reaccionante, sin embargo dicha separación se muestra mejor definida a 60 y 70 °C. Por lo tanto, se concluyó que la temperatura mínima necesaria para realizar la reacción es de 60 °C.

Relación molar metanol/ aceite

Se realizaron pruebas con relaciones molares de 3:1, 6:1 y 9:1, bajo las siguientes condiciones:

Volumen de aceite	1 mL
Concentración de catalizador	0.5 %p/v
Tiempo de reacción	90 min

Se obtuvieron los resultados de la tabla que a continuación se muestra.

Tabla 20 Determinación de la relación molar metanol/ aceite

Muestra	Relación molar metanol/ aceite	Observaciones
1	3:1	Separación de fases
2	6:1	Separación de fases
3	9:1	Separación de fases

Superficialmente no se observan diferencias en la apariencia de las fases formadas, excepto que la fase de la glicerina tiene un volumen mayor, lo cual se debe al exceso de metanol empleado que preferentemente se va a esta fase. Sin embargo, debido a la reversibilidad de la reacción, se ha decidido utilizar un exceso de metanol, garantizando así una total conversión. Por lo tanto, se decidió trabajar con la relación molar metanol/ aceite 6:1.

Condiciones óptimas

Las condiciones determinadas como óptimas por las pruebas exploratorias para la transesterificación de aceite de girasol con metanol utilizando al nanocompuesto ácido trifluorometansulfónico/ montmorillonita como catalizador, se resumen en la Tabla 21.

Tabla 21 Condiciones de reacción óptimas para la reacción de transesterificación

Condiciones	Valor
Tiempo (min)	90
Catalizador (%p/v)	0.5
Temperatura (°C)	60
Relación molar alcohol/ aceite	6:1

3.3.2 Estudio preliminar

La cromatografía de capa fina (*ccf*), es uno de los métodos analíticos empleados para analizar muestras de ésteres alquílicos de ácidos grasos y comprobar así su obtención.

La reacción del aceite con el alcohol se comprobó en función de los resultados presentados en la separación cromatográfica de los productos obtenidos y el aceite empleado en cada caso a través de la comparación de los *Rf*.

En la Tabla 22, se muestran los *Rf* calculados de las fases formadas en cada reacción utilizando las condiciones anteriormente determinadas (ver Anexo III). La diferencia entre el *Rf* del aceite no esterificado y el de los productos de las reacciones 1, 2, 4 y 5 así como la separación de fases, indican que el aceite reaccionó con ambos alcoholes y presuponen la presencia de ésteres alquílicos.

Transcurrido el tiempo de reacción, la prueba 3 no presentó separación de fases. Una muestra tomada después de la reacción fue eluída junto con el aceite. El *Rf* del aceite (0.43) y de una muestra de la mezcla de reacción (0.40) son similares, comprueban que no se presentó conversión. Con lo anterior se denota que la montmorillonita sin modificar no presenta actividad catalítica.

Tabla 22 Resultados de los *Rf*

Reacción	Aceite de girasol	Catalizador	Alcohol	<i>Rf</i>	
				Aceite	Producto
1	Comercial	NaOH	Metanol	0.47	0.70
2	Crudo	NaOH	Metanol	0.37	0.67
3	Crudo	M – Nat	Metanol	0.43	0.40
4	Crudo	M – HSO ₃ CF ₃	Metanol	0.47	0.73
5	Comercial	M – HSO ₃ CF ₃	Bioetanol	0.37	0.70

De acuerdo con los resultados, se puede deducir que la reacción puede llevarse a cabo con aceite de girasol comercial y crudo. También se puede realizar la transesterificación empleando tanto metanol como bioetanol. Ambos catalizadores promueven la conversión del aceite a alquilésteres.

3.2 Cromatografía de gases

Se prepararon las muestras de biodiesel a analizar diluyéndolas en 5 mL de heptano y se inyectaron 0.5 μ L en el cromatógrafo de gases. En principio se inyectaron los estándares y disolventes y se almacenaron los tiempos de retención en el integrador. Posteriormente se inyectaron las muestras de las reacciones de transesterificación.

Los resultados de la cromatografía de gases para el disolvente, la solución estándar, la solución de metilésteres y los alcoholes empleados, se resumen en Tabla 23. Los cromatogramas se encuentran en el Anexo IV.

Tabla 23 Tiempos de retención (*t_r*) de los disolventes, estándares y alcoholes

No. de cromatograma	Muestra	<i>t_r</i>
Disolvente		
01	Heptano	0.850 – 1.716
Solución estándar		
02	1. Glicerol	3.616
	2. Butanotriol	4.200
	3. Monooleína	10.933
	4. Tricaprina	12.583
	5. Trioleína	15.983
Solución de metilésteres		
03	1. Palmitoleato de metilo	10.483
	2. Palmitato de metilo	10.933
	3. Linoleato de metilo	11.683
	4. Oleato de metilo	11.966
	5. Estearato de metilo	12.416
Alcoholes		
04	Metanol	0.800
05	Bioetanol	0.85 – 1.533

Para identificar los compuestos de las muestras en los cromatogramas, se compararon los tiempos de retención de cada uno de los estándares con los de las muestras, con lo que se estableció qué compuesto eluido corresponde al estándar. En la Figura 22, se muestra el cromatograma de la muestra de biodiesel de la reacción R1 90 obtenido a partir del método modificado, para el cual se empleó aceite de girasol comercial, metanol y el nanocompuesto ácido trifluorometansulfónico/ montmorillonita como catalizador. En el eje de ordenadas se representa la señal que recibe el detector, intensidad (pA, picoamperes). El eje de abscisas representa el tiempo de análisis en minutos, que está determinado por la rampa de temperatura diseñada para el análisis. Se señalan los picos correspondientes a los disolventes y a los estándares, así como la zona de metilésteres de la muestra de biodiesel.

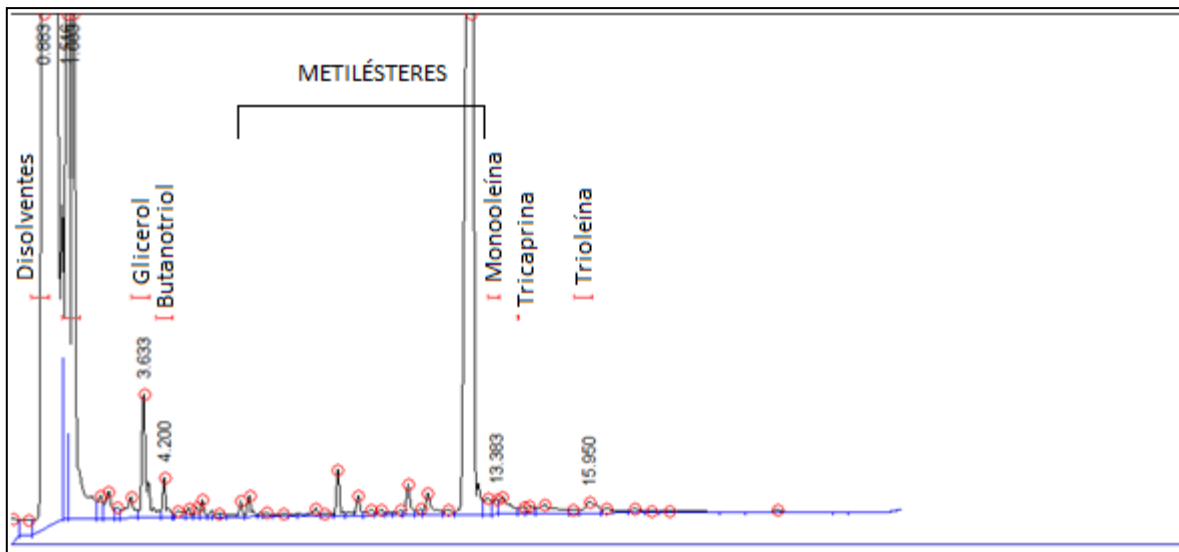


Figura 22 Cromatograma de la reacción R1 90 (Método modificado)

Para la evaluación del avance de reacción de ambos métodos, se realizó primero la cuantificación de alquilésteres. Para ello, se calculó el rendimiento de reacción utilizando el método de normalización interna, es decir, a partir del principio de que todos los componentes de la muestra están representados en el cromatograma, de manera que el total de las áreas situadas debajo de cada pico representan el 100% de los constituyentes (elución total). El valor de las áreas bajo los picos que se utilizan en el cálculo fue proporcionado por el integrador del cromatógrafo.

