



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

FACULTAD DE QUÍMICA

*OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL A TRAVÉS DE  
TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITES DE AGUACATE Y  
RICINO MEDIANTE CATÁLISIS COMBINADA*

TESIS DE LICENCIATURA

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

Jaime Wiedemann Guerrero



MÉXICO, D.F.

2011



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**                   **Profesor: Manuel Fernando Rubio Arroyo**

**VOCAL:**                           **Profesor: Perla Yolanda Castillo Villalón**

**SECRETARIO:**                   **Profesor: Adriana Ortiz Castro**

**1er. SUPLENTE:**                   **Profesor: Rodolfo Álvarez Manzo**

**2º SUPLENTE:**                   **Profesor: Tatiana Eugeniévna Klimova Berestneva**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LAB. DE FISICOQUÍMICA DEL INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM.**

**Asesor del tema:**

**Dr. Manuel F. Rubio Arroyo**

**Sustentante:**

**Jaime Wiedemann Guerrero**

---

---

Agradecimientos:

A Dios.

Eternamente a toda mi familia por estar siempre conmigo, apoyarme en todo, enseñarme, ayudarme a salir adelante y por hacer de mí un profesionalista dedicado.

Al Dr. Manuel Fernando Rubio Arroyo por todo el apoyo y confianza que me brinda, por ser para todo, un Maestro y persona incondicional de quien he aprendido mucho.

A la UNAM y a mi Patria a la cual debo mi educación y con las que estoy en deuda, que me responsabiliza a ser un ciudadano de bien y comprometido con el país, “Por mi raza hablará el espíritu”.

A mis amigos por tan buenos momentos y su compañía durante mi vida estudiante.

## Índice.

|  |    |
|--|----|
| Agradecimientos.....                                       | 1  |
| 1. Resumen .....   | 4  |
| 2. Introducción .....                                      | 4  |
| 2.1. Problemática energética actual .....                  | 4  |
| 2.2. Alternativas energéticas .....                        | 5  |
| 2.3. Biocombustibles .....                                 | 5  |
| 2.4. Producción de biodiésel en México y en el mundo ..... | 7  |
| 2.5. Ventajas y desventajas del biodiésel .....            | 7  |
| 2.6. Procesos de producción de biodiésel .....             | 8  |
| 2.7. Catalizadores para la producción de biodiésel .....   | 9  |
| 2.8. Objetivo .....  | 10 |
| 2.9. Descripción .....                                     | 11 |
| 2.10. Hipótesis .....                                      | 11 |
| 3. Antecedentes .....                                      | 12 |
| 3.1. Biocombustibles .....                                 | 12 |
| 3.2. Química del biodiésel y de los aceites .....          | 12 |
| 3.2.1. Ésteres .....                                       | 12 |
| 3.2.2. Triglicéridos .....                                 | 12 |
| 3.2.3. Ácidos grasos .....                                 | 13 |
| 3.2.4. Glicerina .....                                     | 13 |
| 3.3. Aceite de aguacate.....                               | 13 |
| 3.4. Aceite de ricino.....                                 | 14 |
| 3.5. Transesterificación .....                             | 15 |
| 3.5.1. Equilibrio químico .....                            | 17 |
| 3.5.2. Cinética Química .....                              | 17 |

|   |    |
|---|----|
| 3.5.3. Catálisis ácida y básica .....             | 17 |
| 3.5.4. Reacciones parásitas .....                 | 18 |
| 3.6. Catálisis con óxido de estaño .....          | 18 |
| 3.7. Soporte del catalizador .....                | 19 |
| 3.8. Propiedades importantes del biodiésel .....  | 20 |
| 3.9. Resonancia Magnética Nuclear.....            | 20 |
| 4. Metodología experimental .....                 | 21 |
| 4.1. Preparación del catalizador heterogéneo..... | 21 |
| 4.2. Preparación de catalizador homogéneo.....    | 23 |
| 4.3. Síntesis de biodiésel .....                  | 23 |
| 4.4. Análisis del biodiésel .....                 | 26 |
| 5. Resultados y Análisis.....                     | 31 |
| 6. Conclusiones .....                             | 41 |
| 7. Bibliografía.....                              | 44 |
| 8. Anexos   |    |
| Espectros de RMN                                  |    |
| Glosario  |    |

## 1. Resumen

En el presente trabajo se exponen, principalmente, los resultados obtenidos en la elaboración de un biocombustible llamado biodiésel. La producción de biodiésel se llevó a cabo a través de la transesterificación con metanol, del aceite de semilla de aguacate, y del aceite de ricino mediante una catálisis combinada de hidróxido de sodio y óxido de estaño (IV) soportado en un material meso-poroso de óxido de silicio, en un reactor por lotes con agitación y a condiciones moderadas de presión y temperatura. La reacción resultó ser cuantitativa, rápida y selectiva sin necesidad de un acondicionamiento previo de los aceites.

## 2. Introducción

Rudolf Diesel presentó en 1898 el primer Motor Diesel, el cual funcionaba con aceite de cacahuate; en un discurso de 1912 dijo: “El uso de aceites vegetales para el combustible de los motores puede parecer insignificante hoy, pero tales aceites pueden convertirse, con el paso del tiempo, importantes en cuanto a sustitutos del petróleo y el carbón de nuestros días”.<sup>1</sup>

En la actualidad nos enfrentamos a un problema grave que debemos resolver urgentemente, el agotamiento de los **combustibles fósiles**. Gran parte de los materiales que utilizamos y “El 80% de la energía proviene de ellos, donde el **petróleo** constituye aproximadamente el 35%”<sup>2</sup>. Actualmente se producen y consumen cerca de 85 millones de barriles de petróleo por día y 11 de **gas natural** (5600 millones de toneladas anuales) “La agencia internacional de energía estima un incremento en el consumo de energía del 55% entre el 2005 y 2030...”<sup>3</sup> y, que para 2050 lo doble –sin mencionar que también la demanda de

---

<sup>1</sup> <http://es.wikipedia.org/wiki/Biodi%C3%A9sel> (01/VIII/2011)

<sup>2</sup> G. Alexander and G. Boyle; Introducing renewable energy; in Renewable Energy (G. Boyle, ed.); Oxford University Press, New York, NY (2004)

<sup>3</sup> Energy Information Administration; International Energy Outlook (DOE/EIA-0484); US Dept. of Energy, Washington; DC (2006)

alimentos será el doble para 2050<sup>4</sup>-. El sector transporte depende de los combustibles fósiles en un 98%, sobre todo del petróleo pues el 70% de él se destina a este sector.

Por otro lado el aumento en la concentración de gases de **efecto invernadero** (CH<sub>4</sub>, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CFC y O<sub>3</sub>) en la atmósfera ha provocado un aumento en la temperatura del planeta; aunque algunos científicos afirman que el calentamiento global es un hecho natural, se ha observado que el cambio climático tiene una relación directa con el aumento en la concentración de estos gases, este aumento se debe principalmente a las emisiones de CO<sub>2</sub>.

Ante ésta situación, el mundo se encuentra en la urgente búsqueda de alternativas energéticas hacederas, renovables, respetuosas con el ambiente, que reduzcan las emisiones de gases de efecto invernado, constantes, económicas y que cubran la demanda actual. Algunas posibles alternativas energéticas son: la luz solar que podría prosperar con colectores solares orgánicos, la fuerza eólica que nos genera cada vez mas electricidad, el calor geotérmico que tiene la ventaja de ser constante, la energía nuclear, el hidrógeno y los biocombustibles.

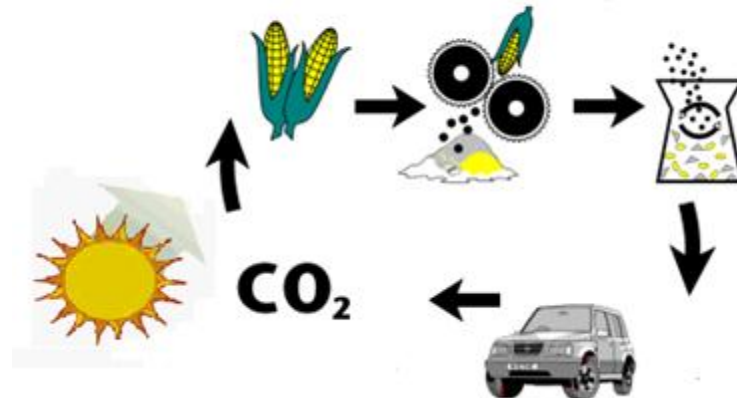
Los biocombustibles representan una alternativa “sustentable” pues tienen la ventaja de que son renovables y reducen las emisiones de CO<sub>2</sub> (figura 2.1); éstos provienen de algún proceso biológico y son: el biogas, el bioetanol y el biodiésel.

---

<sup>4</sup> N. V. Fedoroff and J. E. Cohen; Plants and population: Is there time?; Proc. Natl. Acad. Sci. USA 96 (1999) 5903-7.



## CICLO DEL CARBÓN



**Figura 2.1.** Las emisiones netas de CO<sub>2</sub> se ven reducidas debido a que es indispensable en los procesos biológicos los cuales generan la biomasa necesaria para la producción de los biocombustibles.

Actualmente la producción de biocombustibles aumenta desde que se tomaron iniciativas, principalmente en el transporte, para sustituir los combustibles fósiles; diversos países Europeos, así como Argentina, China, Australia y Estados Unidos, entre otros, cuentan desde hace décadas con estrategias, regímenes, metas, subsidios, créditos fiscales, diferentes normativas... que fomentan la reducción de gases de efecto invernadero, que promocionan la reducción del consumo de energía y la eficiencia energética, que impulsan el uso de biocombustibles y exigen a los proveedores mezclarlos hasta un porcentaje determinado (generalmente entre 5 y 15%). “Los biocombustibles representan actualmente más del 1,5% de los combustibles para el transporte mundial”<sup>5</sup>. El 8 de mayo del 2003 la Unión Europea publicó en su diario oficial la *Directive 2003/30/EC of the European Parliament and of the Council*. En promoción y uso de los biocombustibles u otros combustibles renovables para el transporte.

<sup>5</sup> Jan C. J. Bart, Natale Palmeri, Stefano Cavallaro; Biodiésel science and technology from soil to oil; Woodhead Publishing Series in Energy: Number 7.

México no se ha quedado atrás, en julio del 2005 se inauguró en nuestro país la primera planta productora de biocombustibles, ubicada en Cadereyta Nuevo León; el primero de febrero del 2008 se expidió la Ley de Promoción y Desarrollo de Bioenergéticos, como una medida para impulsar el desarrollo de nuevas fuentes energéticas; y el pasado 25 de noviembre se inauguró la planta productora de biodiésel en Tapachula Chiapas<sup>6</sup>. Sin embargo, aún queda mucho trabajo, pues en nuestro país la mayor parte de la bioenergía generada proviene de la leña. “México contribuye con un 1.5% de las emisiones mundiales de CO<sub>2</sub>; ocupando el lugar doce entre los países con mayores emisiones del mundo”.

El biocombustible líder en Europa es el biodiésel, donde Alemania es su mayor productor, seguido por Francia e Italia. “En 2006 la Unión Europea fue básicamente el único productor importante”<sup>7</sup>; ya para el 2009 la participación del continente americano contribuyó en un 33% –USA, Brasil y Argentina son los principales colaboradores. Argentina actualmente ocupa el lugar 4° entre los países más productores y, en 2013 Brasil planea para producir 2000 millones de litros– y en un 4% Australia junto con China e India<sup>8</sup>.

El biodiésel es capaz de sustituir totalmente el diesel de petróleo; se ha demostrado que reduce las emisiones de CO<sub>2</sub>, ya sea combinado con diesel normal o usando solo biodiésel. Puede utilizarse en automóviles de Motor Diésel, reduce el desgaste en las bombas de inyección y en las toberas, disminuye de forma notable las emisiones de: monóxido de carbono, hidrocarburos volátiles, óxidos de azufre y las partículas, entre otros.

Sin embargo, el biodiésel no necesariamente se ha calificado como una opción viable pues tiene algunas desventajas, debido principalmente a que

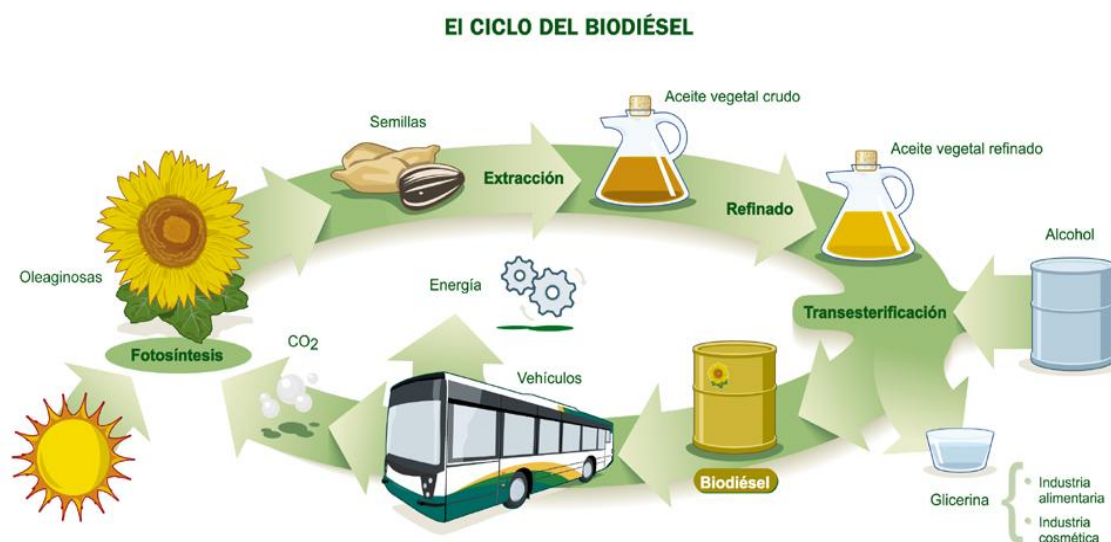
---

<sup>6</sup> Lorena López; Inaugura Calderón planta biodiésel en Chiapas; Milenio diario; 26/XI/2011

<sup>7</sup> Von Lampe, Martin; Agricultural Market Impacts of Future Growth in the production of Biofuels; OCDE; 1/II/2006.

<sup>8</sup> <http://biodiesel.com.ar/3169/segun-un-analisis-de-globaldata-el-mercado-mundial-del-biodiesel-de-aqui-a-2010>

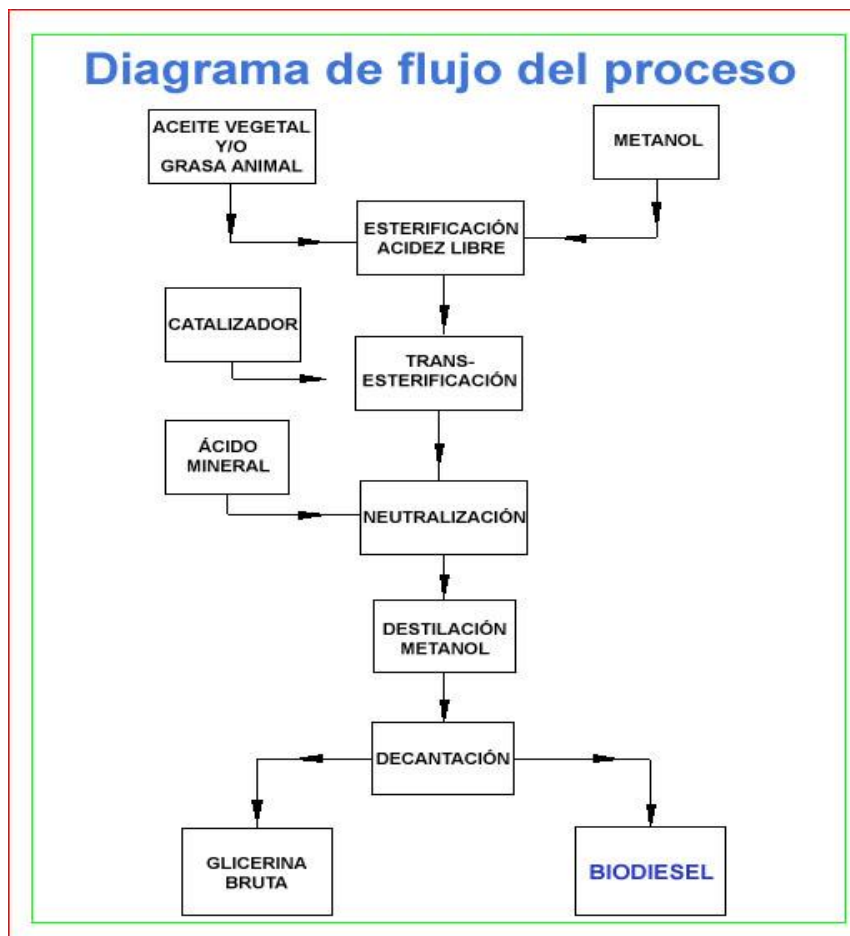
compite con recursos agrícolas destinados a la alimentación ya que la materia prima son los aceites y grasas, **biomasa** que se obtiene de animales o cultivos vegetales; lo que ha generado efectos adversos a la economía, a la sociedad y a los ecosistemas afectando especialmente a los países tercermundistas<sup>9</sup> (figura 2.2).



**Figura 2.2.** Ciclo del biodiésel.

El biodiésel es una mezcla de ésteres, para producirlo se lleva a cabo un proceso llamado **transesterificación** de aceites y grasas –los cuales también son combustibles y pueden sustituir el diesel de petróleo– para transformarlos en biodiésel, el cual tiene mejores propiedades ya que es muy parecido al diesel de petróleo. En general, el proceso producción se lleva a cabo con un acondicionamiento previo del aceite con ácidos, posteriormente y mediante catalizadores básicos, la transesterificación con un alcohol ligero, la neutralización, y finalmente la separación del producto (figura 2.3).

<sup>9</sup> M. Y. Vicente Rosales; Implicaciones negativas de la producción de etanol y biodiesel, los casos de Brasil, E.E.U.U. y la U. E. en el periodo 2000-2009. Una perspectiva para México; Tesis de licenciatura; U.N.A.M., Facultad de Economía; 2010



**Figura 2.3.** Diagrama de bloques del proceso de producción del biodiésel<sup>10</sup>

Hasta ahora existen muchos avances, procesos y estrategias para producir biodiésel. Desde el método de extracción de la biomasa de las plantas oleaginosas, cebo animal, aceite de algas, aceite de algodón, aceite de ricino donde los últimos tres no son comestibles y no compiten con la agricultura, hasta avances en el proceso como: la transesterificación ácida utilizando como catalizadores **ácidos fuertes**; transesterificación básica con catalizadores de **hidróxidos de metales alcalinos** como el sodio; también el uso de **catalizadores heterogéneos** como silicatos y algunos óxidos de fósforo, de titanio, de estaño, de calcio y de magnesio; también el uso de enzimas como son las lipasas, hidrolasas

<sup>10</sup> [http://www.zoetecnocampo.com/Documentos/biodie\\_lar/2.jpg](http://www.zoetecnocampo.com/Documentos/biodie_lar/2.jpg) (26/VII/2011)

y lipasas inmovilizadas; procesos ultrasónicos etc.; cada uno con sus respectivas ventajas y desventajas.

El catalizador hidróxido de sodio, es comúnmente utilizado en la producción de biodiésel debido a su alta actividad y bajo costo; sin embargo, puede reaccionar con el aceite y formar jabón, subproducto indeseable, además de que este componente es muy corrosivo. La utilización de catalizadores homogéneos representa desventajas técnicas, económicas y ambientales; por lo que la tendencia actual se ha enfocado hacia la catálisis heterogénea; los catalizadores heterogéneos tienen la ventaja de ser fácilmente separables, pues consiste en materiales que estén en fase diferente a los reactivos, generalmente son sólidos inertes; sin embargo, la actividad de los catalizadores heterogéneos aun no es factible comparado con los catalizadores homogéneos, además de que se necesitan condiciones extremas de presión y temperatura, y aun se busca mejorarlos.

La realidad es que sustituir el petróleo no es una tarea fácil. No obstante la investigación en energías alternas, las iniciativas, el avance técnico y la investigación tiene un gran impacto para optimizar, encontrar técnicas y procesos que contribuyan a mejorar la producción de biocombustibles y reduzcan los costos de producción en el futuro.

El objetivo de este trabajo es mostrar los progresos obtenidos del estudio detallado de la obtención de biodiésel a través de la transesterificación de aceites de ricino y aguacate, mediante catálisis combinada de hidróxido de sodio y óxido de estaño soportado en un material mesoporoso; de manera que se puedan revelar datos útiles para diseñar un proceso más eficiente y menos costos; así como para el mecanismo o ciclo catalítico de esta reacción.

Al estaño se le han atribuido muchas propiedades; sus compuestos tienen diversa actividad biológica como: biocidas, fungicidas, antituberculosis, antimicrobianos, cardiovasculares, antiinflamatorios, antitumorales; así como

propiedades en cerámica, catálisis, es un semiconductor; es material útil para sensores de gases como el CO, varistores, electrodos, celdas fotovoltaicas y dispositivos optoelectrónicos.

El catalizador heterogéneo ( $\text{SnO}_2/\text{MM}$ ) es un polvo blanco que contiene 15% en peso de óxido de estaño (IV). En la producción de biodiésel a partir de aceite de girasol ha demostrado ser efectivo trabajando en conjunto con el hidróxido de sodio; el catalizador mejoró la selectividad reduciendo la formación de subproductos como el jabón y se obtuvieron rendimientos de casi 100%. El soporte es un material mesoporoso de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) parecido al MCM-41 con poros uniformes que pueden ir desde 20 Å a 100 Å<sup>11</sup>. Se trata de un silicato con morfología cristalina que se prepara a partir de un tensoactivo de amonio; el diámetro de poro promedio para el material que preparé se encuentra entre los 30 Å.<sup>12</sup> Debido a que es un método nuevo, aún se desconoce el mecanismo por el cual el dióxido de estaño mejora el rendimiento y la selectividad de la reacción y pueden deberse a numerosos fenómenos.

Mi Hipótesis es: ya que el catalizador  $\text{SnO}_2/\text{MM}$  en conjunto con el catalizador NaOH ha demostrado ser efectivo en la producción de biodiésel a partir de la transesterificación del aceite de girasol sin necesidad de un acondicionamiento previo y a condiciones moderadas de presión y temperatura, se podría plantear una industria con menos unidades de proceso. La producción con diferentes aceites deberá ser efectiva a las mismas condiciones a menos que la catálisis eficiente dependa de factores que no se hayan contemplado como la estructura del aceite, el tamaño de los poros, viscosidad, la solubilidad del aceite, calidad del alcohol y del aceite (% ácidos grasos libres), % en peso de la fase activa ( $\text{SnO}_2$ )...

---

<sup>11</sup> Kresge et al y Vartuli et al. 1992

<sup>12</sup> M. F. Rubio-Arroyo, M. A. Ayona-Argueta, M. Poisot, G. Ramírez-Galicia; Biofuel Obtained from Transesrification by Combined Catalysis; Energy & Fuels Vol. 23 (2009); 2840-28042; ©American Chemical Society.

