



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



Colegio de Ingeniería Ambiental

“Elaboración de digliceróxido de calcio y su evaluación en la
producción de biodiésel en fase heterogénea”

TESIS

Para obtener el título de:

Ingeniero Ambiental

Presenta:

Federico Manuel Reyes Cruz

Director de Tesis:

Dr. Manuel Sánchez Cantú

Co-Asesor:

Dra. Lydia María Pérez Díaz

Puebla, Puebla.

Mayo 2014





C. Federico Manuel Reyes Cruz
PASANTE
LICENCIATURA EN INGENIERÍA AMBIENTAL
PRESENTE

Oficio No. FIQ/AC/687/2013
Asunto: Registro de Tema de Tesis
Fecha: 09 de Julio de 2013

Por medio del presente me permito informarle, de la aprobación del Registro de Tema de Tesis de la Licenciatura en Ingeniería Ambiental cuyo título es el siguiente:

“ELABORACIÓN DE DIGLICERÓXIDO DE CALCIO Y SU EVALUACIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL EN FASE HETEROGÉNEA”

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES
CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CONCLUSIONES
BIBLIOGRAFÍA

Director de Tesis: Dr. Manuel Sánchez Cantú (Interno)
Co-Asesor: Dra. Lydia María Pérez Díaz (Interno)

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será ÚNICAMENTE POR UN AÑO.

ATENTAMENTE
“Pensar Bien, Para Vivir Mejor”

M.I.C. MA. GPE. TITA VÁZQUEZ E. DE LOS MONTEROS
SECRETARIA ACADÉMICA

C.c.p. Director de Tesis: Dr. Manuel Sánchez Cantú (interno)
Co-Asesor: Dra. Lydia María Pérez Díaz (Interno)
Minutario Facultad de Ingeniería Química

SECRETARIA
ACADÉMICA





Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA

LIC. Ma. Cristina Laura Gómez Aguirre.
Directora de la Administración Escolar
De la BUAP.
Presente

ASUNTO:
AUTORIZACIÓN
IMPRESIÓN DE TESIS

Por este conducto me permito presentar a Ud. al C. pasante de la carrera de Ingeniería Ambiental

Federico Manuel Reyes Cruz

Quién presenta como tema de tesis:

“Elaboración de digliceróxido de calcio y su evaluación en la producción de biodiésel en fase heterogénea”

La cual ha sido debidamente revisada y se autoriza para su impresión correspondiente.

Sin otro particular y para los fines que se estimen conducentes reitero mi distinción.

ATENTAMENTE

“Pensar Bien, para Vivir Mejor”

H. Puebla de Z., a 14 de Mayo de 2014

Director de Tesis
Dr. Manuel Sánchez Cantú



Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a Dios por haberme permitido terminar mi carrera, por estar conmigo todos los días, por todas las bendiciones que me ha dado, por permitirme cumplir una más de muchas metas que aún me faltan por terminar y también le agradezco enormemente por darme una familia extraordinariamente maravillosa por eso y muchas cosas más, gracias padre.

A mi hermosa madre Clementina por todo su arduo esfuerzo, trabajo, dedicación, enseñanzas, sacrificios y amor que me has dado durante todo este tiempo que llevo de vida, por ser una madre y padre a la vez, por hacerme un hombre de provecho y predicarme todos los días con tu ejemplo, por mostrarme día a día que con trabajo y esmero se logran y cumplen todas las metas, gracias por enseñarme a nunca rendirte ante los grandes problemas y sobre todo gracias por darme la mejor herencia que es la educación. Gracias mami, te amo.

A ti abuelita Costa que eres mi otra mamá, gracias viejita hermosa porque también tu pusiste más que un granito de arena en la formación del hombre que soy, porque a pesar de no tener estudios me has enseñado demasiado y has sido la cabeza y motor de la familia durante todos estos años, gracias por tus lecciones de vida.

A mi hermano Abraham por ser mi camarada, cómplice, acompañante y amigo durante toda mi vida, gracias por tu apoyo y amor. Gracias Dios por habernos hecho hermanos.

A mi querida tía Graciela que es otra madre para mí, me viste desde pequeño y colaboraste en mi crecimiento y formación. Gracias por tu apoyo, amor y consejos mi dulce tía.

Al tío Cande, gracias por tus recomendaciones durante mi infancia y madurez, y a pesar de estar lejos de nosotros siempre no has apoyado.

Al tío Rodolfo, gracias por haberme guiado en la elección de la asombrosa carrera que escogí y por tu ayuda en el momento que más lo necesitaba.

A mi padre Manuel por su apoyo durante mi estancia en la universidad y a todos mis tíos, tías y primos por su apoyo incondicional, consejos y buenos deseos.

De forma especial agradezco infinitamente a mis asesores de tesis el Dr. Manuel Sánchez Cantú y la Dra. Lydia M. Pérez Díaz por darme la oportunidad de aprender a trabajar, por hacerme ver las cosas importantes de la vida de una manera que nadie más lo ha hecho, por haber contribuido con su esfuerzo, dedicación, disposición y enseñanza en mi formación profesional y personal, por toda su sabiduría, apoyo, cariño, consejos y sobre todo por impulsarme hacer cada día mejor como cuando un padre y una madre le



desean a su hijo. Gracias doctor por ser mi maestro y por mostrarme de nuevo el camino al reencuentro del “ideal” olvidado. Gracias doctora por toda su estima y confianza brindada que valen mucho más que tener un tesoro.

Aprovecho para agradecer a mis sinodales la Dra. Nancy Tepale Ochoa y la Dra. Gabriela Pérez Osorio por el tiempo brindado en la mejora de este trabajo. Así como, a todos los profesores que contribuyeron con su cátedra y enseñanza durante mi estancia en la universidad.

Gracias a mis amigos y compañeros que conocí en el laboratorio, por esa gran familia que hemos formado, por todas las experiencias vividas, por los momentos emotivos y también felices que compartimos a la hora de la comida, a pesar de que muchos ya partieron del laboratorio y otros se quedan aquí, me llevo gratos, especiales y fenomenales recuerdos de todos. En este pequeño párrafo agradezco haber conocido a tantas personas durante mi estancia en el laboratorio a Nacho, Ricardo, Fernanda, Lupita, Vania, Sebastian, Jaziel, Liz, Juanita, Rosalba, Olivia, Félix, Pala, Gabriel, Edgar y Machorro; y en especial a Jorge, Lalo, Jovany, Andrea, Elo, Lili, Victor y Planell por que juntos formamos un buen equipo de trabajo y sobre todo gracias a todos por su apoyo durante la elaboración de esta tesis.

A mis amigos que conocí durante mi formación universitaria: Julio, Manzano, David, Jorge, Javier, Carlos, Ana, Sheyla, Alba, Dulce, Giovanna, Aracely, Eliza, Elizabeth, Dany, Delia, Ricardo, David (Mipe) y muchas más personas que aunque no escriba su nombre también están en mi corazón.

En la preparatoria tuve grandes amigos, gracias Jonathan (Fosi), Noé (Palomón), Manuel (Teodoro), Daniel (Chaneke), Nancy (Mensi) por su apoyo y por los momentos estupendos que hemos vivido juntos, fue sorprendente como sucedió todo tan rápido.

También quiero agradecer al Dr. Efraín Rubio por el acceso CUV y TT y facilidad del uso de los equipos de DRX y MEB, en especial a los maestros Ricardo Agustín y Carla de la Serna por el servicio, disposición, apoyo y ayuda con el análisis de las muestras.



Índice Temático

Agradecimientos	4
Resumen	12
Introducción	13
Capítulo I. Antecedentes.....	15
1.1 Historia.....	16
1.2 Biodiésel	16
1.2.1 Biodiésel de primera generación.....	17
1.2.2 Biodiésel de segunda generación	18
1.2.3 Biodiésel de tercera generación	18
1.3 Tecnologías en la producción de combustibles para motores diésel	18
1.3.1 Uso directo y mezclado	19
1.3.2 Pirólisis.....	20
1.3.3 Microemulsión	21
1.3.4 Reacción de transesterificación.....	21
1.3.4.1 Triglicéridos del aceite de ricino	22
1.3.4.2 Alcoholes	24
1.4 Catalizadores	25
1.4.1 Catalizadores enzimáticos.....	25
1.4.2 Catalizadores homogéneos.....	26
1.4.2.1 Catalizadores homogéneos básicos y ácidos	26
1.4.3 Catalizadores heterogéneos.....	27
1.4.3.1 Catalizadores heterogéneos básicos y ácidos.....	27
1.4.4 Catalizadores homogéneos vs catalizadores heterogéneos vs catalizadores enzimáticos ..	28
1.5 Tecnologías en la producción de biodiésel	29
1.5.1 Transesterificación usando fluidos supercríticos.....	29
1.5.2 Transesterificación asistida por ultrasonido.....	30
1.5.3 Transesterificación usando catalizadores homogéneos ácidos	30
1.5.4 Transesterificación usando catalizadores homogéneos básicos	31

1.5.5	<i>Transesterificación usando catalizadores heterogéneos ácidos</i>	31
1.5.6	<i>Transesterificación usando catalizadores heterogéneos básicos</i>	32
1.5.6.1	<i>Cal hidratada</i>	33
1.5.6.2	<i>Digliceróxido de calcio</i>	34
1.6	<i>Bibliografía</i>	35
Capítulo II. Metodología		42
2.1	Reactivos, materiales y equipos	43
2.2	Preparación del agua descarbonatada	44
2.3	Preparación del digliceróxido de calcio	45
2.4	Pruebas de estabilidad	48
2.5	Preparación de materias primas	48
2.5.1	<i>Secado de metanol</i>	48
2.5.2	<i>Obtención de aceite de ricino</i>	49
2.5.3	<i>Proceso de macerado y eliminación de alcohol</i>	50
2.6	Reacción de transesterificación	51
2.6.1	<i>Reúsos del catalizador con aceite de ricino</i>	53
2.6.2	<i>Reúsos del catalizador con aceite de soya</i>	54
2.7	Técnicas de caracterización	54
2.7.1	<i>Difracción de Rayos X</i>	54
2.7.2	<i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>	56
2.7.3	<i>Cromatografía de Capa Fina</i>	57
2.7.4	<i>Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN ¹H)</i>	57
2.8	Bibliografía	59
Capítulo III. Resultados y		60
3.1	Difracción de Rayos X	61
3.1.1	<i>Análisis de la cal hidratada como material precursor para la obtención del DC</i>	61
3.1.2	<i>Síntesis de DC, efecto del tiempo de reacción</i>	63
3.1.3	<i>Síntesis de DC, efecto de la temperatura de reacción</i>	66
3.2	Mecanismo de formación del DC	68
3.3	Preparación del catalizador, efecto de lavado y secado	69



3.4 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	71
3.5 Reacción de transesterificación.....	74
3.5.1 Efecto de la cantidad de catalizador.....	74
3.5.2 Efecto de la relación alcohol: aceite (vol)	75
3.5.3 Efecto del tiempo de reacción.....	76
3.5.4 Efecto de la temperatura de reacción	77
3.6 Reúso del catalizador	78
3.7 Mecanismo de reacción en la reacción de transesterificación.....	82
3.8 Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN ¹ H)	84
3.9 Estabilidad del catalizador en medios líquidos.....	89
3.10 Bibliografía.....	92
Conclusiones	96



Índice de Figuras

Capítulo I. Antecedentes

Figura 1.1	Reacción de transesterificación.	22
Figura 1.2	Transformación de triglicéridos.....	22
Figura 1.3	Planta de higuerilla.	23
Figura 1.4	Molécula de triglicéridos del aceite de ricino.	24
Figura 1.5	Nombre IUPAC del ácido ricinoleico: ácido 12-hidroxi-9-(cis)-octadecenoico. 24	
Figura 1.6	Modelo de llave y cerradura en la acción enzimática.....	26
Figura 1.7	Mecanismo de transesterificación catalizada por ácidos.	32

Capítulo II. Metodología

Figura 2.1	Descarbonatación de agua desionizada.....	44
Figura 2.2	Esquema general en la preparación del catalizador.....	45
Figura 2.3	Reacción para obtener digliceróxido de calcio.	46
Figura 2.4	Estudio del tiempo y temperatura de reacción.	46
Figura 2.5	Preparación del catalizador.	47
Figura 2.6	Secado de metanol.	48
Figura 2.7	Cambio de coloración en el secado de metanol.	49
Figura 2.8	Prensadora mecánica.	50
Figura 2.9	a) Macerado de aceite, b) Eliminación de metanol.	50
Figura 2.10	Estudio de los efectos en la reacción de transesterificación.	51
Figura 2.11	Reacción de transesterificación: a) manta, b) parrilla.	52
Figura 2.12	Procedimiento seguido en la reacción de transesterificación.	53
Figura 2.13	Reúsos del catalizador y evaluación de productos de reacción con aceite de ricino y soya.	54
Figura 2.14	Difractómetro de Rayos X.....	55
Figura 2.15	Microscopio Electrónico de Barrido.	56
Figura 2.16	Cromatografía de Capa Fina.	57

Capítulo III. Resultados y Discusión

Figura 3.1	Patrón de DRX de la cal hidratada.	62
Figura 3.2	Patrón de DRX correspondientes a: a) hidróxido de calcio, b) calcita.	62



Figura 3.3	Síntesis de digliceróxido de calcio a 60°C.....	64
Figura 3.4	Patrón de DRX correspondientes al digliceróxido de calcio.	64
Figura 3.5	Patrón de DRX correspondientes al digliceróxido de calcio.	65
Figura 3.6	Síntesis de digliceróxido de calcio a diferentes temperaturas.	67
Figura 3.7	Mecanismo de reacción del DC. Paso 1.	69
Figura 3.8	Mecanismo de reacción del DC. Paso 2.	69
Figura 3.9	Efecto del lavado y secado del catalizador preparado.	70
Figura 3.10	Micrografía de la cal hidratada.	72
Figura 3.11	Imagen de la formación del DC.	73
Figura 3.12	Morfología del DC: A) Vista superficial, B) Vista de canto.	74
Figura 3.13	Efecto de la cantidad de catalizador en la reacción de transesterificación.	75
Figura 3.14	Efecto de la relación metanol: aceite.	76
Figura 3.15	Efecto del tiempo de reacción.	77
Figura 3.16	Efecto de la temperatura de reacción.	78
Figura 3.17	Patrones de difracción de rayos X de las muestras obtenidas a partir de los reúsos del catalizador con aceite de ricino.	79
Figura 3.18	Porcentaje de conversión alcanzado en los reúsos del catalizador con ricino...	80
Figura 3.19	Patrones de difracción de rayos X de las muestras obtenidas a partir de los reúsos del catalizador con aceite de soya.	81
Figura 3.20	Porcentaje de conversión alcanzado en los reúsos del catalizador con soya.	82
Figura 3.21	Mecanismo de la reacción de transesterificación. Paso 1.....	83
Figura 3.22	Mecanismo de la reacción de transesterificación. Paso 2.....	83
Figura 3.23	Mecanismo de la reacción de transesterificación. Paso 3.....	84
Figura 3.24	Mecanismo general de la reacción de transesterificación.....	84
Figura 3.25	Espectro de RMN ¹ H del aceite de ricino.	85
Figura 3.26	Biodiésel obtenido de la reacción de transesterificación a partir de aceite de ricino.	86
Figura 3.27	Espectro de RMN ¹ H del aceite de soya.	87
Figura 3.28	Biodiésel obtenido de la reacción de transesterificación a partir de aceite de soya.....	89

Figura 3.29 Disolución del DC en medios líquidos.	90
--	----

Índice de Tablas

Capítulo I. Antecedentes

Tabla 1.1 Comparación de propiedades físicas de los combustibles diésel y biodiésel	17
Tabla 1.2 Efectos del empleo de aceites vegetales en motores diésel	19
Tabla 1.3 Ventajas y desventajas de catalizadores homogéneos y heterogéneos.	28

Capítulo III. Resultados y Discusión

Tabla 3.1 Tamaño de cristal del Ca(OH)_2 y Ca(CO)_3 a diferentes tiempos	66
Tabla 3.2 Tamaño de cristal del Ca(OH)_2 y Ca(CO)_3 a diferentes temperaturas.....	68
Tabla 3.3 Asignación de los desplazamientos químicos del aceite de ricino y sus desdoblamientos	85
Tabla 3.4 Asignación de los desplazamientos químicos del aceite de soya y sus desdoblamientos	88

Resumen

En este trabajo se realizó la preparación del digliceróxido de calcio (DC), haciendo reaccionar cal hidratada (CH) y glicerina a diferentes tiempos y temperaturas. El efecto de las variables de reacción sobre la pureza del sólido final se realizó directamente sobre la pasta generada y se analizó por Difracción de Rayos X (DRX) donde se determinaron los parámetros con mayor pureza logrando la obtención del DC a 60°C y 120 minutos de reacción, respectivamente. Posteriormente, se realizó la reproducibilidad del catalizador y se estudió el efecto del lavado con agua descarbonatada para eliminar el exceso de glicerina presente en la pasta obtenida; después, a esta pasta lavada se le realizó un tratamiento de secado con el fin de obtener el catalizador en forma de polvo y con la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se conoció la morfología del DC encontrando que este material presenta una forma característica de paralelepípedos.

A continuación, este catalizador se utilizó para determinar las condiciones de síntesis (cantidad de catalizador, relación alcohol:aceite, tiempo de reacción y temperatura de reacción), en la reacción de transesterificación con aceite de ricino y metanol. Los productos de la reacción se analizaron por Cromatografía de Capa Fina (CCF) y Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN¹H).

Posteriormente, se evaluaron los reúsos del catalizador con aceite de ricino y soya determinando la estabilidad del DC en los reúsos por DRX y las conversiones logradas por RMN¹H descubriendo que en ambos casos el DC se lixivió; sin embargo, está fue mayor con el aceite de ricino que con el aceite de soya.

Finalmente, se determinó la estabilidad del DC en: agua, metanol, aceite de ricino y soya a temperaturas de 19°C y 60°C, respectivamente; encontrando que el DC fue ligeramente soluble en metanol a 19°C y soluble en todos los medios líquidos a 19°C y 60°C.

Introducción

En las últimas décadas, la atmósfera terrestre ha sufrido cambios debido al uso de combustibles fósiles produciendo emisiones de hidrocarburos policíclicos y gases nocivos durante el proceso de combustión.

El biodiésel (BD), es una de las alternativas de combustibles que sirve para disminuir las emisiones de estos contaminantes generados, además de que se caracteriza por ser un combustible renovable, no tóxico y biodegradable. Este combustible se puede producir de aceites vegetales provenientes de plantas oleaginosas y grasas animales mediante la reacción de transesterificación la cual es una reacción química catalizada por ácidos, bases o procesos enzimáticos en combinación de un alcohol para producir alquil ésteres de ácidos grasos y glicerol, correspondientemente.

Hasta ahora se conoce que una de las desventajas de los procesos catalizados por enzimas es que requieren tiempos mayores de reacción además de su elevado costo en comparación con las reacciones catalizadas por ácidos o bases. En este contexto, los procesos de producción de BD donde se emplean catalizadores homogéneos básicos (hidróxidos de metales alcalinos, alcóxidos de metales alcalinos, carbonatos) y catalizadores homogéneos ácidos (ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, fluoruro de Boro, ácido sulfónico) involucran grandes problemas ya que es difícil la eliminación del catalizador de los productos de reacción, se genera la formación de jabones y emulsiones, se requiere de una gran cantidad de agua para purificar y separar los productos de reacción por mencionar algunos.

Por otro lado, el uso de catalizadores heterogéneos facilita la separación del catalizador de los productos de reacción, no se requieren de lavados para purificar los productos de reacción, son reutilizables y económicos.

Entre los catalizadores heterogéneos destaca el uso de catalizadores sólidos básicos (zeolitas básicas, óxidos alcalinos y alcalinotérreos, carbonatos alcalinos y alcalinotérreos, hidrotalcitas, entre otros), ya que los catalizadores heterogéneos ácidos requieren de temperaturas altas de reacción para lograr conversiones aceptables.

El óxido de calcio es una base de Lewis que se ha empleado como catalizador en la producción de biodiésel, aunque se requieren de algunos cuidados ya que puede sufrir desactivación por el CO₂ y agua presente en la atmósfera. En diversos trabajos de investigación se ha comprobado que también funciona como precursor catalítico para la generación de otro catalizador, el digliceróxido de calcio [Ca(C₃H₇O₃)₂], el cual se forma entre el CaO y la glicerina generada como subproducto de la reacción de transesterificación.

Sánchez-Cantú *et al.*, evaluaron el efecto de la cal hidratada y su reúso en la producción de biodiésel, donde observaron que la fase activa después del primer uso fue el Ca(OH)₂. Sin embargo, cuando el catalizador fue reutilizado se observó que la fase activa era el digliceróxido de calcio (DC).

Con base en lo anterior, queda claro que el DC es un catalizador potencial para la producción de biodiésel. Además, se ha reportado que éste no sufre ningún problema de envenenamiento por la humedad y el CO₂ atmosférico.

Capítulo I

Antecedentes



"Nunca consideres el estudio como una obligación sino como una oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber"

Albert Einstein

1.1 Historia

En el año de 1900 durante una exposición en París, el creador del motor de combustión interna “Rudolf Diesel” utilizó aceite de cacahuete para alimentar uno de sus motores, lo cual lo convirtió en la primera persona en utilizar aceite vegetal como combustible líquido [1].

No obstante, debido a la disponibilidad y bajo costo del petróleo este se convirtió en uno de los principales recursos energéticos logrando que el interés en los aceites vegetales disminuyera, aunque se tiene reportado que durante la segunda guerra mundial se autorizó el uso de aceites vegetales como combustible en situaciones de emergencia [2].

Por otro lado, en el año 1853 comenzó el nacimiento de otro combustible cuando a los investigadores Duffy y Patrick se les ocurrió la idea de evaluar triglicéridos en la reacción de transesterificación obteniendo un líquido denominado en la actualidad como biodiésel [3].

Hoy en día, se ha propuesto el uso de combustibles alternos como el biodiésel ya que la atmósfera terrestre ha sufrido cambios debido al uso de combustibles fósiles, en este sentido la combustión de éstos genera gases de efecto invernadero y otros contaminantes como son los óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x), CO, materia particulada y compuestos orgánicos volátiles [4].

1.2 Biodiésel

Es un combustible que tiene características similares al diésel mineral, tal y como se aprecia en la tabla 1.1 [5]. El biodiésel se obtiene a partir de la biomasa y se caracteriza por ser biodegradable y amigable al medio ambiente, no es tóxico, es un combustible libre de compuestos aromáticos y su composición está casi libre de compuesto de azufre. Químicamente es una mezcla de mono alquil ésteres de cadena larga de ácidos grasos el cual puede usarse directamente o ser mezclado en diferentes proporciones con el diésel mineral en los motores diésel [6-7].

Tabla 1.1 Comparación de propiedades físicas de los combustibles diésel y biodiésel.

Propiedades del Combustible	Diésel	Biodiésel
Número de Norma	ASTM D975	ASTM PS 121
Composición	C10 - C21 Hidrocarburo	C12-C22 Éster metílico de ácido graso
Viscosidad Cinemática @ 40°C (mm ² /s)	1.3 - 4.1	1.9 - 6.0
Gravedad Específica @ 15.5 °C	0.85	0.88
Densidad @ 15°C (Kg/m ³)	848	878
Agua (peso en ppm)	161	0.05% máx.
Carbono (% peso)	87	77
Hidrógeno (% peso)	13	12
Oxígeno (% peso)	13	12
Azufre (% peso)	0.05 máx.	0.0 - 0.0024
Número de Cetano	40 - 55	48 - 65

Las materias primas que se utilizan para la producción de biodiésel son aceites vegetales provenientes de plantas oleaginosas, grasas animales y residuos de aceites vegetales. El biodiesel se clasifica de acuerdo al tipo de materia prima que se utiliza para su manufactura como: biodiésel de primera generación, segunda generación y tercera generación.

1.2.1 Biodiésel de primera generación

La producción de biodiésel de primera generación utiliza lípidos renovables, dentro de estos se encuentran los aceites vegetales comestibles o vírgenes, los cuales provienen de una gran variedad de semillas como: colza, soya, palma, girasol, entre otras [8]. Sin embargo, surgen problemas por el uso de estos aceites, algunos de estos son: 1) competición de crecimiento, es decir, cuando la demanda de combustible aumente también aumentará la

demanda alimenticia 2) cambio de uso de suelo para aumentar las tierras cultivables causando deforestación, 3) costos para producir biodiésel, por mencionar algunos [9].

1.2.2 Biodiésel de segunda generación

En la segunda generación el biodiésel se produce a partir del uso de aceites no comestibles; en esta clasificación se encuentran diferentes tipos de aceites que son extraídos de semillas que provienen de plantas oleaginosas, ejemplo de algunas semillas son: jatropha curcas, pongamia pinnata, nicotiana tabacum L., salvado de arroz, madhuca indica, azadirachta indica, hevea brasiliensis, linaza, jojoba, ricino, entre otras [10]. En esta clasificación, también se encuentran las grasas animales y aceites vegetales residuales que provienen en su mayoría de negocios alimenticios como restaurantes, hoteles, industrias y hogares [11].

1.2.3 Biodiésel de tercera generación

El biodiésel que se produce en esta generación es utilizando aceites que provienen de microalgas ya que tienen una velocidad mayor de crecimiento comparado con los cultivos convencionales de la primera y segunda generación, debido a su alta capacidad fotosintética no necesitan tierras de cultivo por lo cual, no afectan la cadena de alimentación humana; una de las desventajas del uso de estas es que necesitan del sol para realizar su actividades fotosintéticas, y aún no se encuentra disponibles en alta escala comercial [11].

1.3 Tecnologías en la producción de combustibles para motores diésel

Existen algunos procesos que permiten producir combustibles para los motores diésel utilizando grasas y aceites vegetales, ya que el uso directo de estos puede causar algunos problemas en los motores como es: depósitos de carbón en pistones y cabeza de motor, falta de lubricación del motor debido a polimerización del aceite, entre otros [2]. Estas tecnologías son las siguientes: 1) Uso directo y mezclado, 2) Pirólisis, 3) Microemulsión y 4) Transesterificación, siendo este último el método más común que se utiliza para producir

biodiésel debido a que, la pirólisis y la formación de microemulsiones son métodos costosos comparados con el método de transesterificación.