El rendimiento de reacción está expresado como porcentaje en masa de ésteres alquílicos (%*R*), y se calcula mediante la determinación del porcentaje que representa el área de su pico en relación con la suma de las áreas de todos los picos exceptuando las del disolvente y los estándares, aplicando la fórmula siguiente:

$$\%R = \frac{A_i}{\sum A} \times 100$$

Donde

A_i Área de los picos correspondientes a los alquilésteres

ΣA Suma de las áreas de los picos (exceptuando disolvente y solución estándar)

En la Tabla 24, se reportan los valores del rendimiento de alquilésteres para cada sistema de reacción. En esta etapa se comparó la actividad catalítica del sólido superácido con la del catalizador homogéneo. La Figura 24 muestra la gráfica del avance de reacción de ambos métodos.

Tabla 24 Rendimiento de metilésteres a diferentes tiempos de reacción

Cromatograma	Tiempo de reacción (min)	ΣA	A_i	%R
Método por catálisis heterogénea con metanol				
R1 30	30	6193.13	5481.00	88.50
R1 60	60	7522.05	7109.31	94.51
R1 90	90	22763.35	22243.79	97.72
Método por catálisis homogénea con metanol				
R2 30	30	17094.18	13256.15	77.58
R2 60	60	58.99	4905.50	89.84
R2 90	90	14707.44	14055.42	95.57

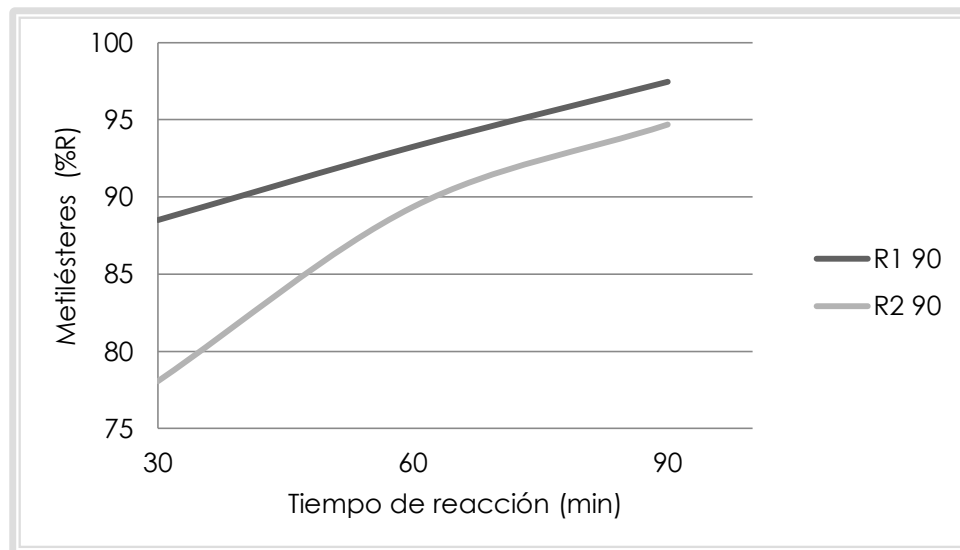


Figura 23 Variación del rendimiento de metilésteres/ %R en función del tiempo

En la gráfica de la Figura 23, se observa que el catalizador heterogéneo presenta mayor conversión del aceite a metilésteres que el catalizador homogéneo. Lo anterior, puede ser el resultado de varios factores, entre ellos el más importante es que la presencia de agua en el medio no influye en el rendimiento de metilésteres porque el catalizador no desvía la materia prima a reacciones secundarias. El aceite podría necesitar un proceso de secado para aumentar el rendimiento de metilésteres cuando la reacción es catalizada con hidróxido de sodio para retirar el agua inherente al aceite y evitar así la hidrólisis. Otro tratamiento al que se podría someter al aceite antes de la transesterificación, es la esterificación de los ácidos grasos libres con ácido, para evitar la formación de alcalinos jabonosos.

La última reacción realizada fue utilizando aceite de girasol crudo y bioetanol como una propuesta alternativa más ecológica. Los tiempos de retención no varían apreciablemente al tratarse de metilésteres o de etilésteres. En el análisis cromatográfico se obtuvo el rendimiento siguiente:

Tabla 25 Rendimiento de etilésteres a 90 minutos de reacción

Cromatograma	Tiempo de reacción/ min	ΣA	A_i	%R
Método por catálisis heterogénea con bioetanol				
R3 90	90	7741.00	7087.23	91.55

Cuando se trabaja con metanol se utiliza una reacción molar de alcohol/ aceite de 6:1 para asegurar a conversión máxima de triglicéridos a ésteres. En el caso del bioetanol, algunos estudios indican que una relación molar de 9:1 sería más adecuada (Meher & Vidya, 2006). Aunque se emplearon las mismas condiciones de reacción, debido a la insuficiente cantidad de alcohol el producto contiene monoglicéridos y diglicéridos y por lo tanto, un menor rendimiento de ésteres.

El bajo rendimiento también se debe a que la reactividad de ambos alcoholes es muy diferente, se observó una mayor miscibilidad del producto en el bioetanol, lo que dificulta la

separación entre los ésteres y los contaminantes, como la glicerina. Estas características dan como resultado que la obtención de biodiesel con etanol tenga una mayor dificultad que si se utiliza metanol.

En la Figura 24 se observa la gráfica comparativa del rendimiento final de alquilésteres a los 90 minutos de reacción. La primera, en donde se utilizó el nanocompuesto superácido y metanol, la segunda donde se empleó hidróxido de sodio y metanol y la tercera en donde se propuso la transesterificación con bioetanol empleando al catalizador heterogéneo.

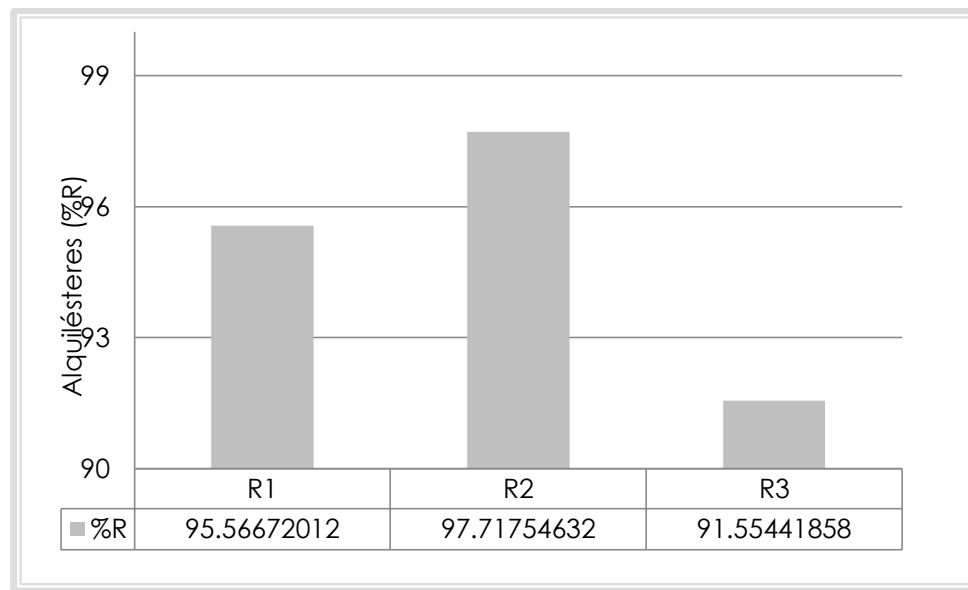


Figura 24 Comparación del rendimiento de alquilésteres

La comparación de ambos métodos se enfoca en la naturaleza del catalizador. La siguiente tabla muestra de forma comparativa las diferencias más significativas entre ambos métodos.