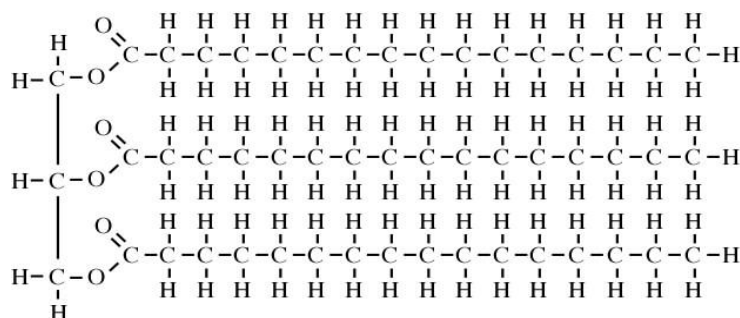
### 3. Antecedentes.

Los biocombustibles son **combustibles** que resultan de procesos naturales en la **biomasa**, como son: el **bioetanol** que proviene de la **fermentación** de azúcares, el **biogás** que surge de la digestión anaeróbica que hacen algunas **bacterias** metanogénicas y el **biodiésel**.

Químicamente el biodiésel es una mezcla de ésteres metílicos o etílicos de cadena larga que tiene propiedades muy similares al diesel de petróleo. Como ya se mencionó se produce a partir de la transesterificación de los **aceites** y **grasas** naturales –los cuales también son ésteres pero del glicerol– que se extraen de tejidos vegetales o animales; dependiendo de la calidad de la materia prima y de la eficacia del método de extracción, será la cantidad y calidad del biodiésel resultante.

Los ésteres son compuestos químicos con un **grupo funcional** carbonilo su fórmula es  $R-COO-R'$ , donde R representa un **grupo alquilo**, generalmente los ésteres se preparan por la reacción de un algún alcohol con ácido orgánico<sup>13</sup>

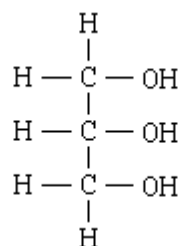
La mayoría de los seres vivos generamos como material de reserva aceites y grasas; estas sustancias se les conocen como glicéridos, triacilglicéridos o triglicéridos (figura 3.1);



**Figura 3.1.** triglicérido (del ácido palmítico)

<sup>13</sup> R. T. Morrison, R. N. Boyd; Química Orgánica; Pearson Educación; quinta edición; versión en español.

son esteres de ácidos grasos y de un solo alcohol, el **glicerol** (figura 3.2). Las proporciones de los diversos ácidos grasos varían de una grasa a otra: cada una de ellas tiene su composición característica<sup>12</sup>



**Figura 3.2.** Glicerol

Los ácidos grasos de los aceites naturales, son **ácidos carboxílicos** de **cadena hidrocarbonada** recta (sin ramificaciones) y larga (de 4 a 20), con solo unas pocas excepciones, son de número par de carbonos debido al proceso bioquímico (síntesis de los ácidos grasos) de donde surgen, tienen propiedades anfipáticas que disminuye con el aumento en la longitud de la cadena, pueden contener varios dobles enlaces que casi invariablemente tiene una **conformación cis** lo que dificulta la **crystalización** y el **punto de fusión** disminuye, propiedad de importancia biológica. En la producción de biodiésel también es conveniente que el ácido graso tenga dobles enlaces ya que a mayor número de dobles enlaces *cis* el biodiésel obtenido tendrá propiedades anticongelantes.

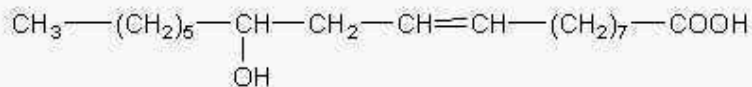
El aceite de aguacate se puede obtener de la semilla del fruto de la planta *Persea gratissima* que contiene aproximadamente 30% de aceite, este posee una composición alta (70%) de ácido oleico u omega 9 ó ácido cis- octadeca-9-enoico (figura 3.3) y cantidades menores de ácido linoleico y palmítico, y un contenido relativamente elevado de **lípidos** insaponificables (aprox. 2%) especialmente **esteroides**. El biodiésel obtenido de este aceite es llamado “biodiésel de primera generación” debido a que proviene de aceite que puede destinarse para el consumo humano.



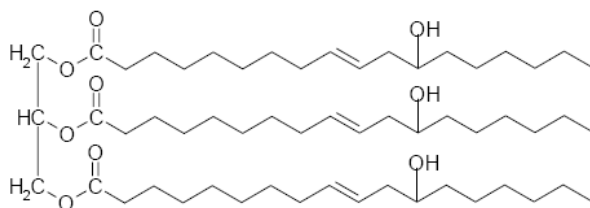


**Figura 3.3.** Ácido oleico

El aceite de *ricinus* constituye una materia prima viable para la producción de biodiésel debido a que no es un aceite comestible y es fácil de obtener; –el biodiésel que se obtiene a partir del aceite de ricino y aceite de algodón es “biodiésel de segunda generación”– se obtiene de la semilla de la planta *Ricinus communis* que contiene aproximadamente 46% de aceite, posee una composición química peculiar debido al alto contenido (87-97%) de ácido ricinoleico o ácido cis-12-hidroxi octadeca-9-enoico, (Figura 3.4). Como su nombre IUPAC lo indica contiene en su estructura un grupo hidroxilo en el carbono 12 de la cadena, dándole características únicas al aceite (figura 3.5) y sus derivados como: alta viscosidad y solubilidad en alcoholes que mejora la catálisis homogénea pero dificulta el proceso de separación.



**Figura 3.4.** Ácido ricinoleico.



**Figura 3.5.** Estructura del aceite de ricino.

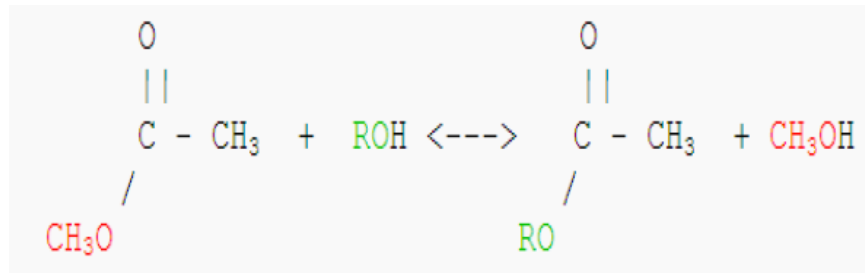
De acuerdo con cifras obtenidas del Programa de Autosuficiencia Regional en Argentina, los litros de biodiésel que se obtienen por hectárea dependen del cultivo que da origen al aceite vegetal (figura 3.6).



**Figura 3.6.** Producción de biodiésel a partir de algunos cultivos<sup>14</sup>.

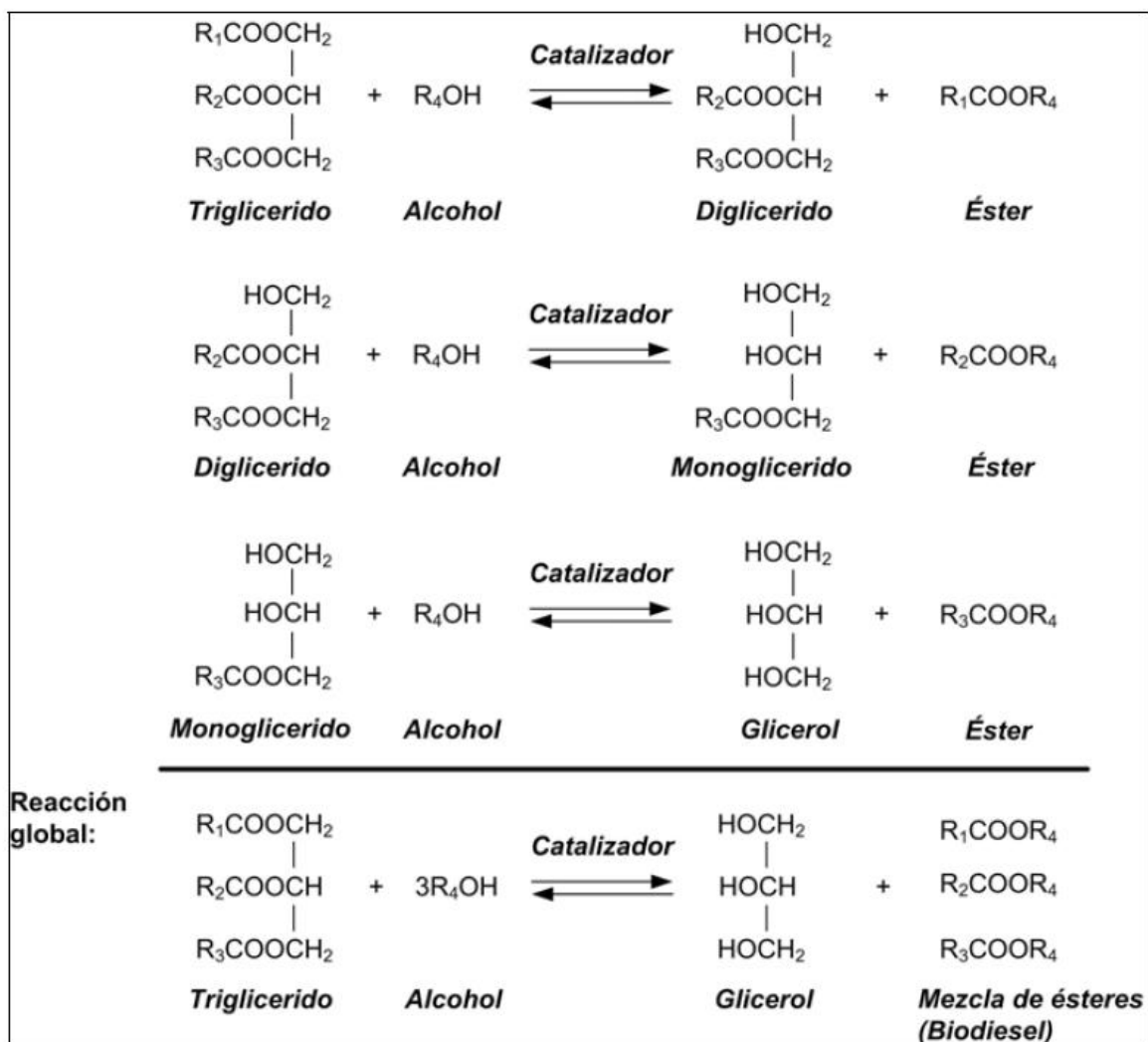
La reacción de transesterificación es un proceso químico llamado alcoholólisis, donde a un éster se le cambia su **alcohol** por otro (figura 3.6), esta reacción no se lleva a cabo completamente es decir “está en equilibrio químico” y a un determinado **avance de reacción**, las concentraciones de reactivos y productos se mantienen constantes.

<sup>14</sup> [http://sepiensa.org.mx/contenidos/2006/biodiesel/biodiesel\\_2.htm](http://sepiensa.org.mx/contenidos/2006/biodiesel/biodiesel_2.htm) (08/VI/2011)



**Figura 3.6.** Representación de una reacción de transesterificación

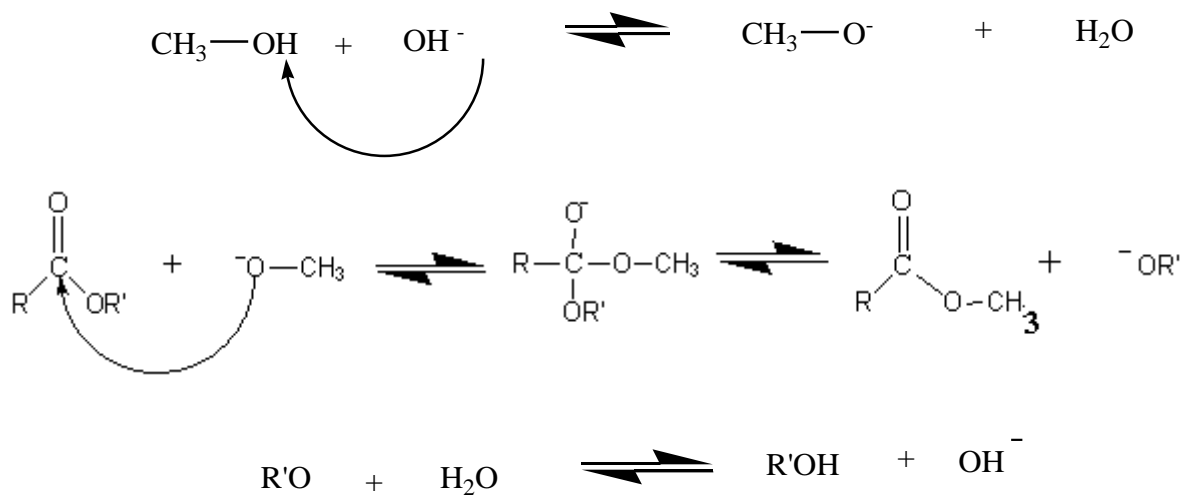
La producción de biodiésel fue por medio de la reacción de transesterificación de aceites (Figura 3.7).



**Figura 3.7.** Transesterificación de aceites

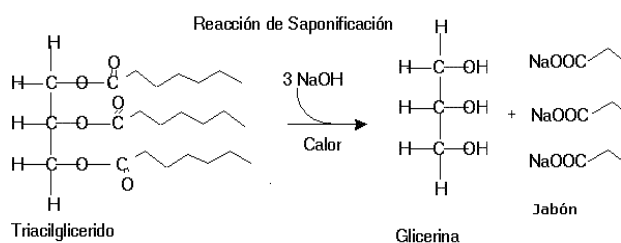
El equilibrio químico está sujeto a la ley de acción de masas, en donde se determina una constante de equilibrio, con la cual se puede conocer cualquier avance de reacción que genera matemáticamente las concentraciones que satisfacen el valor de esta constante; de tal modo que, si se pretende que una reacción “sujeta al equilibrio” proceda significativamente y se obtenga el máximo avance posible, deberá tener un exceso de alguno de los **reactivos**. El valor de la **constante de equilibrio** depende de la temperatura y del cambio en la **energía libre** de Gibbs en la reacción, esa energía se puede conocer a partir de los datos experimentales reportados. La reacción de transesterificación es una reacción muy lenta, hecho que siempre puede solucionarse con un aumento en la temperatura de reacción según la **Ley de Arrhenius**, pero esto tiene muchas desventajas, no solo por que puede alterarse el equilibrio o formarse productos indeseables, sino en los costos de producción, por lo que generalmente se cataliza la transesterificación con diferentes sustancias. Puede llevarse a cabo con varios tipos de **catálisis**, la más común es la catálisis homogénea ácida y básica.

La catálisis ácida consiste en utilizar **catalizadores** como, el ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), el ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) o el ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), entre otros, los cuales son **catalizadores homogéneos**; este tipo de catálisis no es tan **activa** como la catálisis básica para transesterificar los aceites, y si hay presencia de agua transcurre la **hidratación de los ésteres**; pero tiene ventajas como una mayor **selectividad** ya que no hay formación de **jabón**. La catálisis básica consiste en utilizar **bases** como, el hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ), el hidróxido de litio ( $\text{LiOH}$ ), entre otros. El **mecanismo de reacción** (figura 3.8) para la transesterificación catalizada con bases sucede en varios **pasos elementales**: primero se requiere de la formación de una especie química llamada metóxido de sodio, que se obtiene al disolver hidróxido de sodio con alcohol metílico; aquel metóxido ataca alguno de los tres carbonilos del aceite para formar un complejo que se descompone a su forma original o al éster deseado.



**Figura 3.8.** Mecanismo de la transesterificación con catálisis básica

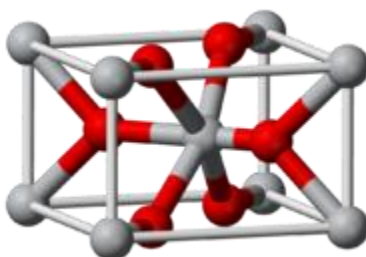
Sin embargo, si hay presencia de agua, consecutivamente acontece la indeseable **reacción de saponificación** (figura 3.9) con el catalizador, quien se convierte en reactivo para formar agua y jabón, por eso es importante la ausencia de agua y ácidos grasos libres en el aceite. Para eliminar los ácidos grasos libres y evitar la saponificación, es usual “acondicionar el aceite”. Este proceso consiste en esterificar los ácidos grasos añadiendo al aceite **ácidos fuertes**.



**Figura 3.9.** Reacción de saponificación

El dióxido de estaño se ha utilizado como catalizador de la transesterificación de aceite de palma, en 12 horas se consiguen conversiones de

13% que en comparación con 6% y 5% de los óxidos MgO y  $\text{TiO}_2$ <sup>15</sup> es más activo; esta actividad no es factible a nivel industrial, y 12 horas es demasiado tiempo ante la demanda actual. El dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) es un sólido blanco, (figura 3.10) se puede encontrar en el mineral sólido casiterita, difícil de disolver en ácidos, es un óxido básico pero es anfótero, se utiliza como catalizador para la oxidación de compuestos aromáticos, síntesis de ácidos carboxílicos y anhídridos de ácidos. La catálisis con el óxido de estaño soportado es una **catálisis heterogénea**.

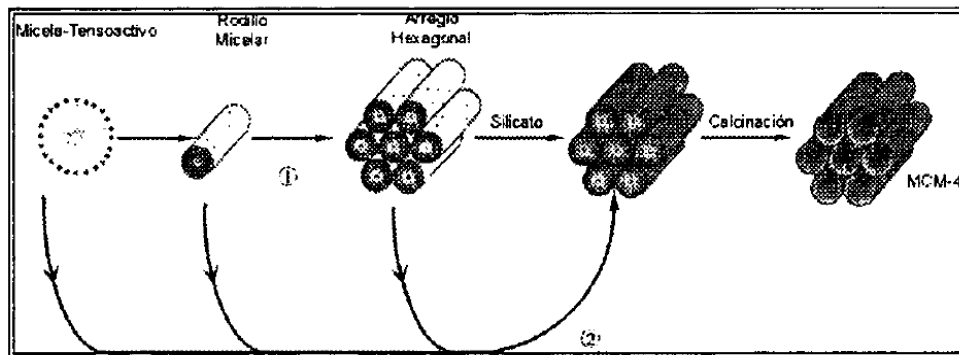


**Figura 3.10.** Celda unitaria del óxido estánico.

Los soportes tipo MCM-41 son **tamices moleculares** con poros uniformes que van desde 20 a 100 Å de diámetro (**mesoporoso MM**). Se trata de silicatos o silicoaluminatos que poseen una morfología y sistema cristalino hexagonal de poros. Se preparan mediante la adición de **tensoactivos** de longitud de cadena variable (entre 12 y 30 Å). Las características especiales que tienen estos soportes son gracias a la propiedad de los tensoactivos de formar micelas, dando la forma y el tamaño de los poros al material, de tal modo que la selección de tensoactivo influye de manera importante en la estructura mesoporosa, lo que ofrece oportunidades para su aplicación en el área de catálisis (figura 3.11).

---

<sup>15</sup> Ararat C. E., Rodríguez J. E., Vargas L. A., Ramírez A. E., Urresta J. D.;  $\text{SnO}_2$  como catalizador y soporte de Ni y Sn en la alcoholisis del aceite de palma; Dyna No. 165; Medellín, (2011) 176-175



**Figura 3.11.** Posible mecanismo de formación del soporte.

El biodiésel comparado con el diesel de petróleo y el aceite natural tiene mejores propiedades. El **Índice de cetano** recomendado está entre 40 y 55, típicamente el biodiésel tiene un índice de cetano de 50; naturalmente el petróleo contiene **azufre** y **aromáticos**, se ha reducido el límite establecido del contenido de azufre en las gasolinas a 15 ppm, el biodiésel prácticamente está libre de éste y de compuestos aromáticos por lo que se reducen las emisiones de óxidos de azufre y nitrógeno causantes de la lluvia ácida. La **densidad** y la **viscosidad** del biodiésel difieren mucho dependiendo del aceite de procedencia, es una de las propiedades más variables e importantes en el biodiésel debido a que pueden causar variaciones en la potencia del motor, resultado de que la inyección de diésel en los motores está controlada por volumen y tiempo en una válvula.

En este trabajo para calcular el rendimiento de la reacción se usó el espectro de Resonancia Magnética Nuclear (R.M.N.). La R.M.N. técnicamente consiste en la detección de núcleos atómicos que tengan un **momento magnético** como los núcleos  $^1\text{H}$  que pueden generar señales a diferentes frecuencias dependiendo del ambiente estructural al que estén sujetos permitiendo obtener espectros con señales que indican el tipo de hidrógenos presentes en la muestra. La integral de una señal es proporcional a la cantidad de hidrógenos detectados de un mismo tipo, nos interesa las señales de los 3 hidrógenos de metil ester y la de los 2 hidrógenos del carbono alfa al carbonilo del biodiésel, cuyas señales se encuentran a 3.6ppm y 2.3 ppm respectivamente

#### 4. Metodología experimental.

En este estudio produje varios biodiésel a partir de aceite de aguacate y ricino, como se describe a continuación, para perfeccionar dicha producción y estudiar mejor los efectos de las variables.

Primeramente se preparó el catalizador heterogéneo que se empleó para efectuar la reacción de transesterificación con el porcentaje de fase activa (dióxido de estaño) pretendido. En este trabajo no se reutilizó ningún catalizador; se fabricó catalizador heterogéneo para cada lote.

##### Preparación del catalizador heterogéneo (SnO<sub>2</sub>/MM).

###### I. Preparación del soporte:

Con una probeta medir 250 mL. de agua destilada, 230 mL. de hidróxido de amonio al 28% (NH<sub>4</sub>OH) y mezclarlos en un matraz de 1 L. Pesar en un vidrio de reloj un gramo de Bromuro de cetil-trimetil amonio ([N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>)]Br) y agregarlo a la mezcla anterior; agitar asta homogenizar y posteriormente adicionar, lentamente, 4 mL. de tetra-etil ortosilicato (Si(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>) y revolver por 2 horas a 350 rpm. En un matraz kitasato de 1 L. filtrar la disolución al vacío con un embudo buchner y papel filtro; una vez separado el precipitado trasladarlo a un crisol, dejarlo secar a temperatura ambiente y consecutivamente incinerarlo en un horno a 550 °C por 4 horas para obtener el soporte de óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) tipo MCM-41, pesarlo (W<sub>s</sub> ≈ 0.5270 g.). Moler el soporte con un mortero hasta obtener un polvo fino.

###### II. Impregnación del soporte:

De acuerdo con el porcentaje en peso de óxido de estaño deseado en el catalizador, es la cantidad en gramos de Cloruro de estaño (IV) pentahidratado



( $W_{SnCl_4 \cdot 5H_2O}$ ) que se deben añadir a la solución que impregna el soporte. Para calcular ésta proporción se debe usar la siguiente relación:

$$W_{SnCl_4 \cdot 5H_2O} = \frac{\%W * W_s * 2.327}{100 - \%W}$$

Donde:

$W_s$ : peso en gramos del soporte a impregnar.

