

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
CENTRO DE QUÍMICA DEL ICUAP
LABORATORIO DE QUÍMICA INORGÁNICA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA



**“Determinación de los parámetros de activación de
la reacción de transesterificación metanólica del
aceite de *Jatropha curcas*”**

TESIS

**Como requisito para obtener el título en
Licenciada en Química**

QUE PRESENTA

p. Quím. Nailea Karina Sánchez Morales

DIRECTOR DE TESIS

Dra. Yasmi Reyes Ortega

ASESOR METODOLÓGICO

M. I. Q. José Mendieta López

ASESOR INTERNO

M. C. Ismael Soto López

Agradecimiento al CONCYTEP

"Esta investigación fue realizada con apoyo del Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Puebla."

ÍNDICE

Agradecimiento al CONCYTEP *i*

Dedicatorias *v*

Agradecimientos *vi*

Abreviaturas *vii*

Resumen de Tablas *ix*

Resumen de Figuras *x*

Resumen Gráfico *xi*

Resumen Escrito *xii*

1 CAPÍTULO

Introducción **1.1 Introducción** *2*

Cambio climático a nivel mundial *2*

Situación en México *2*

Aplicaciones de los biocombustibles *3*

Situación del biodiesel en México *4*

1.2 Antecedentes *4*

Biodiesel *4*

Biodiesel de semillas oleaginosas: *Jatropha curcas* *5*

Reacción de transesterificación para la producción de biodiesel *6*

Uso de catalizadores en la reacción de transesterificación: catalizadores básicos *7*

Monitoreo de la reacción de transesterificación del aceite de *Jatropha curcas* por RMN-¹H *8*

Cinética	9
Ecuación de Arrhenius	9
Teoría de las colisiones	10
Teoría del estado de transición	10
1.3 Justificación	12
1.4 Hipótesis	13
1.5 Objetivo general	13
1.6 Objetivos específicos	13

2 CAPÍTULO

<i>Metodología</i>	2.1 Equipos, materiales y reactivos	15
	2.2 Pre-tratamiento de la semilla	16
	2.3 Extracción por disolventes	16
	2.4 Mediciones cinéticas	17
	Reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel	17

3 CAPÍTULO

<i>Tratamiento de datos y resultados</i>	3.1 Monitoreo de la reacción de transesterificación metanólica del aceite de <i>Jatropha curcas</i> por RMN	19
	3.2 Tratamiento estadístico	19
	3.3 Cálculo del X_a	22
	3.4 Cálculo de k	22
	3.5 Obtención de la gráfica $\ln k$ vs $1/T$	24
	3.6 Calculo de los parámetros de activación	25

4 CAPÍTULO

<i>Discusión de resultados y conclusiones</i>	4.1 Discusión de resultados	29
	Condiciones de reacción	29
	Energía de activación	31
	Parámetros de activación	31

5 CAPÍTULO

<i>Conclusiones</i>	5.1 Conclusiones	35
---------------------	-------------------------	----

<i>Bibliografía</i>	36
---------------------	----

Dedicatorias

Agradecimientos

Abreviaturas

k' : Constante de velocidad de reacción teórica

E_a : Energía de activación

ΔH^\ddagger : Entalpía estándar molar de activación

ΔS^\ddagger : Entropía estándar molar de activación

ΔG^\ddagger : Energía libre de Gibbs de activación

K^\ddagger : Constante de equilibrio del estado de transición

ν : Frecuencia de cruzamiento de la barrera de activación

GEI: Gases de efecto invernadero

INEGI: Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero

CO₂-eq: Dióxido de carbono equivalente

MMMBpce: Millones de barriles de petróleo crudo equivalente

INIFAP: Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias

CONAFOR: La Comisión Nacional Forestal

B100: Contenido al 100% de biodiesel

HPLC: Cromatografía de líquidos de alta resolución

CG: Cromatografía de gases

ν : Velocidad de reacción

k_1 : Constante de velocidad de reacción experimental

C_a^2 : Concentración del aceite

C_{te} : Constante

A: Moléculas no activadas

A^\ddagger : Moléculas activadas

k_B : Constante de Boltzman

h : Constante de Planck

SAGARPA: Secretaria de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentos

m/m: masa sobre masa

X_a : Porcentaje de conversión

M: Protones metoxi

A: Protones metilénicos

G: Protones gliceridicos

A_M : Áreas de las señales de los **M**

A_A : Áreas de las señales de los **A**

Q: Cociente de rechazo

X_q : Resultado discordante

X_n : Valor más cercano al resultado discordante

Resumen de Tablas

Tabla 1.1

Perfil de ácidos grasos del aceite de *Jatropha curcas*.

Tabla 2.1

Equipos empleadas en la metodología.

Tabla 2.2

Materiales empleados en la metodología.

Tabla 2.3

Reactivos empleados en la metodología.

Tabla 3.1

Resultados y tratamiento estadístico de la reacción de transesterificación a 25°C.

Tabla 3.2

Resultados y tratamiento estadístico de la reacción de transesterificación a 29°C.

Tabla 3.3

Resultados y tratamiento estadístico de la reacción de transesterificación a 31°C.

Tabla 3.4

Resultados del cálculo de $\ln\left(\frac{1}{1-X_\alpha}\right)$ vs t a diferentes temperaturas.

Tabla 3.5

Resultados del cálculo de $\ln k$ vs $1/T$.

Tabla 3.6

Parámetros de activación obtenidos para la reacción de transesterificación metanólica del aceite de *Jatropha curcas*.

Resumen de Figuras

Figura 1.1 Emisiones de GEI en México.

Figura 1.2 Reservas de hidrocarburos en México.

Figura 1.3 Reacción global de transesterificación.

Figura 1.4 Reacciones involucradas en la transesterificación.

Figura 1.5 Mecanismo de reacción de la transesterificación básica.

Figura 1.6 Estudio cinético de la reacción de aceite de jatropha a 60°C con una relación molar de aceite/CH₃OH/NaOH de 1:6:0.2.

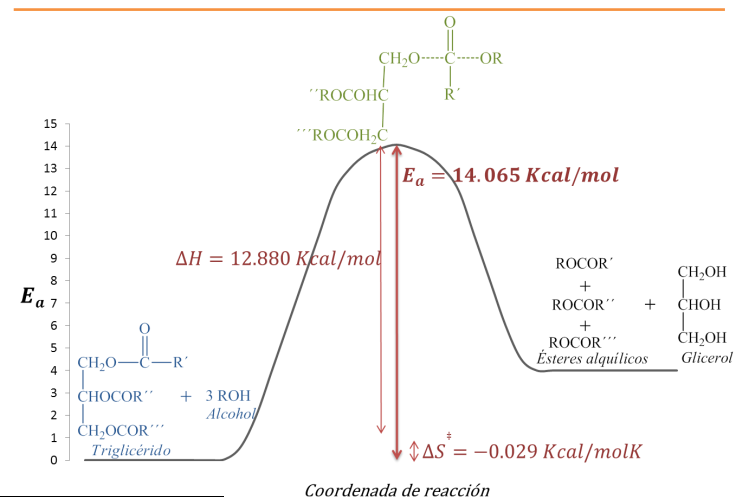
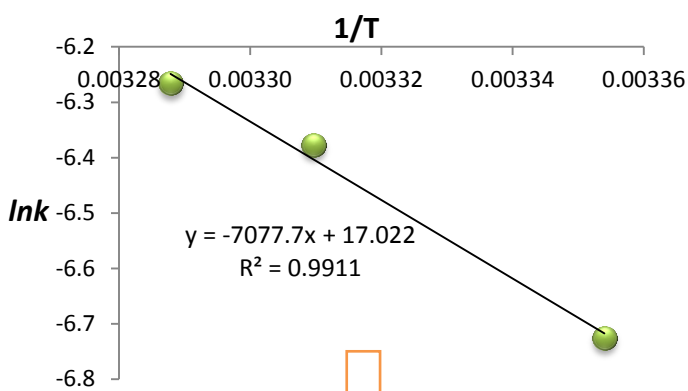
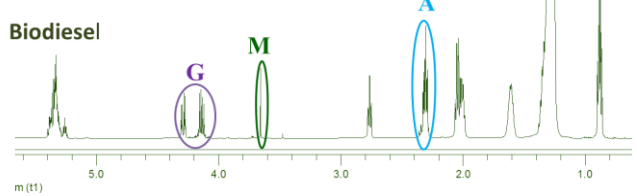
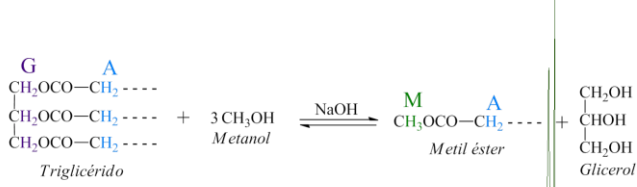
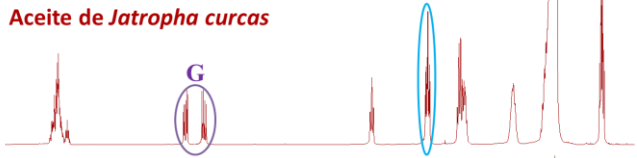
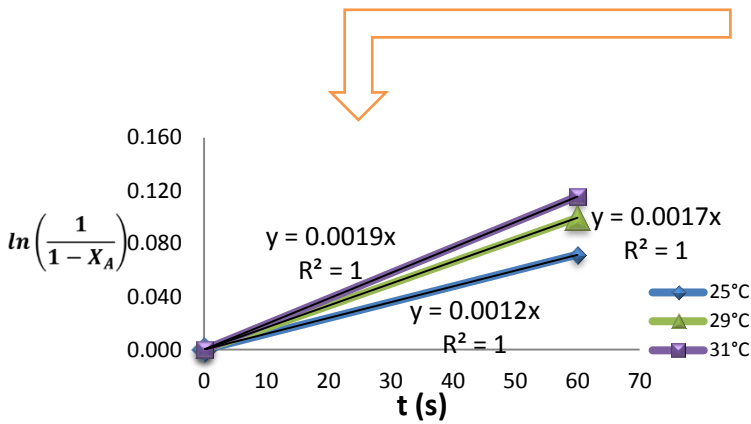
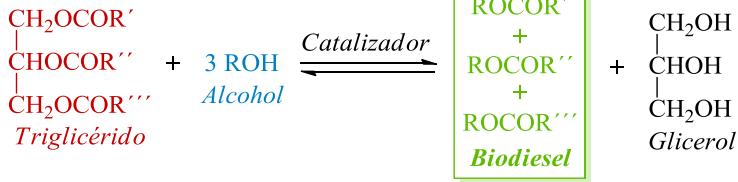
Figura 3.1 Espectros de RMN-¹H del aceite de *Jatropha curcas* y su respectivo biodisel.

Figura 3.2 Gráfica del $\ln\left(\frac{1}{1-x_a}\right)$ vs t .

Figura 3.3 Resultados del cálculo de $\ln k$ vs $1/T$.

Figura 4.1 Diagrama de la coordenada de reacción para la reacción de transesterificación.