1.3.1 *Uso directo y mezclado*

El uso directo de aceites vegetales en los motores diésel se ha estudiado a lo largo de casi 100 años; sin embargo, la práctica de este método es problemático y no es adecuado ya que se han presentado aún varias fallas en los motores debido a las características de los aceites vegetales en este sentido presentan características como: alta viscosidad, composición de diversos ácidos, contienen ácidos grasos libres, se pueden generar gomas debido a la oxidación y polimerización durante el almacenamiento y combustión, así como la formación de depósitos de carbón entre otros [12].

Por otro lado, el aceite vegetal puede ser mezclado o diluido con el diésel mineral, esto para mejorar la viscosidad y evitar el uso directo de los aceites vegetales. Se ha encontrado que se puede realizar mezclas con relaciones de 1-10 y 2-10 de aceite vegetal y combustible diésel teniendo buenos rendimientos. En la tabla 1.2 [13] se listan las principales consecuencias del empleo de aceites vegetales como combustible diésel ya que este procedimiento se ha considerado no satisfactorio y poco práctico.

Tabla 1.2 Efectos del empleo de aceites vegetales en motores diésel.

Características del combustible	Consecuencias
Viscosidad	Una alta viscosidad interfiere con el proceso de inyección, pobre atomización del combustible, alta viscosidad y baja volatilidad causa un mal arranque del motor y retardo en la ignición. También causa el engrasamiento y gelificación.
Punto de turbidez, punto de congelamiento, filtro de enfriamiento, punto de obstrucción	Rendimiento del combustible comprometido en condiciones de temperatura fría.

Capítulo I

Antecedentes

Número de cetano	Bajo número de cetano implica retraso en el encendido, alta temperatura de auto ignición.
Combustión	Mezcla deficiente del aceite con el aire ocasionando una combustión incompleta.
Punto de ignición	Alto punto de ignición facilita una baja volatilidad
Intervalo de destilación	Presencia de componentes de alto punto de ebullición afecta el grado de formación de depósitos sólidos de combustión, importante para el motor en el arranque y calentamiento.
Estabilidad oxidativa	Oxidación y polimerización térmica causa deposición en los inyectores.
Funcionamiento a largo plazo	Formación de gomas, marcado del anillo, insuficiencia de lubricación del motor debido a la polimerización y deterioro grave del motor.

1.3.2 Pirólisis

La desintegración térmica o también conocida como craqueo térmico o pirólisis es la conversión de una sustancia a otra por medio del uso de calor con o sin la ayuda de un catalizador; este proceso se caracteriza por el uso de altas temperaturas en ausencia de aire u oxígeno en donde los las grasas y aceites son transformados a compuestos que son más pequeños que las moléculas de triglicéridos. Por otro lado, la pirólisis es un método que no es muy selectivo ya que diferentes tipos de compuestos se obtiene dependiendo de la materia prima a utilizar o las condiciones de pirólisis realizada; por ejemplo, se pueden formar compuestos como: alcanos, alquenos, compuestos aromáticos, ésteres, dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), agua (H_2O) e hidrógeno (H_2) en diferentes porcentajes; también se da la formación de residuos sólidos como la ceniza y el carbón. El craqueo catalítico es la manera de contrarrestar la formación de este tipo de compuestos utilizando catalizadores como $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, NiSiO_2 , Al_2O_3 , MgO y compuestos de zeolitas por mencionar algunos [14].

1.3.3 Microemulsión

Una microemulsión es una dispersión coloidal en equilibrio, termodinámicamente estable, constituida de fluidos ópticamente isotrópicos microestructurados con dimensiones de 100 a 1000 Å, cuyo objetivo es disminuir la viscosidad de los aceites vegetales, se forman espontáneamente a partir de dos líquidos normalmente inmiscibles y uno o más compuestos anfifílicos iónicos o no iónicos. Por ejemplo, la microemulsificación se puede formar a partir de aceites vegetales con un éster y un dispersante como un solvente, o de aceites vegetales y un alcohol como: metanol, etanol, butanol, entre otros; un agente surfactante y un mejorador de cetano, obteniendo materiales con apariencia física clara o transparente, poseen una fase oleosa o aceitosa, una acuosa y un agente tensoactivo [2,15].

1.3.4 Reacción de transesterificación

La transesterificación o también conocida como alcoholisis es una reacción que se lleva a cabo en presencia de catalizadores ácidos, básicos o enzimáticos; en donde los triglicéridos que están presentes en la materia prima (grasas y/o aceites) reaccionan con un alcohol para producir ésteres alquilo de ácidos grasos o biodiésel más glicerina como subproducto de la reacción. El catalizador es necesario ya que es el encargado de aumentar la velocidad de la reacción y mejorar el rendimiento de los productos.

La estequiometría de la reacción de transesterificación establece que para la formación de biodiésel se necesita un mol de triglicéridos el cual reacciona con tres moles de alcohol (generalmente metanol) para obtener tres moles de ésteres alquilo (biodiésel) y un mol de glicerina en presencia de un catalizador (ácido, básico o enzimático) como muestra la figura 1.1, debido a que la transesterificación también es una reacción reversible, es necesario tener un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia el lado de los productos [16-17].

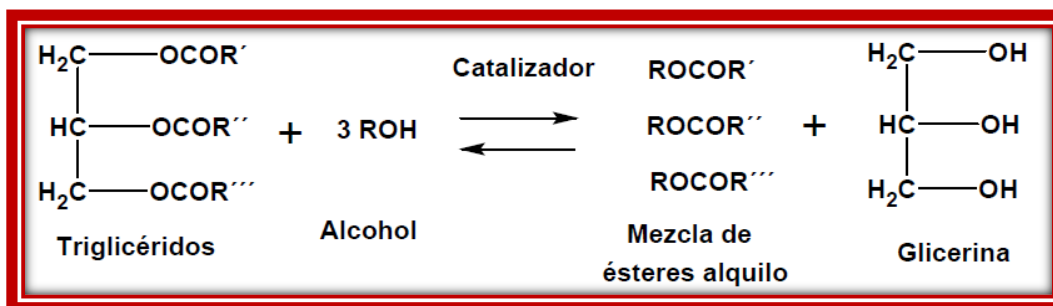


Figura 1.1 Reacción de transesterificación.

La descomposición de la materia prima o triglicéridos consiste de una serie de reacciones consecutivas reversibles de tres pasos [18-19] donde los triglicéridos (T) se transforman a diglicéridos (D), posteriormente a monoglicéridos (M) y glicerina (G). Durante esta reacción un mol de ésteres alquilo se forma en cada uno de estos pasos, esto es que por cada mol de triglicéridos se da la formación de tres moles de ésteres alquilo en presencia de un alcohol, si el alcohol fuera metanol (CH₃OH) se obtendrían ésteres metílicos como muestra la figura 1.2.

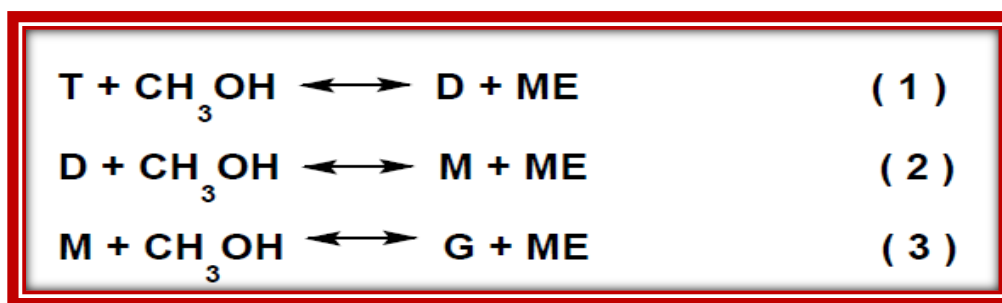


Figura 1.2 Transformación de triglicéridos.

1.3.4.1 Triglicéridos del aceite de ricino

El aceite de ricino (AR), es un aceite vegetal no comestible que se utiliza como materia prima en la industria química y farmacéutica en la producción de: pinturas, barnices, lubricantes, grasas, medicamentos entre otros. Aunque, en los últimos años este aceite se ha empleado como materia prima para la producción de BD de segunda generación.

Este aceite puede ser obtenido por medio de prensas de tornillo continuo en caliente y por el uso de disolventes como en el proceso de macerado y la extracción con equipo soxhlet [20-21].

Físicamente posee un color ámbar es líquido y viscoso, además se obtiene de las semillas de la planta *Ricinus Communis*. Algunos autores reportan que las semillas de ricino poseen entre un 30% y 55% de aceite, el cual se asocia a las diversas especies y tipos de plantas [22].

La planta es originaria de países como India, China, Brasil, Tailandia y algunos países de la ex Unión Soviética [23]. Las semillas de la planta son venenosas ya que en su interior reside una toxina llamada ricina y la ingesta de 1 mg de ricina puede causar la muerte de un adulto. La planta crece en estado silvestre y además se caracteriza por ser una planta resistente a las condiciones climáticas. En la figura 1.3 se muestra la planta de higuera con sus frutos y semillas.



Figura 1.3 Planta de higuera.

La composición del AR consta de tres cadenas de ácidos (figura 1.4), a su vez los ácidos grasos del aceite contienen aproximadamente de un 80-90% de ácido ricinoleico, 3-6% ácido linoleico, 2-4% de ácido oleico 1-5% de ácidos grasos como el ácido palmítico y el ácido esteárico [24].

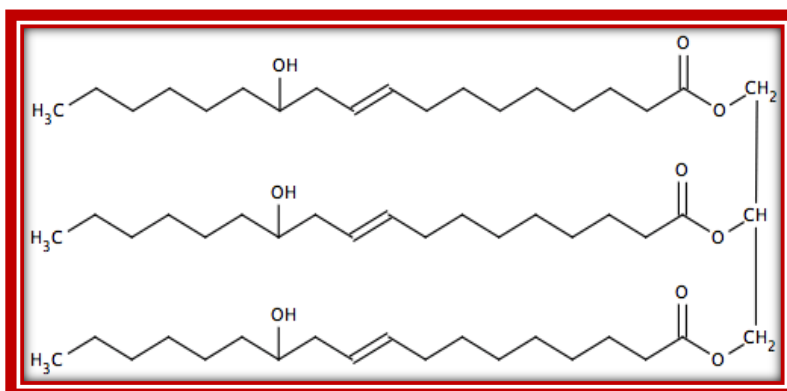


Figura 1.4 Molécula de triglicéridos del aceite de ricino.

Sin embargo, el AR se diferencia de los demás aceites vegetales ya que presenta ciertas características conferidas por el ácido ricinoleico (figura 1.5) como: alta solubilidad en alcoholes, presencia de un gran contenido de agua al ser un líquido higroscópico además de ser altamente viscoso ya que presenta una viscosidad de hasta siete veces mayor que la de otros aceites vegetales [21,23,25].

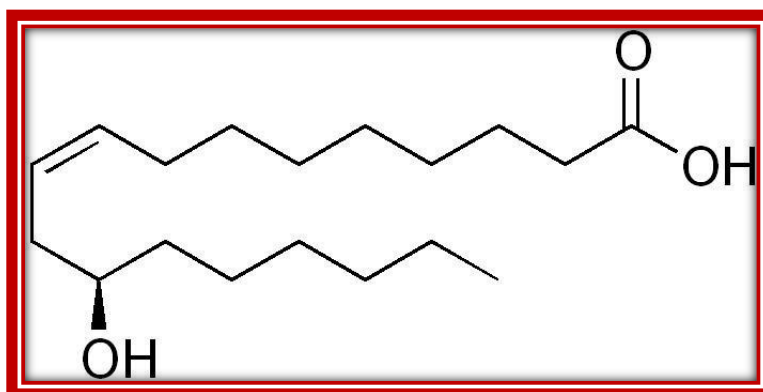


Figura 1.5 Nombre IUPAC del ácido ricinoleico: ácido 12-hidroxi-9-(cis)-octadecenoico.

1.3.4.2 Alcoholes

En la reacción de transesterificación es necesario el uso de un alcohol ya que este es el encargado de reaccionar con los triglicéridos presentes en el aceite.

Entre la diversidad de alcoholes se emplean principalmente el metanol y etanol por ser alcoholes de cadena corta, es de mencionarse que el metanol es el alcohol más empleado

debido a que es más barato respecto a otros alcoholes [26], también es más reactivo ya que tiene menor impedimento estérico [27]; sin embargo, se deben de tomar precauciones ya que de igual manera es una sustancia tóxica [28].

El etanol por otro lado, es un alcohol menos tóxico comparado con el metanol, este se obtiene de productos derivados de la agricultura (biomasa) y se caracteriza por ser renovable [29].

Además del metanol y el etanol, algunos investigadores han evaluado el uso propanol, butanol y octanol [30]; sin embargo, la velocidad de formación de los ésteres alquílicos depende del número de carbonos del alcohol, ya que al aumentar el número de carbonos en los alcoholes, los sistemas catalizados por bases tienden a disminuir la velocidad de formación de los ésteres alquílicos [31].

1.4 Catalizadores

Los catalizadores se definen como sustancias que aumentan o retardan la velocidad de una reacción en donde ellos pueden o no sufrir pequeños cambios o alteraciones en el proceso sin ser consumidos [32-33]. Actualmente se evalúan y manufacturan diferentes tipos de catalizadores para la producción de biodiésel, los cuáles a su vez pueden ser de naturaleza ácida o básica y dentro de esta clasificación también podemos encontrar a los catalizadores enzimáticos.

1.4.1 Catalizadores enzimáticos

Los catalizadores enzimáticos o también conocidos como catalizadores biológicos son enzimas que tienen la característica de ser grandes moléculas de proteínas con pesos moleculares que varían desde 10000 a 1 millón de una (unidades de masa atómica). Se caracterizan por ser muy selectivas e incluso algunas son muy específicas cuando catalizan una reacción ya que funcionan sólo con una sustancia en una sola reacción como se muestra en la figura 1.6.

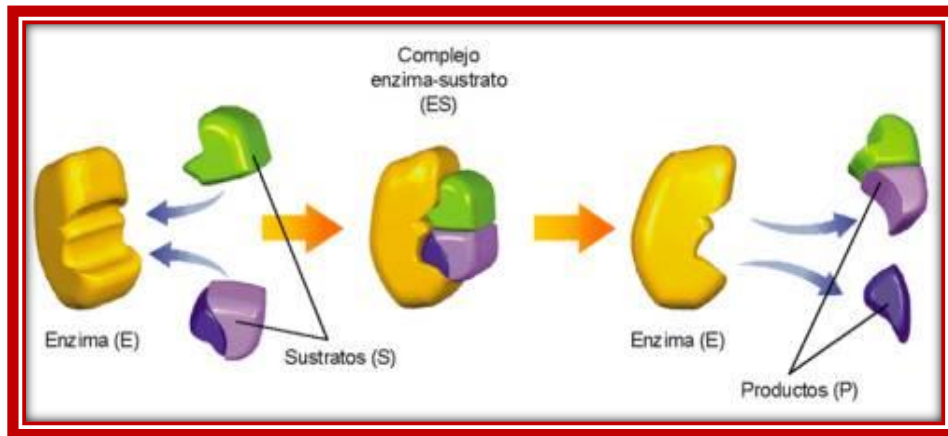


Figura 1.6 Modelo de llave y cerradura en la acción enzimática.

La reacción es catalizada en un lugar específico de la enzima la cual recibe el nombre de sitio activo y la sustancia con la cual interactúa es conocida como sustrato; la combinación de una enzima y un sustrato recibe el nombre de “complejo enzima-sustrato”. Finalmente, una vez realizada la función enzimática esta desprende los productos de la reacción [34].

La transesterificación de triglicéridos utilizando enzimas es un método novedoso en el cual se utilizan lipasas como catalizadores, algunos de estas son: la candida antartica, Candida Rugosa, Pseudomonas cepacia, lipasa inmovilizada, Pseudomonas spp, Rhizomucor miehei por mencionar algunas enzimas [35].

1.4.2 Catalizadores homogéneos

Los catalizadores homogéneos son aquellos que se encuentran en la misma fase que los reactivos formando mezclas uniformes sin poder identificar al catalizador.

1.4.2.1 Catalizadores homogéneos básicos y ácidos

Los catalizadores homogéneos básicos (CHOB) son utilizados ampliamente, debido a que la producción de biodiésel es un proceso relativamente rápido, así mismo las condiciones de reacción son moderadas.

Entre los CHOB también denominados alcalinos son generalmente empleados en la reacción de transesterificación se encuentran los hidróxidos de metales alcalinos como el hidróxido de sodio (NaOH) o el hidróxido de potasio (KOH), alcóxidos de metales alcalinos como el metóxido de sodio (CH_3ONa), carbonatos como el carbonato de sodio y el carbonato de potasio (Na_2CO_3 y K_2CO_3), entre otros [8,36].

Por otro lado, entre los catalizadores homogéneos ácidos (CHOA) se puede encontrar al ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorhídrico (HCl), ácido fosfórico (H_3PO_4), fluoruro de Boro (BF_3) o ácido sulfónico (RSO_3H) [37].

1.4.3 Catalizadores heterogéneos

A diferencia de los catalizadores homogéneos, los catalizadores heterogéneos están en una fase diferente que los reactivos, por ejemplo si el catalizador es sólido, generalmente estos tienen en su estructura metales u óxidos metálicos y los reactivos se encuentran en estado líquido o gaseoso.

El paso inicial de la catálisis heterogénea es la adsorción de los reactivos, esta se debe a que los átomos o iones de la superficie del sólido son muy reactivos porque tienen valencia no satisfechas es por eso que se pueden enlazar las moléculas de la fase acuosa o gaseosa. El sitio donde se lleva acaba este enlace es denominado como “sitio activo”, es decir son los lugares donde las moléculas reaccionantes pueden ser adsorbidas. El número de sitios activos por cantidad unitaria de catalizador depende de la naturaleza del catalizador, del método de preparación y del tratamiento que se le dé antes de utilizarlo [34].

Por otro parte, los catalizadores heterogéneos también se clasifican en dos grandes grupos como lo son los catalizadores heterogéneos básicos (CHEB) y los catalizadores heterogéneos ácidos (CHEA).

1.4.3.1 Catalizadores heterogéneos básicos y ácidos

En la producción de biodiésel también resalta el uso de catalizadores heterogéneos básicos (CHEB), se encuentra reportado el uso de zeolitas básicas, óxidos alcalinos y alcalinotérreos, carbonatos alcalinos y alcalinotérreos, e hidrotalcitas, entre otros [38-39].

Adicionalmente, también se estudian diferentes tipos de catalizadores heterogéneos ácidos (CHEA) que catalizan la reacción de transesterificación entre los cuales se encuentran las zeolitas ácidas, óxidos de tungsteno, zirconia sulfonada y zirconia sulfatada, por mencionar algunos [40].

1.4.4 Catalizadores homogéneos vs catalizadores heterogéneos vs catalizadores enzimáticos

Algunas de las ventajas de los catalizadores enzimáticos se listan: son catalizadores muy selectos, convierten los ácidos grasos libres (AGL) a biodiésel, requieren de temperaturas bajas, son fáciles de separar, pueden ser implementados como catalizadores homogéneos o heterogéneos por nombrar algunas de sus características. No obstante, entre desventajas más sobresalientes se puede mencionar que son catalizadores caros, las enzimas son inhibidas por la presencia de metanol y pueden requerir de disolventes adicionales que son utilizados como medios de apoyo para las enzimas [41].

En la tabla 1.3 se destacan las ventajas y desventajas del uso de los catalizadores homogéneos y heterogéneos. Es de mencionarse que el uso de catalizadores heterogéneos ofrecen mayores beneficios respecto a los catalizadores homogéneos, algunos de estos beneficios son los siguientes: se utilizan en procesos en continuo, tienen una fácil recuperación y pueden ser reutilizados, menor grado de dificultad en separación y purificación del catalizador, por lo cual son menos costos y más amigables con el medio ambiente ya que se evita el uso de grandes cantidades de agua para purificar y separar los productos de reacción [42].

Tabla 1.3 Ventajas y desventajas de catalizadores homogéneos y heterogéneos.

Tipo de Catalizador	Ventajas	Desventajas
Catalizadores Homogéneos Básicos	Alta velocidad de reacción, menor grado de corrosión.	Formación de productos de saponificación, formación de emulsiones, alto consumo de agua y energía, enormes descargas de

		aguas residuales, altos costos de purificación de productos.
Catalizadores Homogéneos Ácidos	No hay formación de jabones, el catalizador sirve para catalizar la reacción de esterificación y transesterificación simultáneamente.	Mayor cantidad de residuos como resultado de la neutralización, alto costo de purificación y uso de energía, bajas velocidades de reacción.
Catalizadores Heterogéneos Básicos y Ácidos	Amigables con el medio ambiente, fáciles de reciclar, menor dificultad de separación, alta pureza de glicerol, menor costo de separación.	Efectos de lixiviación, es complicado la preparación de materiales, opera bajo condiciones leves de reacción.

1.5 Tecnologías en la producción de biodiésel

1.5.1 Transesterificación usando fluidos supercríticos

Este método ofrece tres principales ventajas comparado con los métodos que utilizan catalizadores: 1) Es un método amigable al medio ambiente ya que se evitan algunos procesos de post-producción como la eliminación del catalizador (este proceso no requiere del uso de catalizadores), no requiere la separación de productos de saponificación de los productos de reacción y no es necesario el uso de agua de lavado que se convierte en un residuo con características ácidas o básicas. 2) El tiempo de reacción es mucho más corto que la reacción catalizada, además la tasa de conversión es muy alta logrando conversión en un intervalo de tiempo de 2 a 4 minutos. 3) La reacción no se ve afectada por la acidez ni por la cantidad de agua presente; por ejemplo, el aceite de freír es una mezcla compleja ya que tiene una alta acidez y un gran contenido de agua puede ser fácilmente convertido en biodiésel [14].

Sin embargo, la desventaja de este proceso es el uso principal de altas presiones y temperaturas, además de la enorme cantidad de metanol en relación con el aceite por lo cual hace que el proceso sea caro.

1.5.2 Transesterificación asistida por ultrasonido

El ultrasonido es una técnica que provee de energía mecánica a los sistemas de reacción, cuyo objetivo es generar el mezclado necesario al inicio de la reacción, lo cual se convierte en la energía de activación necesaria de la reacción [43].

En la reacción de transesterificación el ultrasonido causa la cavitación de burbujas en los límites de la fase entre el alcohol y el aceite lo cual conduce a un aumento de temperatura localizado debido a la formación de micro-chorros; otra de las cualidades al aplicar ultrasonido es que no es necesario el uso de agitación y calentamiento [44], existe aumento de la velocidad de reacción, se requiere de menor consumo de energía comparado con el método tradicional de agitación, entre otras [45].

1.5.3 Transesterificación usando catalizadores homogéneos ácidos

La catálisis ácida es más adecuada cuando se desea transformar aceite y grasas con alto contenido de AGL ya que el uso de CHOB se condicionan a tener un contenido en peso menor al 0.5% de AGL en la materia prima [46].

No obstante a esto, algunos investigadores han propuesto métodos de dos pasos para disminuir el contenido de AGL donde primero se realiza una pre-esterificación y después se realiza la transesterificación por algún catalizador alcalino.

Otro método propuesto es el uso de catalizadores ácidos de Brønsted en donde simultáneamente es catalizada la esterificación y transesterificación a altas temperaturas, la desventaja del uso de estos catalizadores es que la reacción catalizada por ácidos es 4000 veces más lenta que la catalizada por bases, se requiere de altas cantidades de metanol encontrando relaciones molares de 50:1-250:1 de metanol/aceite [37,47]. Además la presencia de agua provoca una disminución en el funcionamiento de los catalizadores ocasionando que la reacción se realice con una velocidad menor, comparada con la catalizada por bases [14].

Por otro lado, los ácidos de Lewis también pueden actuar como catalizadores a partir de sales de ácidos carboxílicos de metales como Cd, Mn, Pb, Zn logrando una disminución en la relación molar de alcohol: aceite [48].

1.5.4 Transesterificación usando catalizadores homogéneos básicos

La producción de biodiésel utilizando catalizadores alcalinos ofrece una mejor conversión con grasas y aceites que contengan bajas cantidades de ácidos grasos libres debido a que estas proliferan la formación de grandes cantidades de jabón los cuales se producen simultáneamente en la reacción con ayuda del catalizador ocasionando la disminución en los rendimientos de la reacción y también estos jabones evitan la separación de la glicerina en el biodiésel [49].

Adicionalmente, los catalizadores homogéneos tales como: hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y metóxido de sodio, forman un grupo alcóxido en la reacción con el alcohol, que luego este ataca al átomo de carbono del carbonilo de las moléculas de triglicéridos generando un intermediario tetraédrico, en este intermediario ocurre una reorganización de los electrones formando un éster de ácido graso y un diglicérido, la reacción continua convirtiendo todos los diglicéridos y monoglicéridos en esteres de ácidos grasos y glicerina. [26, 50]. La catálisis homogénea básica logra una buena conversión de la materia prima en tiempos cortos de reacción y es mucho más rápido que la catalizada por ácidos. De acuerdo a estudios de algunos investigadores, se sabe que en los procesos de producción utilizando catalizadores homogéneos se logran velocidades de conversión altas a bajas temperaturas (40-60 °C) en tiempo en cortos de reacción (30-90 min) bajo condiciones de presión atmosférica sin realizar pasos intermedios [11].

Algunas de las desventajas del uso de estos catalizadores es que son altamente higroscópicos y si no se almacenan correctamente absorben agua del medio. Además, al disolverse en alcohol también forman agua y afectan el rendimiento de la reacción.

1.5.5 Transesterificación usando catalizadores heterogéneos ácidos

En la catálisis ácida los ácidos de Brönsted son los más adecuados para la reacción de esterificación, mientras que los ácidos de Lewis consiguen desactivarse debido a la formación de agua durante la esterificación. Sin embargo, tanto en la catálisis homogénea como en la heterogénea el mecanismo de reacción de los ácidos de Brönsted y Lewis sucede de la siguiente manera (figura 1.7). Primero sucede la protonación del grupo carbonilo

aumentando su electrofilia lo cual genera la formación de un carbocatión ocasionando que el grupo carbonilo sea más susceptible a un ataque nucleofílico, después el alcohol realiza un ataque nucleofílico sobre el carbonilo produciendo un intermediario tetraédrico, posteriormente este intermediario vuelve a reaccionar con un ácido y un alcohol generando la formación de un éster alquílico y un diglicérido. El proceso continua hasta convertir todos los diglicéridos y monoglicéridos en esteres alquílicos [26, 50].