$\%W$ : porcentaje en peso deseado en el catalizador.

$W_{SnCl_4 \cdot 5H_2O}$  : peso en gramos de cloruro de estaño pentahidratado necesario para impregnar el soporte.

Conforme a la ecuación anterior, para preparar un catalizador al 15% en peso de óxido de estaño ( $SnO_2$ ) se necesitan 0.2164 g. de  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ .

Pesar 0.2164 g. de cloruro de estaño (IV) pentahidratado ( $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ ); en un vaso de precipitados de 50 mL. preparar una solución acuosa incorporando 5mL. de agua destilada con el cloruro de estaño (IV) hasta homogenizar; con la disolución impregnar el soporte durante 8 horas; secarlo a 100 °C.

### III. Obtención del catalizador:

Calcinar el soporte, impregnado y seco, en un horno a 550 °C. durante 3 horas. El catalizador que se obtiene con este procedimiento tiene un diámetro de poro de entre 23 Å y un área de 1180 m<sup>2</sup>/g<sup>16</sup>.

---

<sup>16</sup> M. F. Rubio-Arroyo, M. A. Ayona-Argueta, M. Poisot, G. Ramírez-Galicia; Biofuel Obtained from Transesrification by Combined Catalysis; Energy & Fuels Vol. 23 (2009); 2840-28042; ©American Chemical Society.

Posteriormente se prepararon los reactivos y el equipo para efectuar la reacción. La cantidad de catalizador homogéneo que se adicionó a cada lote fue la misma para todos los experimentos. No se reutilizó el catalizador homogéneo siempre se agregaron reactivos nuevos.

El proceso de transesterificación fue a presión (586mmHg) constante durante 45 min., pero la temperatura de reacción difirió: 15 min. a temperatura de 45 °C, posteriormente se elevó la temperatura a 63 °C y se mantuvo durante 30 minutos para destilar el metanol. Una vez concluida la destilación el producto se deja enfriar y se lava con agua en un embudo de separación, donde se retiran ambos catalizadores.

#### Preparación del catalizador homogéneo.

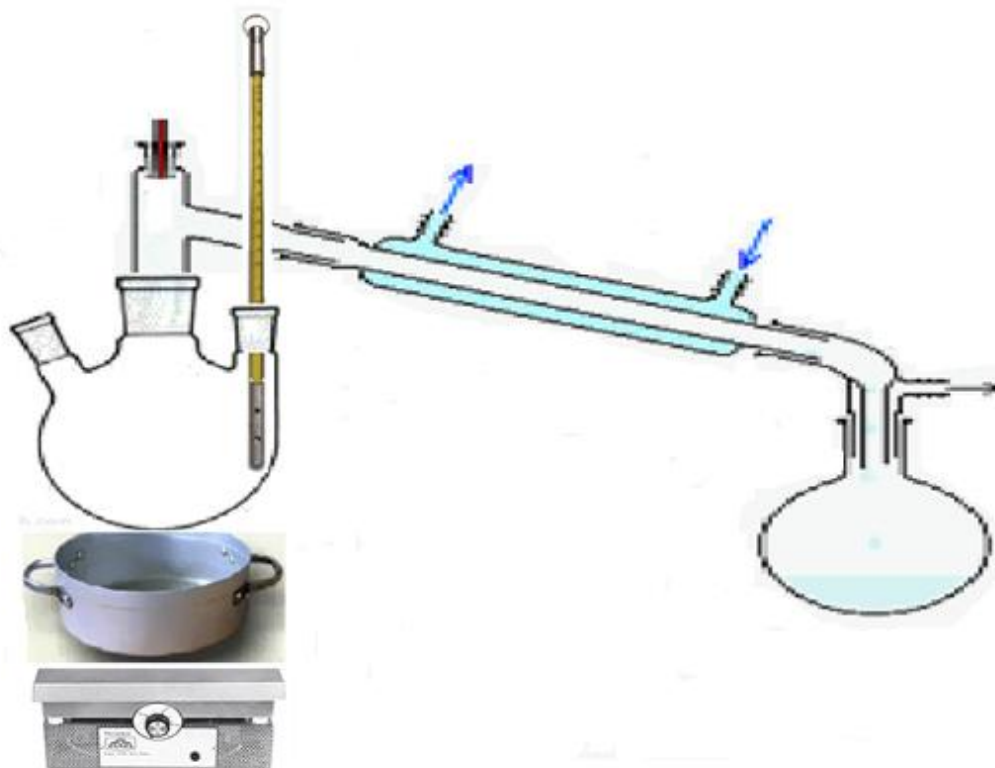
En un matraz de 50 mL. con tapón, combinar 0.275 g de sosa (NaOH) en *pellets* al 99% con 36 mL. de metanol (CH<sub>3</sub>OH) para conseguir una disolución al 0.95% en peso.

#### Síntesis de biodiésel.

##### I. Montaje del reactor:

En un soporte universal situar una parrilla eléctrica con agitación; colocar el recipiente metálico con agua para un baño maría; empotrar un matraz bola de tres bocas en el recipiente y sostenerlo con pinzas metálicas, en una de las bocas acoplar el adaptador con un termómetro, en otra un tapón esmerilado y en la más grande la cabeza de destilación; tapar el extremo superior de la cabeza de destilación con un tapón esmerilado, en el otro extremo ensamblar el refrigerante para la salida de los vapores; con una manguera adaptar el refrigerante al flujo de agua de la llave a contracorriente al flujo de los vapores salientes, es decir: se debe unir una de las puntas de la manguera a la llave, y la otra a la entrada inferior

del refrigerante; encajar un extremo de otra manguera en la entrada superior del refrigerante, la otra extremidad va al desagüe; conectar la cola de destilación y posteriormente el matraz bola recolector de 50 mL. para almacenar los condensados, sujetar con pinzas y un soporte (figura 4.1)



**Figura 4.1.** Reactor

## II. Transesterificación:

Para la transesterificación es necesario tener fijo el reactor con el baño maría caliente entre 50 y 40 °C. En un matraz Erlenmeyer de 50 mL. pesar 35.73 g de aceite ( $W_0$ ) y taponarlo con un tapón de plástico; en un vidrio de reloj pesar 0.178 g de catalizador  $\text{SnO}_2/\text{MM}$

Quitar el tapón del reactor e introducir un agitador magnético; poner un embudo e incorporar el aceite, calentarlo a 50 °C y mantener dicha temperatura por un tiempo; integrar el catalizador ( $\text{SnO}_2/\text{MM}$ ) y lentamente la solución alcohólica de sosa (metóxido de sodio), controlar la temperatura en 45 °C., durante 15 min. con agitación constante.

### III. Separación del metanol:

Dejar de agitar y enfriar –En el caso de la transesterificación de aceite de ricino, antes de enfriar y después de los 15 minutos de reacción, calentar a 63 °C. para destilar el metanol durante 30 min. aproximadamente, ya que no es posible la decantación–. Una vez frío el producto reubicarlo en un embudo de separación, si se forman 2 fases, la fase de arriba es el metanol con sosa; separar el metanol por decantación.

### IV. Lavado:

En un embudo de separación añadir al biodiésel pequeñas porciones de agua destilada (~20 mL.), apartándolas rápidamente, depositándolas en un matraz de 250 mL. y midiéndoles a cada una el pH; lavarlo varias veces (extracción fraccionada de NaOH) hasta que resulte un pH neutro (pH: 7), la última porción de agua se deja decantar por 12 horas y se aparta totalmente del biodiésel; con una probeta de 50 mL. medir el volumen de biodiésel obtenido y depositarlo en un matraz de 50 mL. con tapón.

### V. Tratamiento de la fase acuosa:

Una vez separado el biodiésel del agua, con un gotero agregarle a ésta 5 gotas de ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) para favorecer la esterificación del jabón, dejar reaccionar por 12 horas; en un embudo de separación retirarle los acil-glicéridos formados y pesarlos ( $W_E$ ).

Finalmente se seca el biodiésel con sulfato de sodio anhidro, se filtra para eliminar dicho sulfato de sodio y restos del catalizador heterogéneo; se analiza la conversión, su viscosidad y su densidad.

### Análisis del biodiésel.

En un matraz de 50 mL. con tapón esmerilado, secar biodiésel añadiéndole sulfato de sodio anhidro ( $\text{NaSO}_4$ ); filtrarlo al vacío con un matraz kitasato y un embudo Buchner pequeño con papel filtro de 75  $\mu\text{m}$ . de poro; almacenarlo en un matraz de 50 mL. y taparlo perfectamente con un tapón esmerilado ¡No de plástico!

#### a) Deducción de la conversión.

Para obtener la conversión de aceite a biodiésel es necesario valorar el porcentaje del mencionado aceite que no se “derrochó” en jabón con la siguiente fórmula aproximada:

$$\%A \cong \frac{W_0 - W_E}{W_0} * 100$$

Donde:

%A: porcentaje de aceite que no se transformó en jabón

$W_0$ : peso inicial en gramos de aceite

$W_E$ : peso en gramos de acil-glicéridos formados

Con un gotero y en un vial perfectamente limpios recolectar máximo 3 gotas de biodiésel y realizarle Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  a 300 MHz. (R.M.N.), en cloroformo como disolvente. El espectro de R.M.N. con transformada de Fourier e integrado, permite evaluar la conversión de aceite que no se convirtió

en jabón a biodiésel ( $C_{RMN}$ ), con un porciento de error del 2%<sup>17</sup>, con la siguiente ecuación:

$$C_{RMN} = 100 * \frac{2 A_{ME}}{3 A_{\alpha-CH_2}}$$

Donde:

$C_{RMN}$ : conversión calculada con el espectro de R.M.N. en porcentaje

$A_{ME}$ : valor de la integral de la señal correspondiente a los protones del grupo metilo en el biodiésel (3.6 ppm)

$A_{\alpha-CH_2}$ : valor de la integral de la señal correspondiente a los protones del carbono alfa al carbonilo de los diferentes esterres (2.3 ppm).

En cuanto se tiene esos 2 datos se pueden deducir: la conversión de aceite a biodiésel ( $C_{A \rightarrow B}$ ), la conversión de aceite a jabón ( $C_{A \rightarrow J}$ ) y la conversión total ( $C_T$ ).

$$C_{A \rightarrow B} \cong \frac{\%A * C_{RMN}}{100}$$

$$C_{A \rightarrow J} \cong 100 - (\%A)$$

$$C_T = C_{A \rightarrow J} + C_{A \rightarrow B}$$

## b) Valuación de la Viscosidad.

La metodología que a continuación se describe está apegada a la norma *ASTM D 445-0*<sup>18</sup>.

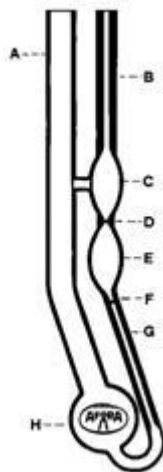
---

<sup>17</sup> G. Gelbard, O. Brès, R. M. Vargas, F. Vielfaure, U. F. Schuchardt; <sup>1</sup>H Nuclear Magnetic Resonance Determination of the Yield of the Transesterification of Rapeseed Oil with Methanol; *JAOCS*; Vol. 72, No. 10 (1995); 1239-1240.

<sup>18</sup> Standar Test Metod for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids; Annual Book of ASTM Standards; Vol. 05.01; American National Standard British Standard 2000: part 71: 1990

I. Disposición de equipo y materiales:

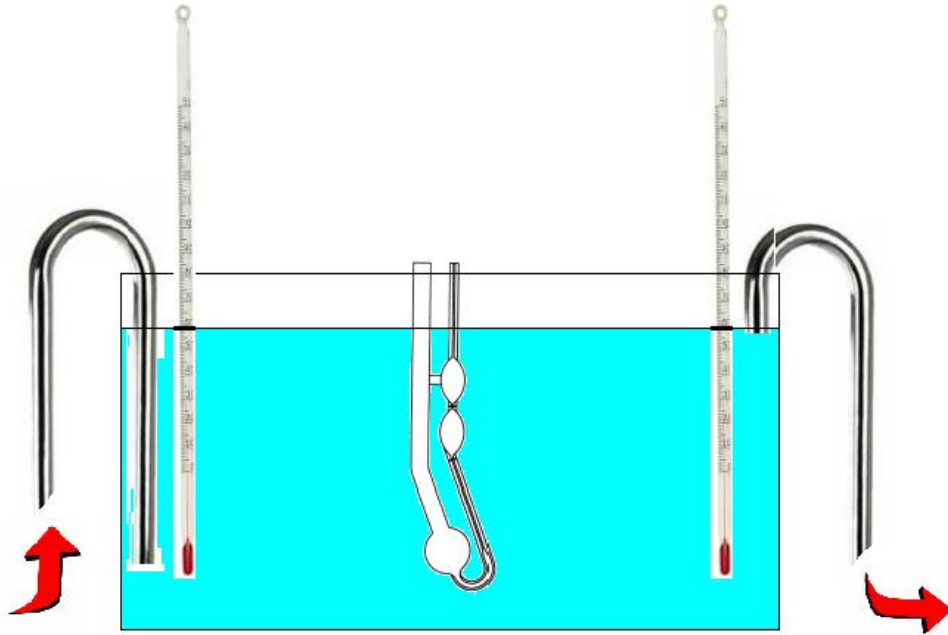
Previamente lavar una pipeta y el capilar de un viscosímetro modificado tipo Canon-Fenske del número 100 con ácido sulfúrico concentrado y enjuagar varias veces con agua desionizada; dejar secar. Limpiar perfectamente las paredes de la pecera. Lavar por dentro una propipeta y secar.



II. Montaje del equipo:

Disponer en una pecera de 20 L. transparente, un baño de agua; adherir dos mangueras, una en la salida y la otra en la entrada de un regulador de temperatura; situar en la parte superior izquierda de la pecera, el extremo de la manguera conectada a la salida del regulador de temperatura; orientar en la parte inferior derecha, la punta de la otra manguera. Con ayuda de unas pinzas y un nivel, ubicar el viscosímetro en el centro de la pecera y verticalmente con una inclinación no mayor de  $1^\circ$ , de manera que al hacer la medición, la muestra quede mínimo 2 cm. debajo de la superficie del baño y 2 cm. arriba del fondo de la pecera; dentro de la pecera instalar hasta el nivel de sumersión 2 termómetros de inmersión parcial de precisión  $\pm 0.02^\circ\text{C}$ . o menor, uno de lado izquierdo y otro de lado derecho; accionar el equipo regulador de temperatura, programarle la

temperatura deseada y esperar a que el baño llegue a esa temperatura; una vez conseguido la temperatura, con una lupa inspeccionar que los termómetros marquen la misma temperatura o que se diferencien como máximo 0.04 °C. (figura 4.2)



**Figura 4.2.** Conjunto para la medición de viscosidad.

### III. Medición de la viscosidad:

Para operar el viscosímetro agregar por el tubo ancho (A) con la pipeta 10 mL. de muestra en el contenedor del viscosímetro (H); con una propipeta aplicar succión en el tubo delgado (B) hasta llenar a la mitad el bulbo superior (C); Cronometrar cinco veces, sin sacar la muestra, el tiempo que tarda en desplazarse del aforo superior (D) al aforo inferior (F) manteniendo la temperatura constante; promediar los tiempos obtenidos si estos no se desvían más del 0.5%.



#### IV. Limpieza del viscosímetro:

Limpia el viscosímetro, después de terminar las mediciones de una sustancia, con acetona limpia y agua desionizada.

#### V. Dedución de la viscosidad:

Valorar la viscosidad cinemática ( $\nu$ ) según la constante del viscosímetro y los ajustes correspondientes según el lugar donde se hace la medición; utilizar la siguiente expresión:

$$\nu = (g_2 / g_1) * C * t$$

Donde:

$g_1$ : aceleración de la gravedad en el lugar donde se hace la medición.

$g_2$ : aceleración de la gravedad en el lugar donde se calibro el viscosímetro.

C: constante del viscosímetro [ $\text{mm}^2/\text{s}^2$ ].

t: tiempo cronometrado [s].

$\nu$ : viscosidad cinemática [ $\text{mm}^2/\text{s}$ ].

Para colegir la viscosidad dinámica ( $\mu$ ), multiplicar la viscosidad cinemática por la densidad a la temperatura de medición en [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ], [ $\text{g}/\text{mL}$ ] o [ $\text{kg}/\text{L}$ ]. Reportar los datos con 4 cifras significativas, con la temperatura, el tipo de sustancia, la fecha, la dirección y nombre del laboratorio.

#### c) Determinación de la densidad.

I. Llenar con la muestra una probeta de 100 mL. y acomodarla en un baño a temperatura constante.

II. Sumergir un hidrómetro calibrado en la muestra y establecer la densidad entre la lectura del densímetro y el nivel del líquido. Reportar la densidad con la temperatura.

## 5. Resultados y análisis.

Como ya se mencionó, se utilizaron dos distintos aceites naturales como materia prima, el aceite de ricino y el aceite de aguacate, ambos aceites tienen propiedades físicas diferentes e interesantes que sus productos conservaron, lo que podría contribuir en diseñar un proceso más eficiente.

En la producción de biodiésel a partir de aceite de aguacate, se observó que durante la reacción se forma una inestable emulsión de aceite con el metanol, que fácilmente se separa en 2 fases al dejar de agitar. Al final de la reacción, el biodiésel resultante comparte dichas propiedades del aceite, coyuntura que permite separar, fácilmente y sin destilar, el producto del metanol que puede ser reutilizado; este metanol contiene disuelto gran parte del catalizador de hidróxido de sodio, lo cual se confirmó con un papel indicador húmedo que reveló un pH: 14. El biodiésel resultante de la reacción de transesterificación del aceite de aguacate, al que previamente se le decanto el metanol, durante el lavado se utilizaron pocas porciones de agua, lo que indica que el metanol decantado lleva disuelto casi todo el hidróxido de sodio. Las fracciones de agua de lavado contienen la sosa restante, el jabón, el catalizador heterogéneo y la glicerina; al agregarle ácido, la glicerina y el jabón reaccionan, tornando el agua blanca, formando acil-gliceridos y sales de sulfato de sodio. En promedio se obtuvo menos de 1 gramo de acil-gliceridos.

Al lavar el biocombustible se notó que es en ese momento cuando puede haber saponificación; debido a esto el lavado se hizo varias veces agregando porciones pequeñas de agua donde las primeras se eliminaron rápidamente.

En la producción de biodiésel a partir de aceite de *ricinus*, al agregarle el metanol y durante la reacción, se forma una mezcla homogénea sin necesidad de agitar, resultado de la estructura del producto, (metil-éster del ácido ricinoleico) el cual contiene un grupo hidroxilo en la cadena hidrocarbonada que provoca la

completa solubilidad del aceite y su biodiésel en el alcohol, por lo que al finalizar la transesterificación es necesario destilar el metanol en exceso. Los resultados indican que el volumen de metanol destilado no debe ser mayor a 15mL., de lo contrario las conversiones disminuyen ya que la reacción es reversible. Al finalizar la destilación, se enfrió el biodiésel para posteriormente lavarlo, y así extraer el NaOH, la glicerina y el jabón; el pH de las porciones iniciales de agua resultó elevado, contingencia que induce la saponificación del producto. Se divisó que al agregarles el ácido, la formación acil-gliceridos son mayores en comparación con el aceite de aguacate, consecuencia de que hay una mayor formación de jabón, a causa de la destilación del metanol.

En los espectros de R.M.N. (ver anexo 2) aparecen señales de dobles enlaces, por ejemplo, en biodiésel de ricino aparecen señales de 11 picos entre 5 y 6 partes por millón, lo que indica varios dobles enlaces y sugiere que durante la transesterificación, la deshidratación básica de alcoholes procede en el grupo hidroxilo del ácido ricinoleico, formando otro doble enlace. Las señales que aparecen cerca de 2.1 ppm son de los hidrógenos “alfa” a los dobles enlace y como se puede ver, estas señales son más abundantes en los espectros de R.M.N. del biodiésel de ricino; para los biodiésel de aguacate se puede notar que las señales entre 5 y 6 ppm son menos cuantiosos.

La  $C_{RMN}$  se calculó con las integrales de los espectros de R.M.N. de las señales de los hidrógenos del metil-éster y de los hidrógenos del carbono alfa al carbonilo. En la tabla 5.1 se especifica: el número del biodiésel, la fecha en que se realizó la resonancia, los valores de las integrales en cada uno de los espectros, el aparato con el que se realizó la resonancia y la confiabilidad de los resultados.

**Tabla 5.1.** Resultados de las integrales en los espectros de R.M.N. de los distintos biodiésel producidos.

| Biodiésel.   | fecha RMN  | A <sub>CH<sub>3</sub></sub><br>(3.6ppm) | A <sub>α-CH<sub>2</sub></sub><br>(2.4ppm) | C <sub>RMN</sub> (%) | Aparato (300MHz)   | OBSERVACIÓN            |
|--------------|------------|---|---|----------------------|--------------------|------------------------|
| B1 ricino    | 29/07/2010 | 3.758                                   | 3.766                                     | 66.5                 | bruker- avance (F) | integrales de 2.2 a2.5 |
| B2 ricino    | 29/07/2010 | 3.753                                   | 3.728                                     | 67.1                 | bruker- avance (F) | integrales de 2.2 a2.5 |
| B4 aguacate  | 11/08/2010 | 1.68                                    | 1.72                                      | 65.1                 | varian unity (D)   |                        |
|              | 23/08/2010 | 3                                       | 2.49                                      | 80.3                 | varian unity (D)   |                        |
|              | 17/11/2010 | 3                                       | 1.99                                      | 100.5                | jeol eclipse (E)   |                        |
| B5 ricino    | 30/08/2010 | 2.76                                    | 1.82                                      | 101.1                | bruker- avance (F) | señales sobrepuestas   |
|              | 17/11/2010 | 3                                       | 2.02                                      | 99.0                 | jeol eclipse (E)   | señales sobrepuestas   |
| B6 ricino    | 30/08/2010 | 2.85                                    | 1.91                                      | 99.5                 | bruker- avance (F) | señales sobrepuestas   |
| B7 aguacate  | 30/08/2010 | 2.29                                    | 1.4                                       | 109.0                | bruker- avance (F) |                        |
| B8 ricino    | 20/09/2010 | 3.27                                    | 2.12                                      | 102.8                | bruker- avance (F) | señales sobrepuestas   |
| B10 aguacate | 21/09/2010 | 9.38                                    | 9.63                                      | 64.9                 | bruker- avance (F) |                        |
| B11 ricino   | 19/10/2010 | 1.91                                    | 1   | 127.3                | bruker- avance (F) | integrales de 2.2 a2.5 |
| B12 aguacate | 17/01/2011 | 3                                       | 3.16                                      | 63.3                 | jeol eclipse (E)   |                        |

Como se puede observar para todos las resonancias de biodiésel de aceite de ricino existen señales sobrepuestas las cuales se encuentran desafortunadamente entre 3.6 ppm, lo que disminuye la confiabilidad de los valores de la integral de los metil-éster y, por defecto, de las conversiones. Esta “peripezia” es por la señal de los hidrógenos de la glicerina disuelta en el biodiésel, porque la solubilidad del glicerol en el biodiésel de aceite de ricino aumenta a causa del mismo grupo hidroxilo, del ácido ricinoleico, que hace a la molécula ligeramente polar. Es evidente que el método de lavado utilizado en este trabajo para éste biodiésel, no es suficiente para retirarle totalmente la glicerina, por lo

que es necesario diseñar un método más apropiado. Las conversiones que están arriba del 100%, son debido al corte de las integrales entre las señales de los hidrógenos del metil-éster y del glicerol. El biodiésel de aguacate no contiene glicerina disuelta o es tan escasa que no es detectable.