Tabla 26 Catálisis homogénea vs catálisis heterogénea

Catálisis	Homogénea	Heterogénea
Catalizador	NaOH	Arcilla modificada
Rendimiento de ésteres	94%	97%
Pre tratamiento de materias primas	Podría mejorar el rendimiento	No necesario
Etapas de separación de fases	Complejas	Sencillas
Remoción de catalizador	Neutralización y lavado con agua	Filtración
Fase del glicerol	Evaporación del alcohol y purificación necesaria	Evaporación del alcohol

La transesterificación como cualquier otra reacción, difícilmente culmina hasta el final, quedándose intermediarios en el producto final o biodiesel. Durante la reacción, los triglicéridos se transforman en mono y diglicéridos y finalmente en alquilésteres, liberando también la glicerina. Por medio del método cromatográfico se determinó el contenido de algunos componentes específicos de los productos finales como:

- Metilésteres (ME)
- Monoglicéridos (MG)
- Diglicéridos (DG)
- Triglicéridos (TG)
- Metilésteres del ácido linoleico (ME_{Linoleico})

Tabla 27 Componentes del biodiesel obtenido a 90 minutos de reacción

Parámetro	MG	DG	TG	ME _{Linoleico}
R1 90				
Área	127.31	147.66	377.06	782.97
%R	0.87	1.00	2.56	5.32
R2 90				
Área	221.06	70.48	228.02	288.45
%R	0.97	0.31	1.00	1.27
R3 90				
Área	216.49	51.23	386.05	414.20
%R	2.80	0.66	4.99	5.35

La determinación del contenido metilésteres del ácido linoleico es importante porque es un parámetro que sirve para limitar la presencia de ácidos grasos poliinsaturados en el biodiesel, los cuales favorecen la dilución del aceite lubricante cuando se encuentran en concentraciones mayores al 12% de acuerdo a la Normativa Europea EN 14.214.

3.3 Reutilización del catalizador

En la Tabla 28, se muestra el desempeño del catalizador durante tres reutilizaciones; este proceso consistió en el empleo del catalizador después de filtraciones sucesivas. Los resultados indican que el ácido trifluorometansulfónico/ montmorillonita, mantiene sus propiedades después de su empleo en procesos sucesivos sin disminuir sus propiedades catalíticas.

Tabla 28 Reutilización del catalizador

No. de Reutilizaciones	Rendimiento de metilésteres (%R)
1	97.7175
2	97.6799
3	97.6901

Capítulo

4

Conclusiones

Por medio de esta investigación, se demostró que es posible llevar a cabo la producción de biodiesel por medio de la transesterificación de los ácidos grasos contenidos en el aceite de girasol utilizando el nanocompuesto ácido trifluorometansulfónico/ montmorillonita como catalizador heterogéneo.

Se empleó el material superácido para promover la reacción a condiciones suaves, determinadas por medio de la comprobación de la obtención de alquilésteres utilizando cromatografía en capa fina (relación molar alcohol/ aceite de 6:1, temperatura de 60 °C, tiempo de reacción de 90 minutos y 0.5 %p/v de catalizador).

La arcilla montmorillonítica modificada presentó actividad catalítica, obteniendo una producción de biodiesel con rendimiento de metilésteres superior al 97%. Con lo que se concluye que la arcilla modificada es un material con características texturales y fisicoquímicas adecuadas para su empleo como catalizador.

Se realizó un análisis comparativo entre el método de obtención de biodiesel a través de catálisis homogénea, para el cual se emplea hidróxido de sodio como catalizador, y el método propuesto. Se demostró que el empleo de catálisis heterogénea presenta ventajas técnicas. La presencia de agua en el sistema de reflujo no favorece la reacción de hidrólisis, por lo que la conversión de triglicéridos a ésteres alquílicos no se ve afectada en presencia de agua en el medio de reacción. Lo anterior permite el empleo de las materias primas sin procesos de pretratamiento. Además, existen ventajas adicionales en la obtención de biodiesel inherentes a la naturaleza heterogénea del catalizador. Se comprobó que la arcilla modificada es fácilmente separada del medio reaccionante y puede ser reutilizada sin necesidad de procesos posteriores a la filtración y sin disminuir con ello su actividad catalítica, selectividad o estabilidad. Por otro lado, la glicerina, subproducto de interés comercial, se separa de la mezcla de reacción de manera sencilla y no es contaminada por subproductos indeseables.

El rendimiento de alquilésteres en las muestras de biodiesel se determinó por medio del diseño de un método cromatográfico, técnica a través de la cual, adicionalmente, se conocieron algunas propiedades del biodiesel obtenido, determinando que se encuentra dentro de los estándares establecidos por las normas europeas.

Respecto a las diferencias existentes entre el uso de metanol o el uso de bioetanol en la producción de biodiesel, omitiendo las ventajas medioambientales del uso de bioetanol, se sugiere como materia prima al metanol debido a su mayor conversión a ésteres, sus ventajas metodológicas y su menor costo.

La catálisis heterogénea, a través del empleo de arcillas modificadas, es una metodología prometedora para la obtención de biodiesel y que está enmarcada dentro de los criterios de la Química Verde.

Aunque los resultados obtenidos para el método alternativo de obtención de biodiesel que se presenta en esta investigación son alentadores, éstos también indican que existen puntos a desarrollar para llegar a la funcionalidad industrial de esta tecnología, por ejemplo, el estudio de materias primas que provean mayor viabilidad económica al proceso.

Anexos

Anexo I

Principios de la Química Verde

1. Prevención de residuos. Es preferible evitar la producción de un residuo que tratar de limpiarlo una vez que se haya formado.
2. Economía atómica. Los métodos de síntesis deberán diseñarse de manera que incorporen al máximo, en el producto final, todos los materiales usados durante el proceso.
3. Usar metodologías que generen productos con toxicidad reducida. Siempre que sea posible, los métodos de síntesis deberán diseñarse para utilizar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente.
4. Generar productos eficaces, pero no tóxicos. Los productos químicos deberán ser diseñados de manera que mantengan su eficacia a la vez que reduzcan su toxicidad.
5. Reducir el uso de sustancias auxiliares. Se evitará, en lo posible, el uso de sustancias auxiliares (disolventes, reactivos de separación, etc.), y en el caso de que se utilicen se procurará que sean lo más inocuas posible.
6. Disminuir el consumo energético. Los requerimientos energéticos serán catalogados por su impacto medioambiental y económico, reduciéndose todo lo posible. Se intentará llevar a cabo los métodos de síntesis a temperatura y presión ambiente.

7. Utilizar materias primas renovables. La materia prima ha de ser preferiblemente renovable en vez de agotable, siempre que sea técnica y económicamente viable.
8. Evitar derivados innecesarios. Se evitará en lo posible la formación de derivados (grupos de bloqueo, de protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/ químicos).
9. *Potenciar la catálisis. Se emplearán catalizadores (lo más selectivos posible) en vez de reactivos estequiométricos.*
10. Generar productos biodegradables. Los productos químicos se diseñarán de tal manera que al finalizar su función no persistan en el medio ambiente, sino que se transformen en productos de degradación inocuos.
11. Desarrollar metodologías analíticas para la monitorización en tiempo real de los procesos. Las metodologías analíticas serán desarrolladas posteriormente para permitir una monitorización y control en tiempo real del proceso, previo a la formación de sustancias peligrosas.
12. Minimizar el potencial de accidentes químicos. Se elegirán las sustancias empleadas en los procesos químicos de forma que se minimice el potencial de accidentes químicos, incluidas las emanaciones, explosiones e incendios.

Anexo II

Propiedades físicas y químicas de los reactivos

Características del aceite de girasol crudo obtenido de "Jabones la Corona"

Viscosidad a 38°C (mm ² s ⁻¹)	Índice de iodo (g/100g)	Índice de saponificación (mg KOH g ⁻¹)	Materia insaponificable (%)
37.1	133	189 – 194	1.30

Propiedades de los reactivos y productos involucrados en la producción de biodiesel

PROPIEDADES	BIODIESEL	METANOL	GLICEROL
Punto de ebullición	Superior a 204 °C a 1760 mm Hg	65 °C	290 °C
Punto de fusión	- 1 °C	- 94 °C	18 - 20 °C
Presión de vapor	Inferior a 1 mm Hg a 72 °C	12.3 kpa a 20 °C	< 0.1 Pa a 20 °C
Densidad relativa	0.88 a 15 °C	0.792	1.230
Solubilidad en agua	Despreciable a T ambiente	Miscible	Muy buena
Apariencia	Líquido amarillo	Líquido incoloro de olor característico	Líquido incoloro viscoso, higroscópico
Flash point	> 150 °C	12 °C	160 °C
Evitar	Calor, chispas, llamas o fuego	Calor, chispas, llamas, fuego u oxidantes	Calor y oxidantes fuertes

Anexo III

Cálculo de los Rf

Se denomina Rf a la relación existente entre la distancia recorrida por el compuesto y la recorrida por el disolvente en el mismo tiempo, es decir:

$$Rf = h_i / h$$

Donde:

- Rf Ratio Font
 h_i distancia recorrida por el compuesto (cm)
 h distancia recorrida por el disolvente (cm)

En una reacción de transesterificación, el producto obtenido forma dos fases, la del glicerol y la de los alquilésteres de ácidos grasos, las cuales pueden ser separadas fácilmente. En la ccf , la fase de abajo es la importante para comprobar la obtención de alquilésteres. La fase del biodiesel se etiquetó como "Producto" y la muestra de aceite que se utilizó para cada reacción se etiquetó como "Materia prima". En la siguiente tabla se muestra el cálculo de los Rf de las fases formadas en cada reacción.