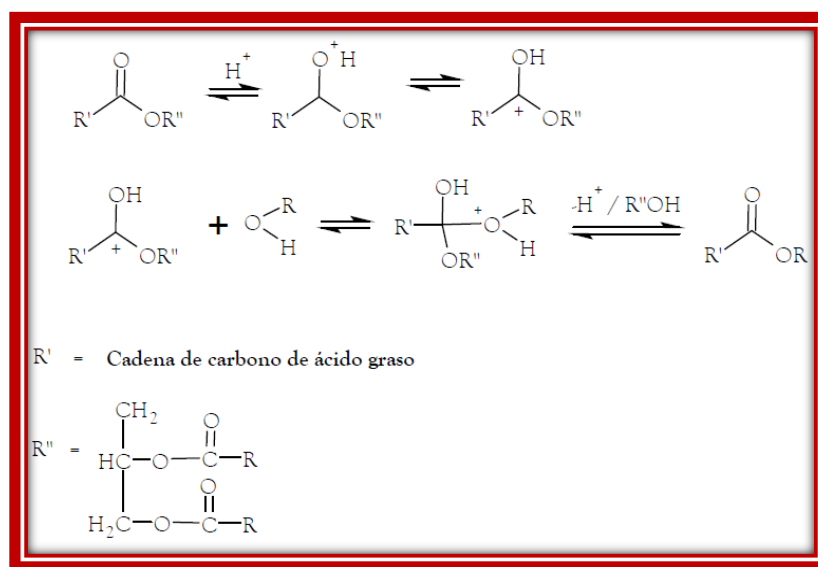


Figura 1.7 Mecanismo de transesterificación catalizada por ácidos.

Al igual que algunos CHOA, los CHEA tienen la habilidad de realizar simultáneamente la catálisis en las reacciones de transesterificación y esterificación; lo cual es muy importante cuando se tienen materias primas de baja calidad [44].

1.5.6 Transesterificación usando catalizadores heterogéneos básicos

En general, los catalizadores heterogéneos han sido clasificados como catalizadores de Brönsted o Lewis sean ácidos o básicos. El mecanismo de reacción para los catalizadores heterogéneos es similar al de los catalizadores homogéneos; los CHEB (Brönsted o Lewis) reaccionan con el alcohol formando un grupo alcóxido; posteriormente, se lleva a cabo la reacción de transesterificación entre el alcohol y el éster sobre la superficie del catalizador por

un mecanismo denominado Eley-Rideal en donde, el alcohol se encuentra adsorbido en el catalizador y el éster reacciona con el alcohol en la superficie del catalizador [50].

Como ya se mencionó anteriormente, entre los CHEB se destaca el estudio de los óxidos metálicos como los siguientes: óxido de calcio (CaO), óxido de magnesio, óxido de estroncio, óxidos mixtos e hidrotalcitas. Sin embargo, el óxido de calcio es uno de los más empleados debido a sus bondades ya que tiene alta actividad catalítica, actúa bajo condiciones de reacción moderadas, su vida catalítica es prolongada, entre otras [51].

1.5.6.1 Cal hidratada

Desde el punto de vista industrial, la cal hidratada $[Ca(OH)_2]$ se obtiene del proceso de calcinar piedra caliza ($CaCO_3$) a temperaturas de 800-900 °C; teniendo como resultado cal viva (CaO) y dióxido de carbono (CO_2) como subproducto de la calcinación [52]. Posteriormente, la cal viva es sometida bajo un proceso controlado de hidratación convirtiendo el óxido de calcio en cal hidrata (CH) o cal apagada [53]. Es de mencionarse que el óxido de calcio es un material muy sensible, ya que debido a que es un material higroscópico, reacciona exotérmicamente con agua, humedad y CO_2 presente en el medio ambiente [54].

La CH se ha utilizado como precursor catalítico para la obtención de CaO; donde Sánchez-Cantú *et al.* [55], evaluaron el efecto del tratamiento térmico de CH en la transesterificación de aceite quemado de soya y etanol; encontrando que a 400 y 700 °C se obtuvo un 100% de conversión de la materia prima a BD.

Adicionalmente la CH se ha utilizado como catalizador en la producción de biodiésel utilizando aceite de soya [56], aceite de ricino [57] y metanol como materias primas respectivamente, obteniendo buenos resultados en los cuales se demostró que la CH tiene una buena actividad catalítica, no es tóxica y es reutilizable; además, se encuentra disponible comercialmente, tiene bajo costo y no sufre de envenenamiento por acción del medio ambiente.

1.5.6.2 Digliceróxido de calcio

Actualmente, se tiene muy poca información relacionada con el digliceróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$). En 1931 investigador Wheeler describió la preparación de mono (MC) y digliceróxido de calcio (DC) con óxido de calcio en exceso de glicerol a 60 y 110 °C respectivamente [58].

Aunado a esto, el científico Briefly encontró que al calentar óxido de calcio o hidróxido de calcio con glicerol se da la formación de MC, DC y agua dependiendo del tipo de temperatura controlada durante la reacción [59].

Por otro lado, en diversos trabajos de investigación se ha comprobado que aunque el CaO funciona como una base de Lewis en la reacción de transesterificación, en realidad el CaO actúa como precursor catalítico para la generación de otro catalizador el DC, este se forma mediante la reacción entre el CaO y la glicerina generada como subproducto de la reacción de transesterificación [60-63].

En el mismo sentido, Sánchez-Cantú *et al.* [57], evaluaron el efecto de la cal hidratada y su reuso en la producción de biodiésel donde observaron que la fase activa después del primer uso fue el $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Sin embargo, cuando el catalizador fue reutilizado se observó que la fase activa era el DC.

Por otro lado, López Granados *et al.* [58], realizaron un estudio de la estructura cristalina del DC con el fin de ofrecer una posible explicación de su actividad catalítica, encontrando que este material se compone de tetrámeros aislados $[\text{Ca}_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_8]$ unidos por una red de enlaces complejos de hidrógenos.

Hoy en día, se sabe solamente que el DC es un material que ha sido utilizado exclusivamente como catalizador en la producción de biodiésel por la reacción entre compuestos que contienen calcio en su estructura con la glicerina que se genera como producto de la transesterificación, los reportes mencionan que es un material activo en la producción de biodiésel y puede ser reutilizado después de su primer uso.

No obstante, aún queda trabajo por realizar, ya que de acuerdo a la revisión bibliográfica realizada, aún no existen estudios acerca de la optimización de los parámetros para la obtención directa del DC.

1.6 Bibliografía

- [1] Pousa, P. A. G. G., Santos, A. L. F., Suarez, P. A. Z. (2007). History and policy of biodiesel in Brazil. *Energy Policy*, 35, 5393-5398.
- [2] Ma, F., Hanna, M. A. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 70, 1-15.
- [3] Dermirbas, A. (2008). *Biodiesel. A realistic fuel alternative for diesel engines*. London. Springer, Chapter 4.
- [4] Manahan, S.E. (2007). *Introducción a la Química Ambiental*. México D.F.: Editorial Reverte.
- [5] Joshi, R.M., Pegg, M.J. (2007). Flow properties of biodiesel fuel blends at low temperatures. *Fuel*, 86, 143-151.
- [6] Sabri, B. A., Zuhairi, A. A., Teong, L. K., Khayoon M. S. (2012). Intensification of biodiesel production via ultrasonic-assisted process: A critical review on fundamentals and recent development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 4574-4587.
- [7] Caleroa, J., Luna, D., Sancho, E. D., Luna, C., Bautista, F. M., Romero, A. A., Posadillo, A., Verdugo, C. (2014). Development of a new biodiesel that integrates glycerol, by using CaO as heterogeneous catalyst, in the partial methanolysis of sunflower oil. *Fuel*, 122, 94-102.
- [8] Tariq, M., Ali, S., Khalid, N. (2012). Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 6303-6316.
- [9] Koizumi, T. (2013). Biofuel and food security in China and Japan. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21, 102-109.
- [10] Balat, M. (2011). Potential alternatives to edible oils for biodiesel production - A review of current work. *Energy Conversion and Management*, 52, 1479-1492.
- [11] Ahmad, A. L., Mat, Y. N. H., Dereck, C. J. C., Lim, J. K. (2011). Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 584-593.

-
- [12] Jayed, H. Md., Hassanb, M. Hj., Abul, K. Md., Ali, M. L. (2013). Tailoring key fuel properties of dieselbiodieseleeethanol blends for diesel engine. *Journal of Cleaner Production*, 51, 118-125.
- [13] Abbaszaadeh, A., Ghobadian, B., Reza, O. M., Najafi, G. (2012). Current biodiesel production technologies: A comparative review. *Energy Conversion and Management*, 63, 138-148.
- [14] Helwani, Z., Othman, M. R., Aziz, N., Fernando, W.J.N., Kim, J. (2009). Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques. A review. *Fuel Processing Technology*, 90, 1502-1514.
- [15] Atabani, A. E., Silitonga, A. S., Ong, H. C., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H., Anjum, Irfan. (2013). Non-edible vegetable oil: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18, 211-245.
- [16] Kumar, S. A., Fernando, S. D. (2008). Transesterification of Soybean Oil Using Heterogeneous Catalysts. *Energy and Fuels*, 22, 2067-2069.
- [17] Sanli, H., Canakci, M. (2008). Effects of Different Alcohol and Catalyst Usage on Biodiesel Production from Different Vegetable Oils. *Energy & Fuels*, 22, 2713- 2719.
- [18] Santacesaria, E., Martinez, V.G., Di Serio, M., Tesser, R. (2012). Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. *Catalysis Today*, 195, 2-13.
- [19] Stiefel, S., Dassori, G. (2009). Simulation of Biodiesel Production through Transesterification of Vegetable Oils. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 1068-1071.
- [20] Ortíz, M. L. (2012). Arranque de la prensadora Amex-plus y su uso en la extracción de aceite de ricino de tres variedades de higuierillas en la región de Atlixco, Puebla. Tesis de Licenciatura, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México.
- [21] Ogunniyi, D. S. (2006).Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresource Technology*, 97, 1086-1091.

-
- [22] Akpan, U. G., Jimoh, A., Mohammed, A. D. (2006). Extraction, Characterization and Modification of Castor Seed Oil. *Leonardo Journal of Science*, 8, 43-52.
- [23] Bankovic-Ilić, I. B., Stamenkovic, O. S., Veljković, V. B. (2012). Biodiesel production from non-edible plant oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 3621- 3647.
- [24] Kilic, M., Barcu, U. B., Pütün, E., Eren, P. A. (2013). Optimization of biodiesel production from castor oil using factorial design. *Fuel Processing Technology*, 111, 105-110.
- [25] Jeong, G. T., Park, D. T. (2009). Optimization of Biodiesel Production from Castor Oil. Using Response Surface Methodology. *Applied Biochemical Biotechnology*, 156, 431-441.
- [26] Singh, S. P., Singh, D. (2010). Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 200-216.
- [27] Oliveiraa, J. F. G., Larissa, L. I., Alves, S. R. M., Rodrigues, M. L., Torres, A. E. B., Narciso, F. F. A., Cavalcante Jr., C. L., Parente Jr., E. J. S. (2010). Biodiesel production from waste coconut oil by esterification with ethanol: The effect of water removal by adsorption. *Renewable Energy*, 35, 2581-2584.
- [28] Bouaid, A., El boulifi, N., Hahati, K., Martinez, M., Aracil, J. (2014). Biodiesel production from biobutanol. Improvement of cold flow. *Chemical Engineering Journal*, 238, 234-241.
- [29] Kumar, D., Kumar, G., Poonam, Singh, C.P. (2010). Fast, easy ethanolysis of coconut oil for biodiesel production assisted by ultrasonication. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 555-559.
- [30] Warabi, Y., Kusdiana, D., Saka, S. (2004). Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresource Technology*, 91, 283-287.
- [31] Kim, M., DiMaggio, C., Yan, S., Salley, S. O., Ng, K. Y. S. (2010). The synergistic effect of alcohol mixtures on transesterification of soybean oil using homogeneous and heterogeneous catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 378, 134-143.
- [32] Chang, R. (2007). *Química*. (Novena Edición). México. Mc Graw Hill.

-
- [33] Ebbing, D.D., Gamon, S.D. (2010). *Química General* (Novena Edición). México. Cengage Learning.
- [34] Brown, T. L., Lemay, H. E., Bursten, B. E., Burdge, J. R. (2004). *Química la Ciencia Central*. (Novena Edición). México. Prentice Hall.
- [35] Helwani, Z., Othman, M.R., Aziz, N., Kim, J., Fernando, W.J.N. (2009). Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. *Applied Catalysis*, 363, 1-10.
- [36] Tabelain-Kiakalaieh, A., Saidini, A. N. A., Mazaheri, H. (2013). A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Energy*, 104, 683-710.
- [37] Loreto, E., Liu, L., Lopez, D.E., Suwannakarn, K., Bruce, D.A., Goodwin, J.G. (2005). Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res*, 44(14), 5353-5363.)
- [38] López, G.M., Zafra, P.M.D., Martín, A.D., Mariscal, R., Cabello, G.F., Moreno-Tost, R., Santamaría, J., Fierro, J.L.G. (2007). Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 73, 317-326.
- [39] Singh, C. A. P., Sarma, A. K. (2011). Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 4378-4399.
- [40] Jothiramalingam, R., Kuang, W. M. (2009). Review of Recent Developments in Solid Acid, Base, and Enzyme Catalysts (Heterogeneous) for Biodiesel Production via Transesterification. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48, 6162-6172.
- [41] Endalew, A. K., Kiros, Yohannes., Zanzi, Rolando. (2011). Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *Biomass and Energy*, 35, 3787-3809.
- [42] Atadashi, I.M., Aroua, M.K., Abdul Aziz, A.R., Sulaiman, N.M.N. (2013). The effects of catalysts in biodiesel production: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 14-26.

-
- [43] Kumar, S. A., Fernando S. D., Sandun D., Hernandez, R. (2007). Base-Catalyzed Fast Transesterification of Soybean Oil Using Ultrasonication. *Energy and Fuels*, 21, 1161-1164.
- [44] Aransiola, E. F., Ojumu, T. V., Oyekola, O. O., Madzimbamuto, T. F. (2014). A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass and Bioenergy*, 61, 276-297.
- [45] Ying, K. M., Idaty, M. T., Ghazi. (2011). A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 2240-2251.
- [46] Di Serio M., Tesser, R., Dimiccoli, M., Cammarota, F., Nastasi, M., Santacesaria, E. (2005). Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 239, 111-115.
- [47] Ataya, F., Dub, M.A., Ternan, M. (2007). Acid-Catalyzed Transesterification of Canola Oil to Biodiesel under Single- and Two-Phase Reaction Conditions. *Energy and Fuels*, 21, 2450-2459.
- [48] Kulkarni, M. G., Dalai, A. K. (2006). Waste Cooking Oil-An Economical Source for Biodiesel: A Review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, 2901-2913.
- [49] Marchetti J.M., Errazu A.F. (2008). Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in presence of triglycerides. *Biomass and Bioenergy*, 32, 892-895.
- [50] Sharma, Y., C., Shing, B., Korstad. (2011). Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review. *Fuel*, 90, 1309-1324.
- [51] Borges, M.E., Díaz, L. (2012). Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 2839-2849.
- [52] Sudhir, K. G., Ramakrishnan, A., Hung, Y. T. (2007). Lime Calcination. In Wang, L. K., Hung, Y. T., Shamas, N. K. (Eds.). *Advanced Physicochemical Treatment Technologies*. Totowa, New Jersey: Humana Press.
- [53] Kantiranis, N. (2003). Hydration of high-calcium quicklime with methanol-water mixtures. *Construction and Building Materials*, 17, 91-96.

-
- [54] Kouzu, M., Hidaka, J. (2012). Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review. *Fuel*, 93, 1-12.
- [55] Sánchez-Cantú, M., Pérez-Díaz, L.M., Apreza-Sies, A., Dávila-Huerta, E., Becerril-Fragoso, I., Rosales-Iztetzi, R. (2010). Efecto del tratamiento térmico de cal hidratada sobre la producción de biodiésel empleando aceite quemado de soya y etanol. *Superficies y Vacío*, 23, 98-103.
- [56] Sánchez-Cantú, M., Pérez-Díaz, L. M., Rosales, R., Ramírez, E., Apreza-Sies, A., Pala-Rosas, I., Rubio-Rosas, E., Aguilar-Franco, M., Valentes, J. S. (2011). Commercial Hydrated Lime as a Cost-Effective Solid Base for the Transesterification of Wasted Soybean Oil with Methanol for Biodiesel Production. *Energy & Fuels*, 25, 3275-3282.
- [57] Sánchez-Cantú, M., Pérez-Díaz, L.M., Pala-Rosas, I., Cadena-Torres, E., Juárez-Amador, L., Rubio-Rosas, E., Rodríguez-Acosta, M., Valiente, J.S. (2013). Hydrated lime as an effective heterogeneous catalyst for the transesterification of castor oil and methanol. *Fuel*, 110, 54-62.
- [58] León-Reina, L., Cabeza, A., Rius, J., Maireles-Torres, P., Alba-Rubio, A. C., López, G. M. (2013). Structural and surface study of calcium glyceroxide, an active phase for biodiesel production under heterogeneous catalysis. *Journal of Catalysis*, 300, 30-36.
- [59] Wright, H. J., Du Puis, R. N. (1946). Diglycerol by a New Ether Synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 68 (3), 446-448.
- [60] López, G.M., Martín, A.D., Sábada, I., Mariscal, R., Ocón, P. (2009). Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids: The case of triglycerides methanolysis using CaO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89, 265-272.
- [61] Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Yamanaka, S., Hidaka, J. (2008). Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. *Applied Catalysis A: General*, 334, 357-365.
- [62] Kouzu, M., Yamanaka, S., Hidaka, J., Tsunomori, M. (2009). Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. *Applied Catalysis A: General*, 355, 94-99.

-
- [63] Kouzu, M., Tsunomori, M., Yamanaka, S., Hidaka, J. (2010). Solid base catalysis of calcium oxide for a reaction to convert vegetable oil into biodiesel. *Advanced Powder Technology*, 21, 488-494.

Capítulo II

Metodología



“El trabajo que nunca se empieza es el que tarda más en finalizarse”

J. R. R. Tolkien

En este capítulo se describe la metodología que se siguió en este trabajo, donde se engloban todos los reactivos, materiales y equipos que se utilizaron, así como las técnicas de caracterización empleadas.

La primera etapa del trabajo consistió en obtener y analizar las materias primas (cal y glicerina), que se emplearon para la obtención del catalizador (DC), además del estudio que se realizó en la obtención de las mejores condiciones de síntesis del DC empleando la técnica de Difracción de Rayos X (DRX).

Por otro lado, se presenta la metodología seguida en la determinación de la estabilidad del DC en diferentes medios líquidos utilizando DRX. También, se realizó la obtención de los mejores parámetros (cantidad de catalizador, relación alcohol:aceite, tiempo y temperatura de reacción) para evaluar el catalizador en la reacción de transesterificación con ayuda de las técnicas de Cromatografía de Capa Fina (CCF) y Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN¹H).

Finalmente, se evaluaron los reusos del catalizador para determinar la estabilidad o verificar alguna modificación del DC durante los reusos en la reacción de transesterificación.

2.1 Reactivos, materiales y equipos

Los reactivos utilizados fueron cal hidratada (Ca(OH)₂), la cual fue obtenida de Cales Santa Emilia ubicada en Perote, Veracruz, glicerina (C₃H₈O₃) adquirida de una tienda local y disponible comercialmente marca Medina, metanol (CH₃OH) marca Meyer grado analítico con una pureza del 98%, cinta de magnesio (Mg) marca Meyer, Yodo en forma de gránulos y Nitrógeno (N₂) grado industrial.

Los materiales que se emplearon durante el transcurso de los experimentos fueron los siguientes: reactor enchaquetado de 1000 mL, matraz de bola de tres bocas de 5000 mL, matraz de bola esmerilado ESEVE de 500 mL, cabeza de destilación esmerilada con entrada 24/40, matraz de bola de 1000 mL, matraz de bola esmerilado ESEVE de 100 mL, reactor enchaquetado de tres bocas marca ESEVE de 100 mL, refrigerantes tipo Liebig y Graham.

Los equipos que se manejaron durante los experimentos son los siguientes: parrilla de calentamiento/agitación CIMAREC, mantas de calentamiento ESEVE modelos MCA 302-4

y MCA 302-5, motor de agitación marca Heidolph RZR 2021, la temperatura de calentamiento y enfriamiento de los sistemas se reguló con los recirculadores modelos ESEVE FC-10 y ESEVE ECO-10, respectivamente; prensadora mecánica marca Amex-Plus, rotavapor marca BUCHI modelo R-3 equipado con una bomba de vacío marca BUCHI modelo V-700, centrifugadora marca Electroquim y una estufa de calentamiento marca BINDER.

2.2 Preparación del agua descarbonatada

El agua descarbonatada se preparó utilizando agua desionizada (AD), mediante un proceso de ebullición-condensación bajo una atmósfera inerte de nitrógeno (N_2). Primero el AD y un agitador magnético con forma de hoja de olivo se adicionaron al matraz de bola de tres bocas el cual fue recubierto con aluminio para homogenizar la temperatura, después el matraz se montó sobre una parrilla de calentamiento/agitación y se dejó a reflujo manteniendo la temperatura durante un tiempo aproximado de 4 horas. La figura 2.1 muestra el sistema utilizado en la descarbonatación de agua desionizada.



Figura 2.1 Descarbonatación de agua desionizada.

Durante el proceso de ebullición-condensación se hizo pasar flujo de nitrógeno (5mL/min) con el fin de eliminar el CO_2 presente en el AD, el nitrógeno utilizado era grado

industrial suministrado por INFRA S.A de C.V. [1]. Finalmente, el agua fue colocada en un porrón color ámbar para evitar el contacto con el medio ambiente.

2.3 Preparación del digliceróxido de calcio

Durante la síntesis del catalizador se utilizaron precursores catalíticos: cal hidratada $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ y glicerina $(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)$ para producir digliceróxido de calcio $[\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2]$, ambos reactivos se utilizaron sin realizar ningún tipo de purificación previa. La figura 2.2 presenta el esquema general que se siguió en la preparación del catalizador, primero se inició con el análisis de la materia prima (cal hidratada) por Difracción de Rayos X (DRX), enseguida se determinó la cantidad de reactivos (cal y glicerina) a evaluar en la reacción, después se estudió el efecto del tiempo y temperatura de reacción a diferentes intervalos, la pasta resultante de cada uno de estos se analizó por DRX encontrando las condiciones adecuadas en la fabricación del catalizador y se finalizó con el lavado, secado y caracterización del catalizador con mayor pureza (tiempo y temperatura) por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

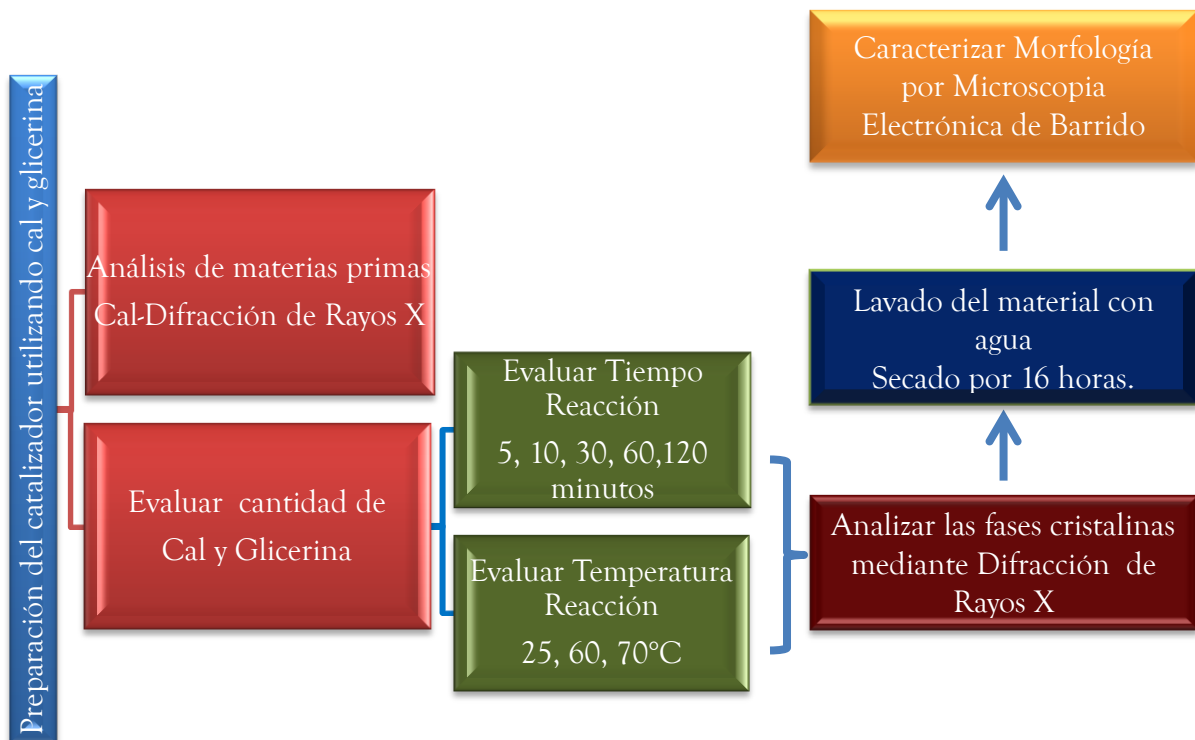


Figura 2.2 Esquema general en la preparación del catalizador.

Capítulo II

Metodología

En primera instancia se determinó la cantidad de cal hidratada y glicerina necesarias para obtener un sistema con agitación homogénea en la formación del catalizador.

Se comenzaron con las cantidades estequiométricas de los reactivos de acuerdo a la figura 2.3, utilizando 5.0284 g de Ca(OH)_2 y 9.9 mL de $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$.



Figura 2.3 Reacción para obtener digliceróxido de calcio.

Debido a que no se obtuvo una agitación homogénea se incrementó la cantidad de glicerina hasta obtener una agitación vigorosa y homogénea; finalmente se tuvieron los siguientes valores: 5.0284 g de Ca(OH)_2 y 24 mL de $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$. En la figura 2.4 se muestra el sistema que se usó en la preparación del catalizador.