A los biodiésel 4 y 5, les realicé varias resonancias con el propósito de hallar algún cambio en la conversión. Como se puede notar para el biodiésel 4 de aceite de aguacate la conversión aumento de 65%, 80% hasta 100%, suceso que supongo es gracias a la deshidratación con sulfato de sodio, ya que el jabón podría solidificarse al no tener agua que lo estabilice en la emulsión y al filtrar se eliminarían los restos; además que el cambio en el equipo para efectuar la R.M.N. afecta significativamente los resultados –el equipo Joel Eclipse proporcionó resultados más confiables–. Para el biodiésel 5 de aceite de ricino las conversiones disminuyeron de 101% a 99%, este error está dentro del porcentaje de desviación para el método.

La conversión calculada con el espectro de R.M.N. ( $C_{RMN}$ ), está por arriba de la conversión a biodiésel ( $C\%$  a biodiésel), debido a que  $C_{RMN}$  revela la conversión de aceite que no se convirtió en jabón a biodiésel, con un error entre el 2 y 5%. Lo anterior se debe a que durante el lavado del biodiésel, se le retira el jabón antes de tomar la muestra a la que se le efectúa la R.M.N. El total de los carbonos alfa al carbonilo ( $\alpha\text{-CH}_2$ ) decrece con el lavado ya que el jabón contiene parte de ellos; el jabón, el aceite y el biodiésel contienen carbonos alfa ( $\alpha\text{-CH}_2$ ), el lavado con agua elimina el jabón, apartándolo del biodiésel y el aceite que no reaccionó, de tal modo que en la R.M.N. solo son detectados los protones del carbono alfa del biodiésel y del aceite restante. Es por eso que para el B6 y B7 los cuales fueron sintetizados sin catalizador la conversión es alta, pues solo indica la conversión del aceite que no formó jabón a biodiésel. Es posible conocer el peso y el porcentaje de aceite que no formó jabón (%A) gracias a que se le agrega ácido sulfúrico concentrado al agua de lavado, el ácido cataliza la esterificación del jabón ( $\text{R-COO}^-\text{Na}^+$ ) con la glicerina ( $\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH}$ ) para obtener nuevamente un acilglicerido (aceite); al cuantificar el jabón formado se notó que el

catalizador es de grandísima ayuda para la reacción así como el porcentaje en peso del mismo (tabla 5.2).

**Tabla 5.2.** Valores de las diferentes conversiones de las 2 reacciones que sufre el aceite.

| BIODIÉSEL | A <sub>CH<sub>3</sub></sub><br>(3.6ppm) | A <sub>α-CH<sub>2</sub></sub><br>(2.4ppm) | W <sub>0</sub> (g) | W <sub>E</sub> (g) | % A  | C <sub>RMN</sub><br>(%) | C% a jabón | C% a biodiésel |
|-----------|---|---|--------------------|--------------------|------|-------------------------|------------|----------------|
| B1        | 3.758                                   | 3.766                                     | 35.72              | -                  | -    | 66                      | -          | 66%            |
| B2        | 3.753                                   | 3.728                                     | 35.740             | 2.5450             | 92.8 | 67                      | 7.2        | 62%            |
| B4-1      | 1.68                                    | 1.72                                      | 35.739             | 1.0404             | 97.1 | 65                      | 2.9        | 63%            |
| B4-2      | 3                                       | 2.49                                      | 35.739             | 1.0404             | 97.1 | 80                      | 2.9        | 77%            |
| B4-3      | 3                                       | 1.99                                      | 35.739             | 1.0404             | 97.1 | 100                     | 2.9        | 97%            |
| B5-1      | 2.76                                    | 1.82                                      | 35.760             | 1.2891             | 96.4 | 101                     | 3.6        | 96%            |
| B5-2      | 3                                       | 2.02                                      | 35.760             | 1.2891             | 96.4 | 99                      | 3.6        | 95%            |
| B6        | 2.85                                    | 1.91                                      | 35.755             | 5.1022             | 85.7 | 99                      | 14.3       | 85%            |
| B7        | 2.29                                    | 1.4                                       | 35.734             | 3                  | 91.6 | 109                     | 8.4        | 91%            |
| B8        | 3.27                                    | 2.12                                      | 35.750             | 5                  | 86.0 | 102                     | 14.0       | 86%            |
| B10       | 9.38                                    | 9.63                                      | 35.76              | 2.3081             | 93.5 | 64                      | 6.5        | 61%            |
| B11       | 1.91                                    | 1   | 35.758             | 1.8150             | 94.9 | 127                     | 5.1        | 95%            |
| B12       | 3                                       | 3.16                                      | 34.099             | [despreciable]     | 100  | 63                      | 0%         | 63%            |

Para conocer la conversión directamente, se puede hacer la R.M.N. a la mezcla reaccionante lo cual se dificulta para el aceite de aguacate debido a que este se separa en dos fases.

aceite → biodiésel

aceite → jabón

jabón + ácido sulfúrico → sulfato de sodio + aceite esterificado

Ese aceite que no formó jabón es el que reacciona para dar el biodiésel y el que la R.M.N. cuantifica a partir de los carbono alfa; por lo tanto si se multiplica ese valor por el (%A) se obtiene la conversión total de aceite a biodiésel (C% a biodiésel).

Biodiésel de Aguacate.

**Tabla 5.3.** Efecto del porcentaje en peso de SnO<sub>2</sub> (%W) en la selectividad para el Biodiésel de Aguacate.

| BIODIÉSEL | Temperatura de reacción                               | %W  | Metanol retirado | Biodiésel obtenido mL. | C% a jabón | C% a biodiésel |
|-----------|---|-----|------------------|------------------------|------------|----------------|
| B4-1      | 15 min.<br>T=45°C<br>30 min.<br>destilación<br>T=60°C | 10% | 17.5mL.          | 35mL.                  | 2.9%       | 63%            |
| B4-2      |   |     |                  |                        |            | 77%            |
| B4-3      |   |     |                  |                        |            | 97%            |
| B7        | 15 min.<br>T=45°C<br>30 min.<br>destilación<br>T=60°C | -   | 26mL.            | 36mL.                  | 8.4%       | 91%            |
| B10       | 45°C  | 15% | 30mL             | 35mL.                  | 6.5%       | 61%            |
| B12       | 45°C  | 12% | 28mL.            | 29mL.                  | 0%         | 63%            |

Con la intención de ver el efecto del porcentaje en peso en el catalizador sobre la conversión se realizaron 4 experimentos. Los resultados (tabla 5.3) indican que el porcentaje en peso del catalizador no es lo que más influye en la conversión si no es la temperatura. Las conversión más altas son de los biodiésel de aguacate B4 y B7, a los cuales se les calentó a 63 °C por 30 min para destilarlo, lo que dio mejores resultado en la conversión, ya que el aumento de temperatura durante la destilación acelera las reacciones químicas, por lo que se favorece la formación de biodiésel y al mismo tiempo la del jabón; a los que sí se les decantó el metanol se puede observar que las conversiones son menores debido a las condiciones

suaves a las que se mantuvo la reacción (45 °C); pero, la cantidad de jabón que se formó en el último caso fue casi despreciable gracias al catalizador.

Biodiésel de Ricino:

Para analizar los resultados, y debido a que los espectros de R.M.N. para el biodiésel de aceite de ricino son imprecisos; para calcular la conversión se fió de los resultados de C% a jabón que se obtuvieron, partiendo del hecho de que entre mayor es la conversión a jabón menos efectiva es la reacción.

**Tabla 5.4.** Efecto del porcentaje en peso de SnO<sub>2</sub> (%W) en la selectividad para el Biodiésel de Ricino.

| BIODIÉSEL | Temperatura de reacción                    | % W | Metanol retirado | Biodiésel obtenido | C% a jabón |
|-----------|--|-----|------------------|--------------------|------------|
| B1        | 15 min. T=45°C, 30 min. destilación T=60°C | 10% | 20mL.            | 22mL.              | -          |
| B2        | 15 min. T=45°C, 30 min. destilación T=60°C | 10% | 7mL.             | 25mL.              | 7.1%       |
| B5-1      | 15 min. T=45°C, 30 min. destilación T=60°C | 10% | 15mL.            | 28.5mL.            | 3.6%       |
| B5-2      | 15 min. T=45°C, 30 min. destilación T=60°C | 10% | 15mL.            | 28.5mL.            | 3.6%       |
| B6        | 15 min. T=45°C, 30 min. destilación T=60°C | -   | 11mL.            | 30mL.              | 14.27%     |
| B8        | 15 min. T=45°C, 30 min. destilación T=60°C | 15% | 21mL.            | 27mL.              | 13.9%      |
| B11       | 15 min. T=45°C, 30 min. destilación T=60°C | 12% | 13.5mL.          | 26mL               | 5.08%      |

Debido a que la reacción de transesterificación está en equilibrio y, como se puede ver en la tabla, una excesiva destilación reduce el reactivo metanol; esto desfavorece la producción de biodiésel y fomenta la saponificación. En la producción de los biodiésel de ricino a los que se les destilo más de 15mL. de



metanol las conversiones disminuyeron, por lo que se debe cuidar de no destilar más de 15mL., lo que concierne a 42% del metanol inicial. En B6 donde no se agregó catalizador, hubo formación abundante de jabón, ahí es donde más se distingue el efecto del catalizador, demostrando que es un **inhibidor** de la reacción de saponificación.

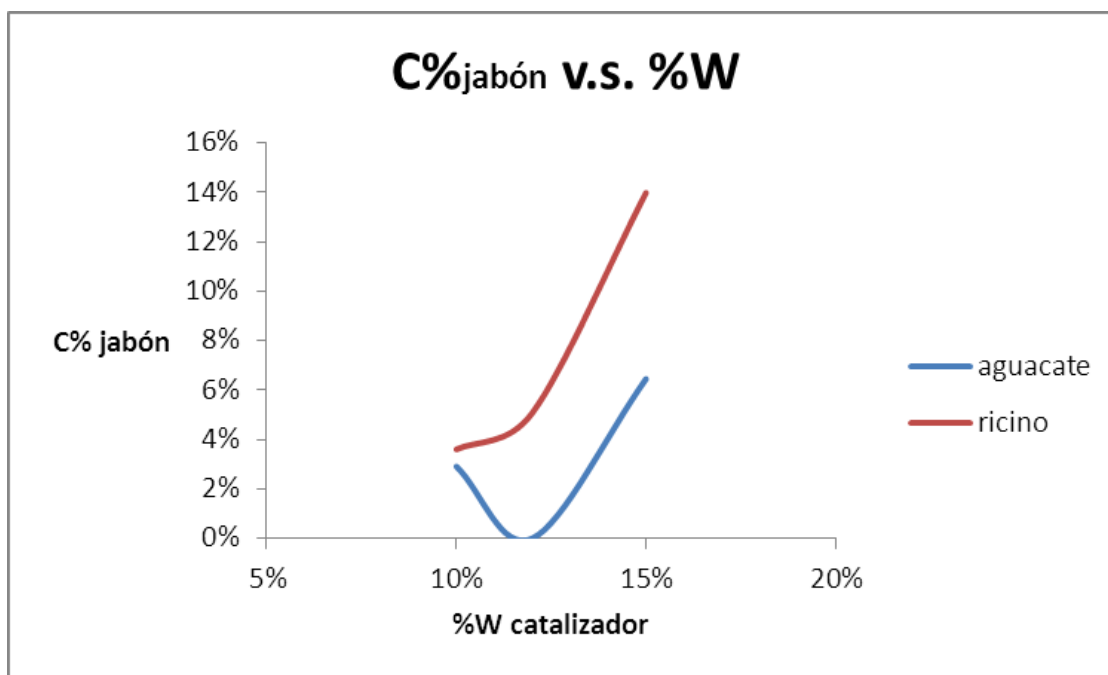
En la siguiente tabla se descartaron algunos datos de  $C_{RMN}$  dudosos para hacer una comparación en la reacción de transesterificación en los 2 aceites

**Tabla 5.5.** Efecto del aceite en la conversión a biodiésel.

| BIODIÉSEL | aceite   | %W  | $C_{RMN}$ (%) | C% a jabón | C% a biodiésel |
|-----------|----------|-----|---------------|------------|----------------|
| B4-1      | Aguacate | 10% | 65%           | 2.9%       | 63%            |
| B4-2      |          |     | 80%           |            | 77%            |
| B4-3      |          |     | 100%          |            | 97%            |
| B5-1      | ricino   |     | 101%          | 3.6%       | 97%            |
| B5-2      |          |     | 99%           |            | 95%            |
| B6        | ricino   | -   | 99%           | 14.3%      | 85%            |
| B7        | aguacate | -   | 100%          | 8.4%       | 91%            |
| B8        | ricino   | 15% | 102%          | 14.0%      | 86%            |
| B10       | aguacate |     | 64%           | 6.5%       | 61%            |
| B11       | ricino   | 12% | -             | 5.1%       | 95%            |
| B12       | aguacate |     | 63%           | 0%         | 63%            |

Con los datos obtenidos y al hacer una ligera comparación entre las  $C_{RMN}$ , se puede colegir que la reacción de transesterificación es más efectiva para el aceite de ricino que para el aceite de aguacate debido a la alta solubilidad del metanol en el aceite de ricino que favorece la homogeneidad de la reacción y el área de contacto; en el aceite de aguacate se infiere que la reacción sucede en la interface metanol-aceite por lo que la reacción no se completa a los 15 min.

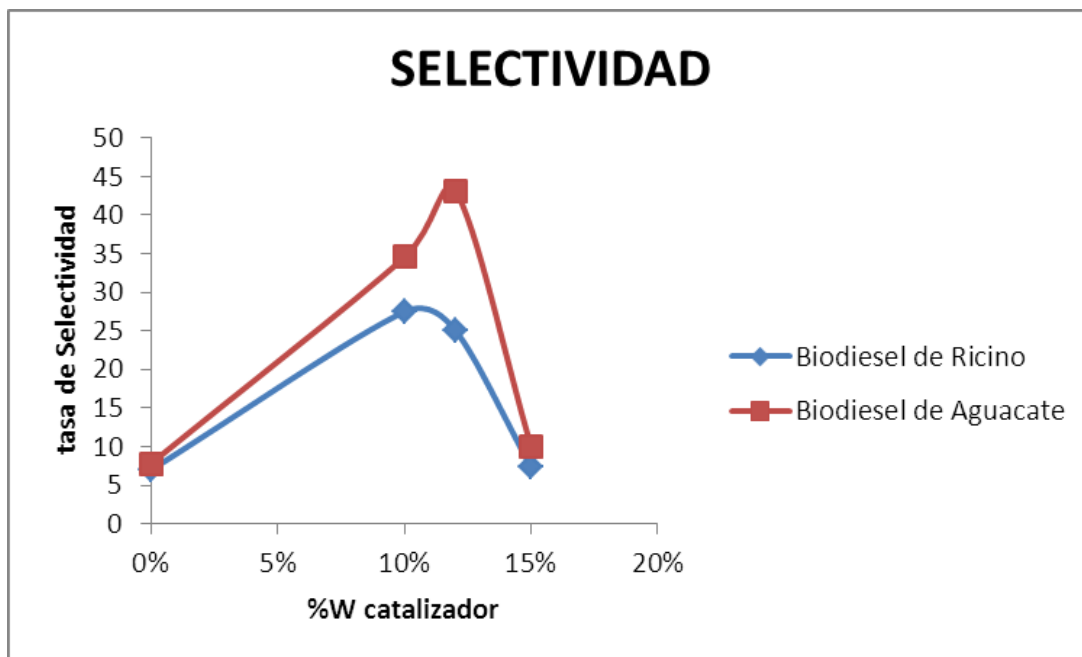
Para ver el efecto de inhibición se elaboró una gráfica del %W de SnO<sub>2</sub> contra formación de jabón para ambos aceites. Una alta conversión a jabón provocara baja selectividad por lo que es deseable que C%<sub>jabón</sub> sea cero, indicando una inhibición perfecta.



**Figura 5.1.** Gráfica de conversión a jabón contra porcentaje en peso.

Se puede notar que diferentes porcentajes en peso en el catalizador son óptimos dependiendo de cada aceite. Para el aceite de ricino y aguacate el porcentaje adecuado se encuentra alrededor de 10 y 15% ya que si se excede el contenido de SnO<sub>2</sub> en el catalizador la inhibición empeora.

La selectividad se puede tasar dividiendo los porcentajes de C<sub>RMN</sub> entre C%<sub>jabón</sub> y comparar los resultados en cada uno de los biodiésel (figura 5.2).



**Figura 5.2.** Selectividad V.S. %W catalizador.

Como la gráfica indica la tasa de selectividad mejora a determinados porcentajes en peso de SnO<sub>2</sub> en el catalizador dependiendo de cada aceite y se optima entre el 10 y 12%.

**Tabla 5.6.** Valores de viscosidad y densidad.

| <b>Biodiésel de:</b> | <b>Densidad [g/mL] a 29°C</b> | <b>Viscosidad [mm<sup>2</sup>/s] a 44°C</b> | <b>Fecha</b> | <i>Laboratorio de fisicoquímica-1, Instituto de Química. UNAM</i> |
|----------------------|-------------------------------|---|--------------|---|
| Ricino               | 0.910                         | 13.4627                                     | 16/VIII/2011 |   |
| Aguacate             | 0.860                         | 8.1695                                      | 16/VIII/2011 |   |

El punto de fusión del biodiésel de aguacate es aproximadamente -19°C, a esta temperatura el biodiésel de aceite de ricino es líquido.

## 6. Conclusiones:

El catalizador de SnO<sub>2</sub>/MM es un inhibidor de la reacción de saponificación.

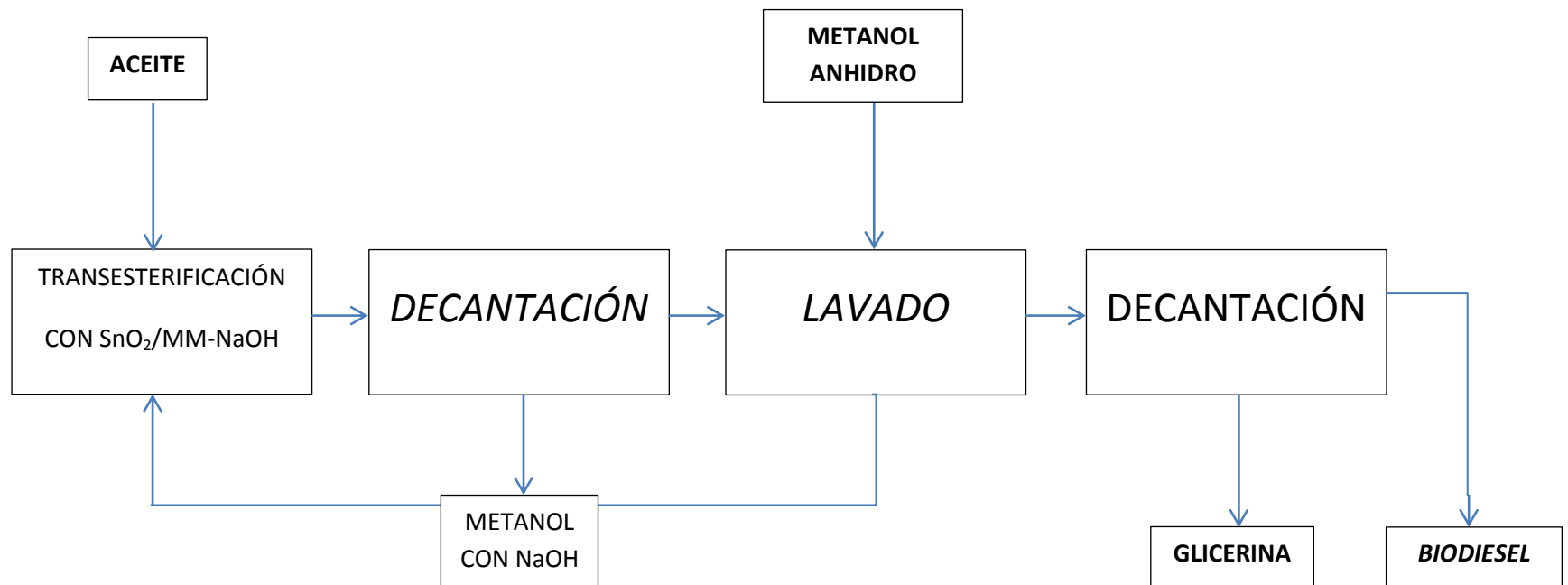
La producción de biodiésel en este trabajo fue cuantitativa, cada uno de los aceites tiene propiedades físicas y químicas que le dan ventajas y desventajas al producto. Ambos aceites tienen estructuras parecidas; sin embargo, la presencia de un simple grupo cambia totalmente el comportamiento de la producción como fue el caso del aceite de ricino que prácticamente solo se diferencia del aceite de aguacate por un grupo hidroxilo, el cual cambia totalmente la rapidez de reacción, la solubilidad del metanol y de la glicerina, la conversión, el proceso de separación, el lavado, la selectividad con el catalizador y en general su producción. Los dobles enlaces presentes en la estructura del aceite de aguacate y ricino permiten que el punto de fusión de su biodiésel disminuya, por lo que su producción trae consigo ventajas trascendentales frente a otros aceites como materia prima.

La catálisis combinada con SnO<sub>2</sub>/MM y NaOH resultó ser muy efectiva en la producción de biodiésel en comparación con otros tipos de catálisis. Se logró una conversión total de 97.45% para el aceite de ricino y 97.57% para el aceite de aguacate, en 45 min, a temperatura y presión moderada, lo que demuestra la validez de la técnica para diseñar procesos más eficientes. La producción de biodiésel a partir de aceite de ricino resulta ser una alternativa sustentable ya que no compite con la industria alimentaria, sin embargo sus propiedades estructurales lo obstaculizan; mientras que las propiedades del aceite de aguacate son buenas este no representa una alternativa tan viable por ser comestible. Lo cual sugiere que la producción del biodiésel a partir de estos dos aceites podría hacerse combinada, es decir: combinar el aceite de ricino y aguacate para que el producto conserve las propiedades convenientes y así diseñar un proceso de producción práctico (figura 6.1), sin necesidad de destilar ni utilizar agua, pues los resultados sugieren que el lavado se puede hacer solo con metanol. Esto traería grandes

beneficios no solo en la calidad del biodiésel resultante, como puede ser el porcentaje de agua contenida en el biocombustible, si no en la cantidad de jabón producido por la saponificación y los costos de producción.