Resumen Gráfico



E_a (Kcal/mol)	ΔH^\ddagger (Kcal/mol)	ΔS^\ddagger (Kcal/molK)	ΔG^\ddagger (Kcal/mol)
14.065	12.880	-0.029	21.433

k' (s ⁻¹)	K^\ddagger	v (s ⁻¹)
$1.208 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	1.948×10^{-16}	6.201×10^{12}

Resumen Escrito

Con el objetivo de contribuir al desarrollo del proyecto multidisciplinario denominado “Estudio tecnológico para la obtención de biodiesel a partir de materias primas regionales”, iniciado en 2005 por el Dr. Oscar Sánchez Daza †, que contempla el diseño y construcción de una planta piloto desde el procesamiento de la materia prima hasta la obtención del biocombustible, en el presente trabajo se realizó la extracción con hexano de una variedad de semilla de *Jatropha curcas* y se determinaron los parámetros de activación de la reacción de transesterificación metanólica del aceite obtenido.

La reacción de transesterificación se llevó a cabo con una relación molar aceite/CH₃OH/NaOH de 1:6:0.2, bajo condiciones de presión atmosférica, a 25°C, 29°C y 31°C y un tiempo de reacción de 60 s. Para cada temperatura se repitió la reacción diez veces.

El monitoreo de cada reacción se hizo con ayuda de un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear Varian de 300 MHz, identificando las señales características tanto del aceite como del biodiesel y empleando un modelo matemático de Gelbart et al. que relaciona la integración (área bajo la curva) de tales señales con la conversión de la reacción.

Considerando a la reacción de transesterificación de pseudo primer orden, se calculó $k' = 1.208 \times 10^{-3} s^{-1}$, $E_a = 14.065 Kcal/mol$, $\Delta H^\ddagger = 12.880 Kcal/mol$, $\Delta S^\ddagger = -0.029 Kcal/mol$, $\Delta G^\ddagger = 21.433$, $K^\ddagger = 1.980 \times 10^{-16}$ y $v = 6.201 \times 10^{12}$.

La E_a obtenida en este trabajo nos dice que la barrera de energía es mayor que otras reportadas; por lo que es factible que la velocidad de la reacción es menor también. La E_a cuantificada experimentalmente es mayor que la ΔH^\ddagger calculada por que la E_a contiene a la entropía y otras aportaciones de energía, quedando $1.156 Kcal/mol$ de diferencia. En $\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ hay un incremento de energía de $0.029 Kcal/mol$ que corresponde a la entropía y quedan todavía $1.156 Kcal/mol$ menos que la E_a ya que los modelos no ajustan porque no toman en cuenta otras contribuciones de energía que existen en el sistema y que se obtienen solo experimentalmente. El cambio en la $\Delta S^\ddagger < 0$, lo que implica que hay un desprendimiento de energía para mantener una estructura del complejo de transición y por lo tanto con menos grados de libertad. En el balance de energía de Gibbs se obtiene una cuantificación que es muy semejante a lo reportado en otros trabajos una $\Delta G^\ddagger > 0$, que implica un proceso no espontáneo, endotérmico y que si requiere de calentamiento o suministro de energía. La energía del medio a 25°C corresponde a $0.571 Kcal/mol$ y no suministra la suficiente energía al proceso de transesterificación.

Finalmente los resultados obtenidos aportan información para el diseño y construcción del reactor.



CAPÍTULO 1

Introducción

1.1 Introducción

Cambio climático a nivel mundial

Situación en México

Aplicaciones de los biocombustibles

Situación del biodiesel en México

1.2 Antecedentes

Biodiesel

Biodiesel de semillas oleaginosas: *Jatropha curcas*

Reacción de transesterificación para la producción de biodiesel

Uso de catalizadores en la reacción de transesterificación: catalizadores básicos

Monitoreo de la reacción de transesterificación del aceite de *Jatropha curcas* por RMN-¹H

Cinética

Ecuación de Arrhenius

Teoría de las colisiones

Teoría del estado de transición

1.3 Justificación

1.4 Hipótesis

1.5 Objetivo general

1.6 Objetivos específicos

1.1 Introducción

Cambio climático a nivel mundial

El debate acerca del cambio climático ha evolucionado en los últimos años. Originalmente la discusión giraba en torno a las posibles causas de este fenómeno, hoy se centra en la negociación multilateral necesaria para hacer frente a los potenciales efectos derivados del mismo. En la actualidad se considera que de mantenerse las tendencias existentes, la temperatura media del planeta podría subir entre 2° y 6°C con relación a lo sucedido a finales del siglo pasado. El consenso apunta a que los cambios en la abundancia de los gases de efecto invernadero (GEI) y de los aerosoles atmosféricos, así como la radiación solar y las propiedades de la superficie de la tierra, son el principal detonador que altera el balance de energía del sistema climático. El CO₂ es el gas de efecto invernadero antropogénico más importante, ha pasado de un valor preindustrial de aproximadamente 280 ppm a 379 ppm en 2005. La principal causa del aumento de la concentración de CO₂ en la atmósfera es el uso de combustibles fósiles [1].

Situación en México

El Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero (INEGEI), presentado en la Quinta Comunicación ante la Convención del Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático en 2012, muestra que en 2010 las emisiones en unidades de dióxido de carbono equivalente (CO₂-eq) fueron de 748.3 Megatoneladas (**Figura 1.1**) [2].

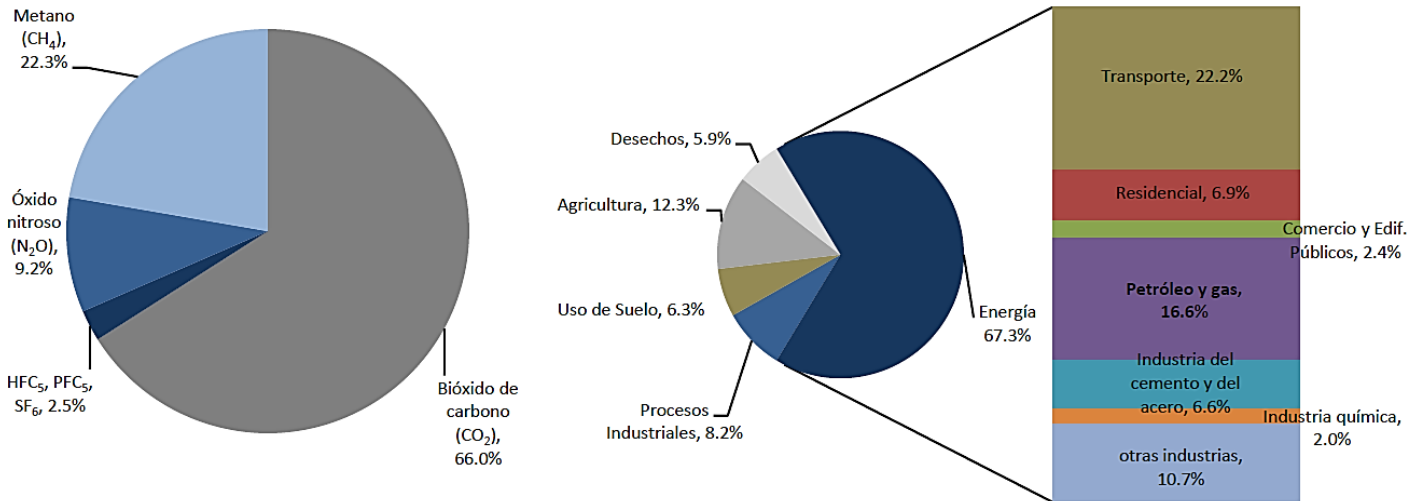


Figura 1.1 Emisiones de GEI en México.

Aunado a la inminente problemática que representan las emisiones de GEI a la atmósfera México participa en otro problema igualmente grave: desde 1984 las reservas probadas de hidrocarburos del país vienen disminuyendo (**Figura 1.2**) [3].



Figura 1.2 Reservas de hidrocarburos en México.

La reducción de las reservas debe ser un tema de gran preocupación, ya que pone en riesgo la seguridad energética del país [4].

Ninguna alternativa energética posible es válida u operable actualmente para superar la inminente escasez del oro negro, las reservas probadas ascienden a 13.81 MMMbpce lo que corresponde a una vida promedio de 10.2 años [4], más aun no hay una estrategia para eliminar la dependencia económica de los ingresos de PEMEX. De acuerdo con el Banco de México, en el último lustro el 40% de los ingresos federales por pago de impuesto proviene de PEMEX. Es decir, las finanzas nacionales son altamente dependientes de la producción de petróleo. Mientras tanto el apoyo económico gubernamental hacia la investigación y desarrollo de energías alternativas se manifiesta en una proporción insignificante. Actualmente, solo el 7.2% de la energía primaria en México es renovable [5].

Aplicaciones de los biocombustibles

En México, desde hace varios años se han impulsado proyectos para la producción de biocombustibles. Sin embargo, debido a factores como la falta de subsidios directos a los productores, la existencia de subsidios a los combustibles de origen fósil, la falta de certeza respecto de los rendimientos que se pueden esperar de cultivos dedicados a la producción de biodiesel, el régimen legal de las tierras, entre otros, el país no cuenta aún con una industria sólida de producción y comercialización de biocombustibles. A pesar de ello, hay iniciativas y acciones encaminadas al desarrollo paulatino de los biocombustibles [2]:

Situación del biodiesel en México

- El Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias (INIFAP) que cuenta con 28 centros de investigación para generar y adaptar tecnologías de producción de *Jatropha curcas* e higuera empleadas en la producción de biodiesel [2].
- La Comisión Nacional Forestal (CONAFOR), a través de su programa ProÁrbol 2007-2011, ha financiado el cultivo de 8113 hectáreas de *jatropha* con una inversión de 30.3 MM\$ [2].

1.2 Antecedentes

Biodiesel

Biodiesel es definido técnicamente como “combustible compuesto de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivado de aceites vegetales o grasas animales, designado como B100, y el cual cumple con los requerimientos de la *American Society* para Pruebas y Materiales D-6751” [6].

De acuerdo con la European Biodiesel Board el biodiesel y demás biocombustibles constituyen hoy en día la única forma viable de reducir las emisiones de efecto invernadero del sector transporte por esto en la Unión Europea la industria del biodiesel está cimentada y continuará aumentando su producción. Entretanto el biodiesel se está convirtiendo en una realidad mundial [5].

El biodiesel es una industria en rápida expansión en los Estados Unidos que se enfrenta a un dilema cada vez mayor: una fuente de materia prima capaz de mantener el ritmo de la demanda [7].

El biodiesel tiene algunas ventajas ambientales, económicas y sociales sobre el diesel fósil [7-9, 11]:

- Es derivado de recursos renovables.
- Biodegradable
- No es tóxico
- El CO₂ producido cuando se quema biodiesel es reciclado por el ciclo del CO₂ puesto que el aceite es de origen vegetal.
- Muchos estudios demuestran que la sustitución del diesel fósil por biodiesel disminuye la emisión del 100% de sulfuros, 9.8% de dióxido de carbono, 14.2% de

hidrocarburos no quemados y 26.8% de partículas y aunque el impacto en cuanto a las emisiones de NO_x es motivo de debate, algunos autores aseguran que dichas emisiones son influenciadas por el tipo de biodiesel y el motor que lo use.

- El biodiesel, mezclado con diesel de petróleo, puede ser utilizado en motores diesel sin modificarse.
- Tiene la ventaja añadida de una mayor lubricación que el diesel de petróleo, por lo que ayuda a proporcionar una mayor longevidad a los motores diesel.
- Para utilizar el B100, un motor normalmente necesita una ligera modificación en el riel de combustión para evitar incrustaciones, tales modificaciones no son costosas.
- El biodiesel contiene 11% en peso de oxígeno por lo que también reduce las emisiones de hollín (mejora la combustión).
- Genera 3.2 veces más energía de la que requiere para producirse por lo que también es altamente rentable [7-9].