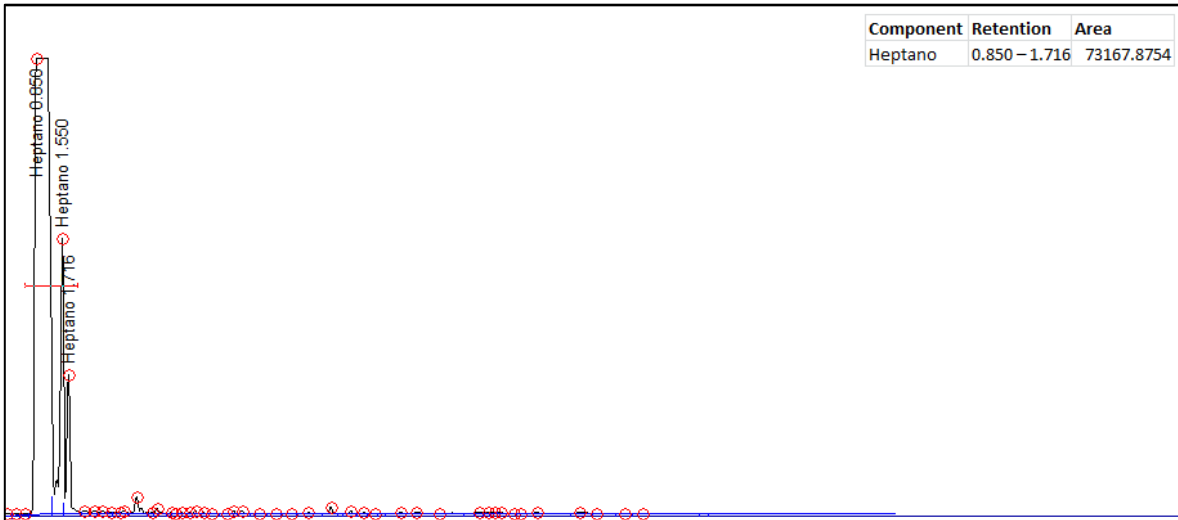
Cálculo del valor de Rf para cada reacción

Reacción	Materia prima			Producto		
	h_i (cm)	h (cm)	Rf	h_i (cm)	h (cm)	Rf
1	1.4	3	0.47	2.1	3	0.70
2	1.1	3	0.37	2.0	3	0.67
3	1.3	3	0.43	1.2	3	0.40
4	1.4	3	0.47	2.2	3	0.73
5	1.1	3	0.37	2.1	3	0.70