1. La baja solubilidad en alcoholes del aceite de aguacate, afecta la velocidad de reacción pero facilita su separación. Contrariamente, la alta solubilidad en alcoholes del aceite de ricino, acelera la reacción de transesterificación pero afecta su separación. Valdría hacer una mezcla de los dos aceites con una relación efectiva que conserve las buenas propiedades de un aceite y elimine las malas del otro.
2. La temperatura de transesterificación del aceite de aguacate debe ser más alta de 45°C; para el aceite de ricino la temperatura de 45°C es óptima. El porcentaje en peso adecuado para inhibir la reacción de saponificación sí varía con respecto al aceite siendo más apropiado el 12% para aguacate y 10% para ricino. Se puede diseñar un reactor *batch* que contenga integrado el catalizador de SnO<sub>2</sub>/MM.
3. Decantar el metanol rápidamente y recircularlo resultó ser suficiente, no es necesario destilar, así se evita la saponificación y el lavado del biodiésel de aguacate. Se podría decantar en una unidad pequeña con un tiempo de residencia corto para decantar la glicerina hasta al final del proceso –la glicerina tarda en decantar casi 12 horas–.
4. Es idóneo lavar el producto con metanol anhidro para eliminar y recircular el catalizador homogéneo (NaOH).
5. Sería útil una unidad grande al final para separar el biodiésel de la glicerina.

**Figura 6.1.** Diagrama de bloques simplificado del proceso propuesto en este trabajo:



## 7. Bibliografía:

- [1] M. F. Rubio-Arroyo, M. A. Ayona-Argueta, M. Poisot, G. Ramírez-Galicia; Biofuel Obtained from Transesrification by Combined Catalysis; Energy & Fuels Vol. 23 (2009); 2840-28042; ©American Chemical Society.
- [2] H. M. Rachimoellah, Dyah Ayu Resti, Ali Zibbeni, dan I Wayan Susila; Production of Biodiesel through Transesterification of Avocado (*Persea gratissima*) Seed Oil Using Base Catalyst. JURNAL TEKNIK MESIN; Vol. 11, No. 2; (2009) 85-90.
- [3] G. Knothe; Analytical methods used in the production and fuel quality assessment of biodiesel; Transaction of the ASAE; Vol. 44(2) (2000): 193-200; ©2001 American Society of Agricultural Engineers.
- [4] M. Von Lampe; Agricultural market impacts of future growth in the production of biofuels.; OCDE, 1/II/2006.
- [5] C. Hebebrand, L. Kara; An examination of US and EU government support to biofuels; International Food and Agricultural Trade Policy Council; Issue Brief 26, 2007, pp. 13.
- [6] S. X. Miguel Rico; Cuantificación de emisiones de Biodiésel en un camión de transporte de carga en la ZMVM; Tesis de licenciatura, UNAM, Facultad de Química; 2010
- [7] G. Alexander and G. Boyle; Introducing renewable energy; in Renewable Energy (G. Boyle, ed.); Oxford University Press, New York, NY (2004).
- [8] Energy Information Administration; International Energy Outlook (DOE/EIA-0484); US Dept. of Energy, Washington; DC (2006)

- [9] N. V. Fedoroff and J. E. Cohen; Plants and population: Is there time?; Proc. Natl. Acad. Sci. USA 96 (1999) 5903-7.
- [10] Gielen Marcel; Tin-based antitumor drugs; Elsevier; Coordination Chemistry Reviews; 151(1996) 41-51
- [11] Ararat C. E., Rodríguez J. E., Vargas L. A., Ramirez A. E., Urresta J. D.; SnO<sub>2</sub> como catalizador y soporte de Ni y Sn en la alcoholisis del aceite de palma; Dyna No. 165; Medellín, (2011) 176-175
- [12] Standar Test Metod for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids; Annual Book of ASTM Standards; Vol. 05.01; American National Standard British Standard 2000: part 71: 1990
- [13] Gelbard, G., O. Brès, R. M. Vargas, F. Vielfaure, U. F. Schuchardt; <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol; Journal of the American Oil Chemists' Society; 1995; 72(10): 1239-1241.
- [14] T. del N. J. García-Cota<sup>a</sup>, V. M. de la Cruz-Gonzalez, I. Nájera-Martínez, O. Sanchez-Daza, Y. Reyes-Ortega, T. López-Arenas; Purificación de biodiesel obtenido de aceite de *ricinus*; Superficies y Vacío; 22(3); (2009); Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales.
- [15] F. Cardeño, L. Ríos, A. Franco; Producción de biodiesel de aceite crudo de palma mediante catálisis heterogénea; Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N. °51 (2010); 81-86.
- [16] M. A. Ayona-Argueta; Estudio de la catálisis alcalina para la obtención de biodiésel, utilizando LiOH y la combinación NaOH con un catalizador heterogéneo; Tesis de licenciatura, UNAM, Facultad de Química; 2009.



- [17] J. J. Velázquez-Hernández; Evaluación de diferentes catalizadores heterogéneos para la producción de biodiésel; Tesis de licenciatura, UNAM, Facultad de Química; 2009.
- [18] O. R. Aguirre-Hernández, O. Rodríguez-Alvear; Estudio de reacciones catalíticas importantes en la producción de biodiésel: esterificación y transesterificación; Tesis de licenciatura, UNAM, Facultad de Química; 2009.
- [19] The Solvent Extractors' Association of India; SEA Handbook 2009; <http://www.seaofindia.com>
- [20] M. W. Formo, E. Jungermann, F. A. Norris, N. O. V. Sonntag; Bailey's industrial oil and fat products; Daniel Swern; Volumen 1, Fourth Edition
- [21] Arzamendi G, Campo I, Arguiñarena E, Sánchez M, Montes M and Gandía LM, Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: comparison with homogeneous NaOH. *Chem Eng J* **134**: 123–130 (2007).
- [22] Calderon de anda M.; desarrollo de catalizadores de HDS soportados sobre materiales mesoporosos tipo MCM-41. Tesis de maestría UNAM.
- [23] X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar, H. Y. Zhu; Comprehensive study of surface chemistry of MCM-41 using  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR, FTIR, pyridine-TPD, and TGA; *Journal of Physical Chemistry B*. V. 101. P 6525-6531. 1997.
- [24] M. Grün, K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi; Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology. *Microporous and Mesoporous Materials*. V. 27. P 207-216. 1999
- [25] R. Savidha, A. Pandurangan; Isopropylation of toluene: a comparative study of

microporous zeolites and mesoporous MCM-41 materials. Applied Catalysis A: General. V. 276. P 39-50. 2004.

[26] C. G. Aranda Bravo; Estudio de la producción de resinas alquidales de tipo secante, en presencia de catalizadores a base de estaño o plomo.; Tesis de licenciatura; UNAM, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlan.

[27] M. Y. Vicente Rosales; Implicaciones negativas de la producción de etanol y biodiesel, los casos de Brasil, EEUU y la UE en el periodo 2000-2009. Una perspectiva para México.; Tesis de licenciatura, (2010); UNAM, Facultad de Economía.

[28] [http://ieeexplore.ieee.org/xpl/freeabs\\_all.jsp?arnumber=5033764&abstractAccess=no&userType=inst](http://ieeexplore.ieee.org/xpl/freeabs_all.jsp?arnumber=5033764&abstractAccess=no&userType=inst) (5/mayo/2011)

[29] <http://www.arbolesymedioambiente.es/biocombustibles.html> [figura 1]

[30] <http://www.facebook.com/pages/Biodiesel-en-M%C3%A9xico/173913569316430#!/profile.php?id=100001935373180>

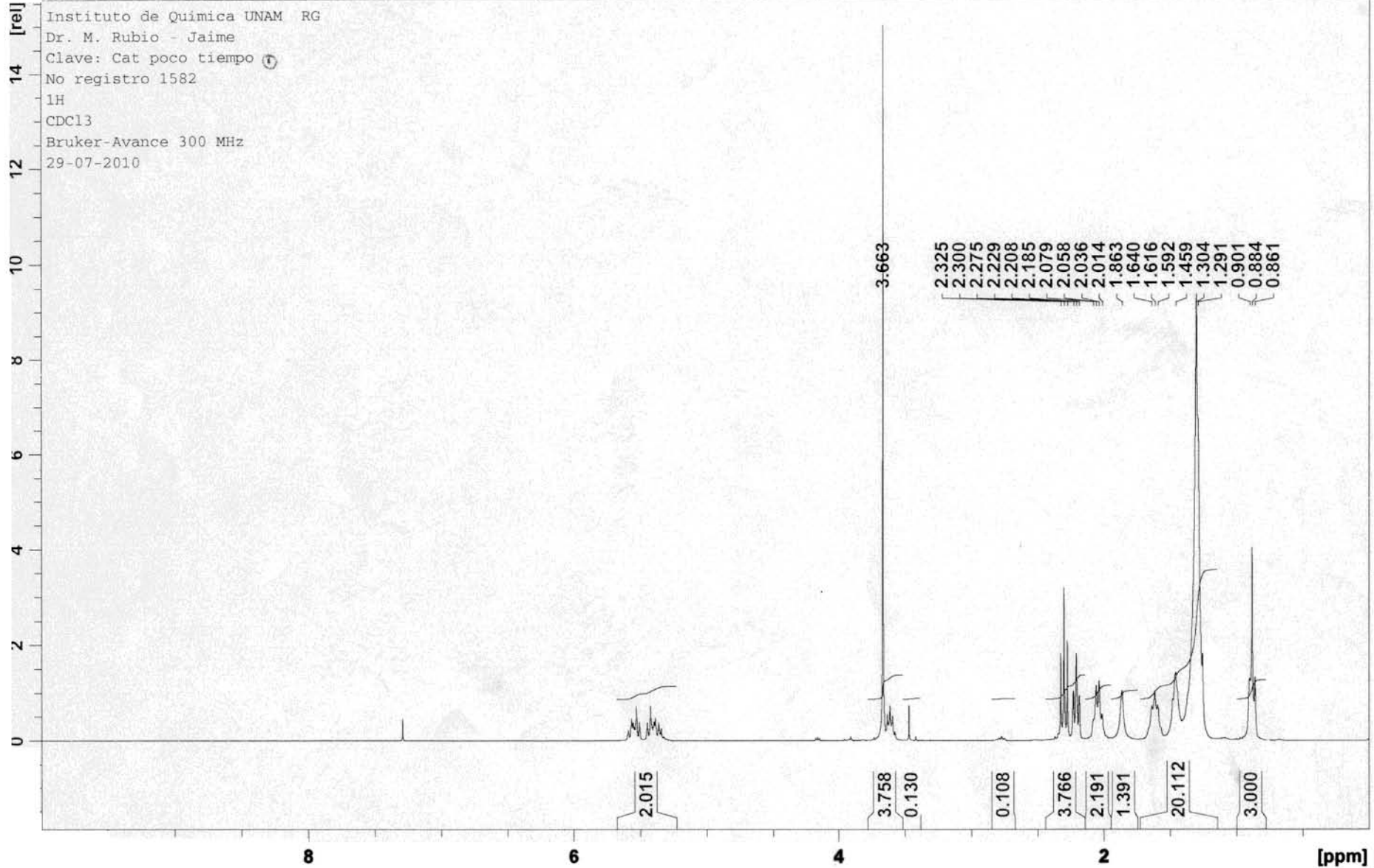
[40] <http://es.wikipedia.org/wiki/Biocombustibles> (12/V/2011)

[41] <http://biodiesel.com.ar/3169/segun-un-analisis-de-globaldata-el-mercado-mundial-del-biodiesel-de-aqui-a-2010>

[42] Seminario Internacional Biocombustibles, entre seguridad energética y cambio climático, 28 y 29 de agosto de 2008 Río de Janeiro, Brasil

<http://www.nuso.org/upload/anexos/bioresumen.pdf> (24/V/2011)

IQ 68 1 C:\Bruker\TOPSPIN Ruben



IQ 68 1 C:\Bruker\TOPSPIN Ruben

Instituto de Quimica UNAM RG

Dr. M. Rubio - Jaime

Clave: Cat poco tiempo

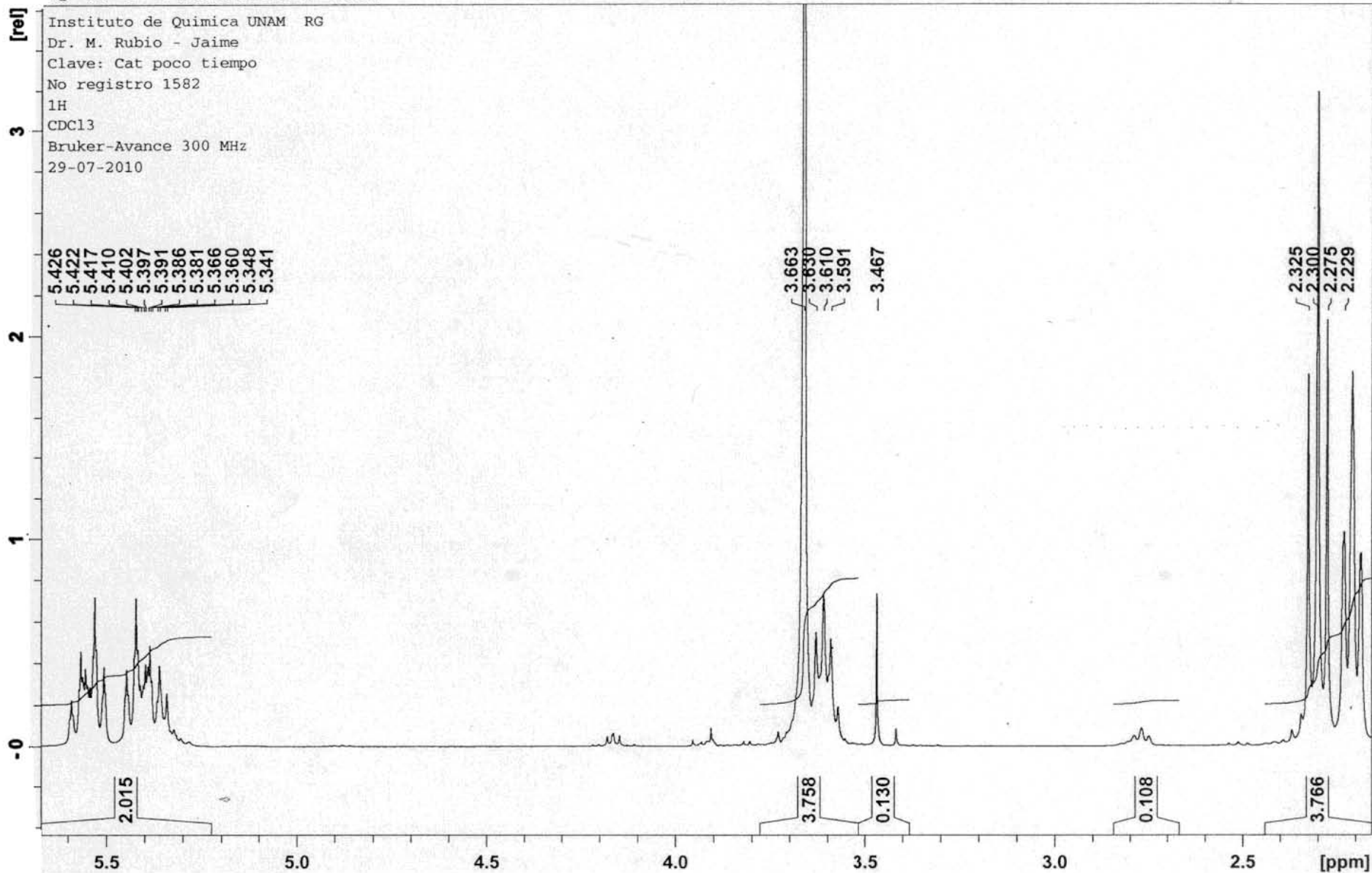
No registro 1582

<sup>1</sup>H

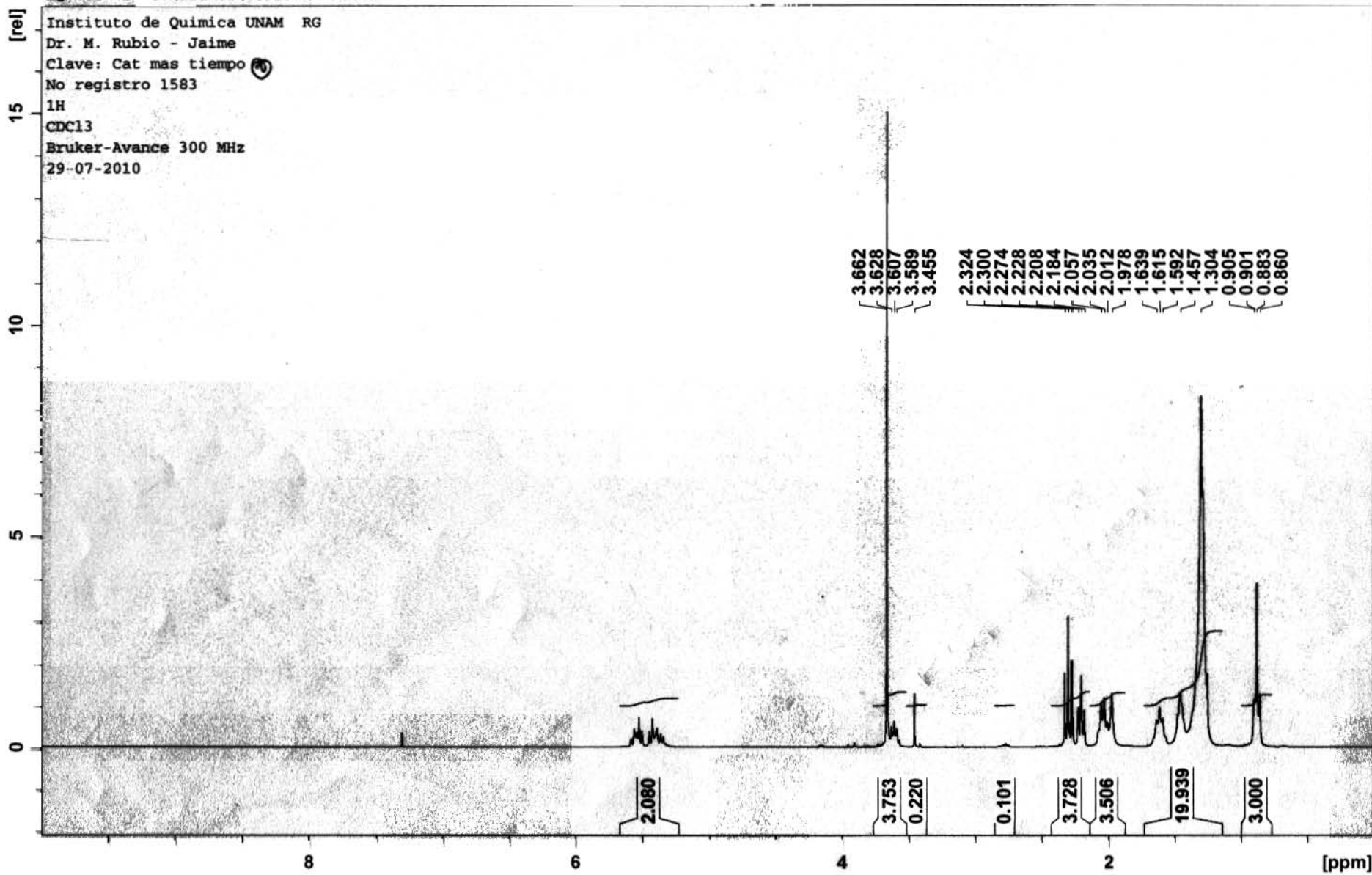
CDC13

Bruker-Avance 300 MHz

29-07-2010



IQ 68 1 C:\Bruker\TOPSPIN Ruben



U.N.A.M. Instituto de Quimica ICH

Dr. M. Ruibio/Jaime W

Clave: brodiard 4

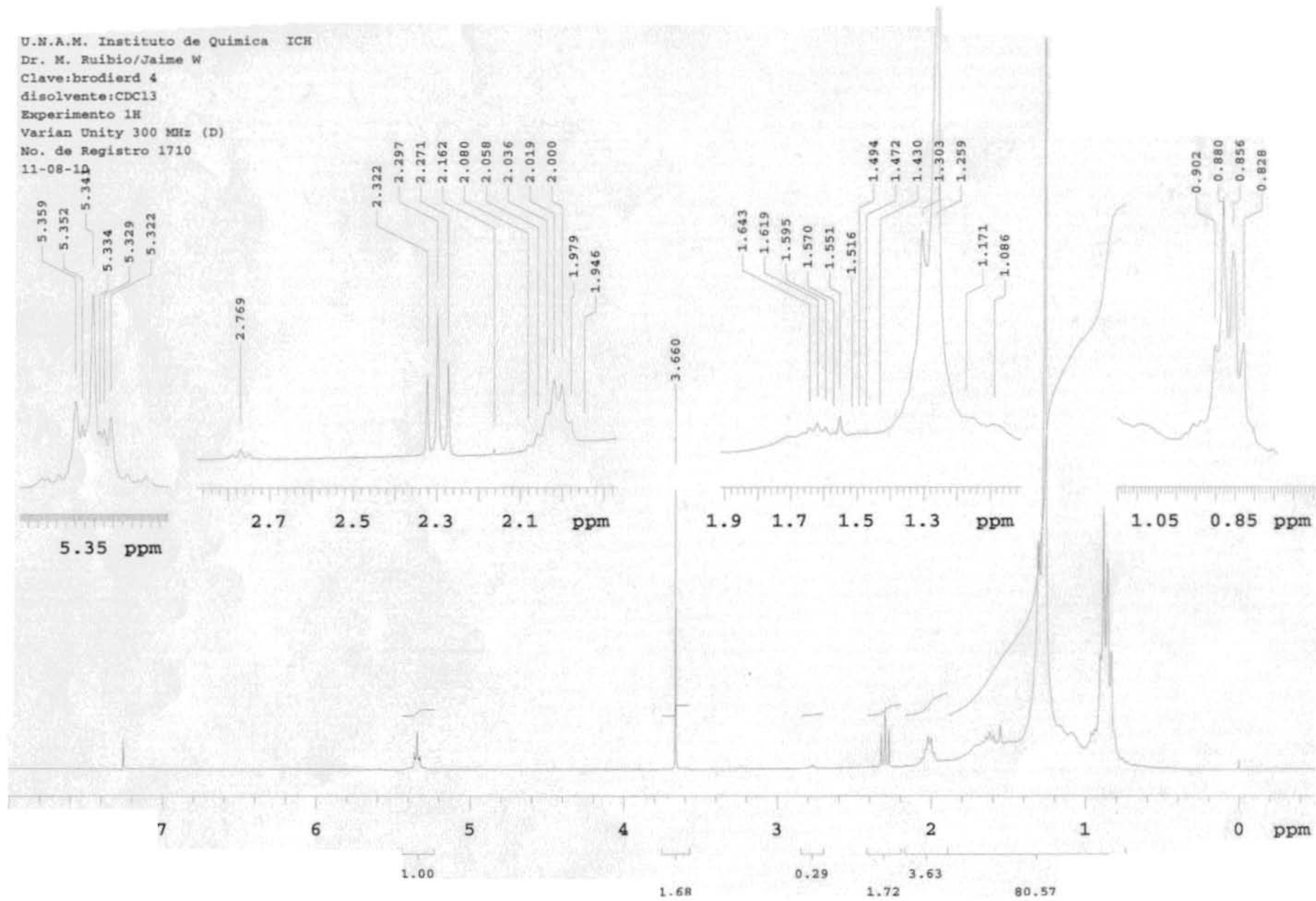
disolvente: CDCl<sub>3</sub>

Experimento 1H

Varian Unity 300 MHz (D)

No. de Registro 1710

11-08-1D



UNAM, INSTITUTO DE QUIMICA, apg

Dr. Manuel F. Rubio / Jaime W.