Biodiesel de semillas oleaginosas: *Jatropha curcas*

Muchas especies de semillas oleaginosas no comestibles tienen un alto potencial para la producción de biodiesel, siendo la más utilizada actualmente la *Jatropha curcas* o piñón. La *Jatropha* es una planta originaria de México y Centroamérica pero crece en cualquier clima tropical y en suelos áridos y semiáridos. Su crecimiento es relativamente rápido empezando a dar frutos desde el primer año alcanzando su madurez a los cuatro o cinco años con un ciclo productivo entre 30-50 años y produce semillas con un contenido de aceite de 40%. Se puede sembrar en prácticamente en cualquier terreno [10].

El interés hacia la *Jatropha* es cada vez mayor debido a que puede cultivarse en tierras marginales de menor valor agrícola. El aceite de *Jatropha* se puede utilizar para los requerimientos locales de biodiesel o para su exportación a países que no pueden cubrir su cuota de requerimientos. Su interés de inversión es alto pero falta optimizar sus rendimientos, mejorar la recolección y las técnicas de manipulación. En la actualidad se han logrado altos rendimientos pero con requerimientos de insumos relativamente altos de agua además de no tener ganancias económicas. Actualmente se han desarrollado nuevas variedades que son más resistentes y requieren menos consumo de agua pero aún están en su fase de investigación. Con respecto al balance energético estudios preliminares indican un balance energético positivo y reducciones de los GEI con respecto al diesel de origen fósil pero con efectos negativos en otras categorías de impacto como la eutrofización y acidificación [10].

La composición química del aceite de *Jatropha curcas* se muestra en la siguiente tabla [11]:

Tabla 1.1
Perfil de ácidos grasos del aceite de *Jatropha Curcas*

Ácido graso	Estructura condensada	Contenido % (m/m)
Ácido oleico	18:1 (9c)	42-43.5
Ácido linoleico	18:2 (9:12)	33-34.4
Ácido palmítico	16:0	16.0 max.
Ácido esteárico	18:0	6-7.0
Ácido palmitoleico	16:1 (9c)	1-3.5
Ácido linolénico	α : 18:3 (9,12,15) γ : 18:3 (6,9,12)	>0.80
Ácido mirístico	14:0	0.38
Ácido araquídico	20:0	0.20
Ácido gadoleico	20:1 (9c)	0.12

Reacción de transesterificación para la producción de biodiesel

La transesterificación es la sustitución de un grupo alcóxido por otro diferente en un éster. Por lo tanto, la transesterificación es una reacción orgánica de un aceite o grasa con un alcohol en presencia de un catalizador para formar ésteres y glicerol (**Figura 1.3**) [12].

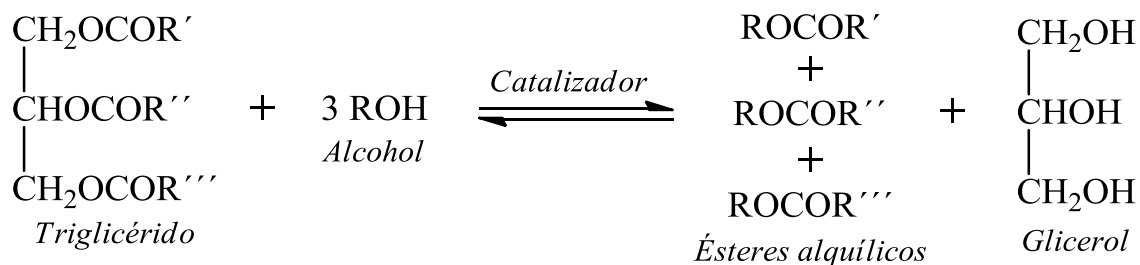


Figura 1.3 Reacción global de transesterificación.

Esta involucra una secuencia de tres reacciones reversibles consecutivas donde los triglicéridos (TGs) son convertidos a diglicéridos (DGs) y después los DGs son convertidos a monoglicéridos (MGs) seguido de la conversión de MGs a glicerol. En cada paso se produce un éster y en consecuencia tres moléculas de éster se obtienen por cada molécula de TGs. Entre los alcoholes que se usan en la reacción de transesterificación son metanol, etanol, propanol, butanol y alcohol amílico. Generalmente se utiliza un catalizador para mejorar la velocidad de reacción. Debido a que la reacción es reversible, se utiliza un exceso de alcohol para favorecer el equilibrio hacia los productos. También se produce glicerol como un subproducto el cual tiene valor comercial. Aquí R', R'', R''' son hidrocarburos de cadena larga (HC). Normalmente, hay cinco tipos de cadenas en los

aceites vegetales y aceites animales: palmítico, esteárico, oleico y linoleico. Cuando el TG es convertido paso a paso en un diglicérido, luego en un monoglicérido, y finalmente a glicerol, un mol de éster es liberado en cada paso [Figura 1.4] [13].

La transesterificación es el proceso más viable adoptado conocido hasta ahora para la disminución de la viscosidad y la producción de biodiesel [6].

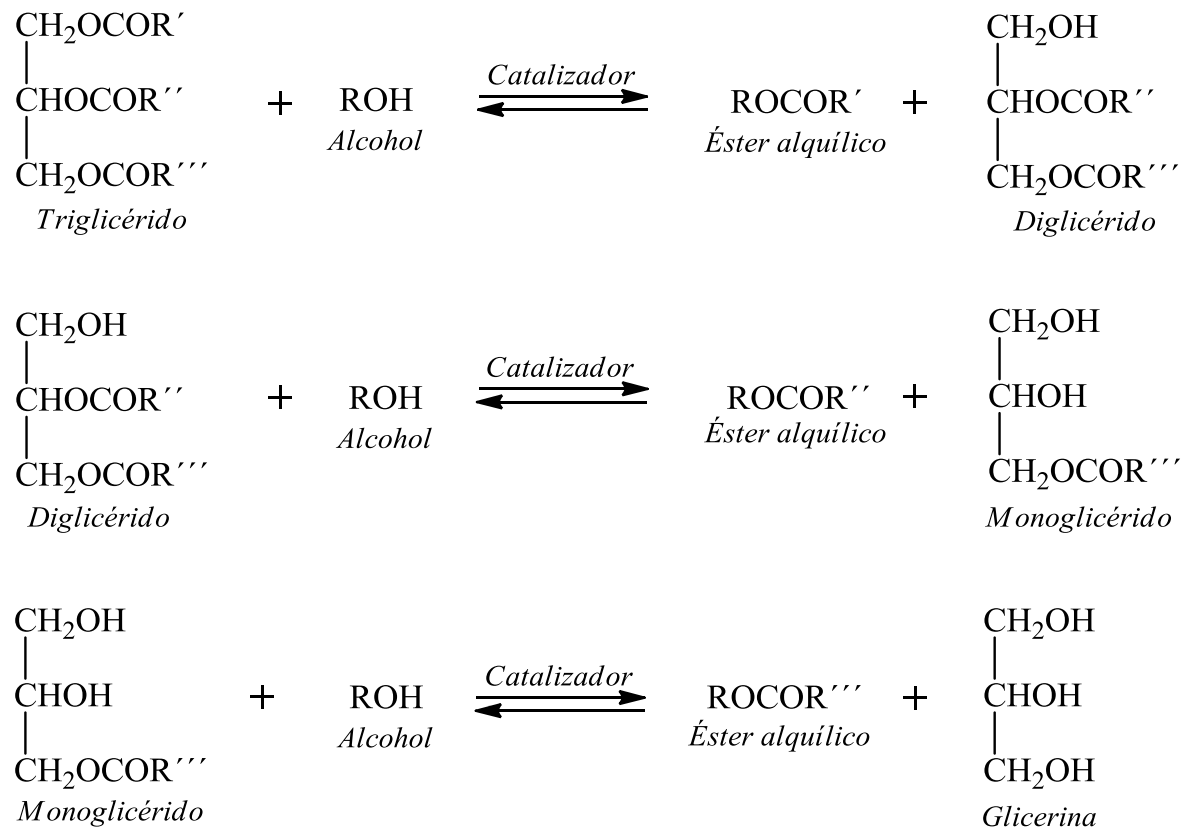


Figura 1.4 Reacciones involucradas en la transesterificación

Uso de catalizadores en la reacción de transesterificación: catalizadores básicos

Los catalizadores usados en la transesterificación se dividen en dos tipos [12]:

- a) Básicos
- b) Ácidos

Los catalizadores básicos se prefieren por encima de los catalizadores ácidos, debido a su mayor velocidad de reacción, por reaccionar a bajas temperaturas, y su alta eficiencia de conversión comparado con los catalizadores ácidos [6].

El mecanismo de reacción para la catálisis básica de la transesterificación se muestra en la Figura 1.5.

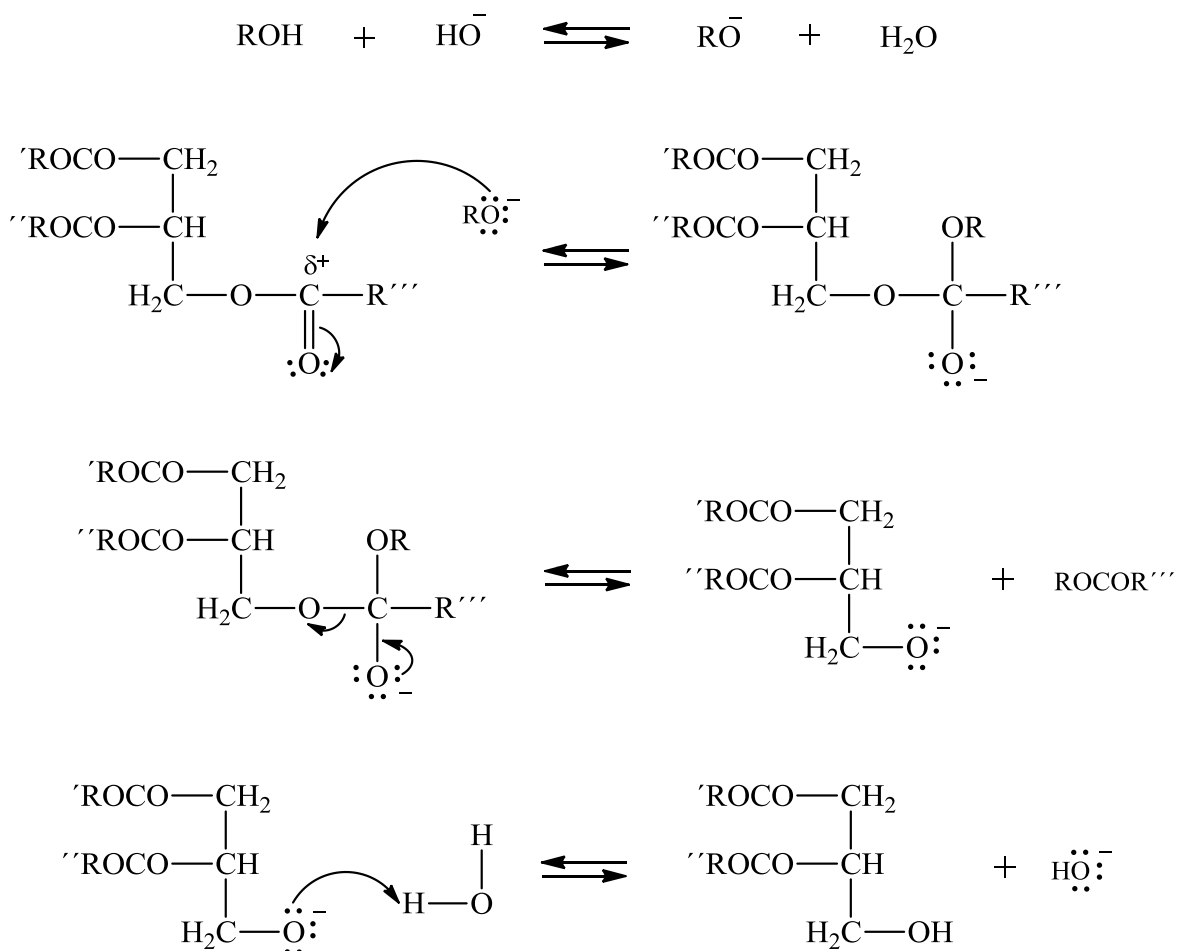


Figura 1.5 Mecanismo de reacción de la transesterificación básica.