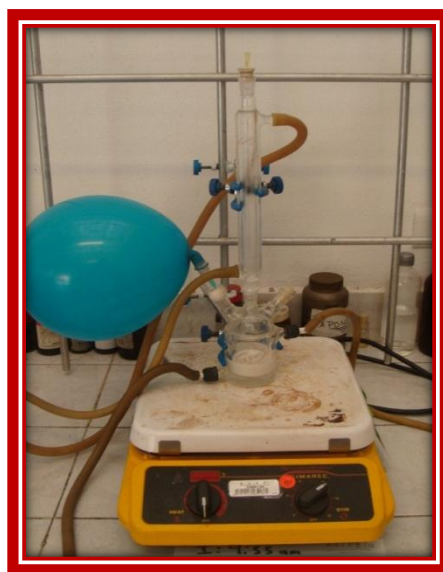


Figura 2.4 Estudio del tiempo y temperatura de reacción.

Posteriormente, se evaluó el efecto del tiempo de reacción en la formación del catalizador a intervalos de tiempo de: 5, 10, 30, 60, 120, 180 minutos manteniendo una temperatura constante de 60°C ; durante cada experimento la pasta resultante se dividió en

Capítulo II

Metodología

dos partes (A) pasta lavada y (B) pasta sin lavar; para las pastas lavadas se utilizó agua descarbonatada que se preparó previamente.

Una vez que se determinó el mejor tiempo de formación del catalizador, entonces se estudió el efecto de la temperatura en la formación del catalizador a temperaturas de 25, 60, 70°C, respectivamente; los efectos de tiempo y temperatura de reacción fueron analizados mediante DRX.

Finalmente, ya que se encontraron los mejores parámetros (temperatura y tiempo de reacción), se procedió a realizar la reproducción del catalizador a mayor escala y se utilizó para evaluar los experimentos posteriores. Para esto la muestra se preparó bajo las mismas condiciones con flujo de nitrógeno y temperatura controlada. Posteriormente, se adicionaron 41.9037 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y 200 mL de $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ en un reactor enchaquetado con capacidad de 1000 mL, la agitación fue controlada con un motor de agitación a 415 rpm (figura 2.5), seguido de la finalización de la reacción, el material se lavó con 250 mL de agua descarbonatada para eliminar el exceso de glicerina y se secó durante 16 horas a 100°C. Mediante DRX se corroboró la presencia del material y después se analizó por MEB para determinar la morfología del material.



Figura 2.5 Preparación del catalizador.

2.4 Pruebas de estabilidad

Las pruebas de estabilidad del DC se realizó de la siguiente manera, el DC se disolvió en diferentes medios líquidos (agua descarbonatada, metanol, aceite de ricino y soya) a temperatura ambiente 19°C y a 60°C. En el matraz se adicionaron 0.5 g de DC y 30 mL del líquido seleccionado y se dejó en agitación vigorosa durante 30 minutos bajo flujo de N₂ a la temperatura fija. Posteriormente, las muestras fueron filtradas y secadas a 100°C (excepto las de aceite).

2.5 Preparación de materias primas

2.5.1 Secado de metanol

Para asegurar que el metanol estuviera libre de humedad se realizó el proceso de secado utilizando cinta de magnesio mediante una destilación como muestra la figura 2.6, al matraz se adicionaron 250 mL de metanol, 0.3 g de cinta de magnesio en trozos pequeños y aproximadamente 0.07 g de yodo que funciona como indicador tornando al metanol de color indigo ante la presencia de humedad (figura 2.7.a).



Figura 2.6 Secado de metanol.

A continuación, el sistema se dejó a temperatura de reflujo con agitación constante y vigorosa bajo flujo de N_2 (asegurando una atmosfera neutra), conforme pasó el tiempo se notó el cambio de coloración tornando la mezcla del matraz a un color amarillo hasta la perdida de color (figura 2.7.b), una vez que se ha perdido el color (figura 2.7.c) el metanol fue recuperado en la cabeza de destilación [2].

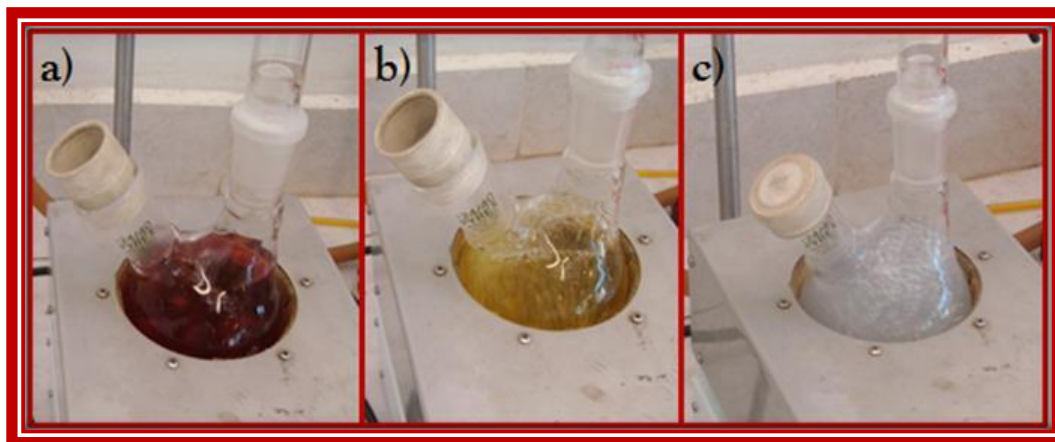


Figura 2.7 Cambio de coloración en el secado de metanol.

2.5.2 Obtención de aceite de ricino

El AR fue extraído de semillas de higuera indehiscentes de la variedad Carmencita Bright Red proporcionadas por el laboratorio de biocombustible de la Facultad de Ingeniería Química de la BUAP; la cuales a su vez fueron adquiridas de la mixteca poblana ubicada en la región (18°55'25 N, 098°24'50 O) del municipio de Atlixco en el estado de Puebla.

El aceite se extrajo por prensado mecánico utilizando una prensadora mecánica Amex-Plus la cual fue facilitada por el laboratorio de biocombustible como muestra la figura 2.8.

Antes de realizar el proceso de prensado la semilla fue triturada y la prensadora fue programada a una temperatura de 220 °C [3].



Figura 2.8 Prensadora mecánica.

2.5.3 Proceso de macerado y eliminación de alcohol

El aceite obtenido del prensado contenía una gran cantidad de sólidos por ello fue necesario realizar una extracción sólido-líquido mediante el método de macerado. La mezcla se realizó 1:1 mezclando 50 % en volumen de aceite con sólidos y 50% en volumen de alcohol metílico y se dejó reposar durante un periodo de cuatro días (figura 2.9.a). Después se recuperó el aceite con alcohol y, por último, se eliminó el alcohol mediante una destilación al vacío utilizando un rotavapor marca BUCHI modelo R-3 (figura 2.9.b). El aceite recuperado fue almacenado en un frasco color ámbar para evitar su degradación ocasionada por la radiación solar.



Figura 2.9 a) Macerado de aceite, b) Eliminación de metanol.

2.6 Reacción de transesterificación

Después de la síntesis del DC se realizó el estudio de las condiciones óptimas en la reacción de transesterificación las cuales fueron: cantidad de catalizador, relación alcohol:aceite, tiempo de reacción y temperatura de reacción; para esto se emplearon las siguientes condiciones iniciales: 10 mL de AR, 5.1 mL de metanol, 0.05 g de catalizador ($\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$), Temperatura de reacción: 60 °C y Tiempo de reacción de 120 min [4] como muestra la figura 2.10.

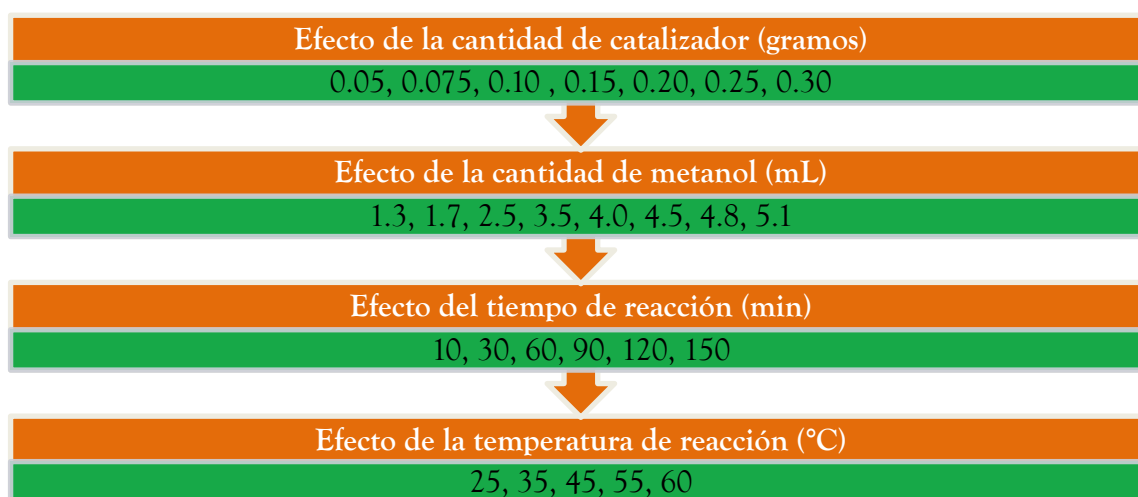


Figura 2.10 Estudio de los efectos en la reacción de transesterificación.

La determinación de la cantidad de catalizador, relación alcohol:aceite y tiempo de reacción se realizaron en un matraz de bola conectado a un refrigerante Liebig en una manta de calentamiento (figura 2.11.a), mientras que el estudio de la temperatura de reacción se realizó en un reactor enchaquetado de tres bocas acoplado a un condensador Liebig sobre una parrilla de agitación, la temperatura de la reacción fue regulada con el recirculador modelo ESEVE FC-10 (figura 2.11.b).

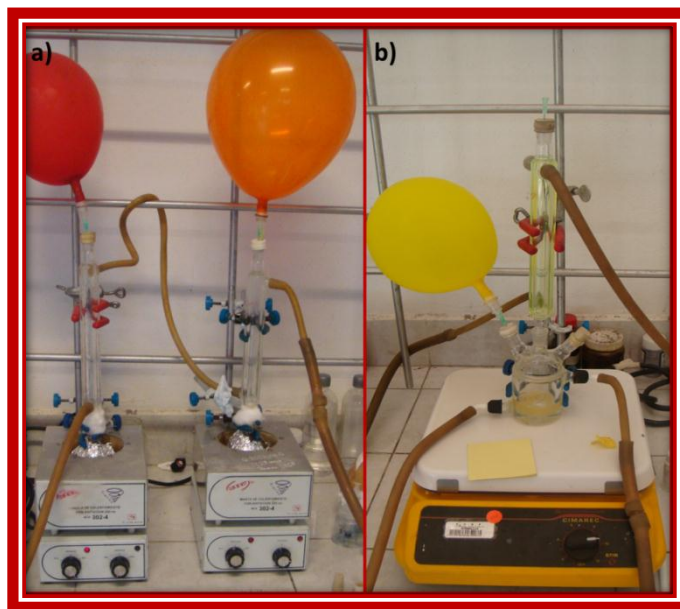


Figura 2.11 Reacción de transesterificación: a) manta, b) parrilla.

En la figura 2.12 se muestra el procedimiento que se realizó en todas las reacciones de transesterificación. Primero se adicionó el catalizador seguido del alcohol y posteriormente el aceite, la reacción fue monitoreada con ayuda de la Cromatografía de Capa Fina (CCF) para determinar la transformación de la materia. Al finalizar el tiempo de reacción se retiró el catalizador y el exceso de metanol usando la centrifugadora y el rotavapor, respectivamente. Por último, el porcentaje de conversión se analizó por Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN ^1H).

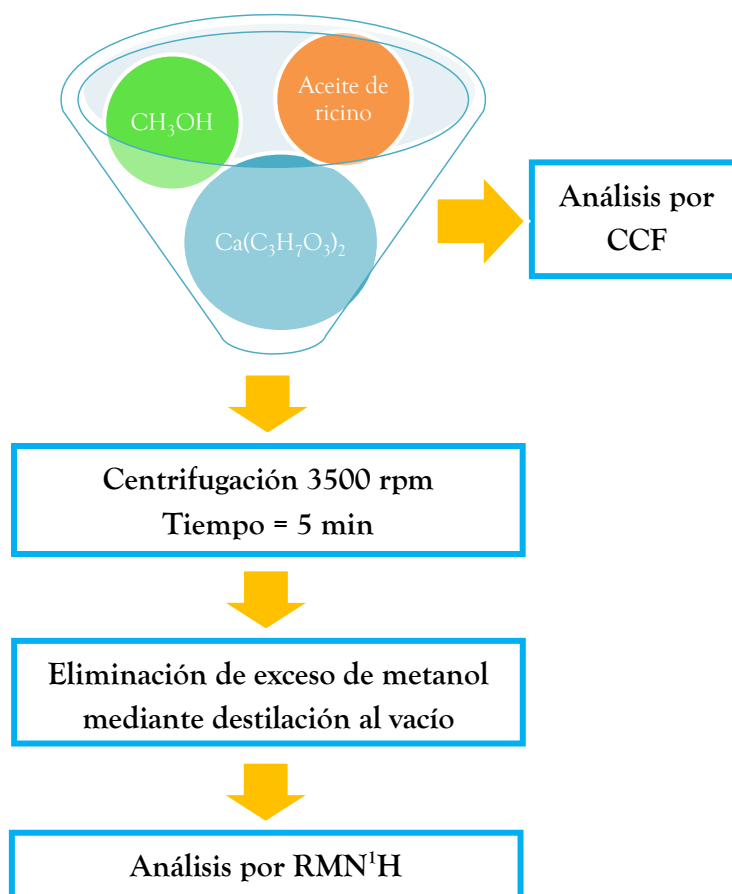


Figura 2.12 Procedimiento seguido en la reacción de transesterificación.

2.6.1 Reúso del catalizador con aceite de ricino

Una vez encontradas las condiciones óptimas para la producción de biodiésel se estudió la cantidad máxima de reúsos del catalizador [4]. El primer uso y los reúsos se realizaron en un reactor enchaquetado de tres bocas de 100 mL, para esto se utilizaron las condiciones que ya se determinaron previamente en el estudio anterior: 0.6 g de catalizador, 20.4 mL de metanol, 40 mL de AR, 120 min de reacción y temperatura de 55 °C; de igual manera se utilizó la CCF y RMN¹H para determinar la conversión y el porcentaje de conversión de la materia prima; después de cada reuso el catalizador se analizó por DRX para verificar cualquier modificación o cambio durante la reacción como se nota en la figura 2.13.

2.6.2 Reúso del catalizador con aceite de soya

Como última actividad, se evaluó la actividad catalítica del DC utilizando aceite de soya; para ello, se estudiaron los reúso del catalizador bajo las mismas condiciones que se emplearon con el aceite de ricino: 0.6 g de catalizador, 20.4 mL de metanol, 120 min de reacción, temperatura de 55 °C y 40 mL de aceite de soya. La conversión y el porcentaje de conversión de la materia prima se determinaron por mediante CCF y RMN¹H, respectivamente (figura 2.13).

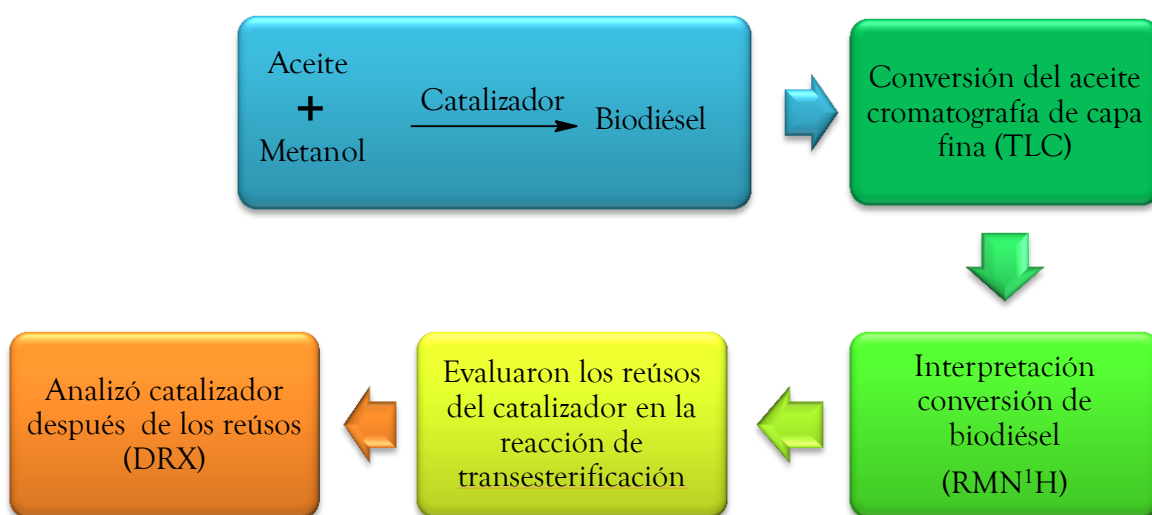


Figura 2.13 Reúso del catalizador y evaluación de productos de reacción con aceite de ricino y soya.

2.7 Técnicas de caracterización

2.7.1 Difracción de Rayos X

Con ayuda de la técnica de DRX se determinó la pureza de la cal hidratada, las condiciones de síntesis del DC, la estabilidad del DC en medios líquidos y los cambios que se dieron durante los reúso del catalizador en la reacción de transesterificación con aceite de ricino y soya.

El análisis se realizó en el Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología (CUVyTT) en un Difractómetro de Rayos X marca Bruker D8 Discover (figura

Capítulo II

Metodología

2.14), el cual cuenta con un haz de electrones provenientes de un filamento de cobre con una longitud de onda de 1.54086 \AA ($K\alpha$). Las condiciones de análisis de las muestras fueron en un intervalo de 5 a 70° de 2-theta , con un tamaño de paso de 0.04° y un tiempo de paso de 0.6 segundos.

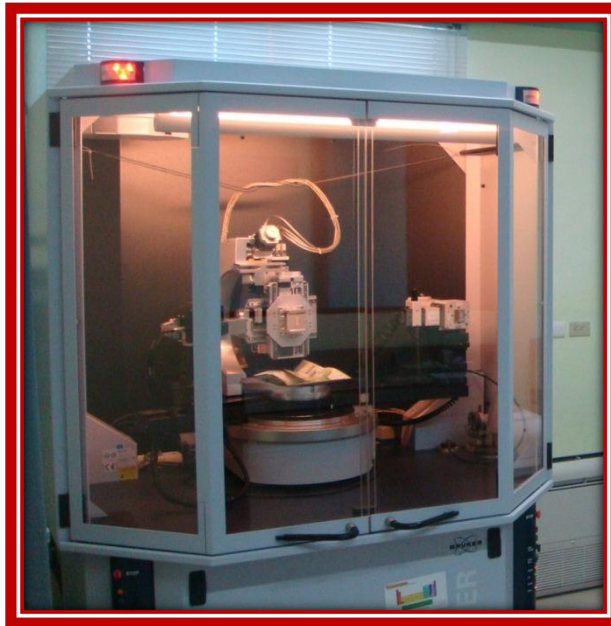


Figura 2.14 Diffractómetro de Rayos X.

La identificación de las fases cristalinas se realizó mediante un proceso de indexación utilizando las fichas JCPDS (Joint Comitee of Powder Diffraction Standards), las cuales ofrecen información de diferentes patrones de difracción de polvos de compuestos orgánicos e inorgánicos.

De acuerdo a los difractogramas obtenidos se realizó la identificación de las fases cristalinas y se calculó el tamaño promedio de cristal, para ellos se utilizó la ecuación de Scherrer (ecuación 2.1) la cual sirvió para determinar el tamaño de cristal promedio [5].

(Ecuación 2.1)

$$L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Capítulo II

Metodología

Donde “L” es el tamaño de cristal en Å, “ λ ” es la longitud de onda de la radiación utilizada, “ β ” representa el ensanchamiento de la reflexión por efecto del tamaño de partícula o también conocido como la anchura de la reflexión a media altura (Full Width at Half Maximum o FWHM, por sus siglas en inglés) y “ θ ” es el ángulo de difracción de Bragg.

Por último la construcción de las gráficas se realizó en el programa “Origin 6” y el cálculo de la FWHM (anchura de la reflexión) se obtuvo utilizando el programa “Peakfit v 4.11”.

2.7.2 Microscopía Electrónica de Barrido

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), se utilizó para determinar la morfología del catalizador utilizando un microscopio JEOL JSM-6610 LV (figura 2.15), equipado con un filamento de tungsteno y con un voltaje de aceleración de 20KeV.

Para determinar la morfología del catalizador se emplearon las señales correspondientes a los electrones secundarios. Las muestras se montaron en un porta muestras con ayuda de una cinta de carbono doble cara y en seguida fueron recubiertas con una capa de oro para mejorar la conductividad eléctrica y, por ende, la calidad de las micrografías [6].



Figura 2.15 Microscopio Electrónico de Barrido.

2.7.3 Cromatografía de Capa Fina

La Cromatografía de Capa Fina (CCF) es una técnica que utiliza un sistema de dos fases, una fase estacionaria o adsorbente y una fase móvil o eluyente, la cual permitió determinar de manera cualitativa la conversión de la materia prima a BD debido a que es una técnica rápida y fácil de utilizar.

Las placas cromatográficas empleadas (fase estacionaria) eran de silica gel soportadas sobre hojas de aluminio con un factor de revelado de (F_{254}) de la marca Macherey-Nagel. La fase móvil se preparó utilizando una mezcla 3:1 de hexano: acetato de etilo para el aceite de ricino [7] y 8:1 para el aceite de soya [8]. Por último, el revelado de las placas se realizó utilizando una cámara de yodo obteniendo la siguiente información (figura 2.16).

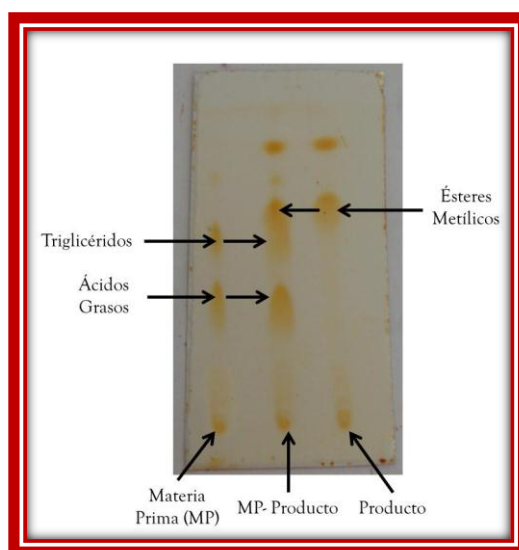


Figura 2.16 Cromatografía de Capa Fina.

2.7.4 Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN 1H)

Mediante (RMN 1H) se estudió el porcentaje de conversión de la materia prima a metil ésteres de ácidos grasos utilizando un equipo Mercury-300BB; las muestras se colocarán en tubos de RMN con un peso aproximado de 30 mg, utilizando como disolvente cloroformo deuterado ($CDCl_3$).

Capítulo II

Metodología

También se realizó el análisis del AR con el fin de identificar las señales características de la materia prima y poder determinar las señales pertenecientes a los hidrógenos unidos al grupo metoxi en los metil ésteres de ácidos grasos.

La conversión de cada una de las reacciones realizadas se basó en la correlación de los valores de integración o área bajo la curva de las señales correspondientes a los protones característicos de los metil ésteres (biodiésel), y de aquellos correspondientes a los protones glicéricos, mediante la ecuación 2.2 [9].

(Ecuación 2.2)

$$C_{ME} = 100 \times \frac{5(I_{PME})}{5(I_{PME}) + 9(I_{PG})}$$

Dónde “ C_{ME} ” representa la conversión de metil ésteres, “ I_{PME} ” el área bajo la curva correspondiente a las señales generadas por los protones de los metil ésteres, y por último “ I_{PG} ” que corresponde a las señales generadas por los protones de los triglicéridos.

Con ayuda del programa “Draga” se digitalizaron los espectros de RMN y con el programa “Peakfit v 4.11” se pudo calcular el área bajo la curva de las señales pertenecientes al biodiésel.

2.8 Bibliografía

- [1] Caamaño, T. J. (2011). Obtención de la Hidrocalumita por el método de óxidos (MOX). Tesis de Licenciatura, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México.
- [2] Bradley, G. D., Williams, Lawton, M. (2010). Drying of Organic Solvents: Quantitative Evaluation of the Efficiency of Several Desiccants. *Journal of Organic Chemistry*, 75, 8351-8354.
- [3] Ortiz, M. L. (2012). Arranque de la prensadora Amex-plus y su uso en la extracción de aceite de ricino de tres variedades de higuierillas en la región de Atlixco, Puebla. Tesis de Licenciatura, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México.
- [4] Sánchez-Cantú, M., Pérez-Díaz, L.M., Pala-Rosas, I., Cadena-Torres, E., Juárez-Amador, L., Rubio-Rosas, E., Rodríguez-Acosta, M., Valiente, J.S. (2013). Hydrated lime as an effective heterogeneous catalyst for the transesterification of castor oil and methanol. *Fuel*, 110, 54-62.
- [5] Azároff, L. V., Buerguer, M. J. (1958). *The powder method in X-ray crystallography*. United States of America. Library of congress.
- [6] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Lyman, C. E., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J. R. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York. Kluwer Academy Plenum Publishers.
- [7] Becerril, F. I. (2011). Transesterificación de aceite de ricino y metanol en fase heterogénea utilizando arcillas aniónicas y óxidos metálicos como catalizadores. Tesis de Licenciatura, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México.
- [8] Sánchez-Cantú, M., Pérez-Díaz, L. M., Rosales, R., Ramírez, E., Apreza-Sies, A., Pala-Rosas, I., Rubio-Rosas, E., Aguilar-Franco, M., Valentés, J. S. (2011). Commercial Hydrated Lime as a Cost-Effective Solid Base for the Transesterification of Wasted Soybean Oil with Methanol for Biodiesel Production. *Energy & Fuels*, 25, 3275-3282.
- [9] Knothe, G. (2000). Monitoring a Progressing Transesterification Reaction by Fiber-Optic Near Infrared Spectroscopy with Correlation to ^1H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 77 (5), 489-493.

Capítulo III

Resultados y Discusión



“Cuando quieres realmente una cosa, todo el universo conspira para ayudarte a conseguirla”

Paulo Coelho

En este capítulo se presentan los resultados que se obtuvieron de este trabajo. En primer lugar se muestran los resultados obtenidos por Difracción de Rayos X (DRX) de la síntesis del digliceróxido de calcio (DC) y la reproducibilidad del DC, aunado con el efecto del lavado y secado del material. Seguido de esto, se presentan las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de la cal hidratada y del DC.