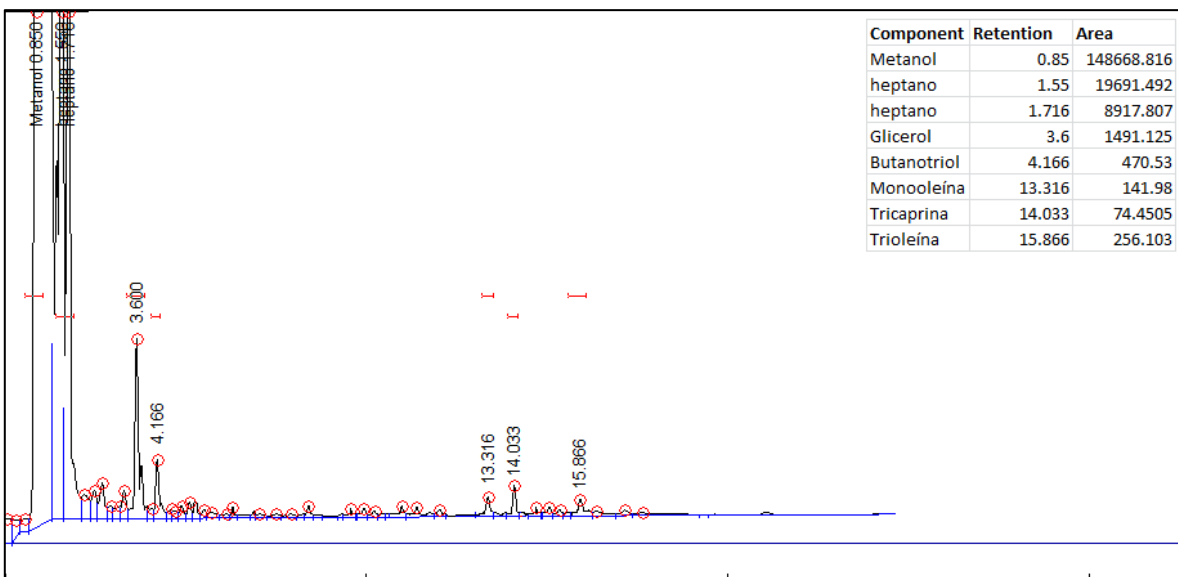
Anexo IV

Cromatogramas

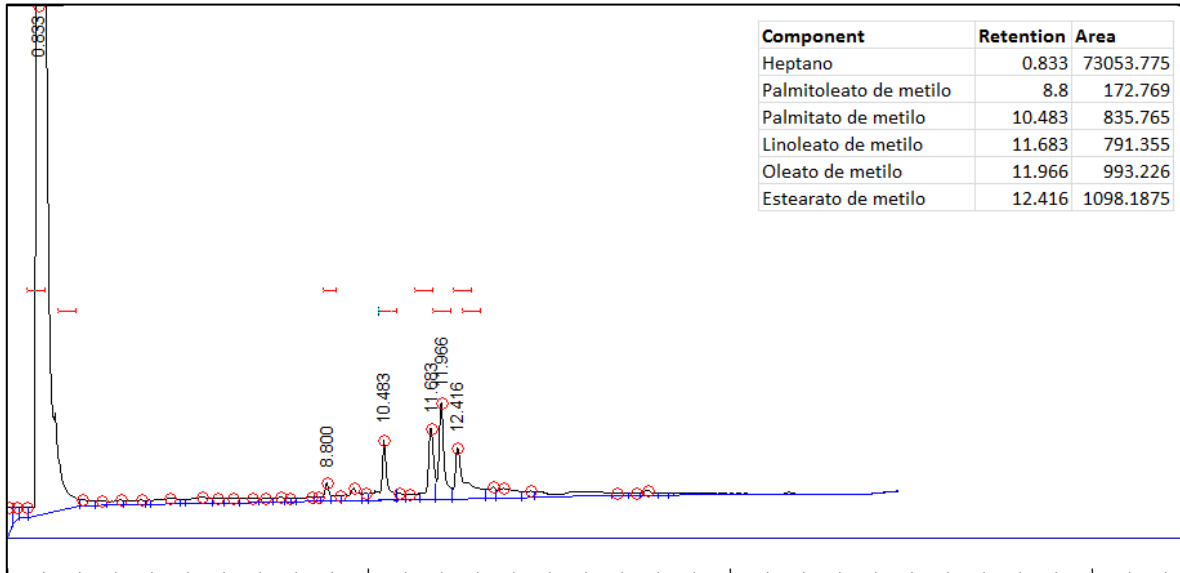
Cromatograma 1 Heptano



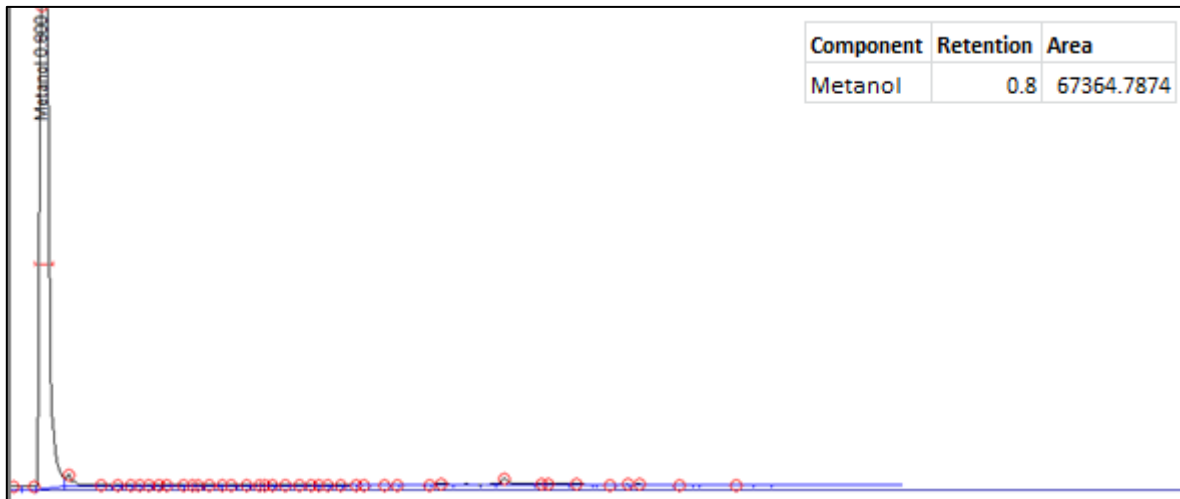
Cromatograma 2 Solución estándar



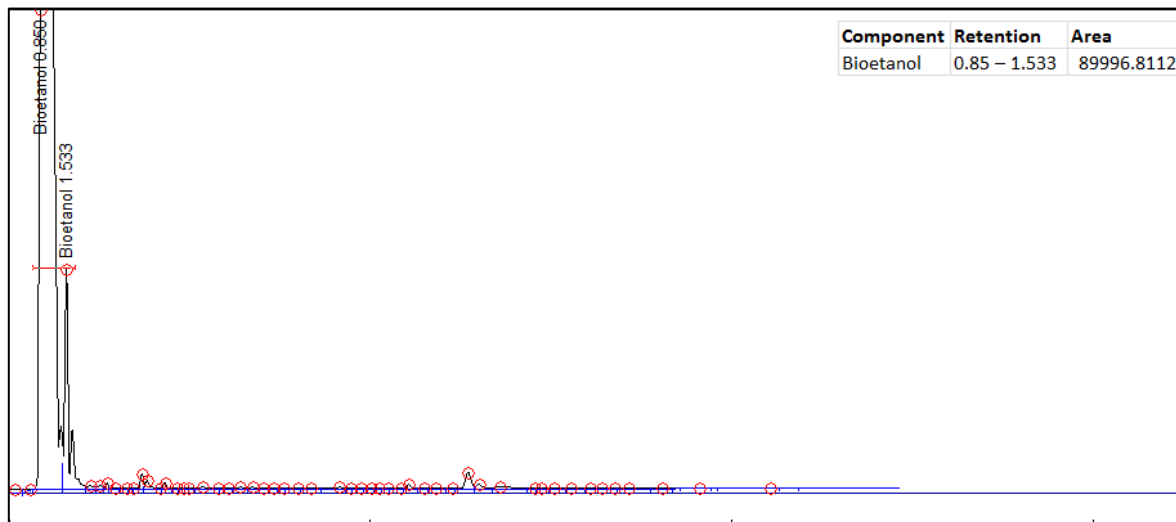
Cromatograma 3 Solución de metilésteres



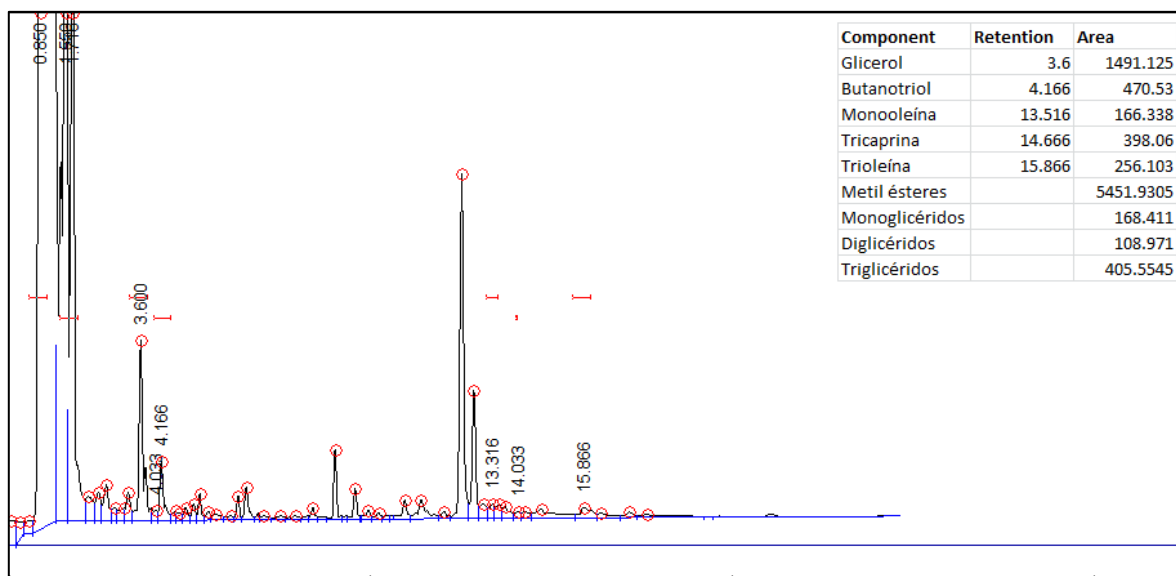
Cromatograma 4 Metanol



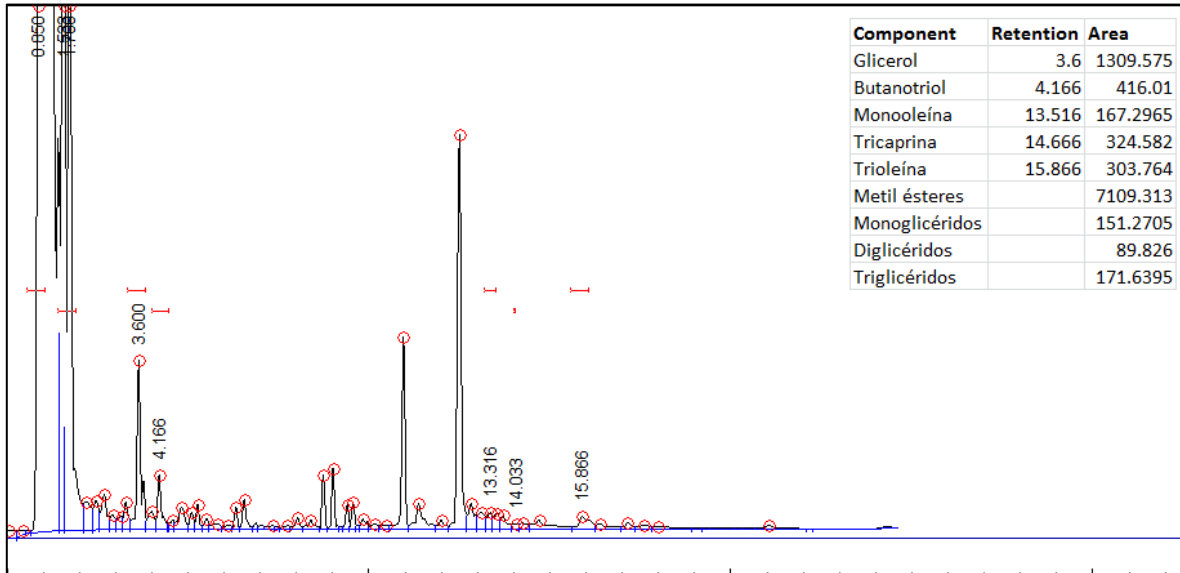
Cromatograma 5 Bioetanol



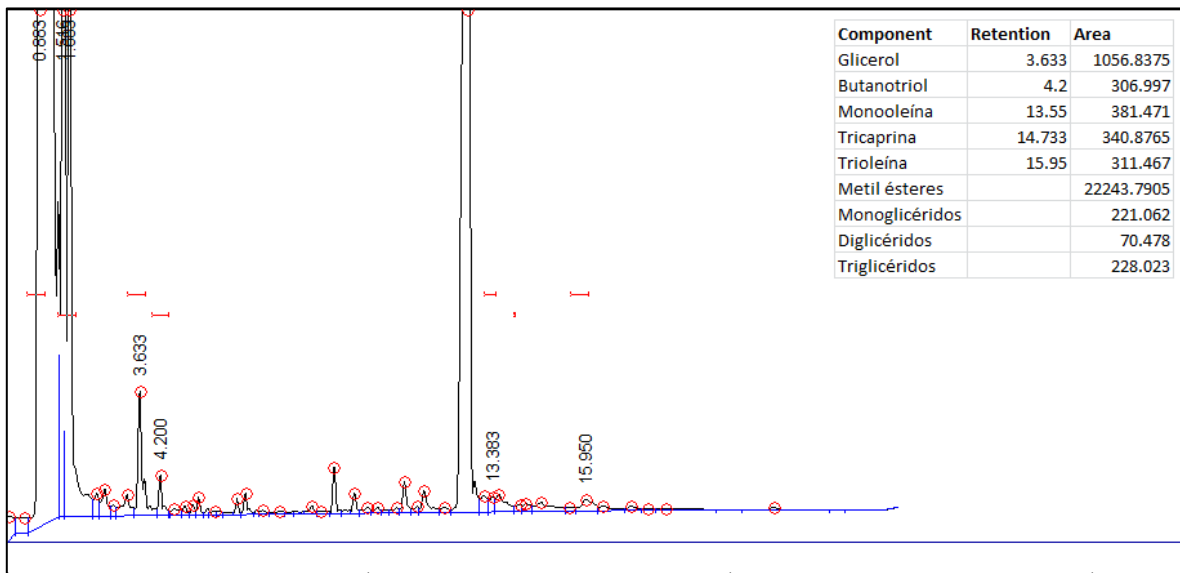
Cromatograma R1 30



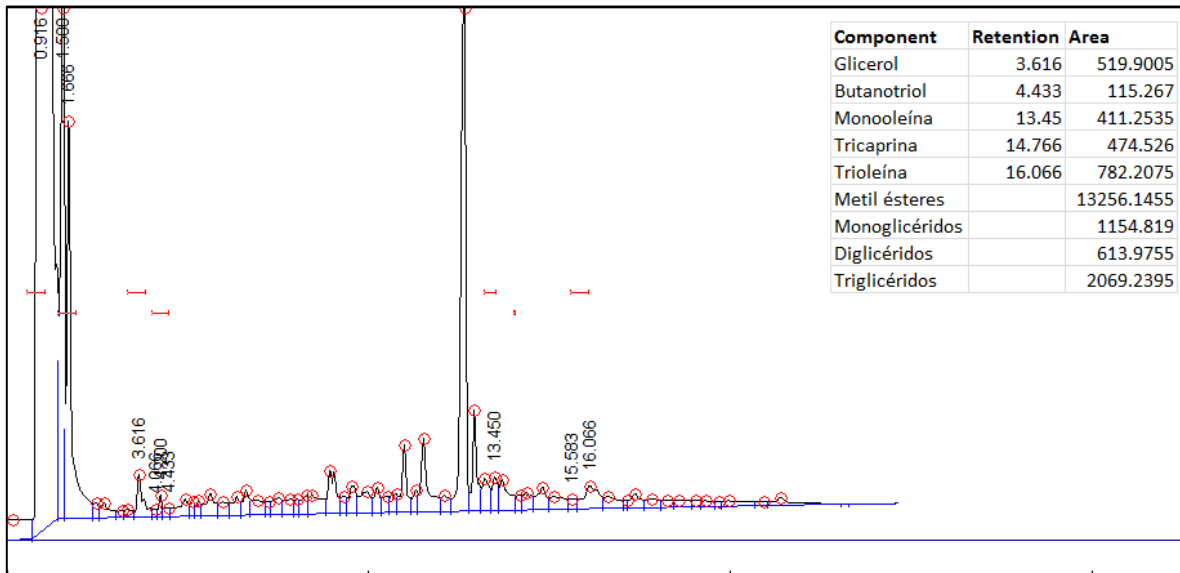
Cromatograma R1 60



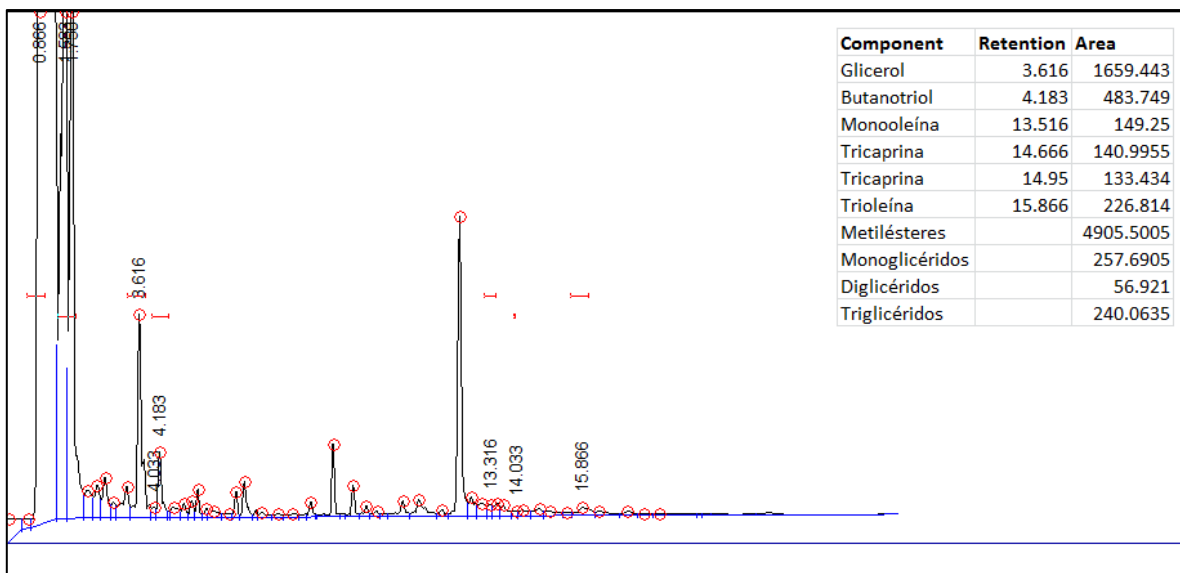
Cromatograma R1 90



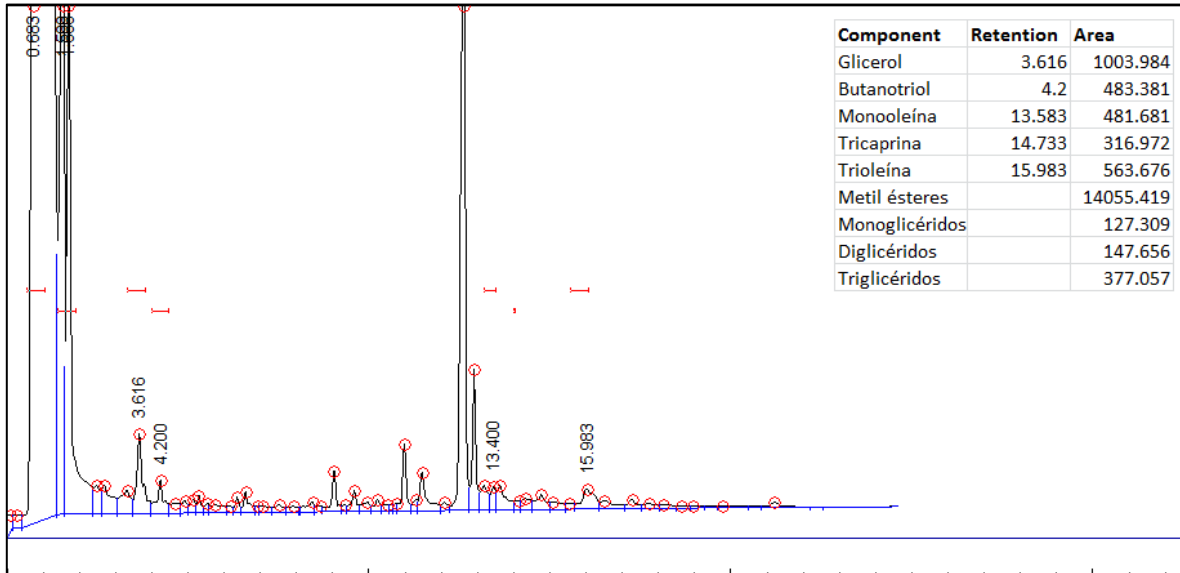
Cromatograma R2 30



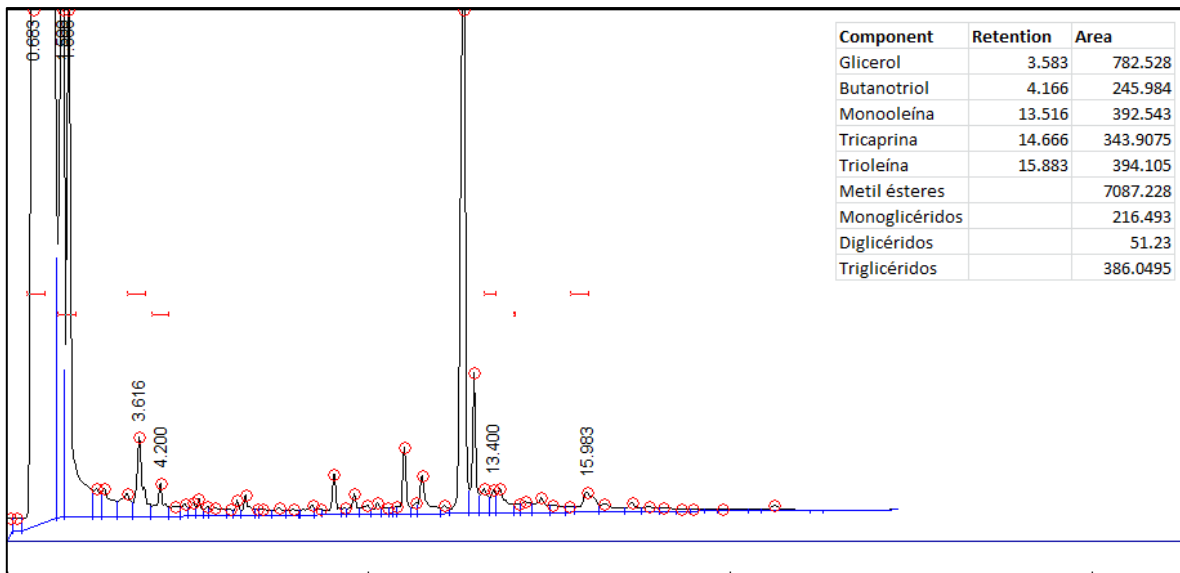
Cromatograma R2 60



Cromatograma R2 90



Cromatograma R3 90



Referencias

A. Galarneau, A. B. (1995). *Porous Clay. Heterostructures formed by gallery templated synthesis*. *Nature* , 374, 529-531.

Agarwal, A. K. (2007). *Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines*. *Progress in Energy and Combustion Science* , 33, 233-271.

Agarwal, D., & Sinhab, S. (2006). *Experimental investigation of control of NOx emissions in biodiesel-fueled compression ignition engine*. *Renewable Energy* , 31, 2356-2369.

Alamu, O. W. (2008). *Effect of ethanol-palm kernel oil ratio on alkali-catalyzed biodiesel yield*. *Fuel* , 87, 529-1533.

Anastas, P. T., & Warner, J. C. (1998). *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press , 30.

Anastas, P. T., & Warner, J. C. (2000). *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press .

Anastas, P., Kirchoff, M., & Williamson, T. (2001). *Catalysis as foundational pillar of green chemistry*. *Applied Catalysis* , 221, 3-13.

Barnwal, B., & Sharma, M. (2005). *Prospects of biodiesel productoin from vegetable oils in India*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 9, 365-378.

Barron, P., Slade, P., & Frost, a. R. (1985). *Solid-state Si-29 spin-lattice relaxation in several 2-1 phyllosilicate minerals*. *Journal of Physical Chemistry* , 89, 3305.

Blangino, A. E. (2004). *Modelado y correlación de propiedades en biodiesel*. ANALES AFA , 16, 93-97.