El mecanismo de reacción tiene tres pasos. El primer paso es la reacción del anión del alcohol con el átomo carbono carbonilo, formando un intermediario tetraédrico, el cual es un éster alquílico y el anión del DG. Otro ciclo catalítico se inicia cuando el catalizador reacciona con una segunda molécula de alcohol. Por lo que, DGs y MGs se convierten en ésteres alquílicos y glicerol [6, 12].

Monitoreo de la reacción de transesterificación del aceite de *Jatropha curcas* por RMN-¹H

La técnica de HPLC y la CG han sido utilizadas ampliamente para la caracterización del biodiesel debido a la alta precisión para cuantificar sus componentes. Sin embargo, la técnica de CG requiere un aumento en el tiempo de análisis.

En el caso del aceite de *Jatropha curcas* para la producción de biodiesel, los autores afirman que el método de RMN-¹H es más rápido y más simple que los métodos cromatográficos [13-15].

Cinética

Como puede apreciarse en la *Figura 6* la reacción de transesterificación a partir de aceite de *Jatropha curcas* transcurre en cuatro etapas: *i*) una *etapa irreversible* en el intervalo de tiempo de 0-2 min, *ii*) un *equilibrio inestable* de 2-3 min, *iii*) una segunda *etapa irreversible* de 3-5 min y *iv*) el *equilibrio termodinámico* alcanzado a los 5 min. Es importante resaltar que la reacción química controla el proceso cinético global [16].

El modelo cinético que se ajustó mejor al comportamiento de los datos experimentales se presenta en la *ec. 1*.

$$-v = k_1 C_a^2 \quad \text{ec. 1}$$

y es de segundo orden para la *etapa irreversible* que se observa en los primeros dos minutos del estudio cinético de la **Figura 1.6**, donde la constante de velocidad, k_1 , es igual a 1626.14 ml/mol min [16].

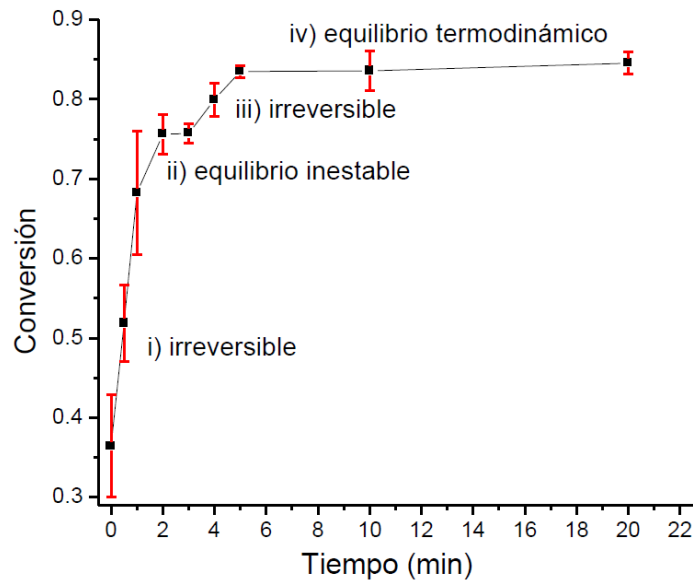
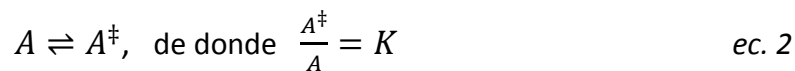


Figura 1.6 Estudio cinético de la reacción de aceite de *Jatropha curcas* a 60°C con una relación molar de aceite/CH₃OH/NaOH de 1:6:0.2.

Ecuación de Arrhenius

La primera interpretación de que las velocidades de reacción están en función creciente de la temperatura, fue dada en 1889 por Arrhenius. Este autor, basado en la teoría cinética de los gases, concluyó que no todos los choques entre las moléculas antes de reaccionar son eficaces. Partiendo de este hecho, Arrhenius admitió que solo reaccionan las moléculas que han absorbido una cierta cantidad de energía (de calor). Admitió, por una parte, que las moléculas activadas A^\ddagger se encuentran en equilibrio con las moléculas no activadas A (*ec. 2*) [17].



y que, además, la velocidad de una reacción es proporcional al número de moléculas activadas (ec. 3) [17].

$$v = C^{te}(A^\ddagger) = C^{te}K(A) \quad \text{ec. 3}$$

Aplicando la constante de equilibrio K a las relaciones termodinámicas clásicas, Arrhenius estableció su célebre ecuación que nos da la constante de velocidad k a la temperatura T (ec. 4) [17, 18].

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad \text{ec. 4}$$

En esta ecuación, E_a designa la energía (de activación) que debe absorber una molécula para llegar a ser activa. Esta magnitud así definida es característica de una reacción determinada en las condiciones dadas; el factor de frecuencia A , representa la frecuencia de las colisiones entre las moléculas activas; T , R y e designan, respectivamente, la temperatura absoluta, la constante universal de los gases ideales y la base de los logaritmos neperianos. El factor $e^{-E_a/RT}$ representa la fracción de las colisiones moleculares con energía igual o mayor que la E_a . [17, 18].

Teoría de las colisiones

La teoría de las colisiones postula que la velocidad de una reacción es directamente proporcional al número de colisiones moleculares por segundo o a la frecuencia de las colisiones moleculares (ec. 5).

$$velocidad \propto \frac{\text{número de colisiones}}{s} \quad \text{ec. 5}$$

Esta sencilla relación explica la dependencia de la velocidad de reacción con la concentración.

La teoría de las colisiones es intuitiva, pero la relación entre la velocidad y las colisiones moleculares es más complicada de lo que podría esperarse. Según esta teoría siempre hay una reacción cuando chocan las moléculas. Sin embargo, no todas las colisiones conducen a la reacción. Esto significa que, en muchos casos, las colisiones por sí mismas no garantizan que se lleve a cabo una reacción [17, 18].

Teoría del estado de transición

Cualquier molécula en movimiento posee energía cinética; cuanto más rápido se mueve, su energía cinética es mayor. Pero una molécula que se mueve rápidamente no se

romperá en fragmentos por sí misma. Para reaccionar, debe chocar con otra molécula. Cuando las moléculas chocan, parte de su energía cinética se convierte en energía vibracional. Si la energía cinética inicial es grande, las moléculas que chocan vibrarán tan fuertemente que se romperán algunos enlaces químicos. Esta fractura del enlace es el primer paso hacia la formación del producto. Si la energía cinética inicial es pequeña, las moléculas prácticamente rebotarán intactas. Hablando en términos energéticos, existe una energía mínima de choque, por debajo de la cual no habrá ningún cambio después del choque. Si no está presente esta energía, las moléculas permanecen intactas y no habrá cambios en la colisión [17, 18].

La teoría del estado de transición postula que, para que ocurra una reacción, las moléculas que chocan deben tener una energía cinética total igual o mayor que la energía de activación (E_a), que es la mínima cantidad de energía que se requiere para iniciar una reacción química. Cuando las moléculas chocan, forman un complejo activado (también denominado estado de transición) que es una especie formada temporalmente por las moléculas del reactivo, como resultado de una colisión, antes de formar el producto [17, 18].

La teoría del estado de transición explica que en las velocidades de reacciones elementales se asume la existencia de un tipo especial de equilibrio químico, teniendo una constante de equilibrio K^\ddagger , entre los reactivos y el estado de transición. De acuerdo a esta teoría la constante de velocidad está dada por la ec. 6 [17-19].

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \quad \text{ec. 6}$$

donde k_B es la constante de Boltzman y h es la constante de Planck. La constante de velocidad también puede ser expresada como en ec. 7 [19].

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H^\circ}{RT}\right) \quad \text{ec. 7}$$

donde $\Delta^\ddagger S^\circ$, la entropía estándar de activación, es el cambio de la entropía molar estándar cuando el estado de transición se forma a partir de reactivos y $\Delta^\ddagger H^\circ$, la entalpía estándar de activación, es el correspondiente cambio de la entalpía molar estándar. Las cantidades E_a y $\Delta^\ddagger H^\circ$ no son lo mismo, la relación entre ellos depende del tipo de reacción (ec. 8) [18, 19].

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\circ}{RT}\right) \quad \text{ec. 8}$$

donde $\Delta^\ddagger G^\circ$, la energía libre de Gibbs de activación, es el cambio de la energía libre de Gibbs molar estándar para la conversión de los reactivos en el estado de transición. Un gráfico de la energía libre de Gibbs molar estándar contra una coordenada de reacción es

conocida como perfil de energía de Gibbs; dichos gráficos dependen de la temperatura [19].

1.3 Justificación

En México, la escasez de las reservas de petróleo hace a las fuentes de energía renovables más atractivas. La manera más factible para satisfacer esta demanda creciente es mediante la utilización de biocombustibles, como el biodiesel [10].

En el mundo existen distintas tecnologías para la elaboración de biodiesel; sin embargo, para México es de primordial importancia “desarrollar” sus propias tecnologías, ya que la estrategia energética nacional generó con el paso de los años otro problema que se enraizó en lo más profundo de la cultura del mexicano y que refleja su idiosincrasia en su forma de hacer investigación, tal problema es la dependencia tecnológica; es decir, la compra de plantas y procesos ya armados listos para su puesta en marcha [20]; por lo anterior, esta es una problemática no solo económica-energética-ambiental, sino social [21].

Puebla es una de las entidades más perjudicadas por el cambio climático. En Puebla, el sector autotransporte demanda el 91.8% del diesel en el estado [22] y al mismo tiempo es una de las principales productoras de emisiones de CO₂. Puebla está en la séptima posición de los estados causantes del efecto invernadero y contribuye con alrededor del 4.4% de emisiones de gases a nivel nacional. Estos gases se distribuyen en fuentes móviles con un 49.3%, fuentes de área 39.8%, fuentes naturales 9.8% y fuentes fijas 1.1% [23].

El biodiesel es una alternativa viable para el estado de Puebla como sustituto del diesel debido a que es amigable con el medio ambiente ya que su combustión genera bajas emisiones de gases.

Actualmente en el estado de Puebla, el único avance en el tema de producción de biodiesel es el impulsado por SAGARPA para el aprovechamiento de la higuera para biodiesel capacitando a mujeres en la recolección, guarda y siembra de la planta. No se cuenta con una planta de biodiesel en el estado de Puebla [23].

En nuestro grupo de investigación se ha planteado el objetivo de diseñar y construir una planta piloto de producción de biodiesel a partir de materia prima regional no comestible, desde la etapa de procesamiento de la semilla hasta la obtención del biocombustible.

En este trabajo, se determinarán los parámetros de activación de la reacción de transesterificación metanólica del aceite de *Jatropha curcas* con la finalidad de contribuir al diseño del reactor con granos mexicanos y, datos cinéticos y termodinámicos cuantificados experimentalmente por mexicanos.