Consecutivamente, se determinaron las condiciones de síntesis en la reacción de transesterificación tales como: cantidad de catalizador, relación alcohol:aceite, tiempo de reacción y temperatura de reacción utilizando Cromatografía de Capa Fina (CCF) y Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN ^1H), junto con la evaluación de los reusos del catalizador y el porcentaje de conversión obtenido.

Finalmente, se muestran los espectros caracterizados de los aceites de ricino y soya y la transformación de estos aceites a ésteres metílicos de ácidos grasos por RMN ^1H y como última actividad experimental se muestra la estabilidad del DC en medios líquidos.

3.1 Difracción de Rayos X

3.1.1 Análisis de la cal hidratada como material precursor para la obtención del DC

Antes de realizar la síntesis del DC se determinó la pureza de la materia prima (cal hidratada) con la técnica de DRX. A continuación, en la figura 3.1 se muestra el patrón de difracción de la cal hidratada (CH) con la caracterización de las fases cristalinas presentes, esta identificación de las reflexiones generadas se realizó con ayuda de las fichas cristalográficas JCPDS (Joint Comitee of Powder Diffraction Standards), el análisis demostró que la CH se compone de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ (calcita) como fases principal y secundaria respectivamente, las cuales a su vez se identificaron con las fichas (PDF 87-0673) y (PDF 88-1807) que se muestran en la figura 3.2.

La presencia de estos compuestos en la CH o apagada se debe en primer lugar, a que este material se obtiene por medio de la hidratación controlada de la cal viva (CaO) para formar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y en segundo lugar, la presencia de la fase calcita se podría atribuir al hecho de que después del proceso de hidratación este producto reaccionó parcialmente con el CO_2

atmosférico originando la formación de $\text{Ca}(\text{CO}_3)$. Es por ello que la cal hidratada es un material más estable, fácil de manejar, almacenar y trasportar [1].

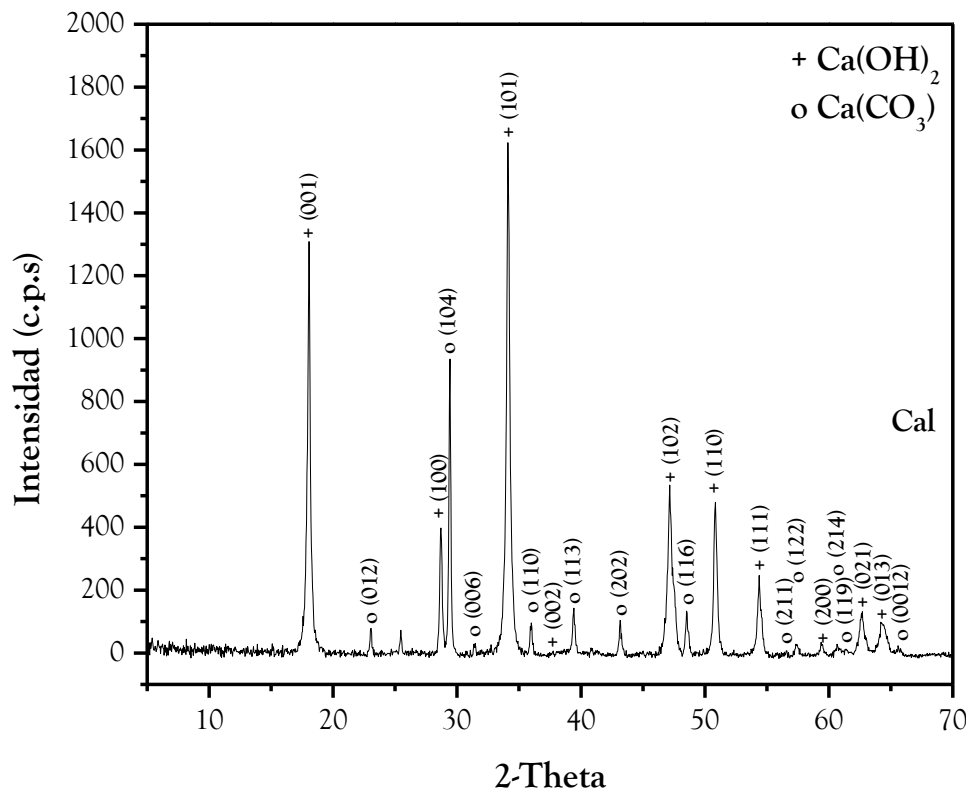


Figura 3.1 Patrón de DRX de la cal hidratada.

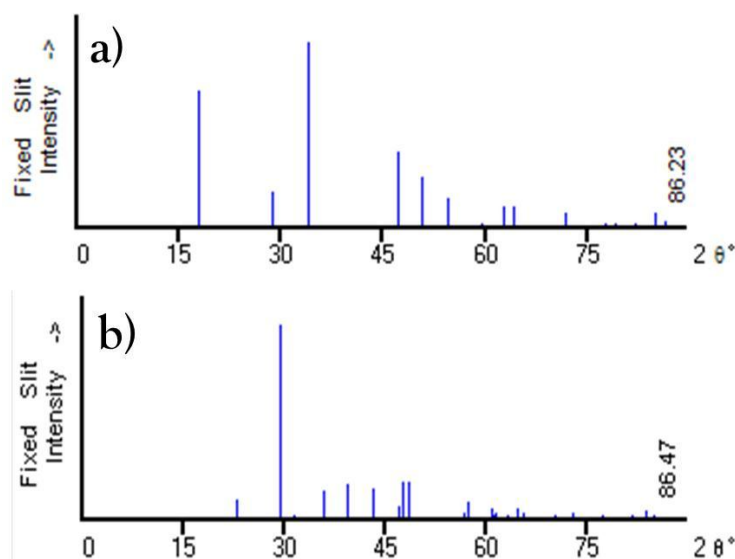


Figura 3.2 Patrón de DRX correspondientes a: a) hidróxido de calcio, b) calcita.

3.1.2 Síntesis de DC, efecto del tiempo de reacción

En seguida, se presentan los resultados que se obtuvieron de la síntesis directa de cal hidratada y glicerina para obtener DC, se encuentra reportado que este material se forma en la reacción de transesterificación al reaccionar la glicerina que se genera como subproducto de la reacción con catalizadores que tienen calcio en su estructura como CaO [2] o CH [3]. En este mismo sentido, se identificaron las condiciones óptimas de reacción (tiempo y temperatura) debido a que no se conoce información alguna de estas variables de reacción en la obtención de este catalizador.

El estudio de estos parámetros de reacción se realizó directamente sobre la pasta obtenida con el fin de conocer en primer lugar si el material sintetizado cristalizaba bajo las condiciones de reacción establecidas ya que algunos materiales pueden cristalizar después de la reacción por procesos de lavado o añejamiento y en segundo lugar establecer las mejores condiciones de preparación del catalizador (parámetros con mayor pureza).

En primera instancia la figura 3.3 muestra el efecto del tiempo de reacción de cal hidratada y glicerina. Al analizar los resultados se identificó que la fase cristalina DC se presenta desde los cinco minutos de reacción lo cual se corroboró con el uso de las fichas cristalográficas JCPDS donde el DC se identificó con la ficha (PDF 21-1544), (figura 3.4). De acuerdo a esto, conforme aumentó el tiempo de reacción las señales del DC ubicadas en 8.28° y 10.16° de 2θ muestra un incremento en su intensidad lo cual lo convirtió en la fase principal cristalina. Igualmente, a parte del DC se presentan fases secundarias las cuales corresponden al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ (calcita) pertenecientes a las fichas (PDF 87-0673) y (PDF 88-1807), (figura 3.2).

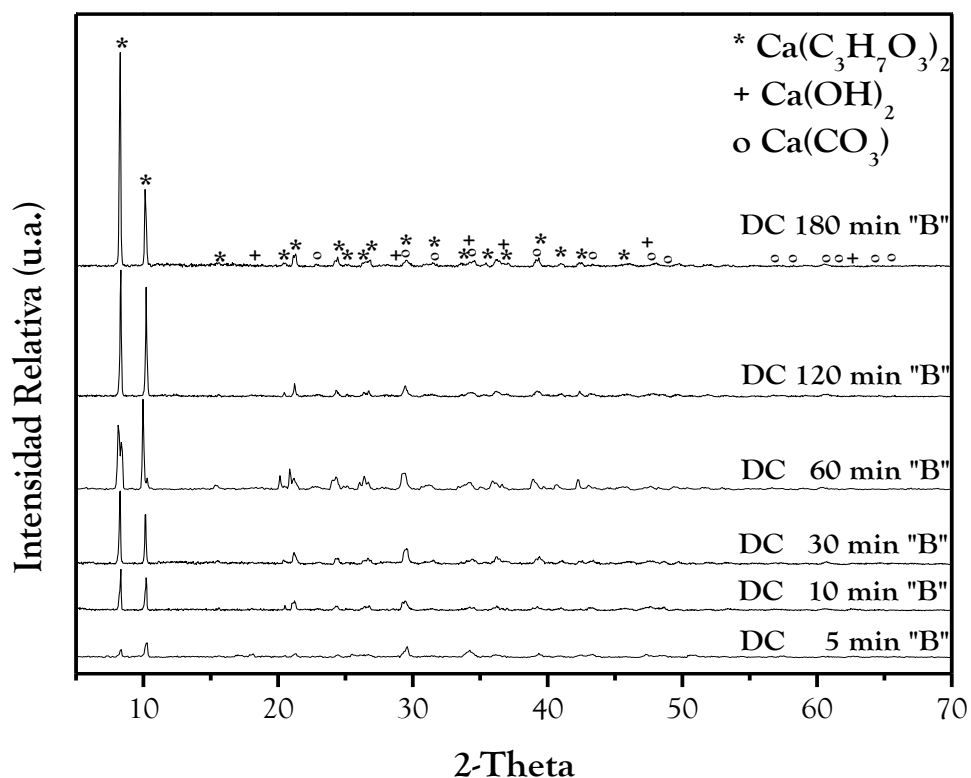


Figura 3.3 Síntesis de digliceróxido de calcio a 60°C.

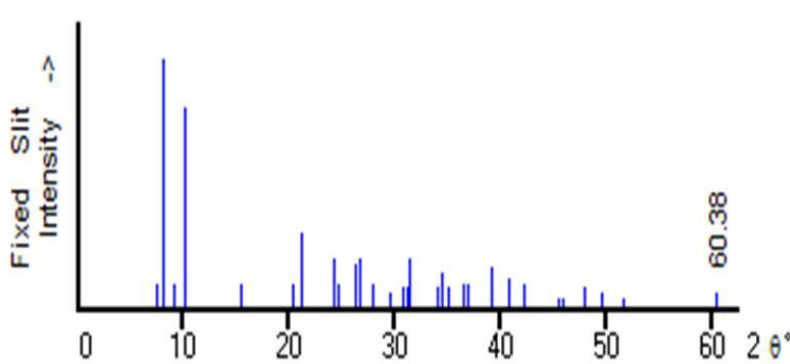


Figura 3.4 Patrón de DRX correspondientes al digliceróxido de calcio.

Por otro lado, se observó que algunas reflexiones correspondientes al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ comenzaron a desaparecer conforme incrementaba el tiempo de reacción. Sin embargo, la desaparición del hidróxido de calcio se pudo observar de mejor manera por el corrimiento hacia la izquierda de la señal hacia ubicada aproximadamente en 34.23° de 2θ como se observa en la figura 3.5. Para evidenciar este fenómeno se realizó el cálculo del tamaño de

crystal promedio del hidróxido de calcio y los valores obtenidos se listaron en la tabla 3.1. De estos valores se observó que a 60 minutos de reacción se logró una disminución considerable del tamaño de cristal del hidróxido de calcio respecto a la muestra de 5 minutos. Sin embargo, en la muestra de 30 minutos se tuvo un incremento en el tamaño de cristal, este efecto se atribuyó a un fenómeno de maduración de Ostwald donde partículas de mayor tamaño crecen a expensas de las más pequeñas, en este sentido durante el proceso de crecimiento de cristales algunas partículas de menor tamaño también crecen, pero con el paso del tiempo estas partículas a pesar de haber incrementado ligeramente su tamaño tienden a desaparecer disolviéndose e incorporándose a las más grandes, en nuestro caso en los cristales del DC, este incremento espontáneo se ha observado con otro tipo de cristales como los del SrSO_4 [4].

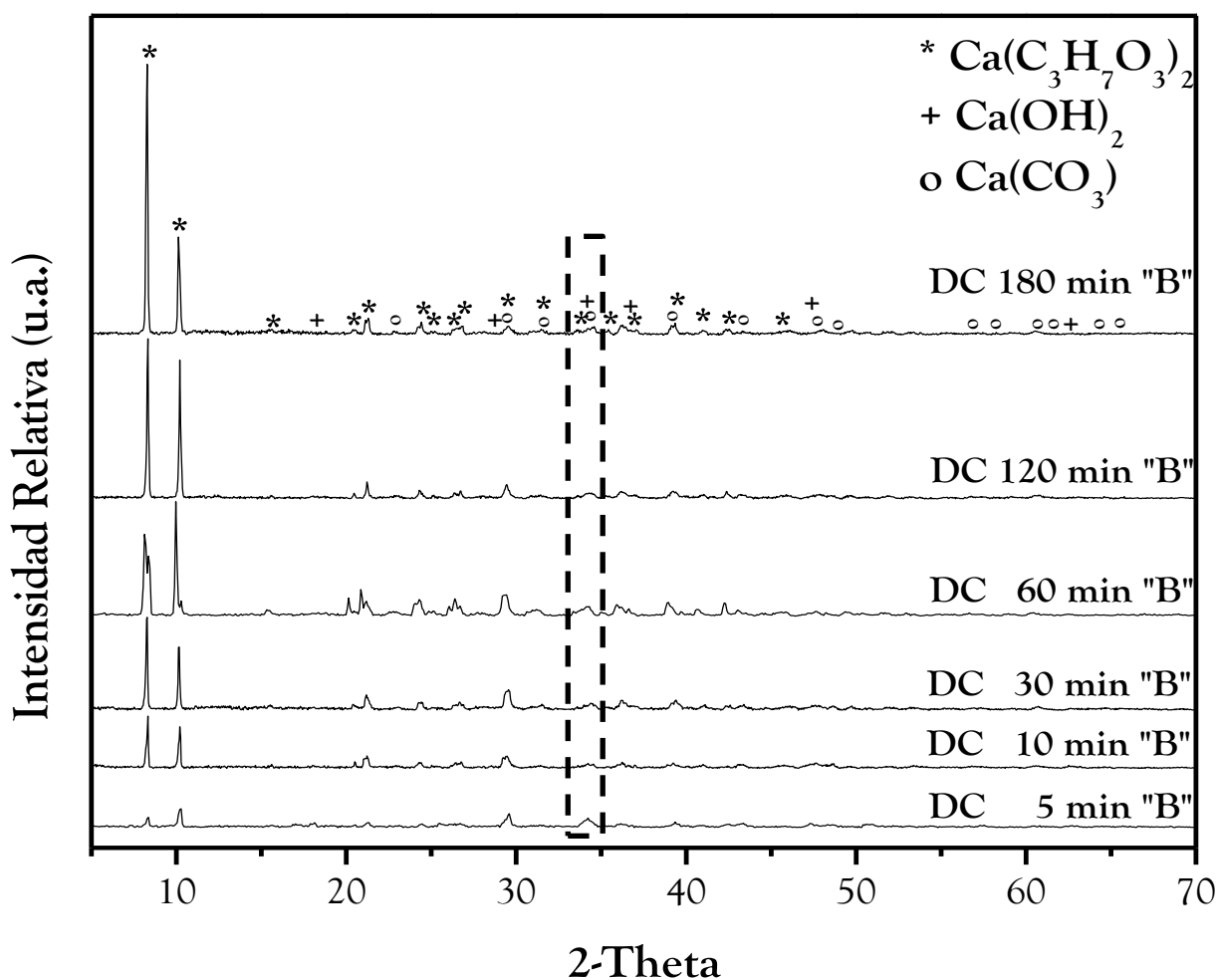


Figura 3.5 Patrón de DRX correspondientes al digliceróxido de calcio.

Ahora bien, respecto a la muestra de 120 minutos de reacción ya no se pudo realizar el cálculo del tamaño de cristal debido a que la señal del Ca(OH)_2 desapareció por completo lo cual se relacionó con el tiempo de formación del DC. Además, también se realizó un último experimento prolongando el tiempo de reacción a 180 minutos sin mostrar un cambio notable respecto a la muestra de 120 minutos.

Tabla 3.1 Tamaño de cristal del Ca(OH)_2 y Ca(CO)_3 a diferentes tiempos.

Muestra	$L_{(101)}, (\text{Å})^*$	$L_{(104)}, (\text{Å})^\Delta$
5 min	206	193
10 min	205	203
30 min	264	294
60 min	155	294
120 min	-	275
180 min	-	309

* Ca(OH)_2 , $^\Delta\text{Ca(CO)}_3$

Aunque la reacción se realizó bajo condiciones neutras utilizando flujo de N_2 para evitar la contaminación de CO_2 presente en el ambiente, en el difractograma se puede apreciar la presencia de la fase calcita en todas las muestras; esto se debe por una parte a la composición de la cal hidratada, es decir, aunque es un material que se obtiene de la rehidratación controlada del CaO , la presencia de la fase calcita es causada por la contaminación con el CO_2 atmosférico ya que se encuentra reportado la formación de carbonato de calcio por la absorción de CO_2 atmosférico en cal hidratada [5], una segunda opción radica en que la glicerina se utilizó así como se recibió, sin ninguna purificación, lo cual indica que la glicerina empleada en la síntesis no sufrió un proceso de descarbonatación.

3.1.3 Síntesis de DC, efecto de la temperatura de reacción

Posteriormente, se realizó el estudio de la temperatura de reacción donde se evaluaron las temperaturas de 30°C , 60°C y 70°C , estas temperaturas de reacción se eligieron

con el fin de determinar la temperatura idónea de obtención del DC debido a que este material se encuentra reportado que se ha formado en la reacción de transesterificación bajo la temperatura de reflujo del metanol (60°C), aunque también es sabido que la reacción de transesterificación se puede llevar a cabo a temperatura ambiente (30°C) o con otros alcoholes como el etanol (70°C).

De acuerdo al difractograma de la figura 3.6, es notorio que a 30°C se da la formación del DC; sin embargo, también es evidente la presencia de la fase del Ca(OH)_2 lo cual conllevó a una transformación parcial de la CH. Ahora bien, de las muestras a 60°C y 70°C se demostró que ya no se encuentra presente la fase cristalina del Ca(OH)_2 , lo cual hace que 60°C sea la temperatura adecuada de formación del DC. Por otra parte, la muestra a 70°C presentó una disminución en la intensidad de las señales del DC ubicadas en 8.28° y 10.16° de 2θ , posiblemente esto es debido a un proceso de crecimiento preferencial cristalino.

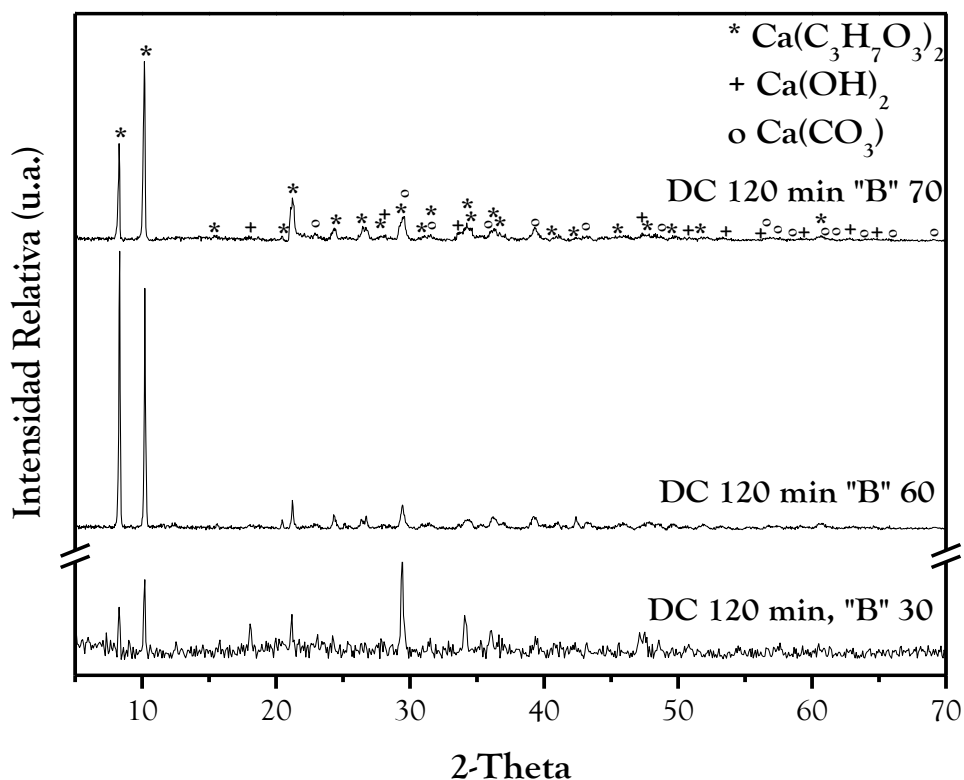


Figura 3.6 Síntesis de digliceróxido de calcio a diferentes temperaturas.

Por otro lado, en la tabla 3.2 se muestra que conforme aumentó la temperatura también se incrementó el tamaño de cristal del $\text{Ca}(\text{CO})_3$, este efecto se debe en cierta manera a la glicerina que actuó como disolvente de la CH favoreciendo la precipitación y recristalización del $\text{Ca}(\text{CO})_3$ al incrementar la temperatura, este hecho se fundamentó debido a que se encuentra reportado el uso de alcoholes entre ellos la glicerina como disolventes en la precipitación y crecimiento de polimorfos del carbonato de calcio [6].

Por otra parte, en la industria la calcita es un material que se obtiene principalmente por la precipitación de cal hidratada en contacto con flujo de CO_2 favoreciendo la formación de $\text{Ca}(\text{CO})_3$ [7]. Aunque, en nuestro caso este hecho es descartado por dos factores: primero el CO_2 que pudo quedar atrapado al inicio de la reacción fue desplazado por el empleo de una atmosfera de N_2 evitando así que precipitara el $\text{Ca}(\text{CO})_3$, y segundo, la solubilidad del CO_2 disminuye a medida que aumenta la temperatura evitando así la precipitación de $\text{Ca}(\text{CO})_3$ [8].

Tabla 3.2 Tamaño de cristal del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Ca}(\text{CO})_3$ a diferentes temperaturas.

Muestra	$L_{(101)}, (\text{Å})^*$	$L_{(104)}, (\text{Å})^*$
30 °C	197	161
60 °C	-	294
70 °C	-	343

* $\text{Ca}(\text{OH})_2$, * $\text{Ca}(\text{CO}_3)$

3.2 Mecanismo de formación del DC

A continuación se presenta el mecanismo de reacción entre la cal hidratada y glicerina propuesto por Sánchez-Cantú *et al.* [3], en primer lugar dos moléculas de glicerina reaccionan con la superficie del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, donde los oxígenos del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ interactúan con las moléculas de glicerina abstrayendo un protón de cada molécula de la glicerina y generando la formación del anión gliceróxido (figura 3.7). Posteriormente, este anión reacciona con iones calcio (Ca^{2+}) disueltos generando la formación del DC y agua (figura 3.8).

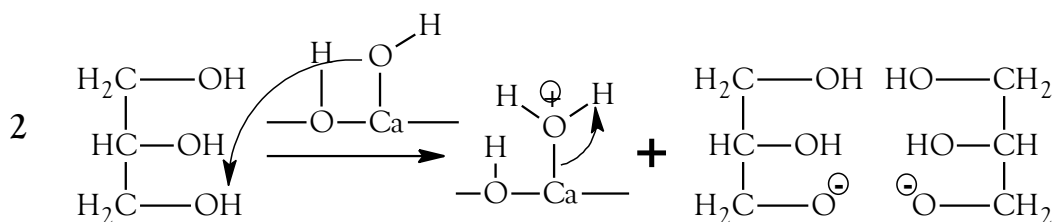


Figura 3.7 Mecanismo de reacción del DC. Paso 1.

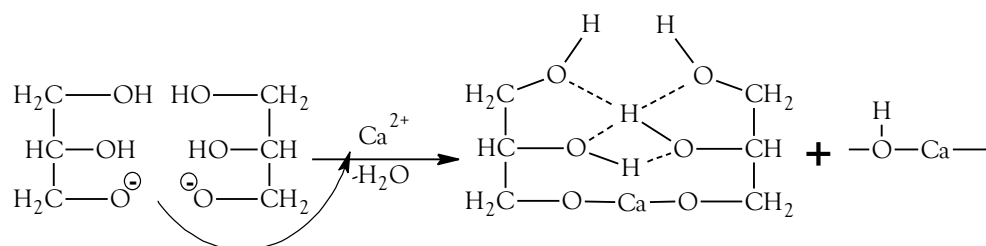


Figura 3.8 Mecanismo de reacción del DC. Paso 2.

3.3 Preparación del catalizador, efecto de lavado y secado

La figura 3.9 muestra primero la reproducibilidad del DC, en seguida se presenta el efecto de lavado de la pasta resultante que se obtuvo de la reproducibilidad del DC y finalmente se muestra el resultado de secar la pasta lavada mediante dos procesos diferentes. En primer lugar este proceso de lavado se realizó con agua decarboxatada con el fin de eliminar el exceso de glicerina que se utilizó durante la síntesis de formación del material. Seguido de esto, el proceso de secado de la pasta se realizó con el fin de obtener un polvo ya que sería muy difícil precisar la cantidad exacta de catalizador utilizado en forma de pasta.

La primer muestra etiquetada como (DC 120 min “B”) es el resultado de preparación del DC bajo las condiciones de síntesis que se determinaron anteriormente; posteriormente al material se le realizó un lavado para eliminar el exceso de glicerina que se utilizó durante su síntesis, en el difractograma se muestra etiquetado como (DC 120 min “A”). El análisis muestra claramente que después de realizar el lavado, la fase del DC desapareció por completo mostrando solamente la permanencia de las fases $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y calcita, de esto se puede inferir que el DC es un material soluble en agua.