Borden, D., & Giese, R. (2001). *Clays, clay minerals*. Encyclopedia of Earth Science , 49, 444-445.

Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., & Hillion, G. (2005). *New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants*. Catalysis Today , 106, 190–192.

C. J. Meyers, S. D. (2001). *Templated synthesis of carbon materials from zeolites (Y, beta, and ZSM-5) and a montmorillonite clay (K10): Physical and electrochemical characterization*. The Journal of Physical Chemistry , 105, 2143-2152.

C.T. Au, H. K. (1991). *Berzelius and Catalysis*. Applied Catalysis , 67, 32-33.

Canakci, M. V. (2001). *Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids*. Transactions of the ASAE , 44, 1429 - 1436.

D. Mueller, D. H. (1981). *Al-27 NMR-studies of aluminosilicate solutions: Influences of the 2nd coordination sphere on the shielding of aluminum*. Chemical Physics Letters , 25, 85.

Darnoko, D. C. (2000). *Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor*. Journal of the American Oil Chemists Society , 77, 1263-1267.

Demirbas, A. (2006). *Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics*. Energy Conversion and Management , 47, 2271-2282.

Demirbas, A. (2003). *Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey*. *Energy Conversion and Management* , 44, 2093-2109.

Domínguez, J. M., & Schifter, I. (2003). *Las arcillas: El barro noble*. *Fondo de Cultura Económica*.

Enweremadu, C. C. (2009). *Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil: a review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 13, 2205-2224.

F.E. Mabbs, D. C. (1992). *Electron paramagnetic resonance of transition metal compounds*. *Studies in Inorganic Chemistry* , 16, 1326.

Fitzgerald, J. (1999). *Solid-state NMR spectroscopy of inorganic material*. ACS Symposium series 717, American Chemical Society , 48.

Fukuda, H. K. (2001). *Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils*. *Journal of Bioscience and Bioengineering* , 92, 405-416.

G. Knothe, J. v. (2005). *The biodiesel handbook*. Illinois: AOCS Press.

G.W. Brindley, G. B. (1980). *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification* . London Mineralogical Society .