La semilla de *Jatropha curcas* del que se extrae el aceite proviene del municipio de Xicotepec de Juárez, Puebla y al no ser una semilla comestible no compite con la alimentación humana

1.4 Hipótesis

Es posible determinar los parámetros de activación experimentalmente, a partir de las velocidades de reacción a diferentes temperaturas de la transesterificación del aceite de *Jatropha curcas* con metanol mediante el uso de la espectroscopia de RMN-¹H y la Ecuación de Arrhenius.

1.5 Objetivo general

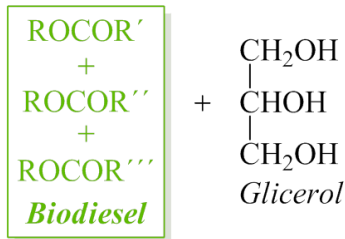
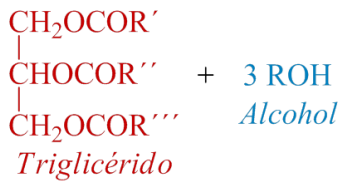
Determinar los parámetros de activación de la transesterificación metanólica como contribución para el diseño y construcción de una planta piloto de producción de biodiesel a partir de materia prima regional no comestible, desde la etapa de procesamiento de la semilla hasta la obtención del biocombustible.

1.6 Objetivos específicos

1. Descascarar y secar la semilla de *Jatropha curcas* proporcionada por la empresa Bencafser S. A. de C. V. proveniente del municipio de Xicotepec de Juárez, Puebla.
2. Obtener el aceite de *Jatropha curcas* por medio de extracción por disolventes.
3. Determinar experimentalmente las temperaturas y establecer o delimitar el tiempo de reacción inicial para realizar los estudios cinéticos.
4. Estudiar las reacciones de transesterificación metanólica del aceite de *Jatropha curcas* a través de RMN-¹H.
5. Determinar las constantes de velocidad inicial (v_i) a diferentes temperaturas de la reacción de transesterificación metanólica del aceite de *Jatropha curcas*.
6. Con los datos cinéticos obtenidos se determinarán los parámetros de activación E_a , k' , ΔS^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger , K^\ddagger y v .
7. Integrar los resultados y la discusión de los anteriores estudios en la tesis de licenciatura.

CAPÍTULO 2

Metodología



2.1 Equipos, materiales y reactivos

2.2 Pre-tratamiento de la semilla

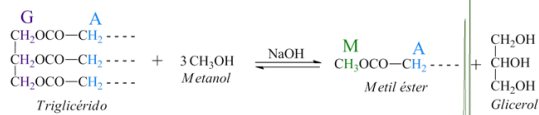
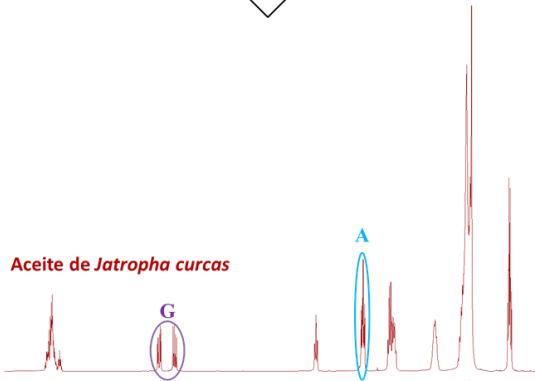
2.3 Extracción por disolventes

2.4 Mediciones cinéticas

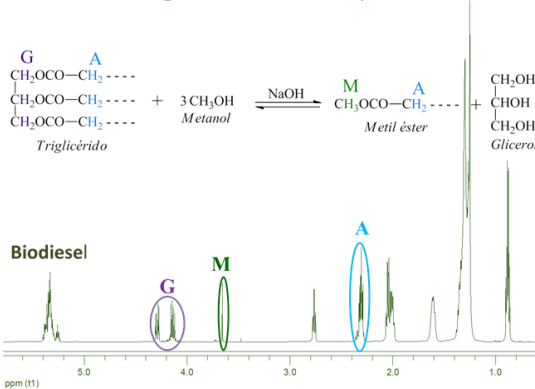
Reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel



Aceite de *Jatropha curcas*



Biodiesel



2.1 Equipos, materiales y reactivos

Durante el desarrollo del trabajo experimental realizado se emplearon los siguientes equipos, materiales y reactivos (**Tabla 2.1-2.3**).

Tabla 2.1
Equipos empleadas en la metodología

Equipo	Marca	Capacidad
Balanza analítica	Ohaus Analytical Plus	0.00001 g
Centrifuga	Eppendorf 5810R	
Horno de secado		0 – 300°C
Manta de calentamiento	SEV 301-5	500 mL
Motor eléctrico de C. A. monofásico	SIEMENS	
Parrilla de calentamiento con agitación magnética	Cimarec SP131015	0 – 540°C
Pipeta de émbolo	Transferpette	100 – 1000 µL
Resonancia Magnética Nuclear	Varian de 300 MHz	
Rotavapor	SEV A402-2	0 – 120°C
Termómetro	Labortherm	-85 – 35°C

Tabla 2.2
Materiales empleados en la metodología

Material	Marca	Capacidad
Barra magnética	Spinbar	
Cámara	SEV	
Espátula		
Matraz fondo redondo	SEV	5 mL
Matraz fondo redondo	SEV	500 mL
Matraz kitazato	VICHI	50 mL
Matraz aforado	KIMAX	10 mL
Mortero		
Pipeta	KIMAX	5 mL
Pipetas Pasteur	Crisa	1 mL
Probeta	IVA	250 mL
Refrigerante	SEV	
Vaso de precipitado	KIMAX	5 mL

Tabla 2.3
Reactivos empleados en la metodología

Sustancia	Formula química	Peso molecular (g/mol)	Pureza	Proveedor
Aceite de <i>Jatropha curcas</i>		874.50		Laboratorio de Química Inorgánica del ICUAP
Ácido Clorhídrico	HCl	36.46	37.2%	J. T. Baker
Cloroformo deuterado	CDCl ₃		99.8%	SIGMA-ALDRICH
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	46.07	Grado industrial	
Hexano	C ₆ H ₁₄	86.18		
Hidróxido de sodio	NaOH	39.99	97.8%	PRODUCTOS QUIMICOS MONTERREY, S.A. DE C.V.
Malla molecular, 4 Å				SIGMA-ALDRICH
Metanol	CH ₃ OH	32.04	99.9%	Fermont
Nitrógeno	N ₂			
Semilla de <i>Jatropha curcas</i>				Bencafser S. A. de C. V.
Sulfato de sodio	Na ₂ SO ₄	142.04	Grado técnico	Alpha REACTIVOS

2.2 Pre-tratamiento de la semilla

Se seleccionó una muestra de semillas proveniente y se descascararon manualmente. La pulpa resultante se trituró y se introdujo en una estufa a 130 °C por una hora hasta peso constante, con la finalidad de facilitar la extracción del aceite y reducir la humedad [24, 25].

2.3 Extracción por disolventes

Se probaron diferentes tiempos de extracción y diferentes volúmenes de disolvente para optimizar el proceso, quedando establecidas las siguientes condiciones reproducibles y optimas [16, 26]:

- Se pesaron 60 g de pulpa pre-tratada y se introdujo en un dedal de celulosa colocado al interior de una cámara de extracción soxhlet.
- Se vertieron 250 mL de n-hexano en un matraz de fondo plano de 500 mL.
- Se montó el equipo de extracción y se encendió la manta de calentamiento.

- El tiempo total de extracción fué de 6 horas.

Por cada 60 g de pulpa se obtuvo en promedio 25.927 g de aceite.

2.4 Mediciones cinéticas

Reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel

La reacción de transesterificación se llevó a cabo con una relación molar aceite/CH₃OH/NaOH de 1:6:0.2 [27, 28], bajo condiciones de presión atmosférica, a 25°C, 29°C y 31°C y un tiempo de reacción de 60 s. Para cada temperatura se repitió la reacción diez veces. Se eliminó la humedad del aceite con Na₂SO₄ seco al 20% m/m y el Na₂SO₄ fue separado del aceite filtrándolo al vacío.

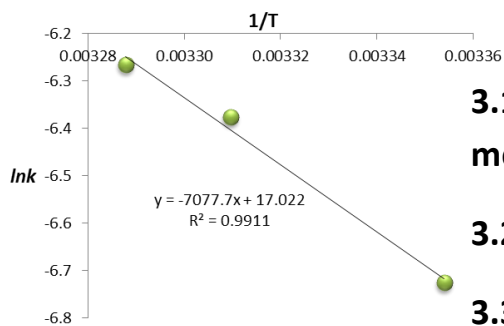
Las reacciones y la purificación de las muestras a analizar por RMN-¹H se llevaron a cabo de la siguiente forma:

1. Se preparó una disolución de NaOH (0.3279 g) y metanol en un matraz aforado de 10 mL para la formación del metóxido de sodio (CHO^-Na^+), posteriormente se le agregó una gota de indicador fenolftaleína (1% de fenolftaleína en etanol).
2. En un matraz de bola de 5 mL se agregó 1 mL de aceite seco y se colocó bajo agitación magnética a 900 rpm en un baño de aceite a 25°C, 29°C y 31°C.
3. Se inicia la reacción de transesterificación agregando 0.261 mL de metóxido de sodio al aceite.
4. Se neutraliza la reacción adicionando 1 mL de HCl (37.2%) a los 60 s.
5. Las 10 muestras se colocaron en tubos de ensayo y se centrifugaron durante 30 minutos a 5000 rpm a una temperatura de 25°C.
6. La fase superior (biodiesel) se separó, seco con un trozo de malla molecular y almacenó en un vial en atmósfera inerte de N₂ con refrigeración.

El monitoreo de cada reacción se hizo con ayuda de un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear Varian de 300 MHz, identificando las señales características tanto del aceite como del biodiesel (**Figura 3.1**) y empleando un modelo matemático que relaciona la integración (área bajo la curva) de tales señales con la conversión de la reacción.

CAPÍTULO 3

$1/T$	$\ln k$
0.00335	-6.725
0.00331	-6.377
0.00329	-6.266



Tratamiento de datos y resultados

3.1 Monitoreo de la reacción de transesterificación metanólica del aceite de *Jatropha curcas* por RMN

3.2 Tratamiento estadístico

3.3 Cálculo del X_a

3.4 Cálculo de k

3.5 Obtención de la gráfica $\ln k$ vs $1/T$

3.6 Cálculo de los parámetros de activación

3.1 Monitoreo de la reacción de transesterificación metanólica del aceite de *Jatropha curcas* por RMN

El seguimiento de dicha reacción se realizó por espectroscopia de RMN-¹H. Esta técnica ha sido utilizada en las últimas décadas con estos fines para diferentes aceites vegetales por ser un método confiable [29].

Los espectros de RMN-¹H así como la asignación de los desplazamientos químicos para el aceite de *Jatropha curcas* y su respectivo biodiesel se presentan en la **Figura 3.1**. [30].

Actualmente existen diversos modelos para evaluar la conversión del aceite en biodiesel por RMN-¹H. Para nuestro estudio el modelo empleado para evaluar el porcentaje de conversión (X_a) está dada por la ec. 9 propuesta por Gelbard et al. [30].

$$X_a = (100) \left(\frac{2A_M}{3A_A} \right) \quad \text{ec. 9}$$

Donde A_M y A_A son las áreas correspondientes a las señales de los protones metoxi **M** ($\delta = 3.6 \text{ ppm}$) y metilénicos **A** ($\delta = 2.3 \text{ ppm}$) (*Figura 3.1*). La integración del espectro se realizó asignando el valor de 1 a la señal **G** ($\delta = 4.1 - 4.3 \text{ ppm}$).