Después la pasta lavada fue sometida a dos procesos de secado diferentes, en uno el secado se realizó bajo los rayos del sol en un desecador a fin de evitar su contaminación con el medio ambiente (DC 120 min "A" Sol). El resultado de esta acción muestra que la estructura cristalina del material no presenta ningún cambio manteniendo las mismas fases cristalinas de la pasta lavada.

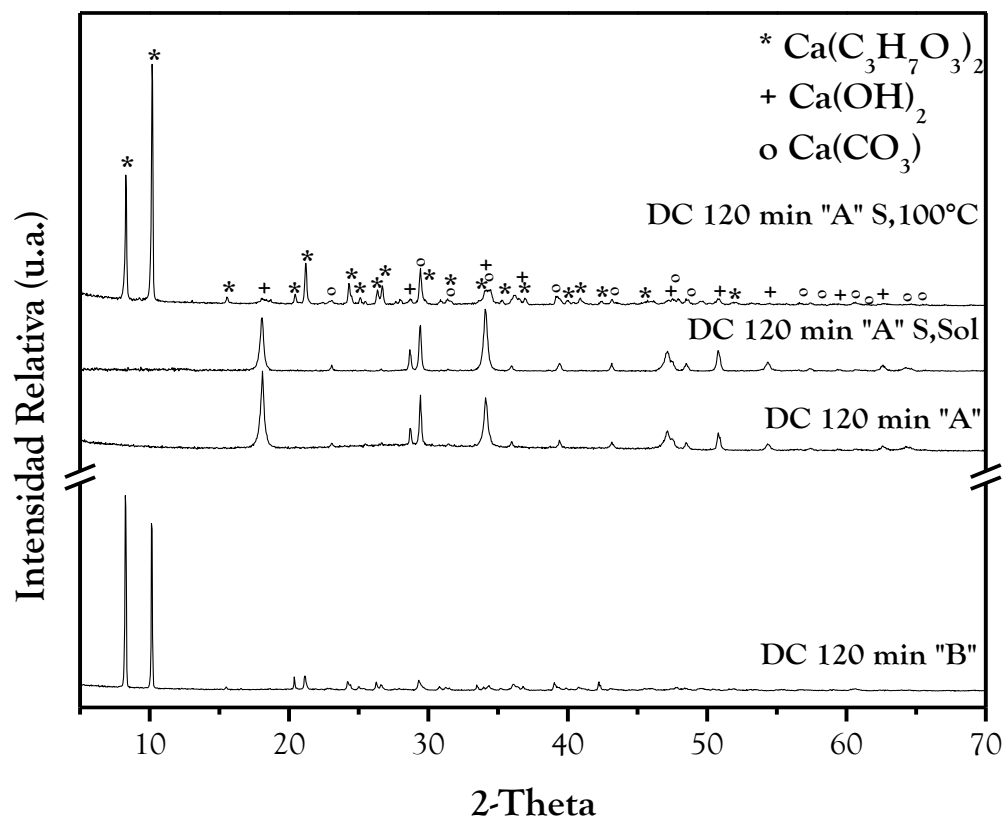


Figura 3.9 Efecto del lavado y secado del catalizador preparado.

Por otro lado, la pasta que se trató térmicamente en la estufa de calentamiento mostró la reaparición de la fase DC con la disminución consecuente de las señales del $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Este mecanismo de reaparición de la estructura cristalina se asemeja al trabajo realizado por Pfeiffer *et al.* [9], en donde ellos prepararon materiales cerámicos por el método de combustión. Los autores realizaron un experimento en donde mezclaron LiOH , TiO_2 o ZrO_2 y urea en agua, después este material es lavado y pareciera que las especies litio desaparecieron; sin embargo, estas se encuentran difusas dentro de las partículas TiO_2 o ZrO_2 .

seguidamente se realiza el proceso de combustión formando el material cerámico, en nuestro caso sucedió algo similar, ya que cuando el DC fue lavado para eliminar el exceso de glicerina también el DC fue lavado ocasionando que la fase DC desapareciera y solo permanecieran la fase $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y calcita. No obstante, después de un proceso térmico la fase DC reapareció, esto debido a que partículas de glicerina que no se lavaron completamente reaccionaron de nuevo con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ favoreciendo nuevamente la formación del DC bajo un proceso térmico, a pesar de no alcanzar altas temperaturas como en el proceso de combustión, la temperatura de 100°C fue suficiente para volver a formar el material. Aunado a esto, es evidente que las señales ubicadas en 8.28° y 10.16° de 2θ tiene diferente intensidad que las señales generadas por la pasta (DC 120 min “B”) este fenómeno puede ser explicado por el crecimiento preferencial de cristales en los planos cristalinos es decir, cada sustancia tiene una forma cristalina correspondiente a un determinado ordenamiento espacial de los átomos que la componen. Sin embargo, de acuerdo a las condiciones del medio de crecimiento o formación del cristal conducen a la modificación del tamaño del cristal ocasionan que los planos cristalinos ubicados en la superficie o caras de un cristal e incluso alojados dentro del cristal generen una orientación preferencial de crecimiento lo cual se refleja con el incremento o disminución de las reflexiones generadas por el material [10].

3.4 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La MEB se utilizó para determinar la morfología que presenta el DC al hacer reaccionar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y glicerina. En este mismo sentido, también se realizó el análisis de la CH que se utilizó como material precursor. En la figura 3.10 se muestra la micrografía de la CH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en esta imagen se aprecia que este material está constituida por partículas agrupadas en forma de placas, se tiene reportado que este tipo de apilamientos y forma de partículas es generado por el método de obtención de la cal hidratada al hacer reaccionar óxido de calcio y agua [11], es decir, partículas individuales son formadas por partículas más pequeñas unidas entre sí durante el proceso de la hidratación, además de que la superficie de estas partículas tienden a ser muy áspera [12].

Adicionalmente, se determinó el cálculo del tamaño promedio de partícula de la CH y del DC, este cálculo se realizó de las imágenes que se obtuvieron de diferentes zonas de los materiales (CH y DC) con el objetivo de tener un valor representativo del tamaño promedio de las partículas. La medición de las partículas se realizó con ayuda del software *paint shop pro* encontrando que la cal hidratada muestra un tamaño promedio de partícula de $0.180\ \mu\text{m}$ con un espesor promedio de partícula de $0.018\ \mu\text{m}$.

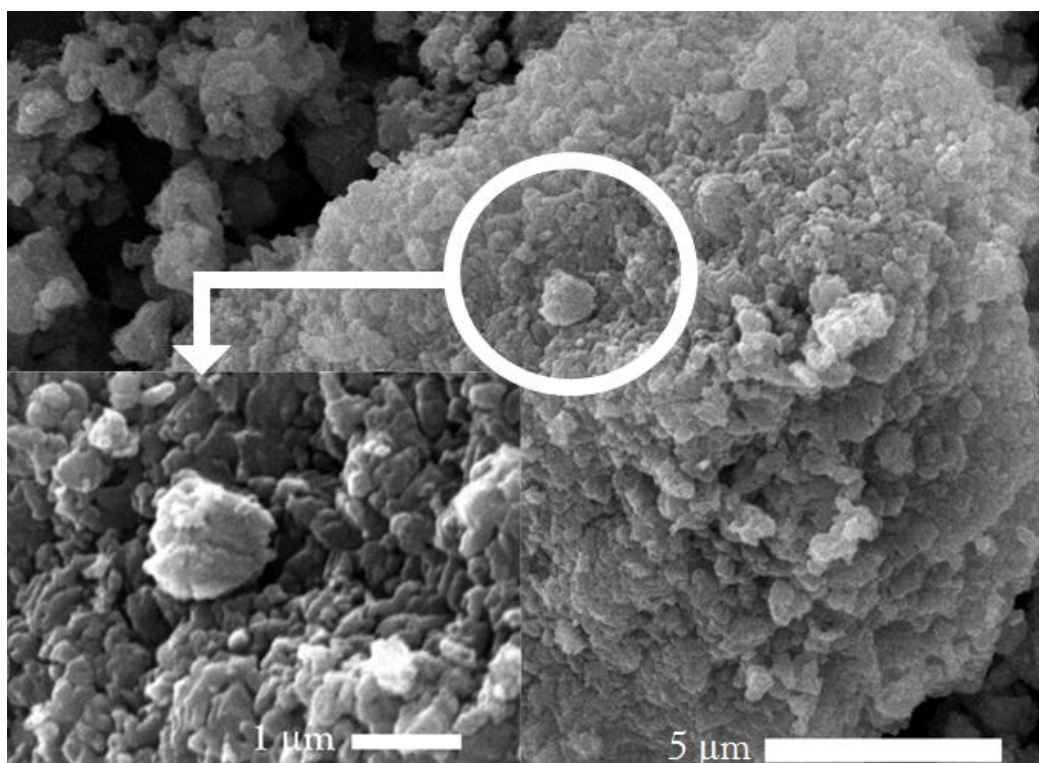


Figura 3.10 Micrografía de la cal hidratada.

En la figura 3.11 se muestra la morfología del DC, la forma que presenta este tipo de partículas se asemeja a un paralelepípedo y es similar al que obtuvieron Kouzu *et al.* [2,13]. por inmersión de óxido de calcio y glicerol a reflujo de metanol y a las cuales denominaron “rocas angulares”.

En otro contexto, la imagen presenta partículas de menor tamaño las cuales rodean a las partículas o se encuentran depositadas sobre partículas del DC, de este arreglo se puede inferir que la formación del DC se generó por un proceso de disolución-precipitación-

cristalización, donde primero se genera la lixiviación del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en combinación con la glicerina generando la formación de iones Ca^{2+} y después estos iones son precipitados juntos con partículas de la CH generando la formación de centros de nucleación (*clusters*) los cuales posteriormente crecen generándose un proceso de cristalización. Durante este proceso de cristalización también ocurre simultáneamente un proceso conocido como maduración de Ostwald [14], en donde a partir de partículas pequeñas se agrupan para generar el crecimiento de partículas de mayor tamaño.

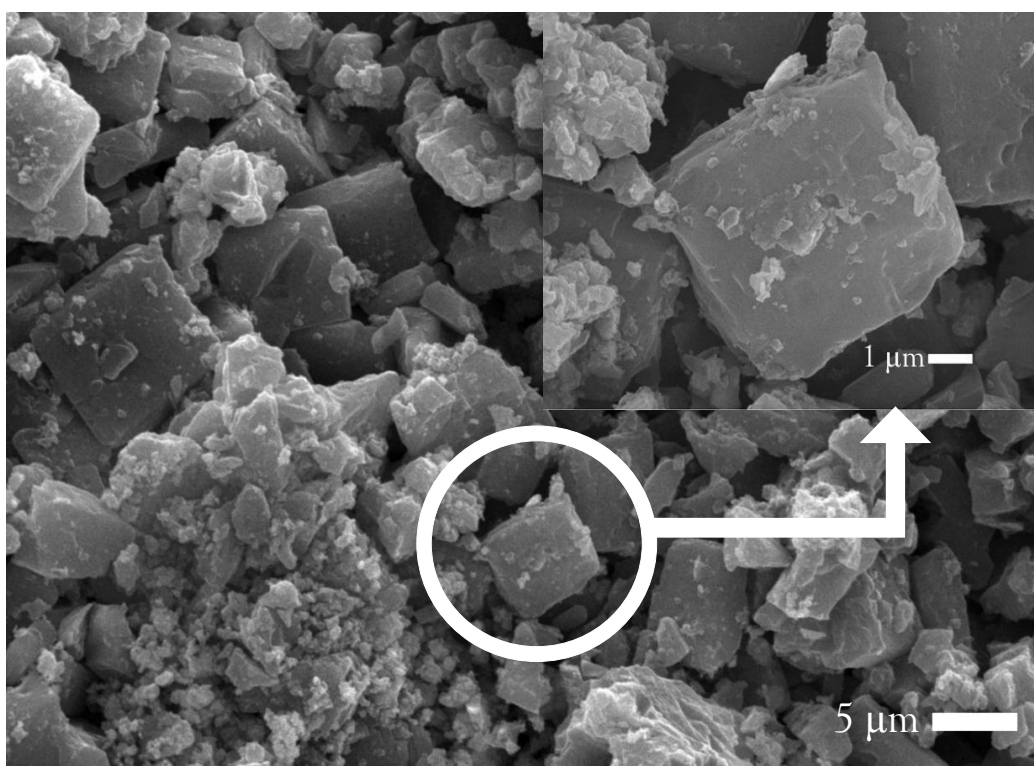


Figura 3.11 Imagen de la formación del DC.

En la figura 3.12A se aprecia la forma cúbica de la superficie de la partícula y en la figura 3.12B se presenta la imagen de las partículas de canto, las cuales se asemejan a las obtenidas por Nogueira después de evaluar aceite de residuo en la reacción de transesterificación [15]. De acuerdo al cálculo realizado se determinó que el DC muestra un tamaño promedio de partícula de $2.122 \mu\text{m}$ con un espesor promedio de $0.960 \mu\text{m}$.

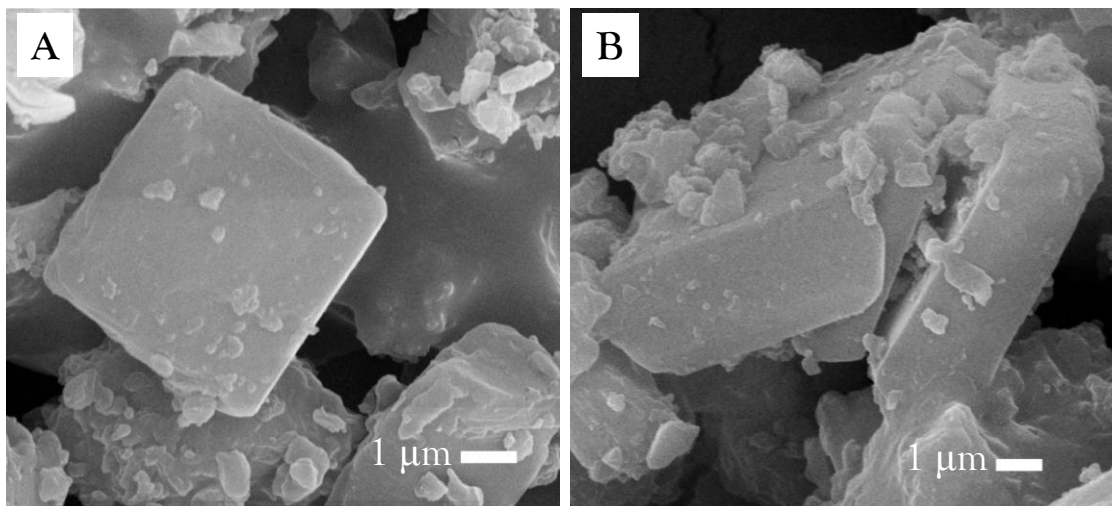


Figura 3.12 Morfología del DC: A) Vista superficial, B) Vista de canto.

3.5 Reacción de transesterificación

Actualmente, se encuentra reportado la obtención de biodiésel a partir de aceite de ricino bajo diferentes condiciones de reacción y empleando diferentes tipos de catalizadores [16-17]. No obstante, en este trabajo se realizó el estudio de las condiciones óptimas en la reacción (cantidad de catalizador, relación alcohol:aceite, tiempo de reacción y temperatura de reacción) utilizando el DC que se obtuvo anteriormente a partir de cal hidratada. Para esto se partió de las siguientes condiciones iniciales: 10 mL de aceite de ricino, 5.1 mL de metanol, 0.05 g de catalizador, temperatura de reacción de 60°C y 120 minutos de tiempo de reacción.

3.5.1 Efecto de la cantidad de catalizador

Para el estudio de este parámetro de reacción se inició con el uso de 0.05 g de DC como catalizador obteniendo una conversión de 5%; posteriormente, se fueron incrementando las cantidades del catalizador hasta encontrar la conversión total de la materia prima, los resultados se muestran en la figura 3.13.

De acuerdo a la gráfica, se muestra una tendencia de crecimiento ya que al aumentar la cantidad de catalizador, incrementa la conversión de la materia prima a ésteres metílicos, logrando su máximo de conversión al empleo de 0.20 g de catalizador. En este sentido, este

fenómeno de crecimiento de conversión se debe al aumento de sitios activos logrando una mayor grado de transformación en la materia prima ya que el número de sitios activos se cuantifica por cantidad unitaria de catalizador [18]. En relación a este parámetro, este efecto de crecimiento lo han presentado algunos autores empleando catalizadores básicos sólidos en la transesterificación de aceite de soya [19-20].

Finalmente, de estos resultados se determinó que la cantidad de catalizador idónea fue de 0.15 g logrando una conversión del 99% ya que no mostraba un cambio relevante respecto al resultado logrado con 0.20g de catalizador.

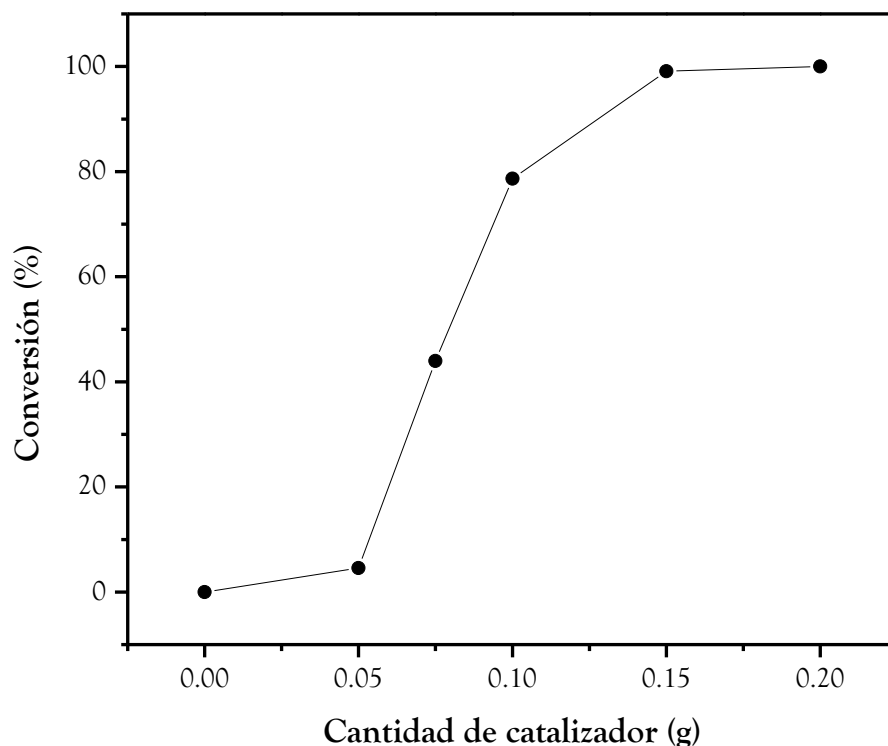


Figura 3.13 Efecto de la cantidad de catalizador en la reacción de transesterificación.

3.5.2 Efecto de la relación alcohol: aceite (vol)

Considerando 10 mL de aceite de ricino, 0.15 g de catalizador, temperatura de reacción de 60 °C y 120 minutos de tiempo de reacción, se evaluó el efecto de la relación alcohol: aceite partiendo del valor estequiométrico de la reacción de 1.3 mL de metanol hasta 5.1 mL de metanol. En la figura 3.14 se presentan los resultados obtenidos.

El efecto del incremento de metanol fue evidente ya que se lograron conversiones de 32%, 62%, 70%, 72%, 83%, 95%, 96% y 99% para las relaciones metanol: aceite de 0.13, 0.17, 0.25, 0.35, 0.40, 0.45, 0.48 y 0.51, correspondientemente. De acuerdo a esto algunos autores reportan el uso de un exceso de metanol debido a la naturaleza reversible de la reacción logrando desplazar el equilibrio de la reacción hacia los productos para lograr la máxima producción de ésteres metílicos [21].

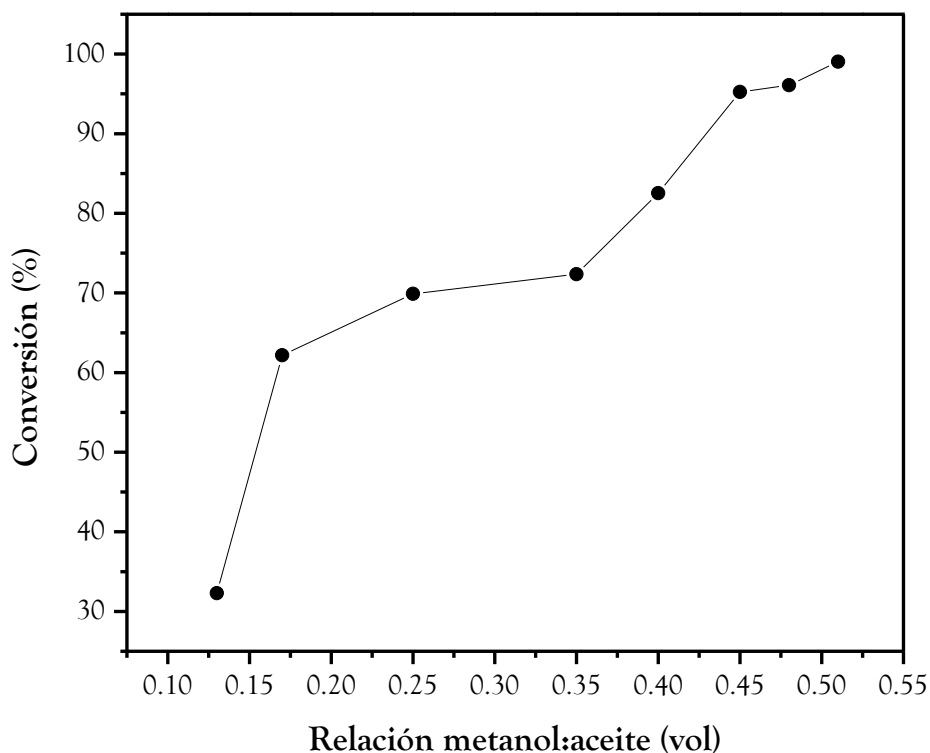


Figura 3.14 Efecto de la relación metanol: aceite.

3.5.3 Efecto del tiempo de reacción

El tiempo de reacción (figura 3.15) se evaluó de 10 a 150 minutos considerando 10 mL de aceite de ricino, 5.1 mL de metanol, 0.15 g de catalizador, y temperatura de reacción de 60°C, en la figura 3.9 se muestra la tendencia de crecimiento obteniendo conversiones de 41%, 81%, 95%, 93%, 99% y 100% en tiempos de reacción de 10, 30, 60, 90, 120 y 150 minutos, respectivamente.

De acuerdo a los resultados obtenidos se determinó como parámetro adecuado 120 minutos de reacción ya que aunque se prolongó la reacción hasta 150 minutos la conversión de la reacción no presenta un cambio considerable.

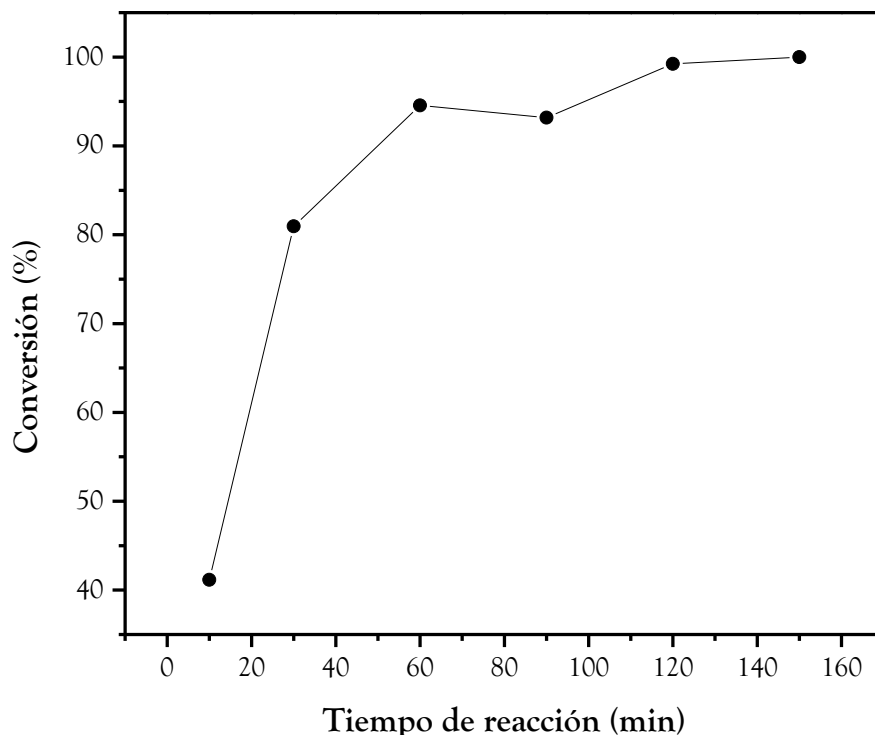


Figura 3.15 Efecto del tiempo de reacción.

3.5.4 Efecto de la temperatura de reacción

Finalmente, la temperatura de reacción se determinó como último parámetro de investigación utilizando DC como catalizador sólido; en este estudio se emplearon las condiciones que se determinaron previamente: 10 mL de aceite de ricino, 5.1 mL de metanol, 0.15 g de catalizador y 120 minutos de reacción, el estudio de la temperatura de reacción se inició en 25°C (temperatura ambiente) aumentando el intervalo de temperatura en 10°C y finalizando en 60°C. Los resultados se evidencian en la figura 3.16, la cual enseña que para las temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C, 55°C y 60°C se obtuvieron conversiones de 45%, 83%, 90%, 100% y 100%, respectivamente. Está reportado que a temperatura ambiente (25°C) se logran conversiones bajas de producto lo cual indica una baja velocidad

de reacción [22]. Sin embargo, también está reportado que el aumento de la conversión se ve reflejado por el incremento de la temperatura [23-24] lo cual concuerda con lo observado en este trabajo. De lo anterior fue evidente que a la temperatura de 55°C se consiguió el mayor porcentaje de conversión.