Gehring A.U., F. I. (1993). *Residual manganese entrapped montmorillonite interlayers*. *Clays & Clay Minerals* , 41, 565-569.

Gehring AU, S. G. (1995). *Residual manganese(II) spe- ciation in montmorillonite: A reply.* Clays & Clay Minerals , 43, 385-386.

Gillespie, R. J., & Peel, T. E. (1972). *Advances in Physical Organic Chemistry* , 9.

Girard, P. F. (2006). *Review of existing and emerging technologies for the production of biofuels in developing countries.* Energy for Sustainable Development , 92-108.

Guggeheim, S. v. (2001). *Baseline studies of the clay minerals society source clay: thermal analysis.* Clays and Clay Minerals , 49, 433-443.

Haas, M. (2005). *Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock.* Fuel Processing Technology , 86, 1087-1096.

Hammett, L. D. (1932). *A series of simples base indicators. I. The acidity functions of mixtures of sulfuric and perchloric acids with water.* Journal of the American Chemical Society , 54, 2721-2739.

Helwani, Z. O. (2009). *Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review.* Applied Catalysis , 363, 1-10.

Henao, C. (2007). *Producción de biodiesel a partir de aceite crudo de palma: Diseño y simulación de dos procesos contínuos.* DYNA , 151, 71-82.

Hilal, A., & Demirbas, I. (2007). *Importance of rural bioenergy for developing countries.* Energy Conversion and Management , 2386-2398.

Jong, R. S. (2004). *Recent advances in solid superacids*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry , 10, 1-15.

Kafuku, G., & Mbarawa, M. (2010). *Alkaline catalyzed biodiesel production from Moringa oleifera oil with optimized production parameters*. Applied Energy , 87 (8), 2561-5.

Kao, H. M., & Chen, Y. (2003). *Al-27 and F-19 solid-state NMR studies of zeolite H-dealuminated with ammonium hexafluorosilicate*. Journal of Physical Chemistry , 107, 3367.

Karemore, A., Chattpathyay, S., Das, S., Deysarkar, A., & Sen, R. (2011). *Biocatalytic production of biodiesel from cottonseed oil: standarization of process parameters and comparison of fuel characteristics*. Applied Energy , 88 (4), 1251-6.

Kevan, L. (2004). *Microporus Materials: zeolites, clays, and aluminophosphates*, Encyclopedia of Physical Science and Technology (3ra ed.).