3.2 Tratamiento estadístico

El tratamiento estadístico consiste en aplicar la prueba Q a los datos de A_M y A_A obtenidos por RMN-¹H para cada temperatura, utilizando la ecuación ec. 10 [31].

$$Q = \frac{|X_q - X_n|}{|R|} \quad \text{ec. 10}$$

Donde X_q es el resultado discordante, X_n el valor más cercano al resultado discordante y R es el rango. Si Q es mayor que Q crítico (0.412), para las diez observaciones con un porcentaje de confianza del 90%, el resultado puede rechazarse [21].

Una vez aceptados los datos se procede a calcular el promedio \bar{X} (ec. 11) y la desviación estándar S (ec. 12) de A_M y A_A a cada temperatura (*Tabla 3.1-3.3*):

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad \text{ec. 11}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad \text{ec. 12}$$

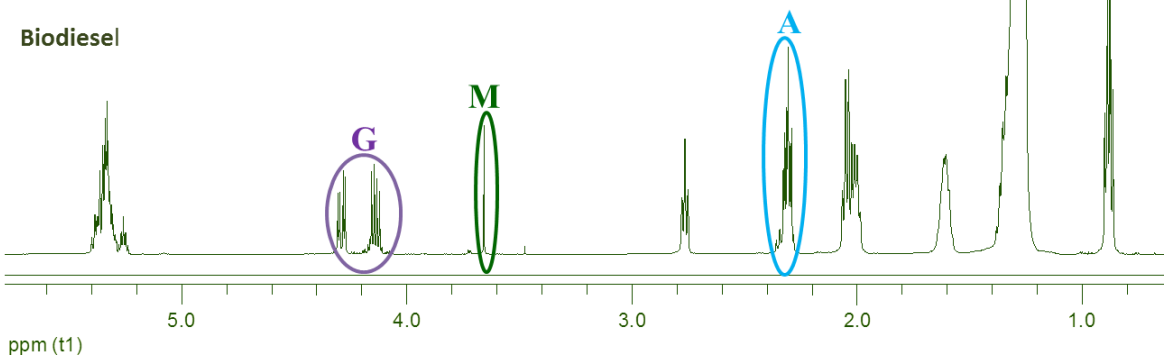
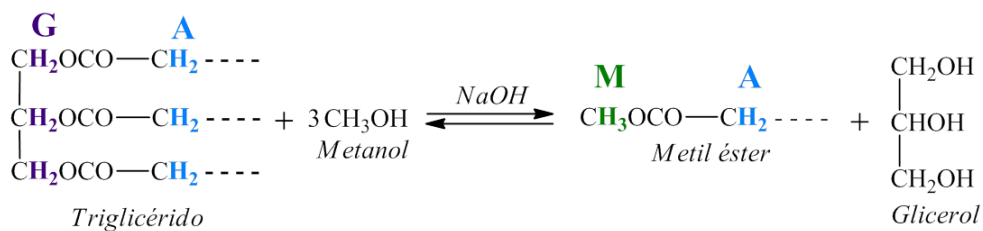
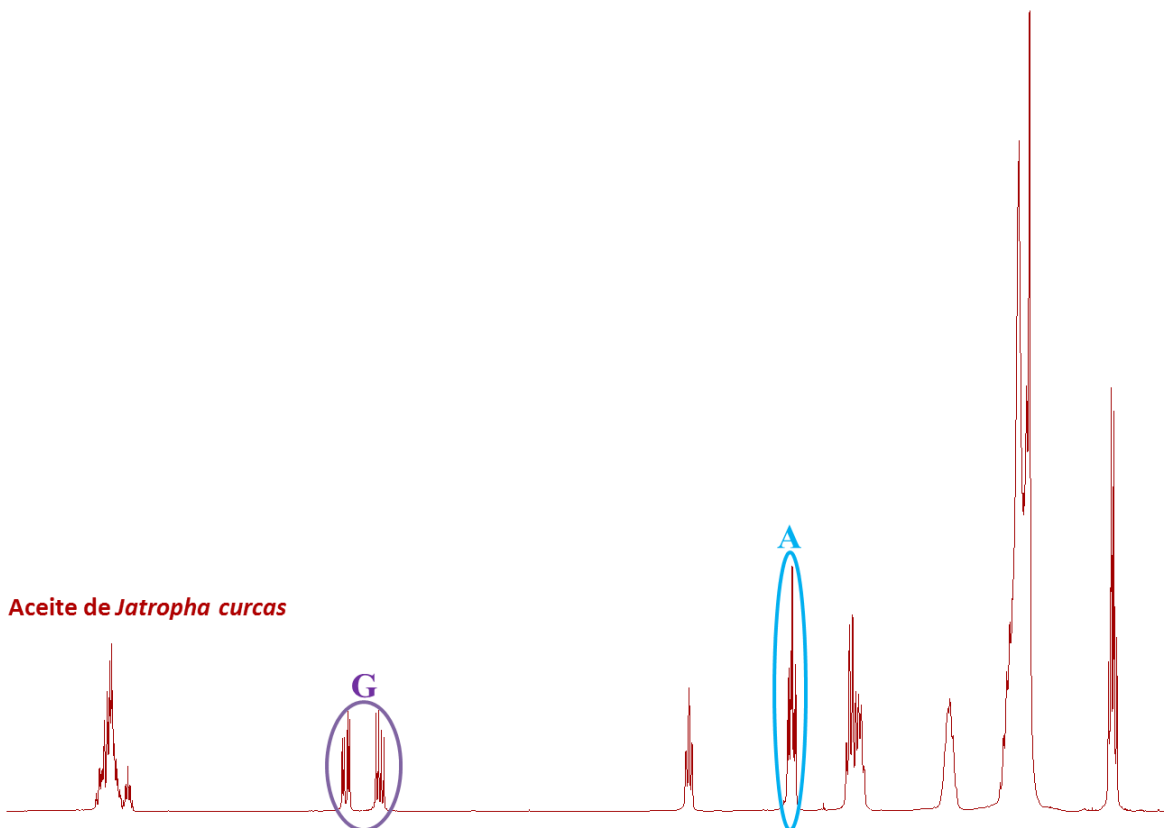


Figura 3.1 Espectros de RMN₁H del aceite de *Jatropha curcas* y su respectivo biodiesel.

Tabla 3.1

Resultados y tratamiento estadístico de la reacción de transesterificación a 25°C.

<i>Reacción</i>	A_M	Q	<i>Prueba</i> Q	A_A	Q	<i>Prueba</i> Q
1	0.07	-0.167	Aceptado	1.43	-0.188	Aceptado
2	0.10	0.167	Aceptado	1.46	0.188	Aceptado
3	0.13	0.167	Aceptado	1.46	0.000	Aceptado
4	0.13	0.000	Aceptado	1.52	0.375	Aceptado
5	0.13	0.000	Aceptado	1.53	0.063	Aceptado
6	0.13	0.000	Aceptado	1.55	0.125	Aceptado
7	0.19	0.333	Aceptado	1.56	0.063	Aceptado
8	0.21	0.111	Aceptado	1.56	0.000	Aceptado
9	0.24	0.167	Aceptado	1.58	0.125	Aceptado
10	0.25	0.056	Aceptado	1.59	0.063	Aceptado
\bar{X}	0.158		\bar{X}	1.524		
S	0.061		S	0.056		

Tabla 3.2

Resultados y tratamiento estadístico de la reacción de transesterificación a 29°C.

<i>Reacción</i>	A_M	Q	<i>Prueba</i> Q	A_I	Q	<i>Prueba</i> Q
1	0.17	-0.167	Aceptado	1.52	-0.227	Aceptado
2	0.19	0.167	Aceptado	1.57	0.227	Aceptado
3	0.22	0.250	Aceptado	1.60	0.136	Aceptado
4	0.23	0.083	Aceptado	1.62	0.091	Aceptado
5	0.23	0.000	Aceptado	1.62	0.000	Aceptado
6	0.23	0.000	Aceptado	1.64	0.091	Aceptado
7	0.23	0.000	Aceptado	1.64	0.000	Aceptado
8	0.24	0.083	Aceptado	1.65	0.045	Aceptado
9	0.28	0.333	Aceptado	1.65	0.000	Aceptado
10	0.29	0.083	Aceptado	1.74	0.409	Aceptado
\bar{X}	0.231		\bar{X}	1.625		
S	0.036		S	0.057		

Tabla 3.3

Resultados y tratamiento estadístico de la reacción de transesterificación a 31°C.

<i>Reacción</i>	A_M	Q	<i>Prueba</i> Q	A_I	Q	<i>Prueba</i> Q
1	0.15	-0.154	Aceptado	1.52	-0.174	Aceptado
2	0.19	0.154	Aceptado	1.56	0.174	Aceptado
3	0.22	0.115	Aceptado	1.58	0.087	Aceptado

4	0.24	0.077	Aceptado	1.59	0.043	Aceptado
5	0.25	0.038	Aceptado	1.61	0.087	Aceptado
6	0.27	0.077	Aceptado	1.64	0.130	Aceptado
7	0.28	0.038	Aceptado	1.65	0.043	Aceptado
8	0.28	0.000	Aceptado	1.66	0.043	Aceptado
9	0.37	0.346	Aceptado	1.69	0.130	Aceptado
10	0.41	0.154	Aceptado	1.75	0.261	Aceptado
\bar{X}	0.266			\bar{X}	1.625	
S	0.078			S	0.067	

3.3 Calculo del X_a para 60 s de reacción

Obtuvimos el X_a a 25°C, 27°C y 31°C aplicando el modelo de Gelbard et al. para evaluar el porcentaje de conversión del aceite a biodiesel:

$$X_{a_{25^\circ C}} = (100) \left(\frac{2(0.158)}{3(1.524)} \right)$$

$$X_{a_{25^\circ C}} = 6.912$$

$$X_{a_{29^\circ C}} = (100) \left(\frac{2(0.231)}{3(1.625)} \right)$$

$$X_{a_{29^\circ C}} = 9.477$$

$$X_{a_{31^\circ C}} = (100) \left(\frac{2(0.266)}{3(1.625)} \right)$$

$$X_{a_{31^\circ C}} = 10.913$$

3.4 Calculo de k

Debido a que la reacción de transesterificación se llevó a cabo con una relación molar aceite/CH₃OH de 1:6 [32, 33], la concentración de CH₃OH puede considerarse en exceso con respecto al aceite ($TG = triglicerido$), y por lo tanto constante con el tiempo, estas condiciones hacen que la ley de velocidad sea de pseudo primer orden (ec. 13).

$$v = k[TG]$$

ec. 13

Además, se sabe que la velocidad es, de acuerdo a la ec. 14.

$$v = -\frac{\Delta[TG]}{\Delta t} \quad \text{ec. 14}$$

Al combinar las dos ecuaciones anteriores para la velocidad, se obtiene la ec. 15.

$$-\frac{\Delta[TG]}{\Delta t} = k[TG] \quad \text{ec. 15}$$

Mediante cálculos, partiendo de la ecuación anterior es posible demostrar que (ec. 16):

$$\ln \frac{[TG]}{[TG]_0} = -kt \quad \text{ec. 16}$$

donde \ln es el logaritmo natural, y $[TG]_0$ y $[TG]$ son las concentraciones de aceite a los tiempo $t = 0$ y $t = 60$ s, respectivamente.