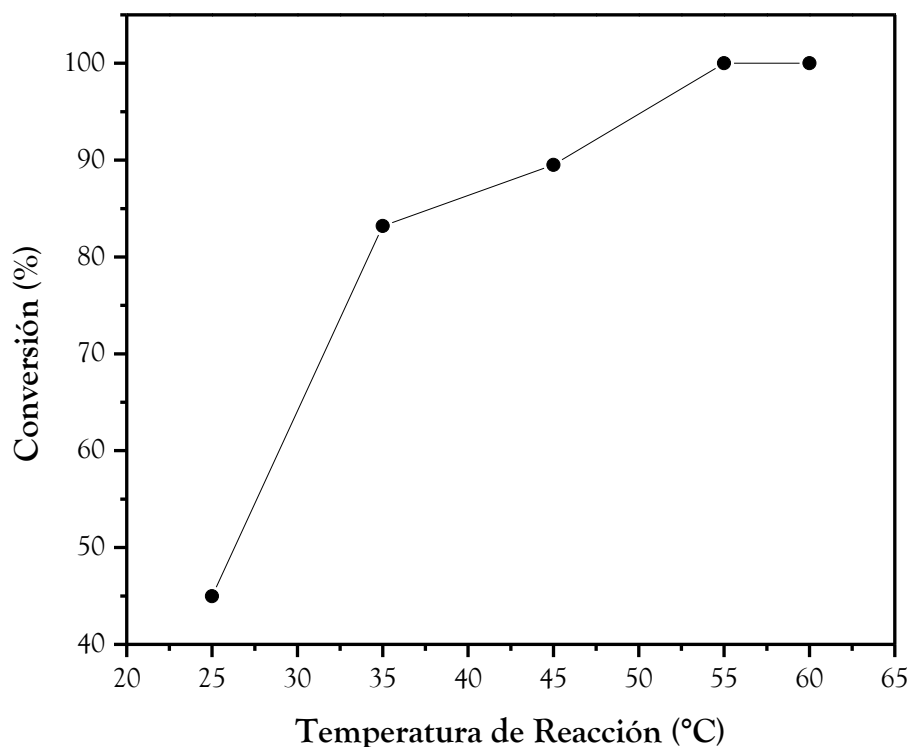


Figura 3.16 Efecto de la temperatura de reacción.

3.6 Reúso del catalizador

El estudio de los reúsos del catalizador se realizó manteniendo las mismas condiciones experimentales determinadas anteriormente, tales como relación metanol:aceite, tiempo de reacción, temperatura de reacción y cantidad de catalizador. Como se mencionó inicialmente el empleo de catalizadores heterogéneos presenta ventajas importantes como una fácil separación del catalizador, procesos que no requieren de lavados, son materiales económicos, entre otros. En relación a esto, este experimento fue realizado con el fin de determinar la estabilidad del catalizador a través de sus reúsos en la reacción de transesterificación.

Para el caso del catalizador este fue recuperado después de cada corrida eliminando la porción líquida de la reacción por centrifugación para su posterior evaluación adicionando nuevas cantidades de materia prima (metanol y aceite), al reactor.

En la figura 3.17 se muestra el efecto que sufrió el catalizador después de cada reacción, donde es evidente que después del primer uso la estructura cristalina del DC desapareció casi por completo ya que las señales del DC muestran una insignificante intensidad comparada con la señal de la calcita; después del primer y segundo, se pudo apreciar que la fase DC desapareció por completo evidenciando la presencia de la calcita como única fase cristalina; los resultados obtenidos por DRX están íntimamente ligados a los que se obtuvieron por RMN¹H ya que se lograron porcentajes de conversión de 100%, 6% y 0% para el primer uso (1U), primer reúso (1R) y segundo reúso (2R), respectivamente (figura 3.18).

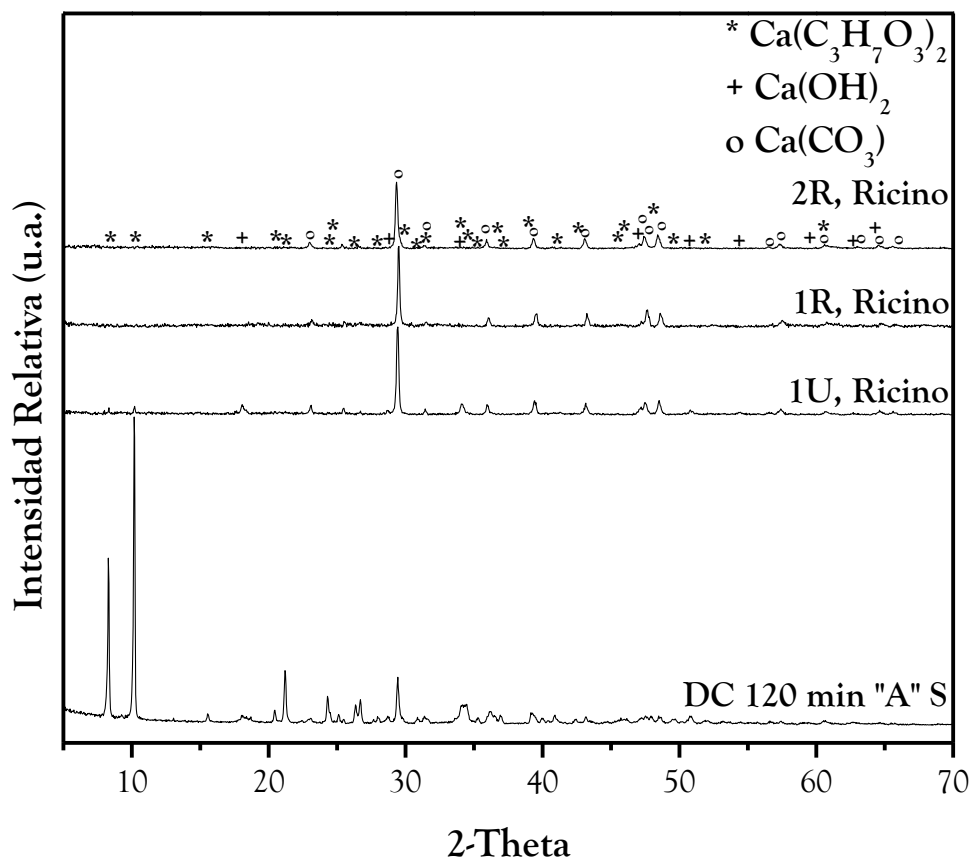


Figura 3.17 Patrones de difracción de rayos X de las muestras obtenidas a partir de los reúsos del catalizador con aceite de ricino.

Es evidente que estos porcentajes obtenidos muestran una rápida pérdida de conversión de la materia prima debido a la disminución catalítica del DC. Esta pérdida de actividad catalítica correspondió a un proceso de lixiviación del catalizador durante la reacción de transesterificación [25-26].

Por último, del carbonato de calcio se puede decir que se convirtió en la fase principal cristalina durante los reúsos sin mostrar alguna actividad catalítica ya que se tiene reportado que este actúa como catalizador en presencia de grasas y aceites por arriba de los 200°C [27].

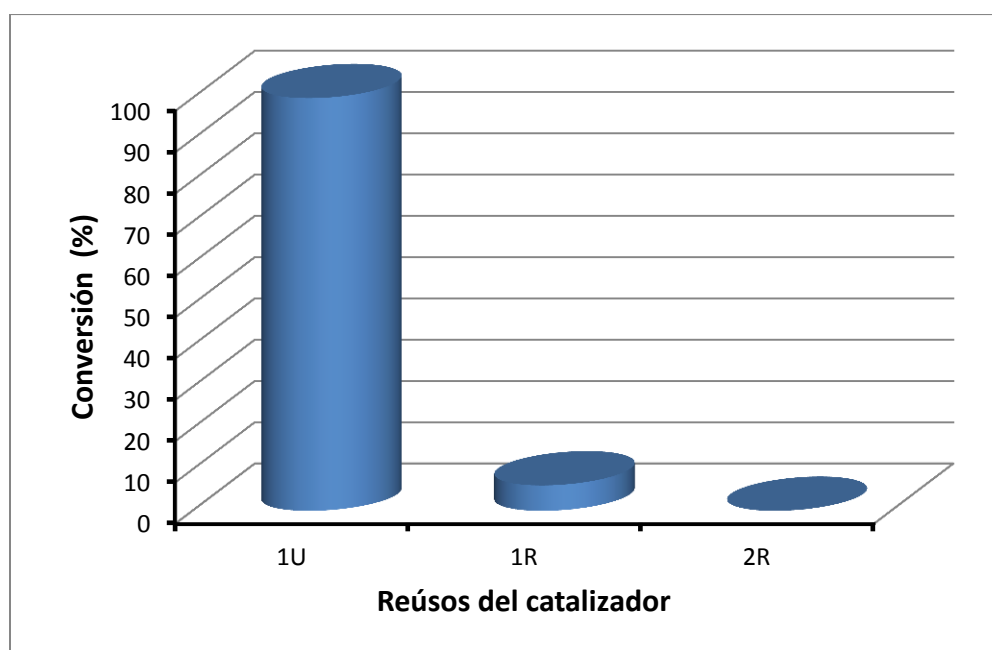


Figura 3.18 Porcentaje de conversión alcanzado en los reúsos del catalizador con ricino.

Por otra parte, se realizó el mismo experimento empleando aceite de soja bajo las mismas condiciones de reacción aplicadas anteriormente con el aceite de ricino para comparar verificar la estabilidad del catalizador con otro aceite.

En la figura 3.19 se muestra el difractograma del catalizador obtenido después de su evaluación en los reúsos con soja. El porcentaje de conversión fue de 73%, 79% y 43% para el primer uso (1U), primer reuso (1R) y segundo reuso (2R), respectivamente (figura 3.20).

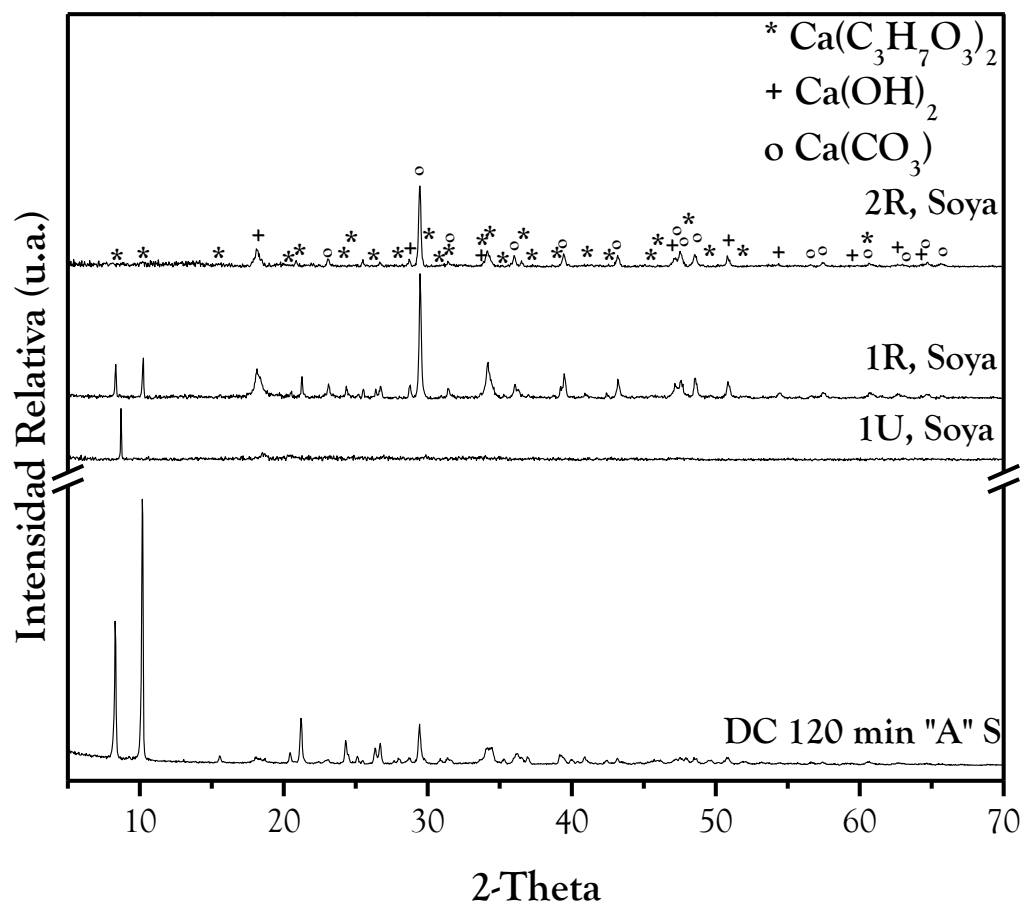


Figura 3.19 Patrones de difracción de rayos X de las muestras obtenidas a partir de los reúsos del catalizador con aceite de soya.

Comparando el aceite de soya con el aceite de ricino, este mostro una conversión parcial después del primer uso y esto puede ser debido a que las condiciones de reacción no fueron las adecuadas. En relación a esto, al analizar el difractograma de este catalizador fue evidencia también un proceso de lixiviación del catalizador.

Después del primer reuso se puede decir que la conversión a ésteres metílicos aumento ligeramente, esto se puede corroborar por el ligero aumento en la intensidad de la fase del DC, este efecto se debió a que el catalizador reutilizado contenía aun en su estructura cierta concentración de moléculas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lo cual provocó que estas reaccionaran con las moléculas de glicerina generadas favoreciendo el ligero aumento en la conversión sin

embargo durante este proceso la lixiviación también ocurrió favoreciendo la disminución de los iones Ca^{2+} del catalizador [25].

Por último, en el tercer reuso no se muestra la presencia de la fase DC demostrando dos cosas: 1) el catalizador termino por disolverse en el medio de reacción o 2) la concentración del DC fue tan pequeña que supero el límite de detección de la técnica.

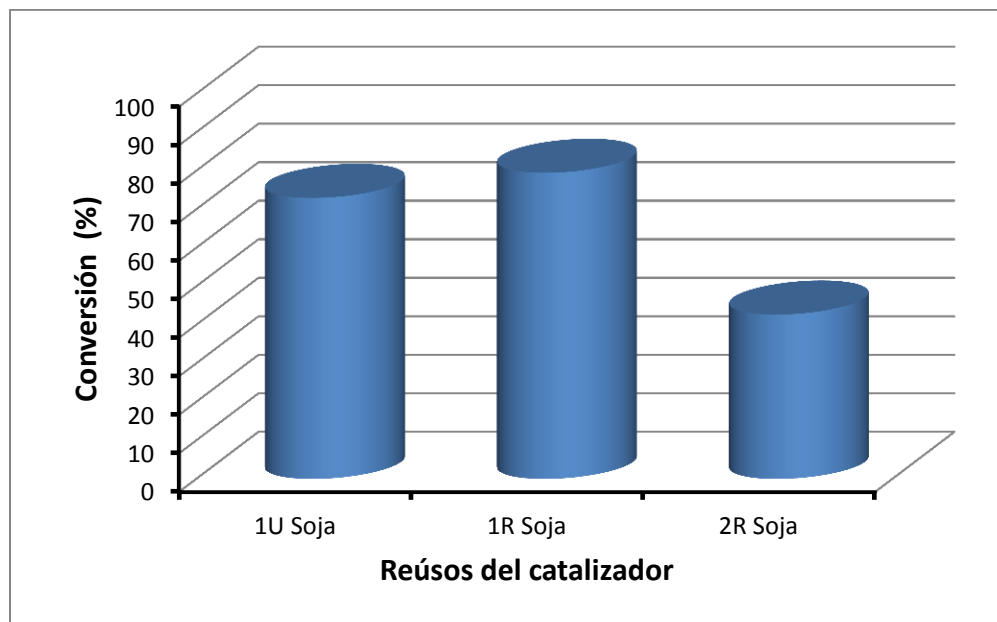


Figura 3.20 Porcentaje de conversión alcanzado en los reusos del catalizador con soya.

3.7 Mecanismo de reacción en la reacción de transesterificación

Primero el catalizador es considerado como una base de Bronsted (figura 3.21) ya que tiene la capacidad de aceptar protones H^+ [28], este al ponerse en contacto con el metanol este extrae un protón del metanol para generar el anión metoxi, este anión es considerado un nucleófilo fuerte debido a su alta actividad catalítica [28].

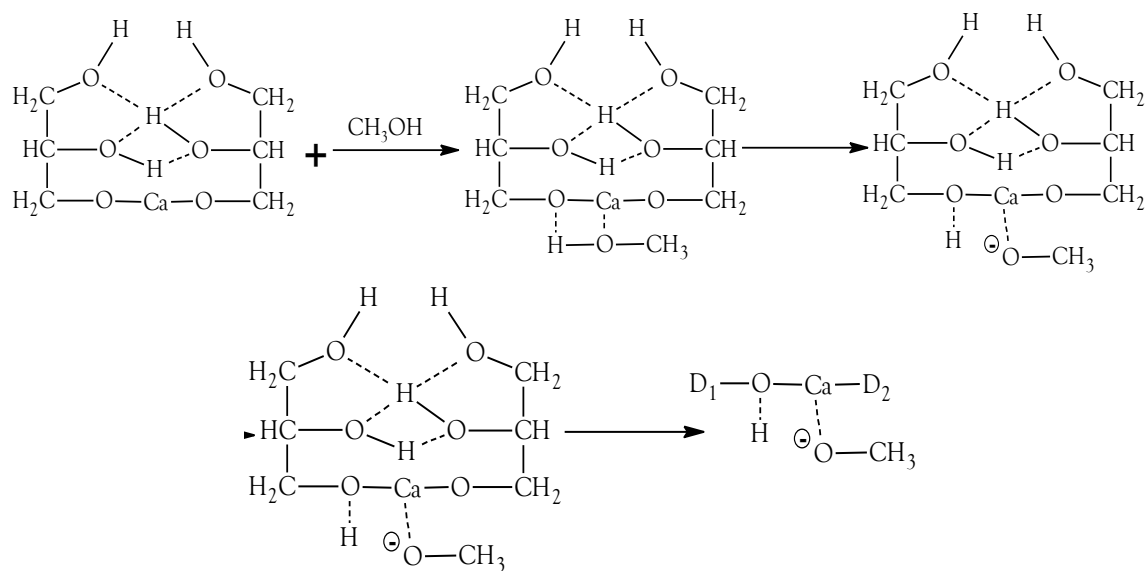


Figura 3.21 Mecanismo de la reacción de transesterificación. Paso 1.

Después, el anión metoxi generado (figura 3.22) realiza un ataque nucleofílico sobre el carbono del triglicérido desplazando la densidad electrónica hacia el oxígeno adyacente dejándolo con una carga negativa, enseguida el par de electrones libres del oxígeno regresan a su posición original regenerando el doble enlace del carbonilo lo cual genera la expulsión del éster metílico.

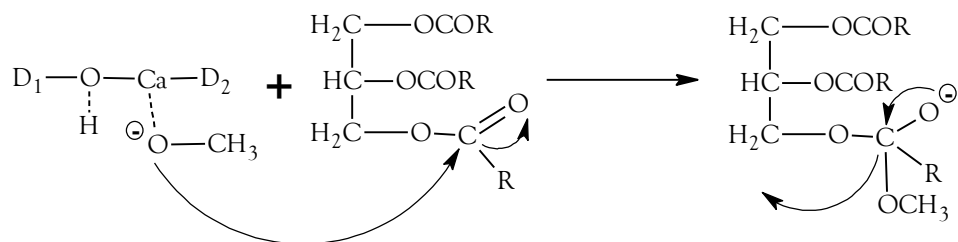


Figura 3.22 Mecanismo de la reacción de transesterificación. Paso 2.

De esta interacción, se genera la primera molécula de monoglicérido de biodiésel y el anión diglicérido (figura 3.23), para estabilizar la carga del anión diglicérido este se puede protonar con el hidrógeno que se encuentra en la superficie del DC formándose la molécula del diglicérido.

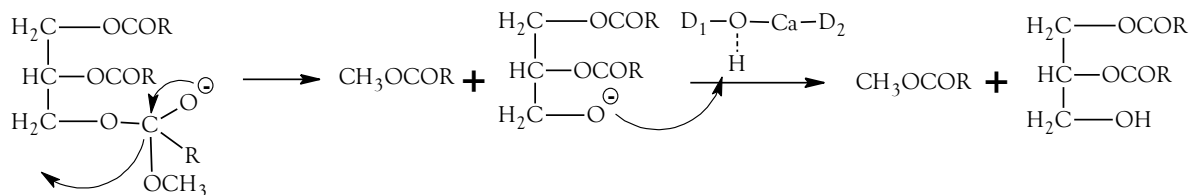


Figura 3.23 Mecanismo de la reacción de transesterificación. Paso 3.

Enseguida la reacción continúa, transformando la molécula de diglicérido en monoglicéridos para obtener finalmente tres moléculas de monoglicéridos de biodiésel y una molécula de glicerina. El mecanismo se repite en todas las moléculas de triglicéridos obteniendo biodiésel como producto principal y glicerina quedando la reacción como se muestra en la figura 3.24.

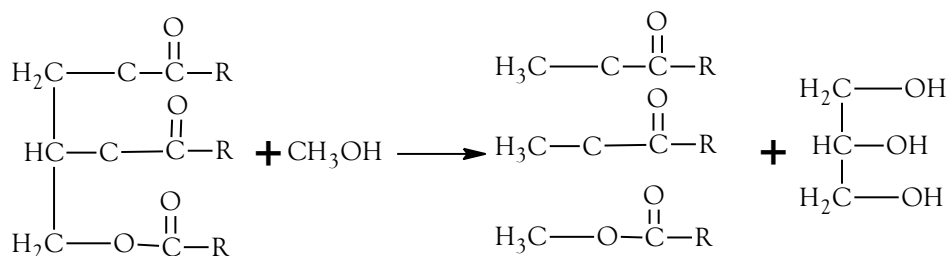


Figura 3.24 Mecanismo general de la reacción de transesterificación.

3.8 Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN¹H)

La técnica de RMN¹H fue empleada para caracterizar la materia prima, identificar las señales generadas por los productos de reacción y con ayuda de los espectros calcular las conversiones generadas después de la reacción de transesterificación.

En la figura 3.25 se presenta el espectro de RMN¹H del aceite de ricino el cual presenta un patrón de desdoblamiento de los protones glicéridos los cuales obedecen a un sistema ABX representado por $\text{RCO}_2\text{-CH}_a\text{H}_b\text{CH}_x(\text{CO}_2\text{R})\text{CH}_a\text{H}_b\text{CO}_2\text{R}$, la identificación de los desplazamientos químicos se muestra en la tabla 3.3 [29], aunado a esto, los valores de las constantes de acoplamiento presentan los siguiente valores: $J_{ab} = 12$ Hz, $J_{ax} = 6$ Hz y $J_{bx} = 4$ Hz ya que se presenta un desplazamiento químico asimétrico ubicado a $\delta = 4.22$ ppm debido a la asimetría de los protones pertenecientes al grupo metileno ($-\text{CH}_2-$).

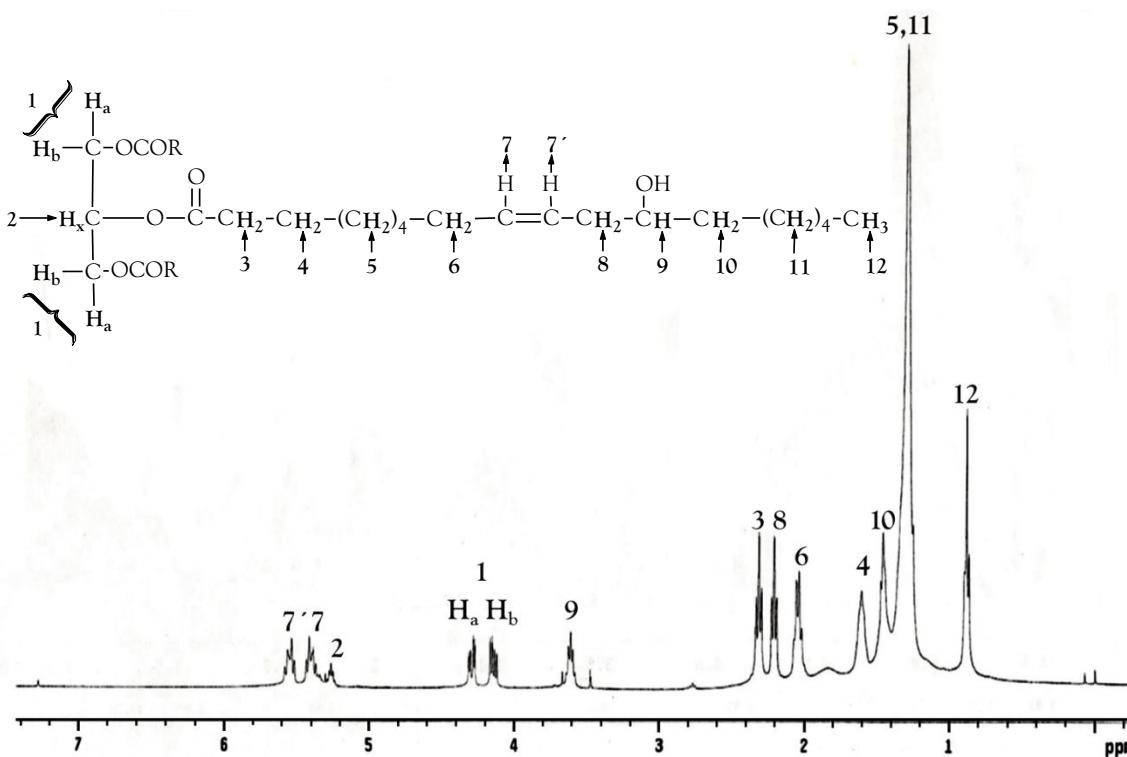


Figura 3.25 Espectro de RMN¹H del aceite de ricino.

Tabla 3.3 Asignación de los desplazamientos químicos del aceite de ricino y sus desdoblamientos.

Asignación	δ (ppm)	Señal	Integración	Grupo
12	0.88	Triplete	9H	-CH ₃
5,11	1.30	Multiplete	48H	-(CH ₂) ₄
10	1.46	Multiplete	6H	-(CH ₂) ₄ -CH ₂
4	1.60	Multiplete	6H	-CH ₂ -CH ₂ -
6	2.05	Multiplete	6H	-CH ₂ -CH=CH-
8	2.20	Triplete	6H	-CH ₂ -
3	2.31	Triplete	6H	-CH ₂ -COO-
9	3.61	Multiplete	3H	-CH ₂ -
1	4.22	Doble de dobles	4H	2 -CH ₂ -
2	5.26	Multiplete	1H	-CH-

7'	5.39	Multiplete	3H	-CH=CH-
7	5.55	Multiplete	3H	-CH=CH-

A continuación se presenta el espectro de RMN¹H con las mejores de condiciones de reacción (0.15g de catalizador, relación metanol: aceite de 0.51, tiempo de reacción de 120 min, y temperatura de reacción de 55°C) del aceite de ricino y metanol, es importante observar que en la figura 3.26 se presenta la transformación completa del aceite de ricino a ésteres metílicos ya que no se presenta la señal doble de doble generada por el los protones glicerídicos $\delta= 4.1-4.3$ ppm del aceite de ricino. También, este espectro de RMN¹H presenta la aparición de un desplazamiento químico ubicado en 3.7 ppm (figura 3.26) esta señal simple generada corresponde a los protones del grupo metilo (CH₃) integrada para 9H, los desplazamiento químicos restantes corresponden a las señales de los monoglicéridos pertenecientes a la descomposición de los triglicéridos presentes en la materia prima.