Clave: B \*4

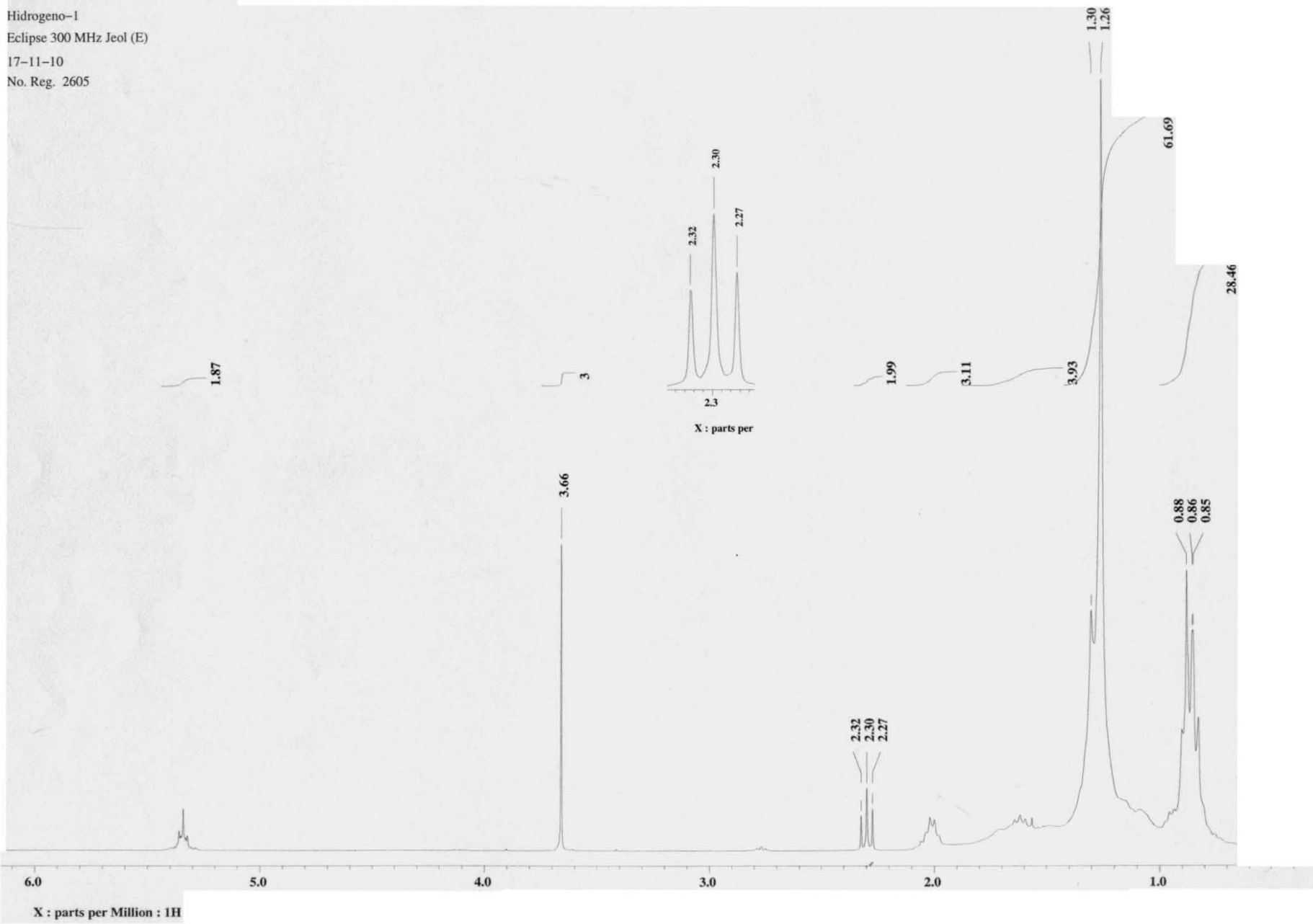
Disolvente: CDCl<sub>3</sub>

Hidrogeno-1

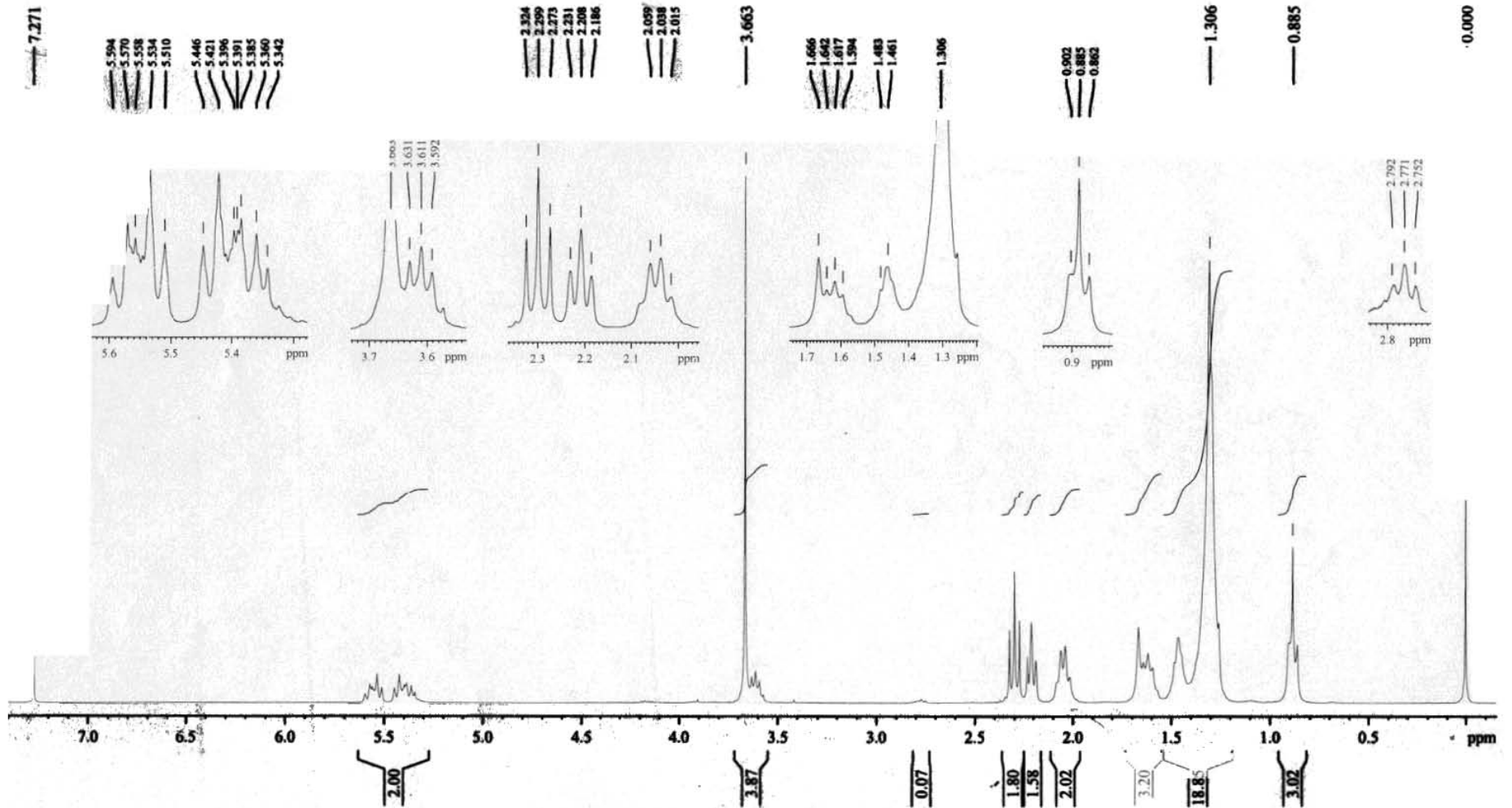
Eclipse 300 MHz Jeol (E)

17-11-10

No. Reg. 2605

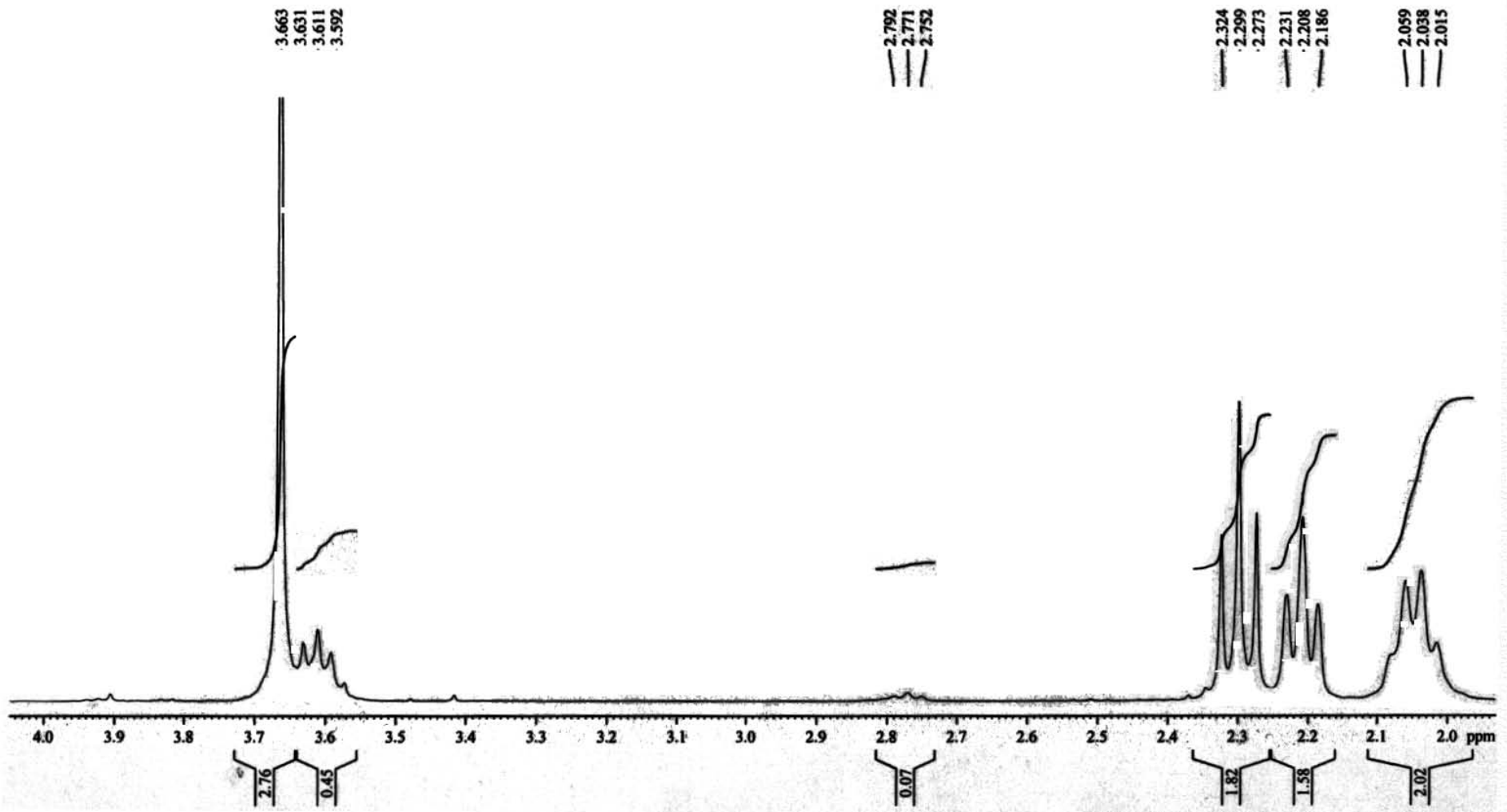


INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM/ E. Huerta  
 Dr. M. Rubio/ Jaime W.  
 Clave: Biodiesel No. 5  
 Disolvente: CDC13  
 Hidrogeno-1  
 Bruker Avance 300.MHz (F)  
 30-08-10  
 No. de registro: 1942





INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM/ E. Huerta  
Dr. M. Rubio/ Jaime W.  
Clave: Biodiesel No. 5  
Disolvente: CDCl3  
Hidrogeno-1  
Bruker Avance 300 MHz (F)  
30-08-10  
No. de registro: 1942  
reimpresión: 20-09-10



UNAM, INSTITUTO DE QUIMICA, apg

Dr. Manuel F. Rubio / Jaime W.

Clave: B\*5

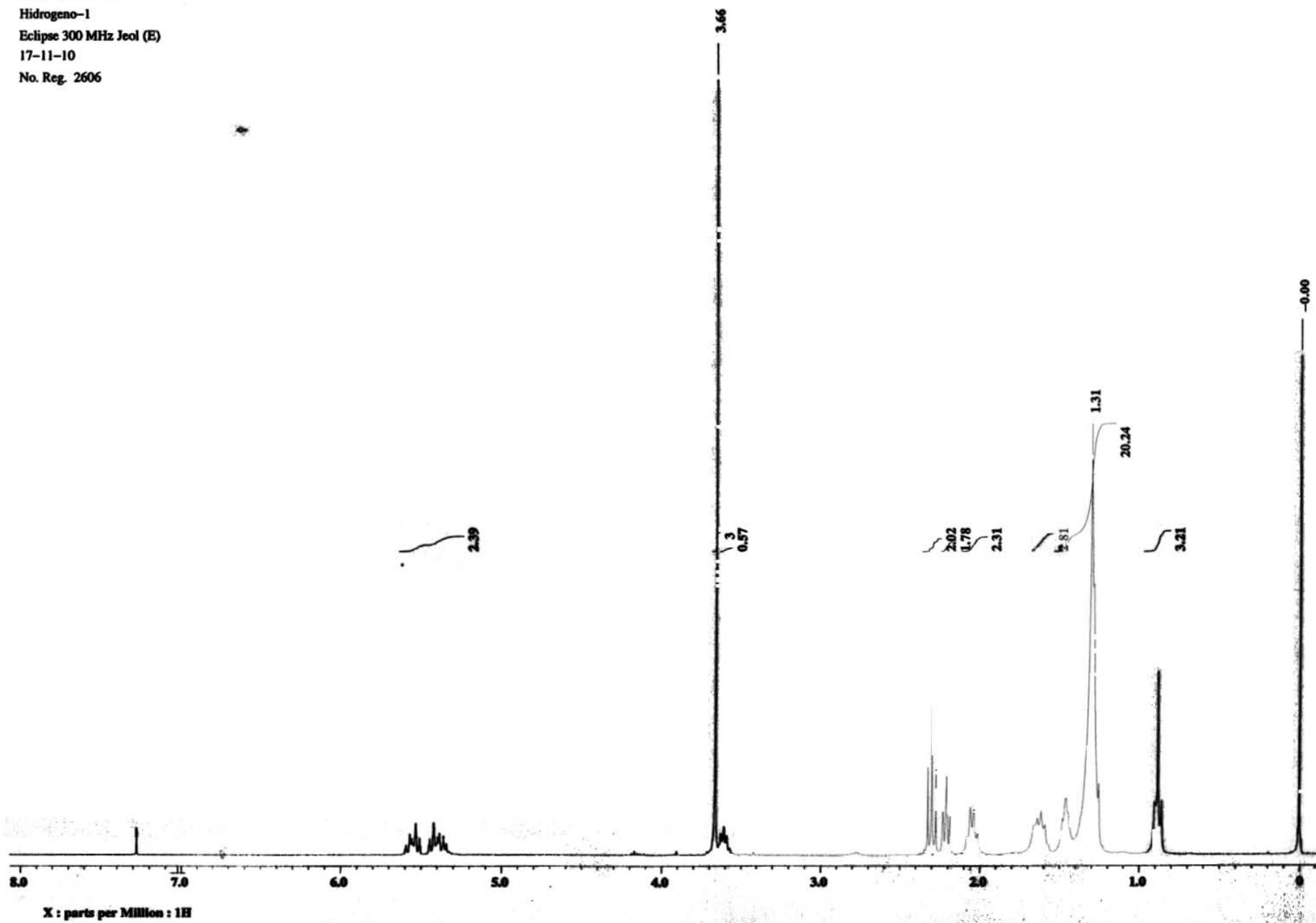
Disolvente: CDCl<sub>3</sub>

Hidrogeno-1

Eclipse 300 MHz Jeol (E)

17-11-10

No. Reg. 2606



UNAM, INSTITUTO DE QUIMICA. app

Dr. Manuel F. Rubio / Jaime W.

Clave: B\*5

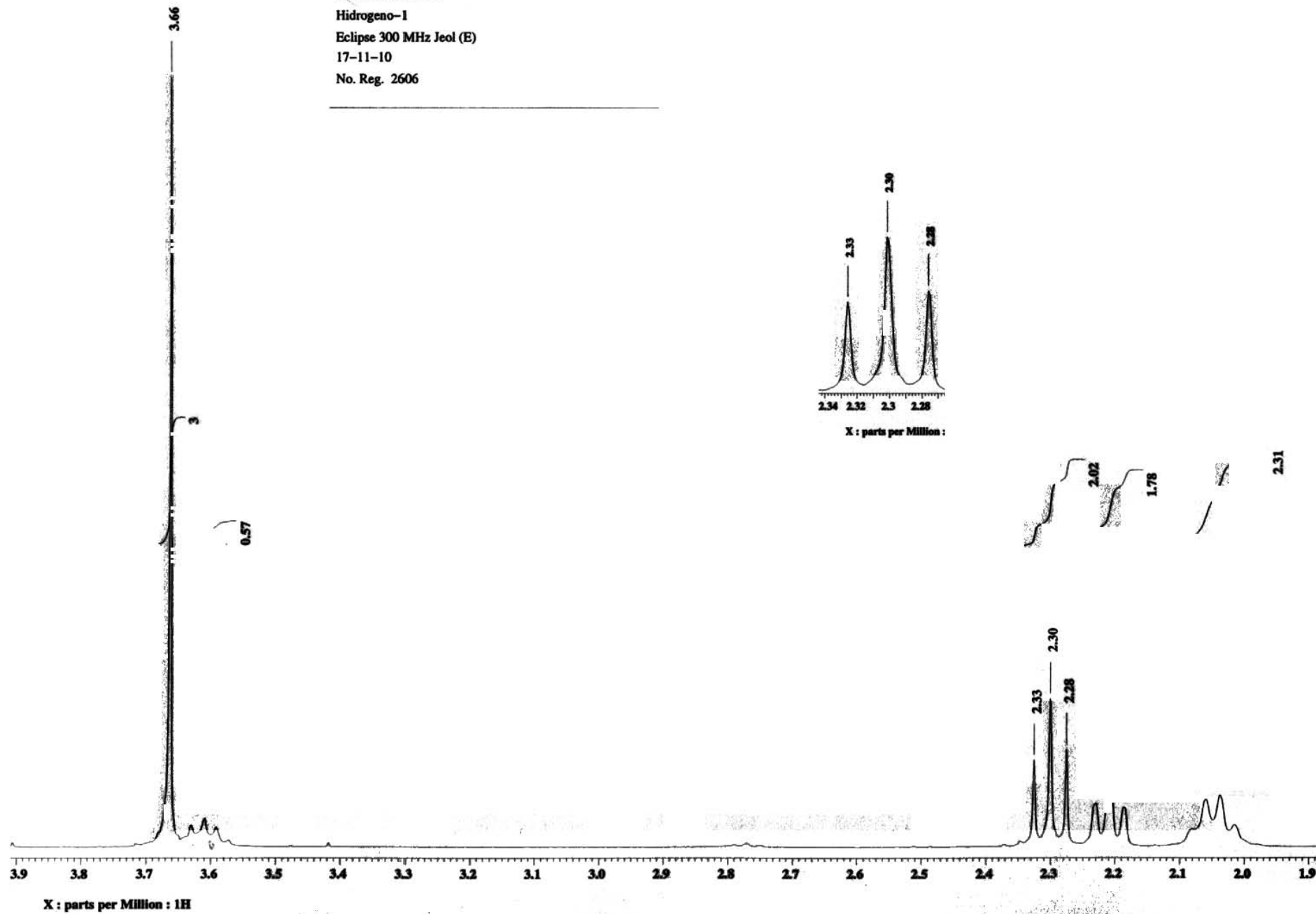
Disolvente: CDCl<sub>3</sub>

Hidrogeno-1

Eclipse 300 MHz Jeol (E)