La ec. 16 se puede reordenar como en ec. 17.

$$\ln[TG] = -kt + \ln[TG]_0 \quad \text{ec. 17}$$

La ecuación anterior tiene la forma de la ecuación de una recta, $y = mx + b$, en donde $-k$ es la pendiente de la recta del grafico de la ec. 18:

$$\begin{array}{ccccccc} \ln[TG] & = & (-k)(t) & + & \ln[TG]_0 & & \\ \updownarrow & & \updownarrow & \updownarrow & \updownarrow & & \\ y & = & m & x & + & b & \end{array} \quad \text{ec. 18}$$

Por tanto, un gráfico de $\ln[TG]$ contra t es una línea recta con una pendiente de $-k$. Debido a que en nuestro caso calculamos la concentración de TG a través del X_a , tenemos que $\ln[TG] = \ln\left(\frac{1}{1-X_a}\right)$, por lo tanto $y = \ln\left(\frac{1}{1-X_a}\right)$ y $x = t$. Este análisis grafico nos permitió calcular la constante de velocidad k (Tabla 3.4).

Tabla 3.4
Resultados del cálculo de $\ln\left(\frac{1}{1-X_a}\right)$ vs t a diferentes temperaturas.

T	25°C	29°C	31°C
t	$\ln\left(\frac{1}{1-0.069}\right)$	$\ln\left(\frac{1}{1-0.095}\right)$	$\ln\left(\frac{1}{1-0.109}\right)$
0	0	0	0
60	0.072	0.100	0.116

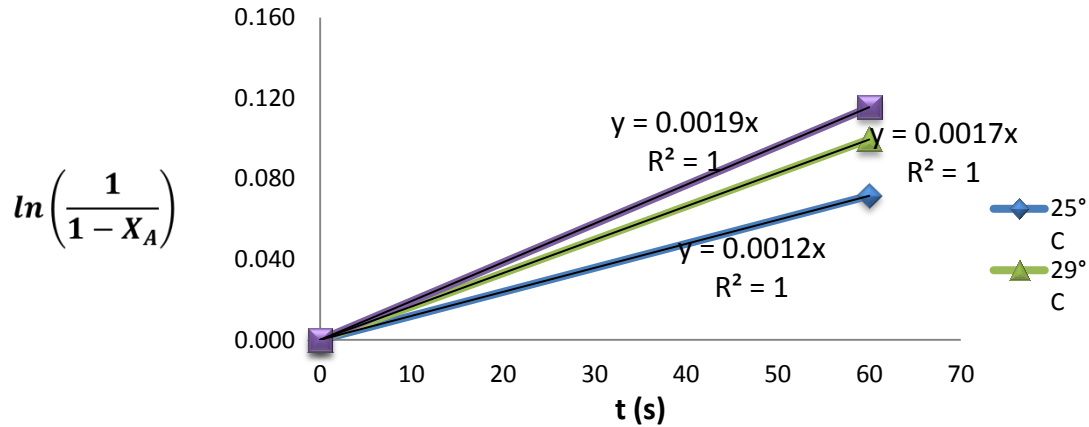


Figura 3.2 Gráfica del $\ln\left(\frac{1}{1-X_A}\right)$ vs t .

3.5 Obtención de la gráfica $\ln k$ vs $1/T$

Los logaritmos naturales de las constantes de velocidad de reacción experimentales obtenidas se graficaron contra el inverso de la temperatura según la ecuación de Arrhenius. La ec. 4 se puede reescribir en forma logarítmica como en ec. 19.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad \text{ec. 19}$$

y se ajustaron a una recta por el método de mínimos cuadrados cuyos resultados se resumen en la **Tabla 3.5**.

Tabla 3.5
Resultados del cálculo de $\ln k$ vs $1/T$.

T ($^\circ\text{C}$)	T (K)	$1/T$	k (s^{-1})	$\ln k$
25	298.15	0.00335	0.0012	-6.725
29	302.15	0.00331	0.0017	-6.377
31	304.15	0.00329	0.0019	-6.266

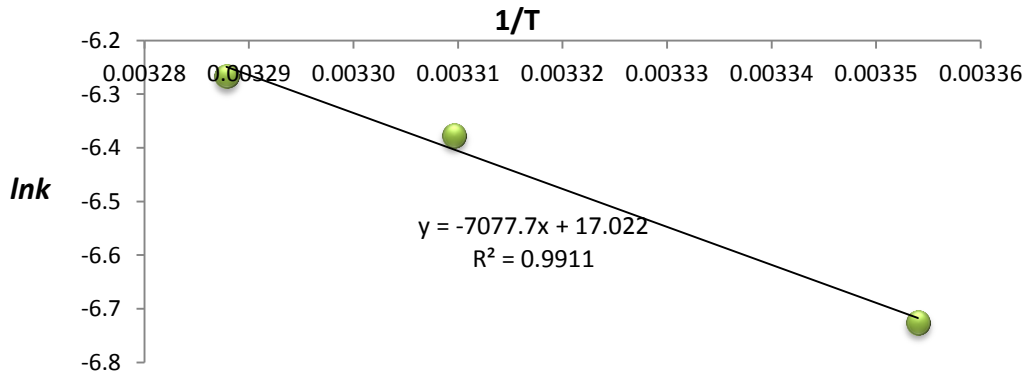


Figura 3.3 Resultados del cálculo de $\ln k$ vs $1/T$.

3.6 Calculo de los parámetros de activación

A partir de la ec. 19 obtenemos la energía de activación mediante la ec. 20.

$$E_a = -mR \quad \text{ec. 20}$$

$$E_a = -(-7077.7K) \left(1.9872 \frac{\text{cal}}{\text{molK}} \right)$$

$$E_a = 14064.8 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$E_a = 14.0648 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

Dónde:

R = Constante de los gases (1.9872 cal/Kmol)

m = Pendiente de la recta (K)

Si comparamos la E_a con la energía del medio ($9.83 \times 10^{-22} \text{ cal}$ a 25°C) de la ecuación Arrhenius (ec. 4) se obtiene la constante de velocidad de reacción teórica k' .

$$k' = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{ec. 4}$$

$$k' = e^{17.022s^{-1}} e^{\frac{-14064.8 \text{ calmol}^{-1}}{592.424 \text{ calmol}^{-1}}}$$

$$k' = 1.208 \times 10^{-3} s^{-1}$$

A partir del cálculo de E_a y k' usando la ec. 21 se cuantifica la entalpia de activación ΔH^\ddagger . Utilizando la ec. 22 podemos cuantificar la entropía de activación ΔS^\ddagger .

$$\Delta H^\ddagger = E_a - 2RT \quad \text{ec. 21}$$

$$\Delta H^\ddagger = 14064.8 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} - 1184.967 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H^\ddagger = 12879.833 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H^\ddagger = 12.8798 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

$$k' = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad \text{ec. 22}$$

$$e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} = \frac{k'}{\left(\frac{k_B T}{h}\right) \left(e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}}\right)}$$

$$e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} = \frac{1.208 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}}{(6.211 \times 10^{12} \text{s}^{-1}) \left(e^{\frac{-12879.833 \text{cal mol}^{-1}}{592.484 \text{cal mol}^{-1}}}\right)}$$

$$e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} = \frac{1.208 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}}{2249.9 \text{s}^{-1}}$$

$$\Delta S^\ddagger = (\ln 5.369 \times 10^{-7}) \left(1.9872 \frac{\text{cal}}{\text{molK}}\right)$$

$$\Delta S^\ddagger = -28.687 \frac{\text{cal}}{\text{molK}}$$

$$\Delta S^\ddagger = -0.029 \frac{\text{Kcal}}{\text{molK}}$$

Después mediante la siguiente relación termodinámica en ec. 23 se obtiene la energía libre de activación.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad \text{ec. 23}$$

$$\Delta G^\ddagger = 12879.833 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} - (298.15 \text{K}) \left(-28.687 \frac{\text{cal}}{\text{molK}}\right)$$

$$\Delta G^\ddagger = 21432.862 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G^\ddagger = 21.433 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

y la constante de equilibrio de activación (ec. 24) [17].

$$K^\ddagger = e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad \text{ec. 24}$$

$$K^\ddagger = e^{\frac{-21432.862 \text{ cal mol}^{-1}}{592.484 \text{ cal mol}^{-1}}}$$

$$K^\ddagger = 1.948 \times 10^{-16}$$

y la frecuencia de cruzamiento de la barrera de activación ec. 25.

$$v = \frac{k'}{K^\ddagger} \quad \text{ec. 25}$$

$$v = \frac{1.208 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ s}^{-1}}{1.948 \times 10^{-16}}$$

$$v = 6.201 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

En la **Tabla 3.6** se muestran los resultados obtenidos de la aplicación de estos criterios.

Tabla 3.6

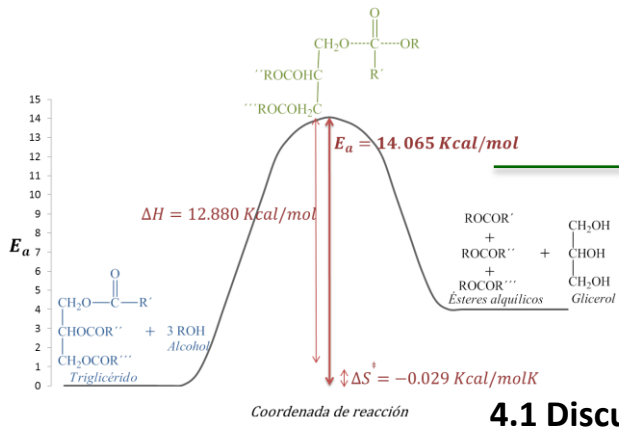
Parámetros de activación obtenidos para la reacción de transesterificación metanólica del aceite de *Jatropha curcas*.

E_a (Kcal/mol)	ΔH^\ddagger (Kcal/mol)	ΔS^\ddagger (Kcal/molK)	ΔG^\ddagger (Kcal/mol)
14.065	12.880	-0.029	21.433

k' (s ⁻¹)	K^\ddagger	v (s ⁻¹)
$1.208 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	1.948×10^{-16}	6.201×10^{12}

4

Discusión de resultados



4.1 Discusión de resultados

Condiciones de reacción

Energía de activación

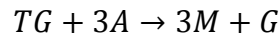
Parámetros de activación

4.1 Discusión de resultados

Condiciones de reacción

Bajo las siguientes consideraciones, tomando en cuenta las propuestas de Stamenkovic et al. [34] y Mendieta et al. [13], se modeló el comportamiento de la reacción de transesterificación metanólica del aceite de *Jatropha curcas* para la obtención de los parámetros de activación, tomando en cuenta que las reacciones se detuvieron a los 60 s del tiempo de reacción:

- a) El estudio parte de la reacción de global de metanólisis descrita por la siguiente ecuación estequiométrica:



Donde TG es el triglicérido, A es el metanol, M es el metil éster (biodiesel) y G es el glicerol.