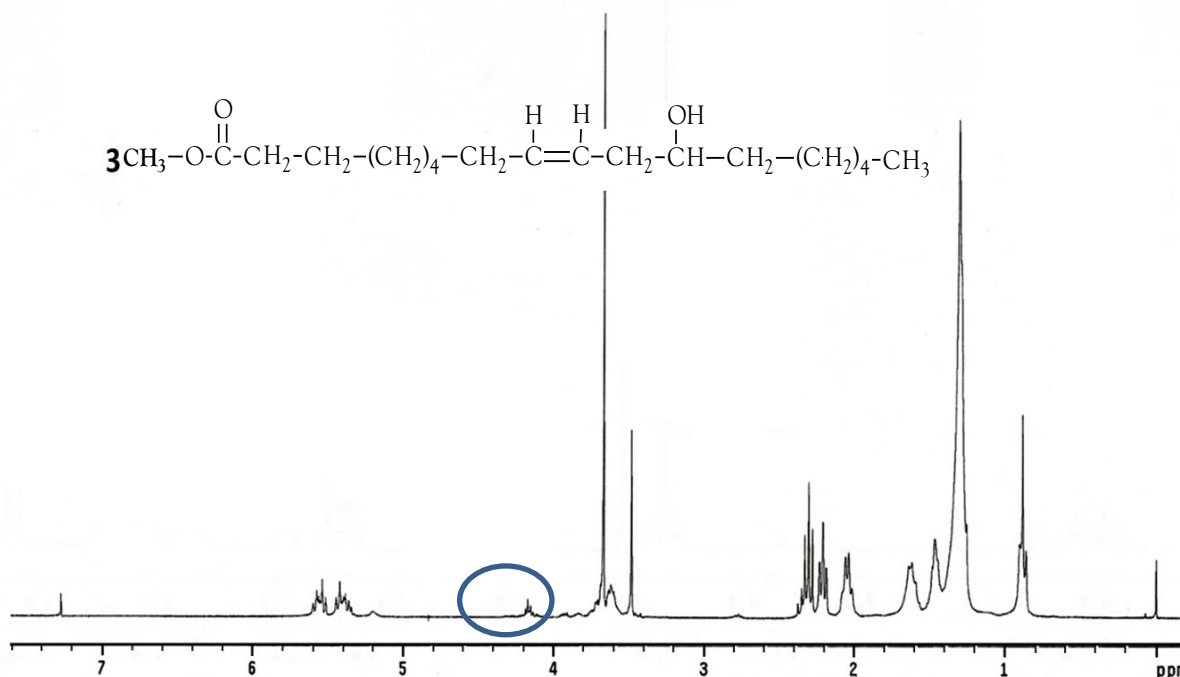


Figura 3.26 Biodiésel obtenido de la reacción de transesterificación a partir de aceite de ricino.

Por otro lado, en la figura 3.27 se muestra el espectro de RMN¹H del aceite de soya el cual presenta un patrón de desdoblamiento de los protones glicérido, aunado a esto la identificación de los desplazamientos químicos se muestran listados en la tabla 3.4. Al igual que el aceite de ricino el aceite de soya también obedece a un patrón ABX debido a los desplazamiento químicos asimétricos de los protones pertenecientes al grupo metileno (-CH₂) asignados con el número “1” del desplazamiento químico ubicado en δ= 4.22 ppm integrado para 4H, este tipo de sistemas son representados de la siguiente manera: RCO₂-CH_aH_bCH_x(CO₂R')CH_aH_bCO₂R'', los cuales a su vez presentan los siguientes valores de las constantes de acoplamiento: J_{ab}= 12 HZ, J_{ax}= 6Hz y J_{bx}= 4 Hz [30].

Además, el aceite de soya presenta una composición variada de glicéridos de ácidos de acuerdo a lo reportado por Walter y George [31], de los cuales destacan el ácido linoleico, ácido oleico y ácido palmítico, con valores aproximados de 51.5%, 33.4% y 6.8% respectivamente. De ahí, que la composición principal de los triglicéridos sean cadenas palmíticas, oléicas y linoléicas (figura 3.27) [32].

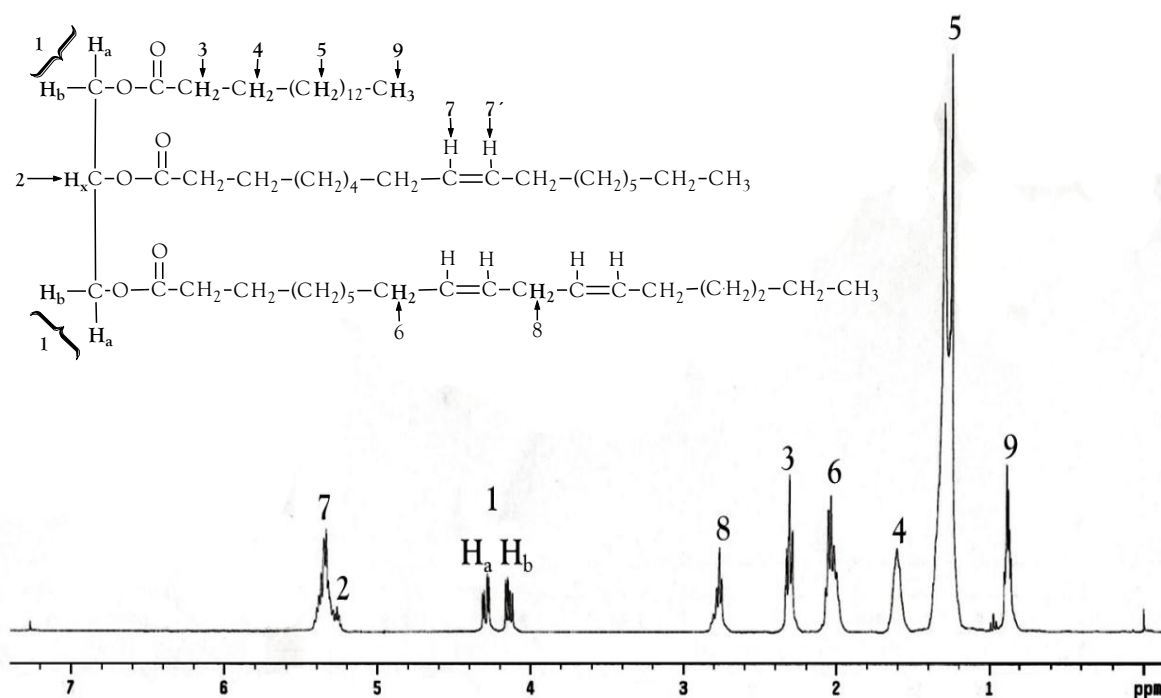


Figura 3.27 Espectro de RMN¹H del aceite de soya.

Tabla 3.4 Asignación de los desplazamientos químicos del aceite de soya y sus desdoblamientos.

Asignación	δ (ppm)	Señal	Integración	Grupo
9	0.89	Multiplete	9H	-CH ₃
5	1.27	Multiplete	51H	-(CH ₂) ₅ -
4	1.61	Multiplete	6H	-(CH ₂) ₄ -CH ₂ -CH ₂ -
6	2.03	Multiplete	10H	-CH ₂ -CH ₂ -(CH ₂) ₄ -
3	2.31	Triplete	6H	-CH ₂ -COO-
8	2.76	Triplete	4H	-CH ₂ -CH=CH-
1	4.22	Doble de dobles	4H	RCO-O-CH ₂ -CH-CH ₂
2	5.26	Multiplete	1H	RCO-O-CH ₂ -CH-CH ₂ RCO
7	5.34	Multiplete	8H	-CH=CH-

En seguida, se presenta el espectro de RMN¹H de los ésteres metílicos del aceite de soya (figura 3.28), el cual se obtuvo bajo las mismas condiciones de reacción empleadas con el aceite de ricino. Este espectro muestra que bajo estas condiciones de reacción no se tiene la transformación completa del aceite de soya a ésteres metílicos debido a que se presenta la señal doble de doble generada por los protones glicéricos $\delta = 4.1-4.3$ ppm del aceite de soya.

Por otro lado, se observa la generación de un desplazamiento químico ubicado en $\delta = 3.66$ ppm diferente a la señal generada por el aceite de ricino. La señal generada pertenece a los protones del grupo metilo (CH₃) la cual también es integrada para 9H, es importante mencionar que aún se encuentran presentes las señales de los protones de los glicéridos lo cual se corrobora con una conversión incompleta de la materia prima alcanzando solo el 73% de transformación.

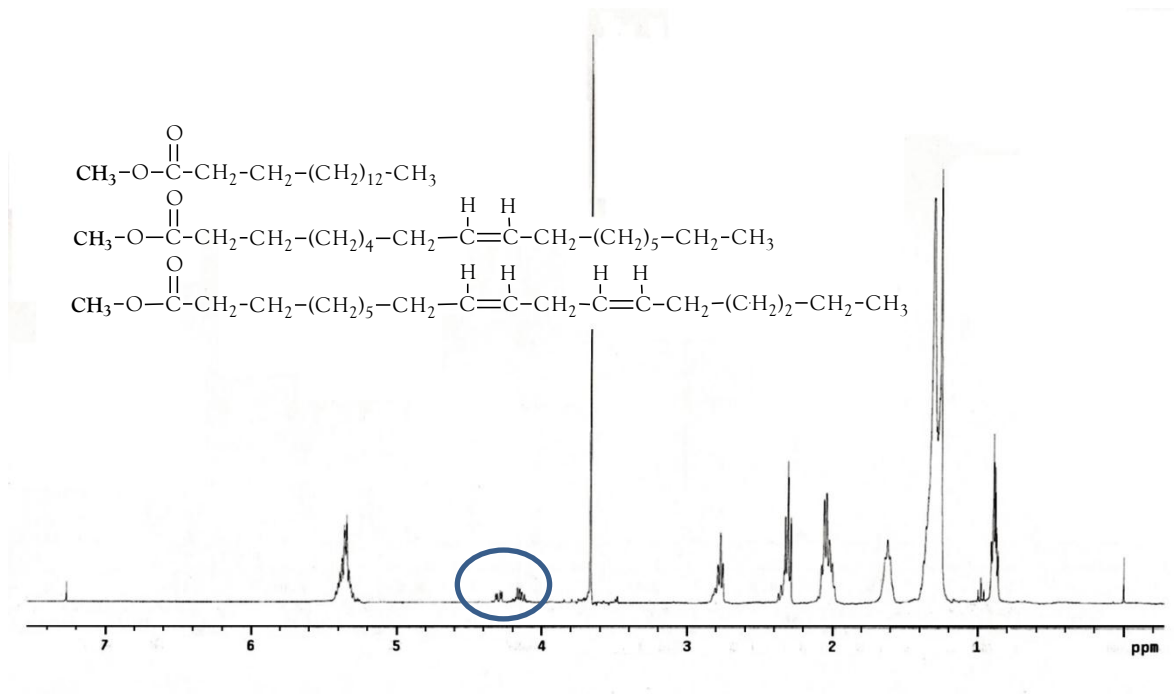


Figura 3.28 Biodiésel obtenido de la reacción de transesterificación a partir de aceite de soya.

3.9 Estabilidad del catalizador en medios líquidos

A continuación, se presentan los resultados obtenidos del proceso de disolver el DC en diferentes medios líquidos (agua descarbonatada, metanol, aceite de ricino y aceite de soya) a 19°C y 60°C, respectivamente para evidenciar la estabilidad de dicho material. Este estudio se realizó con el fin de ampliar las posibles causas que ocasionaron la lixiviación del catalizador durante sus reusos ya que, desde el punto de vista de la catálisis, un catalizador debe ser estable y podría cambiar ligeramente con el tiempo bajo condiciones de uso y regeneración. Sin embargo, este hecho es tan solo una teoría ya que en la realidad existen factores que conducen a la progresiva pérdida de actividad de un catalizador. Entre ellos se encuentran los reactivos y productos de reacción [33].

En todos los experimentos se colocó 0.5 g de DC en un matraz de bola, se adicionaron 30mL de líquido según fuera el caso y se dejó en agitación vigorosa a la temperatura deseada durante 30 minutos bajo flujo de nitrógeno. En la figura 3.29 se muestra que el DC es ligeramente estable en metanol a 19 °C, mientras que en agua (19°C y

60°C) y metanol (60°C) el catalizador es lixiviado ya que desaparecen las señales del DC permaneciendo solamente las fases Ca(OH)_2 y calcita.

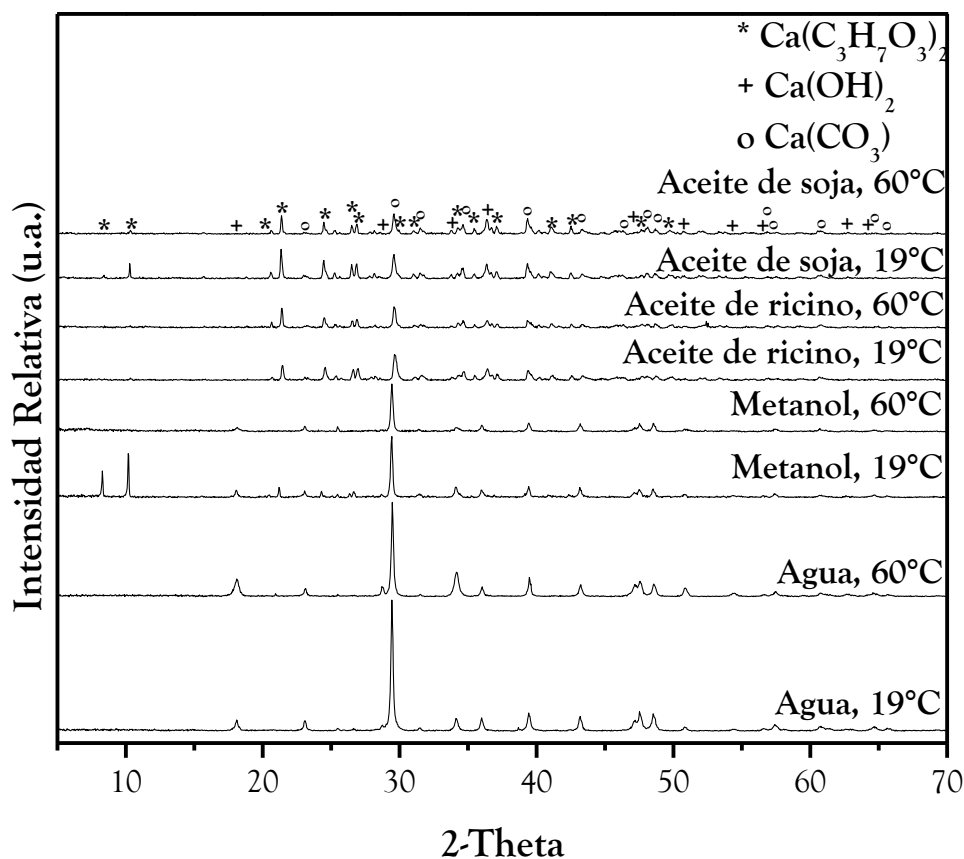


Figura 3.29 Disolución del DC en medios líquidos.

De las muestras disueltas en aceite se aprecia que las señales más intensas del DC ubicadas aproximadamente en 8.28° y 10.16° de 2θ desaparecen por completo en ambas temperaturas (19°C y 60°C) permaneciendo las demás, este efecto se atribuye a una disolución preferencial de estos planos durante los primeros 30 minutos sin embargo no se descarta que el DC continúe lixiviándose al aumentar el tiempo de disolución. Este fenómeno de lixiviación puede ser explicado de la siguiente manera: 1) los aceites están compuestos en su mayoría por ácidos grasos de triglicéridos que en su mayoría son ácidos carboxílicos, el aceite de ricino se encuentra reportado que está compuesto entre un 80-90% de ácido ricinoleico, 3-6% ácido linoleico, 2-4% de ácido oleico 1-5% de ácidos grasos como

el ácido palmítico y el ácido esteárico [34] y el aceite de soya está compuesto de ácido linoleico, ácido palmítico, ácido linolénico entre otros [35] y 2) estos ácidos carboxílicos en presencia de una base fuerte son desprotonados formando una sal de ácido carboxílico y agua [28], lo cual genera que estas sales sean lixiviadas durante el proceso de la agitación.

3.10 Bibliografía

- [1] Wang, L. K., Hung, Y. T., Shammass, N. K. (2007). Lime Stabilization. In Wang, L. K., Shammass, N. K., Hung, Y. T. (Eds.). *Biosolids Treatment Processes*. Totowa, New Jersey: Humana Press.
- [2] Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Yamanaka, S., Hidaka, J. (2008). Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. *Applied Catalysis A: General*, 334, 357-365.
- [3] Sánchez-Cantú, M., Pérez-Díaz, L.M., Pala-Rosas, I., Cadena-Torres, E., Juárez-Amador, L., Rubio-Rosas, E., Rodríguez-Acosta, M., Valiente, J.S. (2013). Hydrated lime as an effective heterogeneous catalyst for the transesterification of castor oil and methanol. *Fuel*, 110, 54-62.
- [4] Grases, F. F., Costa, B. A., Söhnel, O. (2000). *Cristalización en Disolución. Conceptos básicos*. Barcelona, España.: Editorial Reverté, S. A.
- [5] Shih, S. M., Ho, CH., S., Song, Y. S., Lin, J. P. (1999). Kinetics of the Reaction of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with CO_2 at Low Temperature, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38, 1316- 1322.
- [6] Li, Q., Ding, Y., Li, F., Xie, B., Qian, Y. (2002). Solvothermal growth of vaterite in the presence of ethylene glycol, 1,2-propanediol and glycerin. *Journal of Crystal Growth*, 236, 357-362.
- [7] Kemperl, J., Maček, J. (2009). Precipitation of calcium carbonate from hydrated lime of variable reactivity, granulation, and optical properties. *International Journal of Mineral Processing*, 93, 84-88.
- [8] Dheilily, RM., Tudo, J., Sebäi, Y., Quéneudec, M. (2002). Influence of storage conditions on the carbonation of powdered $\text{Ca}(\text{OH})_2$. *Construction and Building Materials*, 16, 155-161.
- [9] Cruz, D., Pfeiffer, H., Bulbulian, S. (2006). Synthesis of Li_2MO_3 (M=Ti or Zr) by the combustion method. *Solid State Sciences*, 8, 470-475.
- [10] West, A. R. (1984). *Solid State Chemistry and Its Applications*. U. S. Editorial Jhon Wiley & Sons Ltd.

-
- [11] Sabah, E., Özdemir, O., Koltka, S. (2013). Effect of ball mill grinding parameters of hydrated lime fine grinding on consumed energy. *Advanced Powder Technology*, 24, 647-652.
- [12] Liang, S. Ch., Zhang, J. P., Fan, L. S. (1996). Electrostatic Characteristics of Hydrated Lime Powder during Transport. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35, 2748-2755.
- [13] Kouzu, M., Hidaka, J., Wakabayashi, K., Tsunomori, M. (2010). Solid base catalysis of calcium glyceroxide for a reaction to convert vegetable oil into its methyl esters. *Applied Catalysis A: General*, 390, 11-18.
- [14] Rodriguez-Navarro, C., Hansen, E., Ginell, W. S. (1998). Calcium Hydroxide Cristal Evolution upon Aging of Lime Putty. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(11), 3032-3034.
- [15] Soares, D. A. P., Puna, J., Neiva, C. M. J., Nogueira, I., Gomes, J., Bordado, J. (2013). Effect of the oil acidity on the methanolysis performances of lime catalyst biodiesel from waste frying oils (WFO). *Fuel Processing Technology*. 116, 94-100).
- [16] Dias, J. M., Araújo, J. M., Costa, J. F., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M. F. (2013). Biodiesel production from castor oil. *Energy*, 53, 58-66.
- [17] Rodríguez-Guerrero, J. K., Filho, R. M., Rosa, P. T. V. (2013). Production of biodiesel from castor oil using sub and supercritical ethanol: Effect of sodium hydroxide on the ethyl ester production. *The Journal of Supercritical Fluids*, 83, 124-132.
- [18] Brown, T. L., Lemay, H. E., Bursten, B. E., Burdge, J. R. (2004). *Química la Ciencia Central*. (Novena Edición). México. Prentice Hall.
- [19] Teng, G., Gao, L., Xiao, G., Liu, H. (2009). Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel over Heterogeneous Solid Base Catalyst. *Energy & Fuels*. 23(9), 4630-4634.
- [20] Liu, X., Piao, X., Wang, Y., Zhu, S. (2008). Calcium Ethoxide as a Solid Base Catalyst for the Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel. *Energy & Fuels*. 22(2), 1313-1317.

-
- [21] Stiefel, S., Dassori, G. (2009). Simulation of Biodiesel Production through Transesterification of Vegetable Oils. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 1068-1071.
- [22] Sun, H., Duan, J., Chen, P., Lou, H., Zheng, X. (2011). Room temperature transesterification of soybean oil to biodiesel catalyzed by rod-like $\text{Ca}_x\text{SiO}_{x+2}$ solid base. *Catalysis Communications*, 12, 1005-1008.
- [23] Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S., Piao, X. (2008). Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*, 87, 216-221.
- [24] Lingfeng, C., Guomin, X., Bo, X., Guangyuan, T. (2007). Transesterification of Cottonseed Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Solid Basic Catalysts, *Energy & Fuels*, 21, 3740-3743.
- [25] Kouzu, M., Yamanaka, S., Hidaka, J., Tsunomori, M. (2009). Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. *Applied Catalysis A: General*, 355, 94-99.
- [26] López, G.M., Martín, A.D., Sábada, I., Mariscal, R., Ocón, P. (2009). Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids: The case of triglycerides methanolysis using CaO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89, 265-272.
- [27] Suppes, G. J., Bockwinkel, K., Lucas, S., Botts, J. B., Mason, M. H., Heppert, J. A. (2001). Calcium Carbonate Catalyzed Alcoholysis of Fats and Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(2), 139-146.
- [28] Wade, L. G. (2004). *Química Orgánica* (Quinta Edición). Madrid. Pearson Prentice Hall.
- [29] Sánchez-Cantú, M., Pérez- Díaz, L. M., Tepale-Ochoa, N., González-Coronel, V. J., Ramos-Casellis, M. E., Machorro-Aguirre, D., Valente, J. S. (2013). Green synthesis of hydrocalumite-type compounds and their evaluation in the transesterification of castor bean oil and metanol. *Fuel*, 110, 23-31.
- [30] Sánchez-Cantú, M., Pérez-Díaz, L. M., Rosales, R., Ramírez, E., Apreza-Sies, A., Pala-Rosas, I., Rubio-Rosas, E., Aguilar-Franco, M., Valentes, J. S. (2011). Commercial

-
- Hydrated Lime as a Cost-Effective Solid Base for the Transesterification of Wasted Soybean Oil with Methanol for Biodiesel Production. *Energy & Fuels*, 25, 3275-3282.
- [31] Baughman, W. F., Jamieson, G. S. (1992). The chemical composition of soya bean oil. *Journal of the American Chemical Society*, 44(12), 2947-2952.
- [32] Morgenstern, M., Cline, J., Meyer, S., Cataldo, S. (2006). Determination of the Kinetics of Biodiesel Production Using Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (^1H NMR). *Energy & Fuels*, 20, 1350-1353.
- [33] Ertl, G., Knözinge, H., Weitkamp, J. (1999). *Preparation of Solid Catalysts*. Germany. WILEY-VCH.
- [34] Kilic, M., Barcu, U. B., Pütün, E., Eren, P. A. (2013). Optimization of biodiesel production from castor oil using factorial design. *Fuel Processing Technology*, 111, 105-110.
- [35] Ollivares-Carrillo, P., Quesada-Medina, J. (2012). Thermal decomposition of fatty acid chains during the supercritical methanol transesterification of soybean oil to biodiesel. *The Journal of Supercritical Fluids*, 72, 52-58.

Conclusiones



Una persona usualmente se convierte en aquello que cree que es. Si yo sigo diciéndome a mí mismo que no puedo hacer algo, es posible que yo termine siendo incapaz de hacerlo. Por el contrario si yo tengo la creencia que sí puedo hacerlo, con seguridad yo adquiriré la capacidad de realizarlo aunque no la haya tenido al principio.

Gandhi

Con base en los resultados alcanzados en este trabajo se tienen las siguientes conclusiones:

- La cal hidratada $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ sirvió como precursor catalítico debido a que es un material que está compuesto principalmente de hidróxido de calcio.
- Se estableció la cantidad de reactivos idóneos (cal y glicerina) en la preparación del DC y mediante DRX se determinaron los parámetros de reacción óptimos (tiempo y temperatura) en la preparación de este material obteniéndose 120 minutos de reacción y una temperatura de 60°C .
- El proceso de lavado de la pasta que se obtuvo de la síntesis del DC evidenció que este es un material soluble al agua al desaparecer las señales características de este material, aunque después de un tratamiento térmico (100°C), la fase del DC reapareció.
- Las imágenes obtenidas por MEB mostraron que el DC tiene una morfología semejante a un paralelepípedo, además se evidenció que este material se forma por un proceso de maduración de Ostwald.
- Con ayuda de las técnicas de CCF y RMN^1H se determinaron las condiciones óptimas de reacción (cantidad de catalizador, relación alcohol:aceite, tiempo de reacción y temperatura de reacción) y los porcentajes de conversión obtenidos en los reusos del catalizador.
- Los resultados de DRX revelaron que el catalizar sufre un proceso de lixiviación durante los reusos con aceite de ricino lo cual está íntimamente relaciona con la disminución de la conversión y la inactividad del catalizador.

Conclusiones

- Se comparó la estabilidad del catalizador en los reúsos empleando aceite de soya bajo las mismas condiciones de reacción que el aceite de ricino demostrando que también existe un proceso de lixiviación paulatino del DC.
- En relación a la estabilidad del DC en medios líquidos se demostró que este material es soluble en agua (19°C y 60°C), metanol (60°C), aceite de ricino y soya (19°C y 60°C) y solamente fue ligeramente estable en metanol a 19°C.