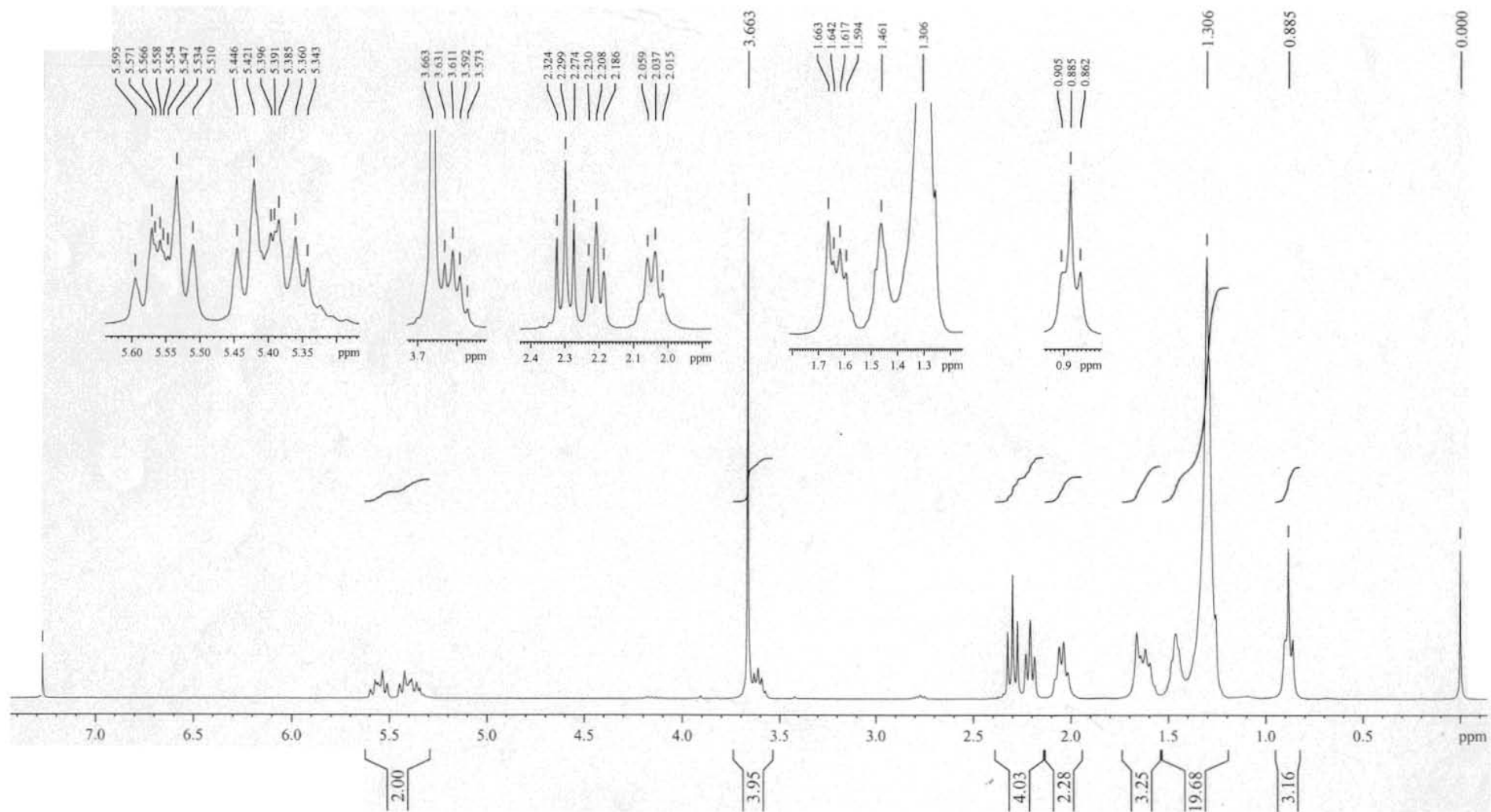
17-11-10

No. Reg. 2606

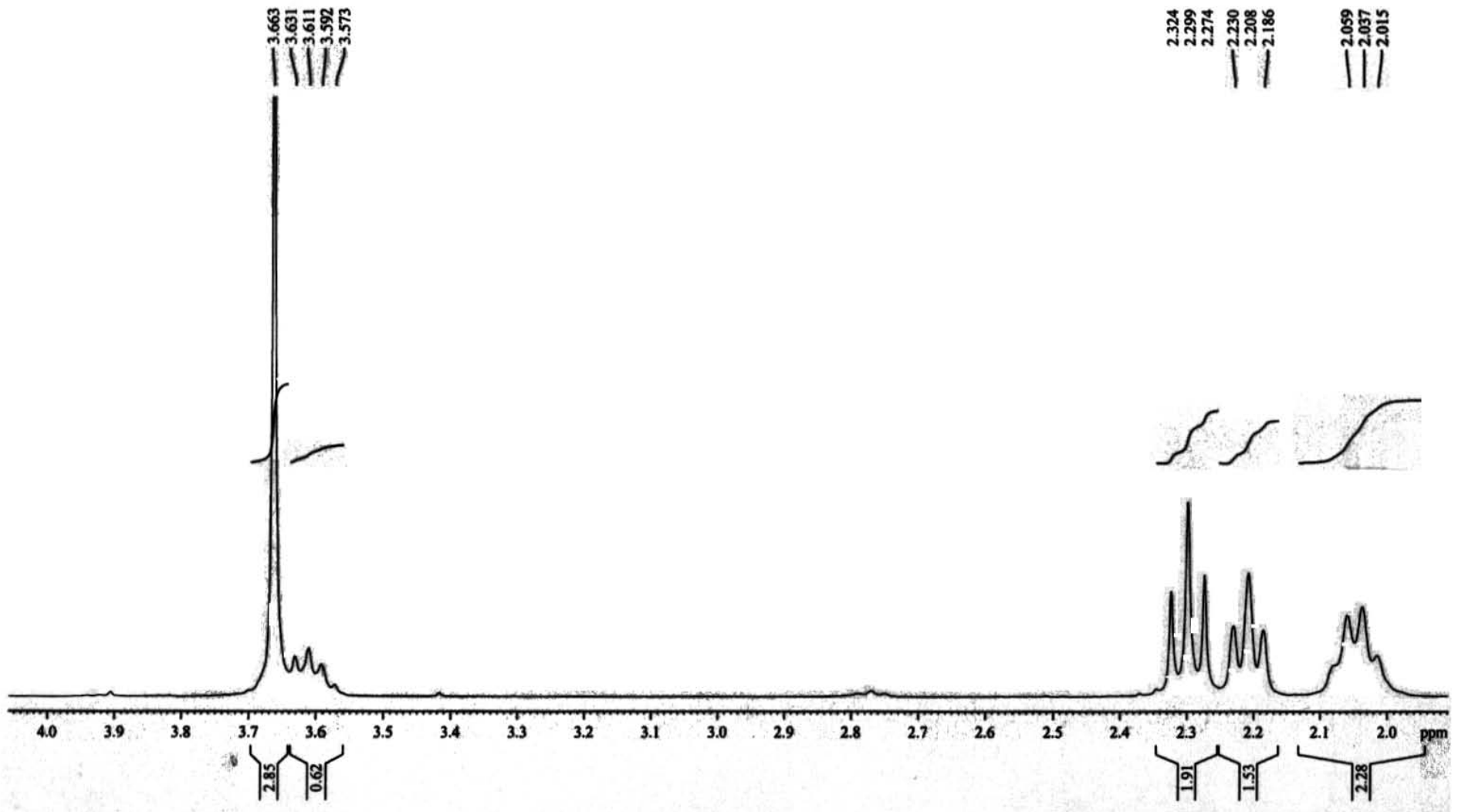




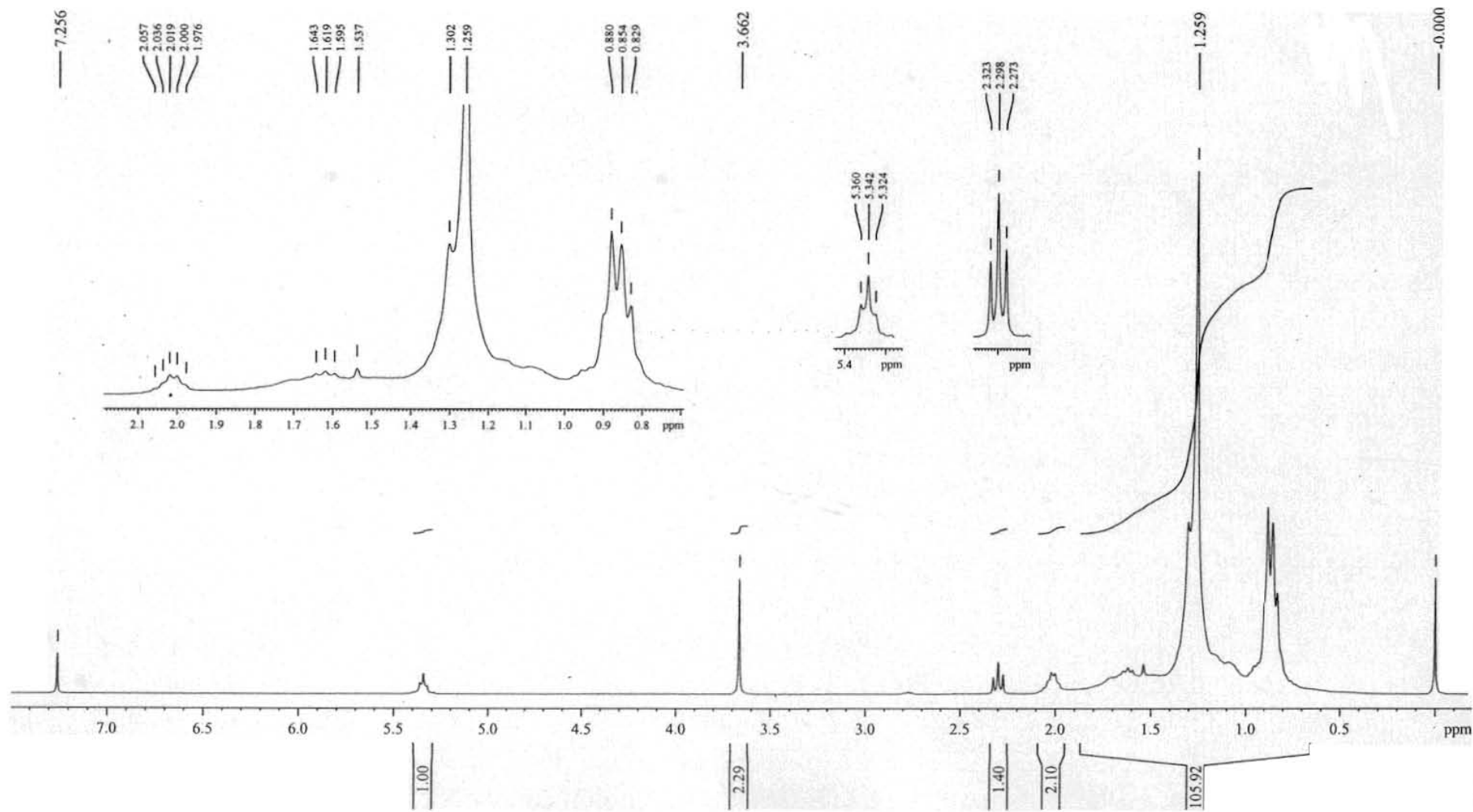
INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM/ E. Huerta  
Dr. M. Rubio/ Jaime W.  
Clave: Biodiesel No. 6  
Disolvente: CDCl<sub>3</sub>  
Hidrogeno-1  
Bruker Avance 300 MHz (F)  
30-08-10  
No. de registro: 1943



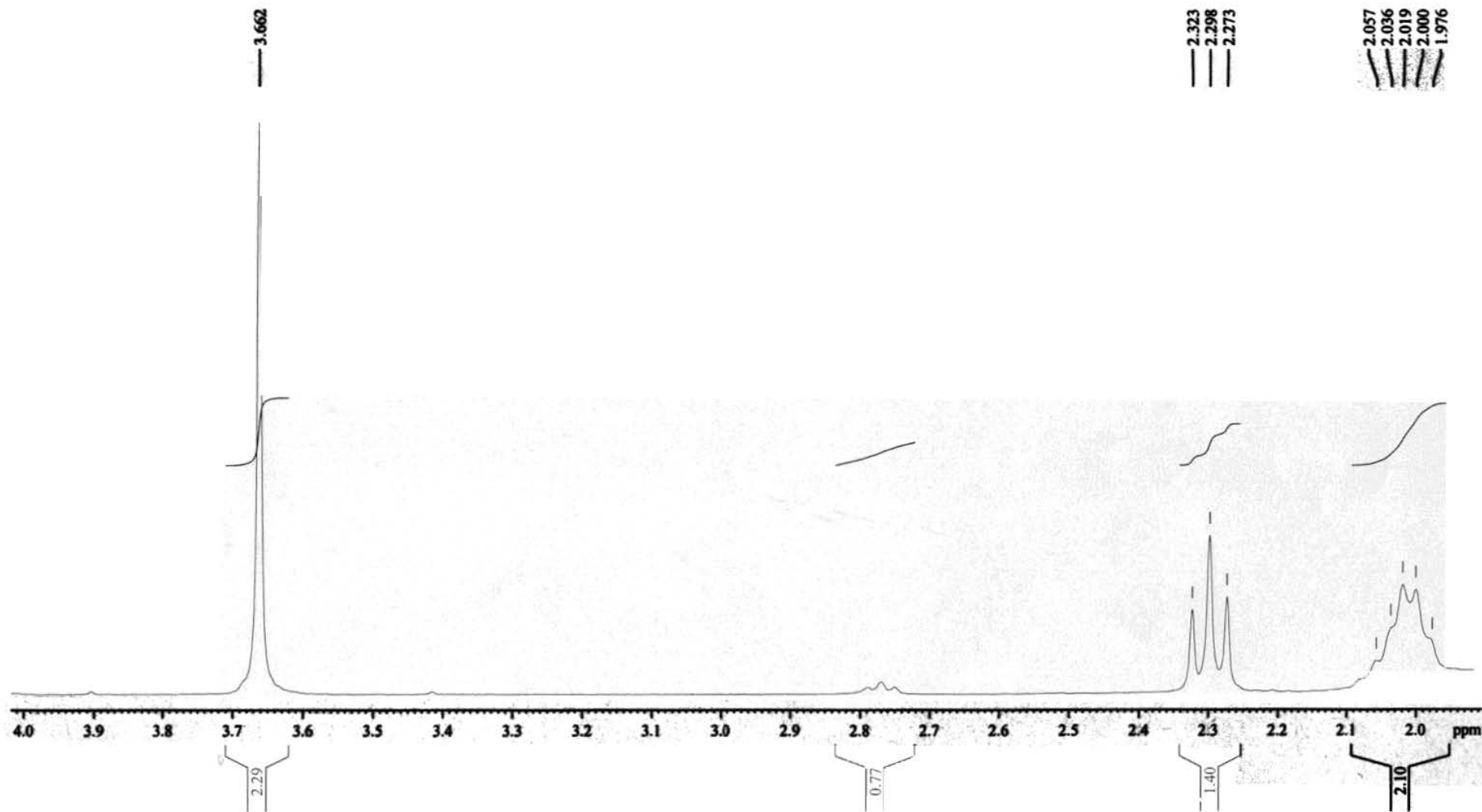
INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM/ E. Huerta  
Dr. M. Rubio/ Jaime W.  
Clave: Biodiesel No. 6  
Disolvente: CDCl3  
Hidrogeno-1  
Bruker Avance 300 MHz (F)  
30-08-10  
No. de registro: 1943  
reimpresión: 20-09-10



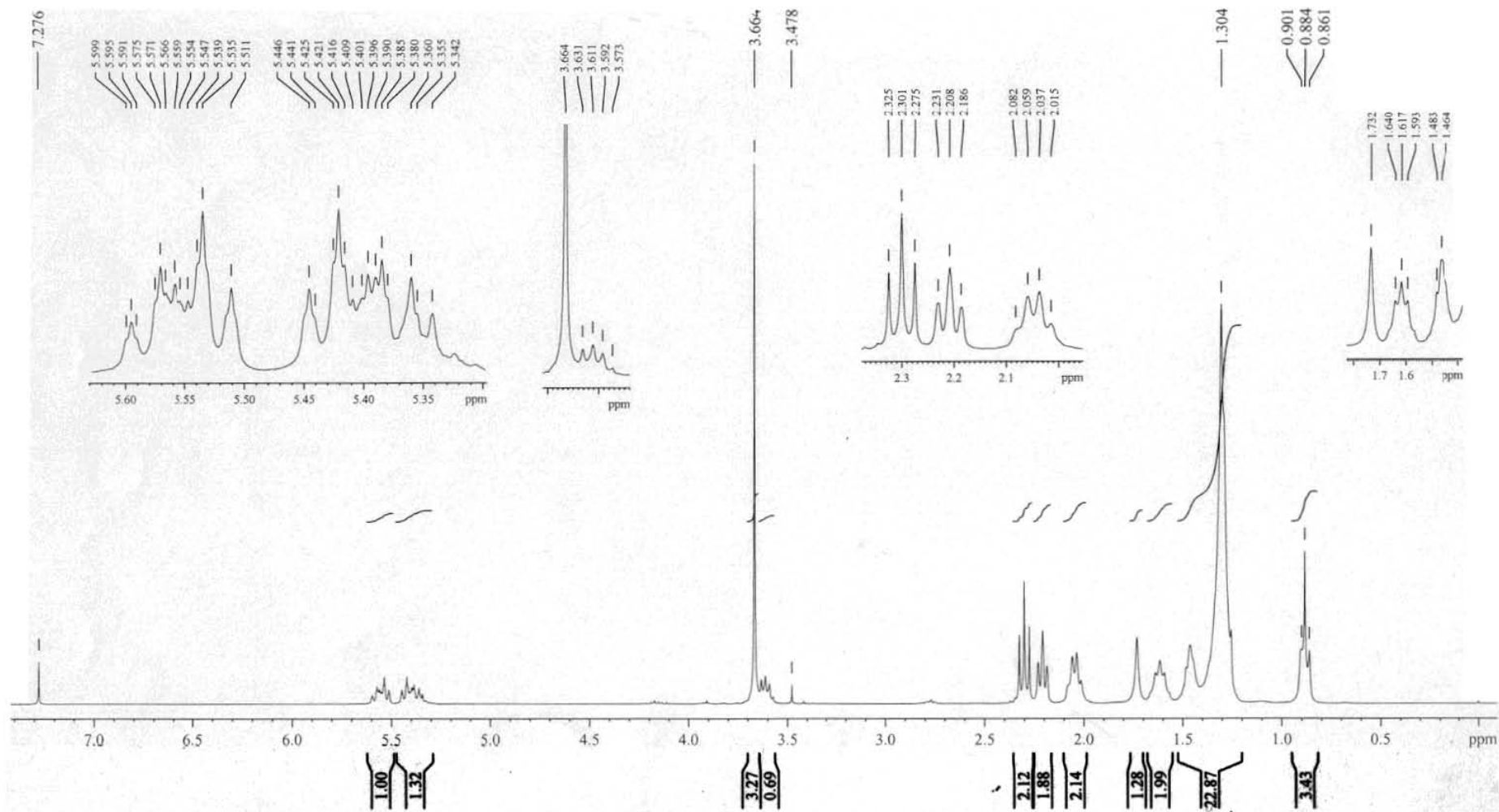
INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM/ E. Huerta  
Dr. M. Rubio/ Jaime W.  
Clave: Biodiesel No. 7  
Disolvente: CDCl<sub>3</sub>  
Hidrogeno-1  
Bruker Avance 300 MHz (F)  
30-08-10  
No. de registro: 1944



INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM/ E. Huerta  
Dr. M. Rubio/ Jaime W.  
Clave: Biodiesel No. 7  
Disolvente: CDCl<sub>3</sub>  
Hidrogeno-1  
Bruker Avance 300 MHz (F)  
30-08-10  
No. de registro: 1944  
reimpresión: 20-09-10

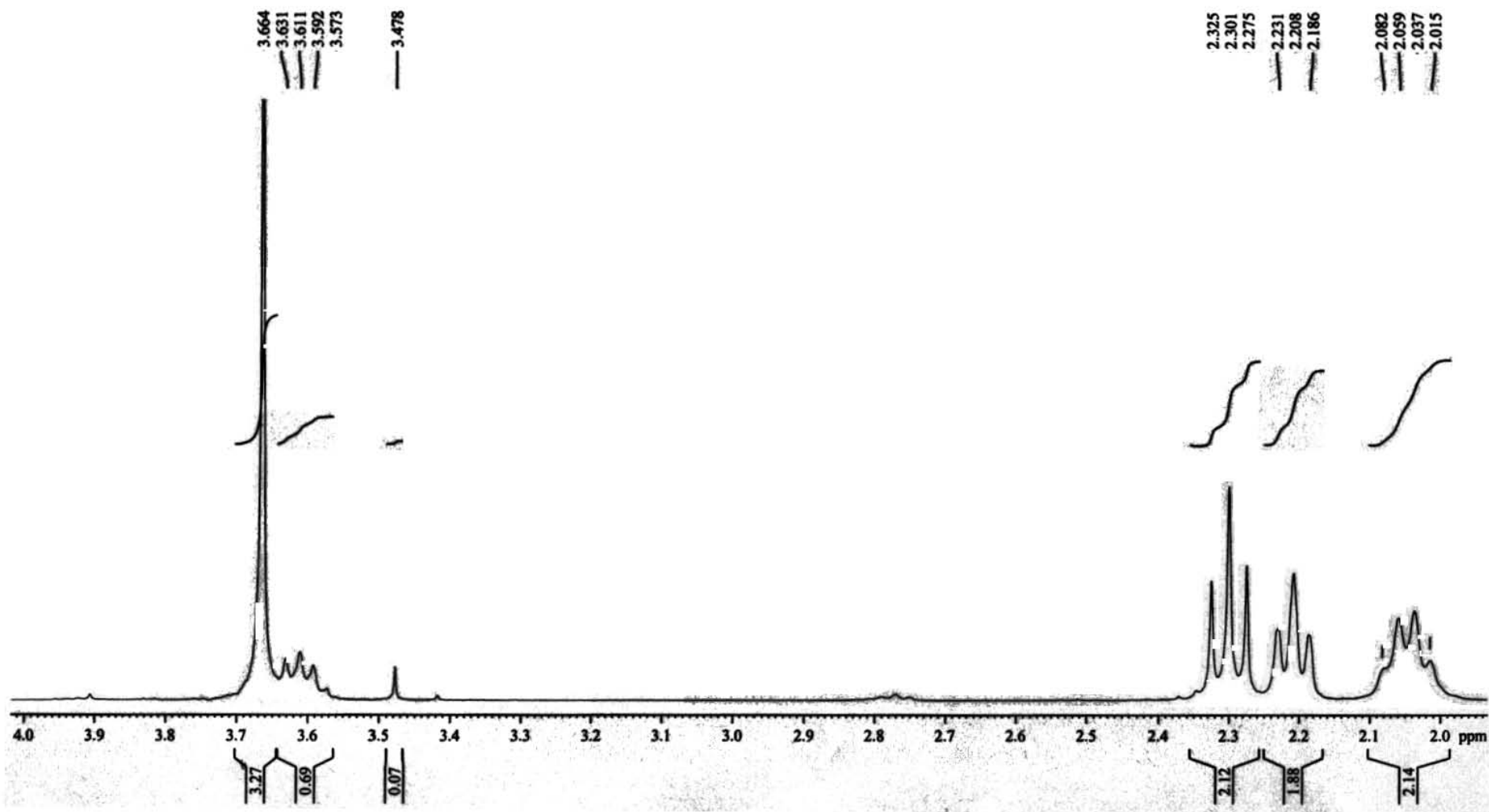


INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM/ E. Huerta  
 Dr. M. F. Rubio/Jaime W.  
 Clave: BNo.8  
 Disolvente: CDCl<sub>3</sub>  
 Hidrogeno-1  
 Bruker Avance 300 MHz (F)  
 20-09-10  
 No. de registro: 2099