Knothe, G., Bagby, R., & Dunn, M. (2002). *Biodiesel: The use of vegetable oils and their derivatives as alternative diesel fuels*. Bioresource Technology , 59, 1-16.

Lang, X. (2001). *Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils*. Bioresource Technology , 80, 53-62.

Larosa, R. J. (CHECAR AÑO). *Proceso para la producción de Biodiesel*. Obtenido de <http://www.biodiesel-uruguay.com>

Leofanti, G. P. (1998). *Surface area and pore texture of catalysts: Catalysis Today*. 41, 207-219.

Lian, S., Li, H., & Tang, J. (2012). *Integration of extraction and transesterification of lipid from Jatropha seeds for the production of biodiesel*. *Applied Energy* , 98, 540-7.

Lippmaa, E., Magi, M., Samoson, A., & Engelhardt, G. (1980). *Structural studies of silicates by solid-state high-resolution Si-29 NMR*. *Journal of the American Chemical Society* , 102, 4889.

Liu, X., & He, H. (2008). *Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst*. *Fuel* , 87, 216-222.

M. Kidwai, R. M. (2005). *Green Chemistry: An Innovative Technology*. *Foundations of Chemistry* , 7, 269-287.

M. McBride, T. J. (1975). *Electron spin resonance study of cation orientation in restricted water layers on phyllosilicate (smectite) surfaces*. *The Journal of Physical Chemistry* , 79, 2430.

Ma, F. R., & Hanna, M. A. (1999). *Biodiesel production: a review*. *Bioresource Technology* , 70, 1-15.

Ma, F. R., & Hanna, M. A. (1999). *Biodiesel production: a review*. *Bioresource Technology* , 70, 1-15.

Maceiras, R., Rodríguez, M., Cancela, A., Urréjola, S., & Sánchez, A. (2011). *Macroalgae: Raw material for biodiesel production*. *Applied Energy* , 88 (10), 3318-23.

Martínez, M. (2003). *Utilización de aceites vegetales usados para la obtención de biodiésel*. Laboratorio de Procesos Químicos y Bioquímicos Integrados .

May, C. (2004). *Transesterification of Palm Oil: Effect of Reaction Parameters*. Journal of Oil Palm Research , 16, 1-11.

McBride, M. (1995). *Comment on the natural Mn (II) EPR signal of Swy-1 montmorillonite*. Clays & Clays Minerals , 43, 383-384.

Meher, L. C., & Vidya, S. D. (2006). *Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews , 10, 248-268.

Meher, L. C., & Vidya, S. D. (2006). *Technical aspects of biodiesel production by transesterification--a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews , 10, 248-268.

Miranda, R., Arroyo, G. A., Penierres, G., Salmón, M., Cabrera, A., Álvarez, C., y otros. (2003). *Preparative heterocyclic chemistry using tonsil a bentonitic clay 1981 to 2003*. Trends in Heterocyclic Chemistry , 9, 198-235.

Mittelbach, M. S. (2003). *The influence of antioxidants on the oxidation stability of biodiesel*. Journal of the American Oil Chemists Society , 80, 817-823.

Moser, B. (2009). *Biodiesel production, properties, and feedstocks*. In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant , 45, 229-226.

Nagendrappa, G. (2011). *Organic synthesis using clay and clay supportes catalyst*. Applied Clay Science , 53, 106-138.

Ohkubo, K. K. (2003). *Observation of two 4-coordinated Al sites in montmorillonite using high magnetic field strength Al-27 MQMAS NMR*. Clays and Clay Minerals , 51, 513.

Olah, G. A., & Prakash, S. K. (1985). *Superacids*. New York: J. Wiley & Sons.

Orchard, B., Jon, D., & Jhon, C. (2007). *Developments in biofuel processing technologies*. World Pumps , 487, 24-8.

P.F. Barron, P. S. (1985). *Ordering of aluminum in tetrahedral sites in mixed-layer 2-1 phyllosilicates by solid-state high-resolution NMR*. Journal of Physical Chemistry , 89, 3880.

Pinzi, S. G.-G. (2009). *The Ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A Review of Social, Economical and Technical Implications*. Energy & Fuels , 25, 2325-2341.

Predojevic, Z. (2008). *The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps*. Fuel , 87, 3522-3528.

Putanov, P. (1987). *Current study on catalyst component interactions*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters , 35, 271-279.

R.F. Mortlock, A. B. (1993). *P-31 and Al-27 NMR investigations of highly acidic, aqueous-solutions containing aluminum and phosphorus*. Journal of Physical Chemistry , 93, 767.

Rashid, U. A. (2008). *Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis*. Biomass & Bioenergy , 32, 1202-1205.

Rejinders, L. (2006). *Conditions for the sustainability of biomass based fuel use*. Energy Policy , 863-876.

Reoil - México . (2009). *Recuperado el 2011, de http://www.reoil.net/pdf/reoil_biodiesel_2009.pdf*

Robert, L., & Burwell, J. (1991). *Determination of Mechanism in Heterogeneous Catalysis*. *Catalysis* , 9, 1-85.

Roberts, M. (2000). *Birth of the catalytic concept (1800-1900)*. *Catalysis Letters* , 67, 1-4.

Schuchardt, U., & Sercheli, R. (1998). *Transesterification of Vegetable Oils: a Review*. *Journal of the Brazilian Chemical Society* , 9, 199 - 210.

Schwab, A. W. (1987). *Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils*. *Fuel* , 66, 1372-1378.

Sing, K. E. (1985). *Reporting physisorption data for gas/solid system*. *Pure & Applied Chemistry* , 57, 603-619.

Singh, A., & Murphy, J. D. (2011). *Renewable fuels from algae: An answer to debatable land based fuels*. *Bioresource Technology* , 102, 10-16.

Smith, M. (1993). *Application of Al-27 NMR techniques to structure determination in solids*. *Applied Magnetic Resonance* , 1, 4.

Spowart, J. (2010). *Nanocomposite materials—Leading the way in novel materials design*. *Journal of the Minerals, metals, and Materials Society* , 62, 49.

Van Gerpen, J. (2005). *Biodiesel processing and production*. *Fuel Processing Technology* , 86, 1097-1107.

Vargas-Rodríguez, Y. M., Gómez-Vidales, V., Vázquez-Labastida, E., & Salmón, M. (2007). *Synthesis and characterization of montmorillonite clays with modulable porosity induced with acids and superacids*. *Journal of Materials Research* , 22, 25.

Vargas-Rodríguez, Y. M.-V.-L.-B.-S. (2008). *Caracterización espectroscópica, química, morfológica y propiedades superficiales de una montmorillonita mexicana*. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* , 25, 135-144.

Velde, B. (1992). *Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance (1a ed.)*. New York: Chapman & Hall.

Vicente, G. (2001). *Biodiesel: Una Alternativa Real al Gasóleo Mineral*. *Ingeniería Química* , 1167-1172.

Vyas, A., & Subrahmanyam, N. (2009). *Production of biodiesel through transesterification of Jatropha oil using KNO₃/Al₂O₃ solid catalyst*. *Fuel* , 88, 625-628.

Waghlikar, S. N. (2007). *Acylation of anisole with long-chain carboxylic acids over wide pore zeolites*. *Applied Catalysis A: General* , 317, 250-257.

Watkins, R., Lee, A., & Wilson, K. (2004). *Li-CaO Catalysed tri-glyceride transesterification for biodiesel applications*. *Green Chemistry* , 6, 335-340.

Weiss, C., Altaner, S., & Kirkpatrick, R. (1987). *High-resolution Si-29 NMR-spectroscopy of 2-1 layer silicates: Correlations among chemical-shift, structural distortions, and chemical variations*. *American Mineralogist* , 72, 935.

West, A. R. (1984). *Solid State Chemistry and its Applications*. Gran Bretaña: John Wiley & Sons.

www.anapo.com. (s.f.). *Obtenido de Datos estadísticos: Refinación de aceites.*

Xie, W., & Peng, H. (2006). *Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst.* Applied Catalysis A: General , 300, 67-64.

Y. Bensimon, B. D. (2000). *Nature and thermal stability of paramagnetic defects in natural clay: a study by electron spin resonance.* Journal of Physics and Chemistry of Solids , 61, 1623-1632.

Ziejewski, M. K. (1984). *Diesel engine evaluation of a nonionic sunflower oil - aqueous ethanol microemulsion.* Journal of the American Oil Chemists' Society , 61, 1620 - 1626.