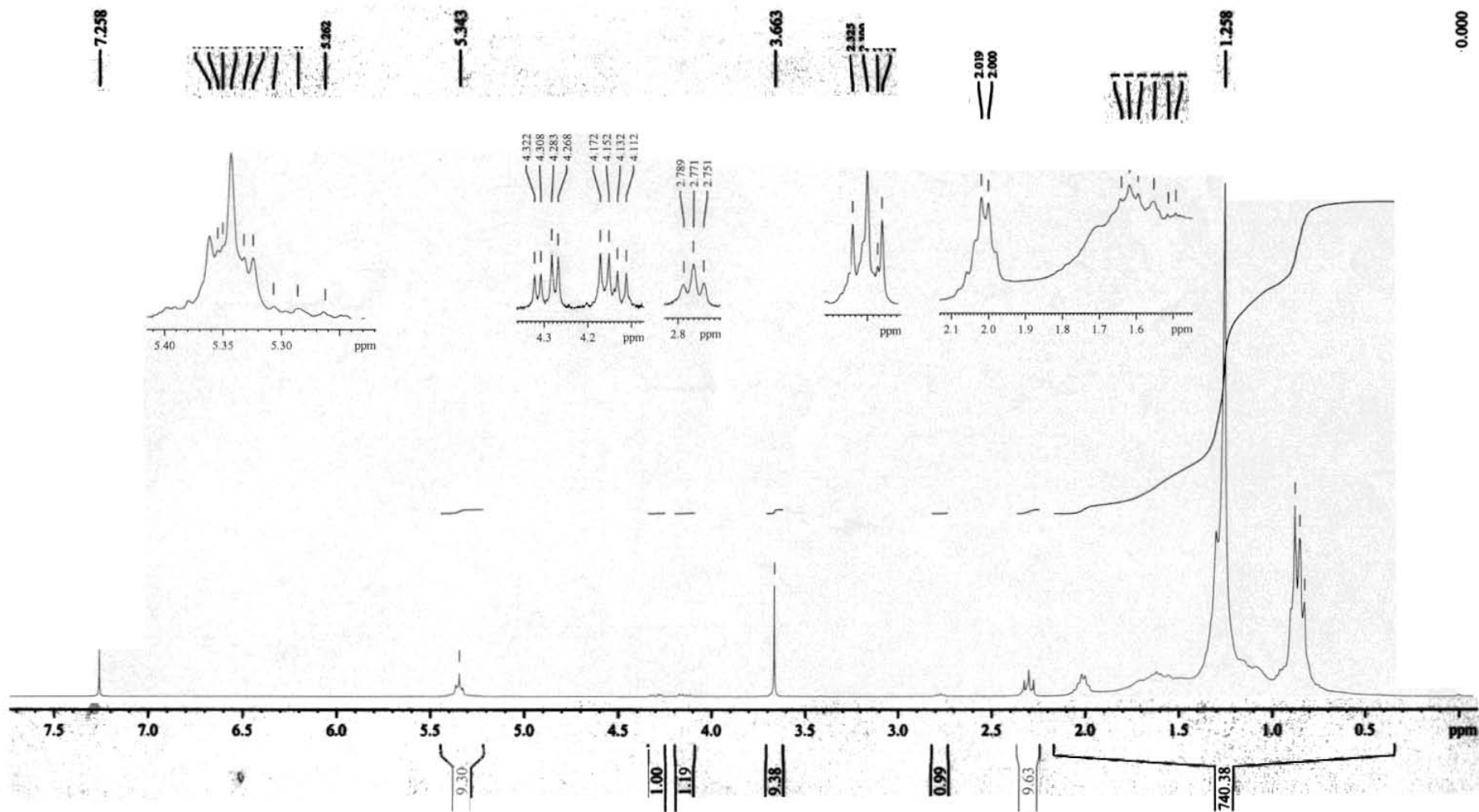




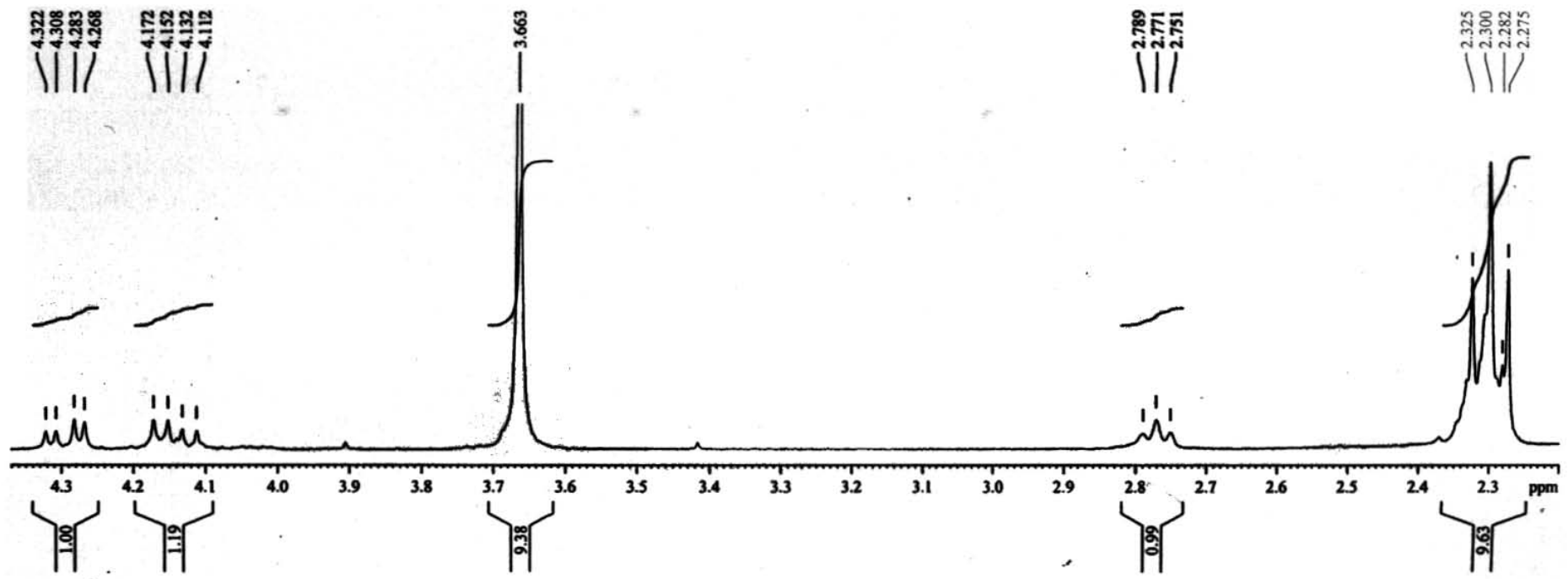
INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM/ E. Huerta  
Dr. M. F. Rubio/Jaime W.  
Clave: BNo.8  
Disolvente: CDCl<sub>3</sub>  
Hidrogeno-1  
Bruker Avance 300 MHz (F)  
20-09-10  
No. de registro: 2099



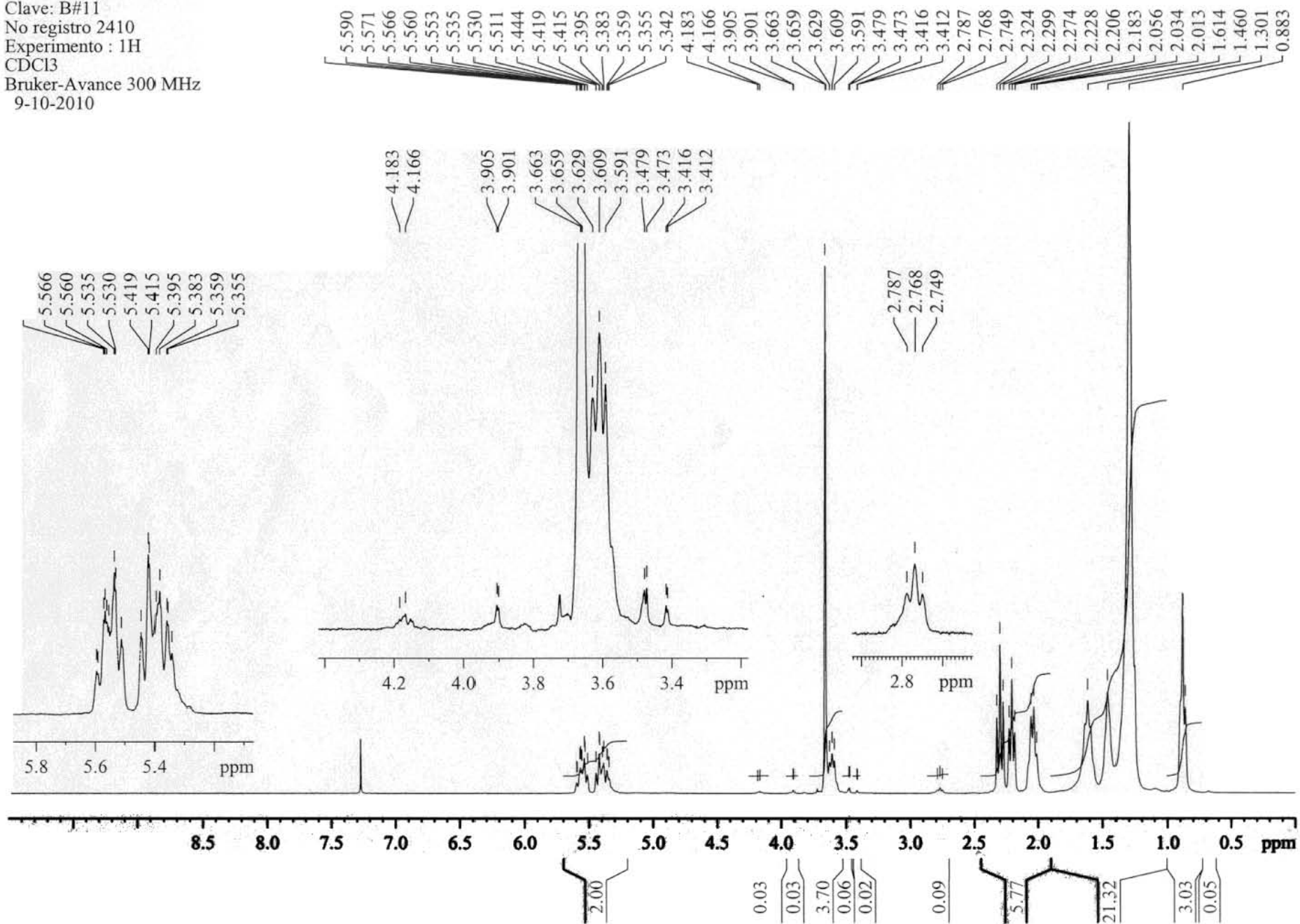
INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM/ E. Huerta  
Dr. M. F. Rubio/ Jaime W.  
Clave: BNo.10  
Disolvente: CDCl3  
Hidrogeno-1  
Bruker Avance 300 MHz (F)  
21-09-10  
No. de registro: 2178



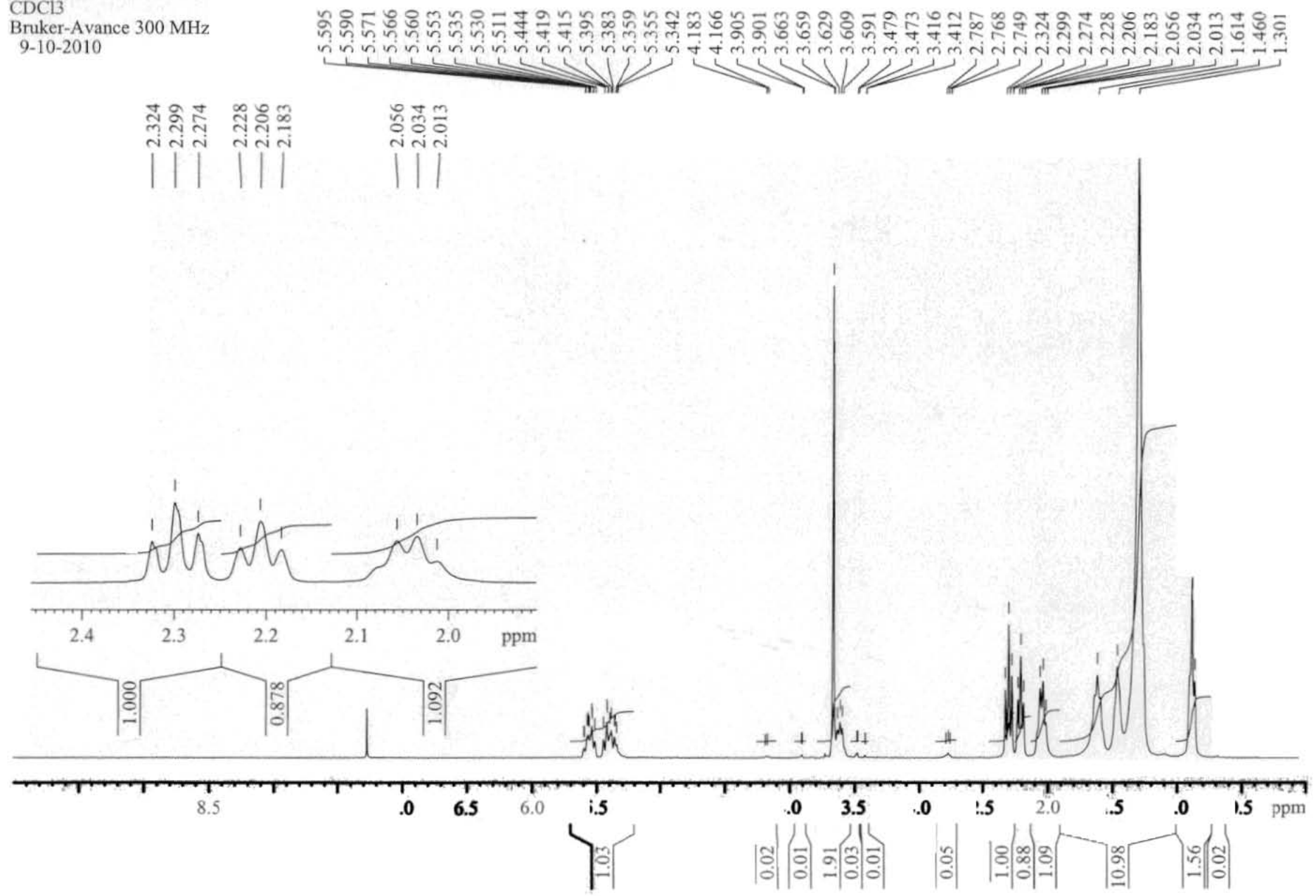
INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM/ E. Huerta  
Dr. M. F. Rubio/ Jaime W.  
Clave: BNo.10  
Disolvente: CDCl3  
Hidrogeno-1  
Bruker Avance 300 MHz (F)  
21-09-10  
No. de registro: 2178



Instituto de Química UNAM RG  
Dr. M. Rubio - Jaime  
Clave: B#11  
No registro 2410  
Experimento : 1H  
CDCl3  
Bruker-Avance 300 MHz  
9-10-2010



Instituto de Quimica UNAM RG  
 Dr. M. Rubio - Jaime  
 Clave: B#11  
 No registro 2410  
 Experimento : 1H  
 CDC13  
 Bruker-Avance 300 MHz  
 9-10-2010



## **Glosario:**

**Aceite:** (del árabe *az-zait*, el jugo de la aceituna, y éste del arameo *zayta*) es un término genérico para designar numerosos líquidos grasos de orígenes diversos que no se disuelven en el agua y que tienen menor densidad que ésta. Forma líquida de los triglicéridos.

**Ácido:** (del latín *acidus*, que significa agrio) es considerado tradicionalmente como cualquier compuesto químico que, cuando se disuelve en agua, produce una solución con una actividad de catión hidronio ( $H^+$ ) mayor que el agua pura, esto es, un pH menor que 7.

**Ácido carboxílico:** grupo de compuestos que se caracterizan porque poseen un grupo funcional llamado grupo carboxilo o grupo carboxi ( $-COOH$ )

**Ácido fuerte:** ácido que se disocia por completo en solución acuosa.

**Actividad:** Actividad de un catalizador es una medida de la velocidad de la reacción en relación al catalizador utilizado.

**Alcohol:** (del árabe al-khwil كحول, o al-ghawl غول, "el espíritu", "toda sustancia pulverizada", "líquido destilado") a aquellos hidrocarburos saturados, o alcanos que contienen un grupo hidroxilo ( $-OH$ ) en sustitución de un átomo de hidrógeno enlazado de forma covalente. Si contienen varios grupos hidroxilos se denominan polialcoholes.

**Aromáticos:** polímero cíclico conjugado que cumple la Regla de Hückel, es decir, que tienen un total de  $4n+2$  electrones pi en el anillo. Para que se dé la aromaticidad, deben cumplirse ciertas premisas, por ejemplo que los dobles enlaces resonantes de la molécula estén conjugados y que se den al menos dos formas resonantes equivalentes.

Avance de reacción: extensión en la cual ha progresado una reacción.

Azufre: elemento químico de número atómico 16 y símbolo S (del latín *sulphur*). Es un no metal abundante con un olor característico.

Bacterias: Las bacterias son microorganismos unicelulares que presentan un tamaño de algunos micrómetros de largo (entre 0,5 y 5  $\mu\text{m}$ , por lo general) y diversas formas incluyendo esferas (cocos), barras (bacilos) y hélices (espirilos).

Base: (según Arrhenius), cualquier sustancia que en disolución acuosa aporta iones  $\text{OH}^-$  al medio. Los conceptos de base y ácido son contrapuestos.

Biodiesel de segunda generación: Los llamados “biocombustibles de segunda generación” pueden producirse a partir de fuentes no alimentarias como residuos agrícolas (paja) y desechos de maderas.

Bioetanol: Químicamente el bioetanol es alcohol etílico, su fórmula química es  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$  esta sustancia es inflamable, resulta de la fermentación alcohólica que hacen muchos microorganismos en condiciones anaeróbicas de su ciclo de vida.

Biogás: El biogás es principalmente metano ( $\text{CH}_4$ ) este gas es explosivo y es el principal componente del gas natural, el biogás es producto de la digestión anaerobia que hacen las bacterias metanogénicas sobre la biomasa como la basura orgánica.

Biomasa: Materia total de los seres que viven en un lugar determinado, expresada en peso por unidad de área o de volumen.

Cadena hidrocarbonada: Compuesto orgánico que solo contiene carbono e hidrógeno.

Catálisis: Proceso por el cual se aumenta o disminuye la velocidad de una reacción química.

Catálisis heterogénea: Término químico que describe la catálisis cuando el catalizador está en una fase diferente (es decir sólido, líquido y gas, pero también aceite y agua) a los reactivos.

Catálisis homogénea: Aquella catálisis en la que los catalizadores están en la misma fase que los reactivos.

Catalizador heterogéneo: Sustancia que esta en la misma fase que los reactivos y acelera la reacción.

Catalizador homogéneo: Sustancia que esta en fase diferente que los reactivos (principalmente sólidos) y acelera la reacción.

Catalizador: Sustancia que aumenta la rapidez de una reacción química sin sufrir ningún cambio permanente. Un catalizador interviene en una reacción pero sin llegar a formar parte de los resultados de esta.

Combustibles fósiles: Término general para designar los depósitos geológicos de materiales orgánicos combustibles que se encuentran enterrados y que se formaron por la descomposición de plantas y animales que fueron posteriormente convertidos en petróleo crudo, carbón, gas natural o aceites pesados al estar sometidos al calor y presión de la corteza terrestre durante cientos de millones de años.

Combustible: Cualquier material capaz de liberar energía cuando se oxida de forma violenta con desprendimiento de calor.



Conformación cis: isómero geométrico en el que los sustituyentes están en el mismo lado del doble enlace del alqueno o en la misma cara del cicloalcano.

Constante de equilibrio: producto de las concentraciones en el equilibrio de los productos elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, dividido por el producto de las concentraciones de los reactivos en el equilibrio elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, para cada temperatura.

Cristalización: Proceso por el cual se forma un sólido cristalino, ya sea a partir de un gas, un líquido o una disolución.

Densidad: Magnitud escalar referida a la cantidad de masa contenida en un determinado volumen de una sustancia

Digestión anaeróbica: proceso en el cual microorganismos descomponen material biodegradable en ausencia de oxígeno. Este proceso genera diversos gases, entre los cuales el dióxido de carbono y el metano son los más abundantes.

Efecto invernadero: Fenómeno por el cual la atmósfera terrestre retiene parte de la energía que el suelo emite por haber sido calentado por la radiación solar.

Energía libre: Toda aquella energía capaz de generar un trabajo.

Enzimas: Moléculas de naturaleza proteica que catalizan reacciones químicas

Fermentación: Proceso catabólico de oxidación incompleta, totalmente anaeróbico, siendo el producto final un compuesto orgánico.

Gas natural: Mezcla de gases ligeros que se encuentra en yacimientos de petróleo, disuelto o asociado con el petróleo o en depósitos de carbón. Está compuesto principalmente por metano

Glicerol: 1,2,3 propanotriol, glicerol o glicerina ( $C_3H_8O_3$ ) (del griego γλυκος *glykos*, dulce) es un alcohol con tres grupos hidroxilos ( $-OH$ )

Grasas: Forma solida de los triglicéridos, generalmente de origen animal.

Grupo alquilo: grupo funcional orgánico monovalente, formado por la separación de un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo saturado o alcano para que así pueda enlazarse a otro átomo o grupo de átomos.

Grupo funcional: conjunto de estructuras submoleculares, caracterizadas por una conectividad y composición elemental específica que confiere reactividad química específica a la molécula que los contiene. Estas estructuras reemplazan a los átomos de hidrógeno en las cadenas hidrocarbonadas.

Hidróxidos: grupo de compuestos químicos formados por un metal y uno o varios aniones hidroxilo ( $OH^-$ )

Índice de cetano: Medio para determinar la calidad de la ignición del diesel y es equivalente al porcentaje en volumen del hexadecano; es una medida de la tendencia del diesel a “cacabelear” en el motor.

Inhibidor: sustancia que reduce la velocidad de la reacción (catalizadores negativos).

Jabón: Mezcla de sales de sodio y/o potasio de ácidos grasos.

Mecanismo de reacción: conjunto de las fases, pasos elementales o estados que constituyen una reacción química.

Mesoporoso: material poroso cuyos poros tienen un diámetro entre 2 y 50 nm.

Metales alcalinos: Son aquellos que están situados en el grupo 1 de la tabla periódica (excepto el Hidrógeno que es un gas). Todos tienen un solo electrón en su nivel energético más externo, con tendencia a perderlo.

Metanol: También conocido como **alcohol metílico** o **alcohol de madera**, es el alcohol más sencillo, su fórmula química es:  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Microorganismo: También llamado microbio, es un ser vivo que sólo puede visualizarse con el microscopio.

Momento magnético: vector que, en presencia de un campo magnético (inherentemente vectorial), se relaciona con el momento de fuerza de alineación de ambos vectores en el punto en el que se sitúa el elemento.

Pasos elementales: Reacción química que se produce en un solo paso o etapa.

Petróleo: (del griego: πετρέλαιον, "aceite de roca") es una mezcla homogénea de compuestos orgánicos, principalmente hidrocarburos insolubles en agua. También es conocido como Petróleo Crudo o simplemente Crudo.

Punto de fusión: Temperatura a la cual la materia pasa de estado sólido a estado líquido, es decir, se funde.

Saponificación: Reacción química entre un ácido graso (o un lípido saponificable, portador de residuos de ácidos grasos) y una base, en la que se obtiene como principal producto la sal de dicho ácido (jabón).

Selectividad: Capacidad de un catalizador de formar un solo producto.

Tamiz molecular: Material que contiene poros pequeños de un tamaño preciso y uniforme que se usa como agente adsorbente para gases y líquidos.

Transesterificación: proceso de intercambiar el grupo *alcoxi* de un éster por otro alcohol.

Viscosidad: Oposición de un fluido a las deformaciones tangenciales.