- b) La metanólisis ocurre inicialmente en un régimen heterogéneo seguido de un régimen pseudo homogéneo donde la transferencia de masa y la reacción química controlan el proceso cinético global.
- c) Durante la transferencia ocurre la ruptura de las gotas de metanol incrementando el área interfacial; sin embargo, el coeficiente de transferencia de masa permanece constante.
- d) Al inicio de la reacción de metanólisis, el metanol al encontrarse en exceso con respecto al aceite (6:1), el metanol puede considerarse constante con el tiempo y por lo tanto la reacción se comporta siguiendo una ley de velocidad de pseudo primer orden. Además, la baja concentración de productos hace que la reacción se comporte de manera irreversible.
- e) Tanto el metanol como el aceite se encuentran perfectamente mezclados; por lo tanto, se considera que la composición es uniforme en cualquier punto del reactor.
- f) El contenido de ácidos grasos libres (AGL) es bajo por lo que su neutralización puede ser ignorada.
- g) La reacción de saponificación es despreciable a bajas temperaturas por lo que los estudios se hicieron a 25°C, 29°C y 31°C.

Cada uno de los incisos de las propuestas del modelo usado [13, 34] se cumplen en este experimento para cuantificar parámetros de activación de la metanólisis del aceite de *Jatropha curcas*. Se discutirá cada uno de los incisos.

- a) Cuando la reacción inicia hay suficiente aceite que reacciona rápidamente en cada temperatura y en el primer minuto de iniciada la reacción. Aunque la cinética de cada reacción de transesterificación de cada uno de los ácidos grasos que están unidos al glicerol es diferente, en el inicio de la reacción de acuerdo al comportamiento cinético reportado por *Hernández et al.* [16] el régimen que controla a la reacción es el cinético, no hay comportamiento del control de transferencia de masa, por lo tanto tomar la reacción global es correcto.
- b) De acuerdo a la gráfica de la cinética de transferencia del aceite de *Jatropha curcas* rige al inicio (*Figura 1.6*) la cinética de la reacción sobre la transferencia de masa, el comportamiento de la curva de reacción es lineal respecto al tiempo de reacción.
- c) Si la transferencia de masa cambiara al inicio de la reacción o la controlara, se observara una gráfica senoidal y no una hipérbola lo que indica que en los primeros dos minutos reacción no cambia el régimen de transferencia. Esto se logra con una buena agitación para tener una mejor difusión de los reactivos.
- d) Las concentraciones relativas de los reactantes metanol-aceite son de 6:1 por lo que el exceso de metanol no permite cuantificar su consumo; y por lo tanto, experimentalmente permanece constante y la velocidad de la reacción depende de lo que sí se puede cuantificar: desaparición del aceite con el tiempo igual a la formación del biodiesel en el tiempo.
- e) La reacción se llevó acabo con una agitación adecuada para que la reacción avanzara en el tiempo sin tiempos muertos.
- f) La valoración de ácidos grasos libres en el aceite utilizado en este estudio, dio como resultado que su concentración es menor al 1% recomendado [27, 28], por lo que su neutralización con el NaOH no causa problemas experimentalmente. Tampoco requiere de llevar a cabo previamente su esterificación
- g) La formación de jabones a partir de la reacción de saponificación de los AGL y de las grasas es mínima por que los AGL se encuentran en una baja proporción (0.961 %) y al inicio de la reacción de transesterificación (60 s) la proporción de MeOH:NaOH es grande en MeOH por lo que esta reacción es despreciable.

Energía de activación

La ecuación de Arrhenius (*ec. 4*) nos dice que dos moléculas que colisionan requieren una cantidad mínima de energía cinética relativa para iniciar la ruptura de los enlaces apropiados y poder formar nuevos compuestos. Esta ecuación nos permitió determinar la E_a de la reacción de transesterificación metanólica del aceite de *Jatropha curcas*. El valor de E_a fue de 14.065 kcal/mol el cual es menor que el valor 26.96 kcal/mol reportado por Vyas et al. usando como catalizador sólido al $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Por lo tanto la menor E_a obtenida en este trabajo implica que la reacción tiene una k mayor que la reacción reportada por Vyas et al (k) [37].

Parámetros de activación

Considerando la reacción de transesterificación metanólica con TG (**Figura 4.1**):

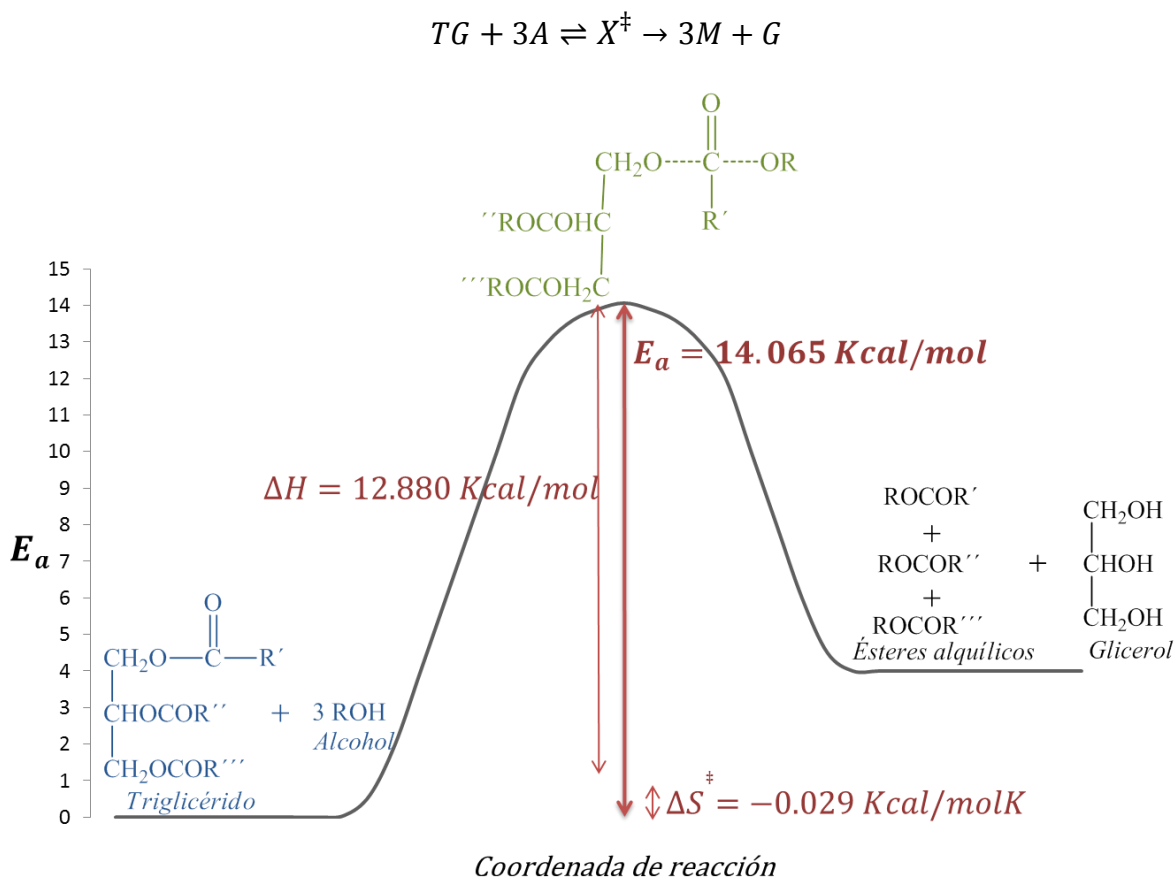


Figura 4.1 Diagrama de la coordenada de reacción para la reacción de transesterificación.

donde TG y A son los reactivos y X^\ddagger representa un complejo activado. La hipótesis fundamental de la teoría del estado de transición (que la diferencia de la teoría de colisiones) supone que los reactivos siempre están en equilibrio con X^\ddagger . El complejo

activado no es un intermediario estable y por lo general no se puede aislar. En consecuencia, el equilibrio entre los reactivos y el complejo activado no es el clásico. Sin embargo, la constante de equilibrio se puede escribir como en *ec. 26*.

$$K^\ddagger = \frac{[X^\ddagger]}{[TG]} \quad \text{ec. 26}$$

Puesto que la ley de velocidad es de pseudo primer orden se desprecia su dependencia de la concentración de metanol. La velocidad de la reacción es igual a la concentración del complejo activado en la parte superior de la barrera energética, multiplicada por la frecuencia con que se supera la barrera (*ec. 27 y 28*). Esto quiere decir que la v es la frecuencia con que las moléculas pasan la barrera energética una vez formado el complejo activado y se dirige hacia los productos.

$$v = \nu[X^\ddagger] \quad \text{ec. 27}$$

$$v = \nu[TG]K^\ddagger \quad \text{ec. 28}$$

debido a que la velocidad también se puede expresar como en *ec. 29*.

$$v = k[TG] \quad \text{ec. 29}$$

donde k es la constante de velocidad, se tiene *ec. 30*.

$$k = \nu K^\ddagger \quad \text{ec. 30}$$

despejando la frecuencia de vibración del complejo activado, ν , es el grado de libertad que conduce a la formación de productos (*ec. 31*). Su expresión, *ec. 31*, nos dice que tan rápido pasa el complejo activado a productos para cada triglicérido que logra el estado de transición.

$$\nu = \frac{k}{K^\ddagger} \quad \text{ec. 31}$$

La *ec. 32* es la formulación termodinámica de la teoría del estado de transición:

$$k' = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad \text{ec. 32}$$

La entalpía estándar molar de activación, ΔH^\ddagger , es la energía que se desprende o requiere para semiformar o semirromper enlaces en la constitución del complejo activado. Cuanto menor es el valor de ΔH^\ddagger , menor es la barrera energética que requieren alcanzar los reactivos para formar el complejo de transición y es más rápida su formación. En consecuencia la reacción podría ser más rápida. Choudhury et al. [35], usando un medio ácido y ultrasonido, reportaron una $\Delta H^\ddagger = 8.002 \text{ Kcal/mol}$ la cual es menor a la calculada en este trabajo (12.880 Kcal/mol), siendo mayor su velocidad de reacción. Sin importar la molecularidad de las reacciones, ΔH^\ddagger (12.880 Kcal/mol) es aproximadamente igual a E_a (14.065 Kcal/mol).

ΔS^\ddagger será un número positivo o negativo que proporciona el cambio en el orden o desorden entre el estado inicial y el estado de transición. La ΔS^\ddagger obtenida -0.029 Kcal/molK es menor que los otros parámetros de activación, por lo que los reactivos son considerados moléculas sencillas que permiten la formación más rápida del estado de transición [23]. Para este proceso la ΔS^\ddagger es negativa, lo que muestra que es una energía que se desprende para estabilizar al estado de transición, lo que implica que el estado inicial de reactantes tiene mayor grados de libertad que el estado de transición por 28.69 Kcal/molK .

La energía libre de Gibbs estándar molar de activación ΔG^\ddagger calculada en este trabajo (21.433 Kcal/mol) es aproximadamente igual a la reportada por Choudhury et al. (21.200 Kcal/mol)., es decir, la energía necesaria para pasar de reactivos al estado de transición es aproximadamente igual para la transesterificación del aceite de *Jatropha curcas*, aunque se lleve a cabo en diferentes condiciones. Lo anterior era lo que esperábamos para un estudio termodinámico. $\Delta G^\ddagger > 0$ indicando una reacción endotérmica y no espontánea.



5

CAPITULO

Conclusiones

5.1 Conclusiones

5.1 Conclusiones

- Se probaron diferentes temperaturas para la transesterificación del aceite de *Jatropha curcas* buscando que la velocidad inicial en el $t = 0$ fuera lo más cercano a la velocidad inicial $v_i = 0$. También se buscó que no fuera tan baja la temperatura que al inicio de la reacción (60 s) hubiera un tiempo muerto sin reacción. Las temperaturas óptimas para llevar a cabo las cinéticas fueron a 25, 29 y 31°C y que permitieron cuantificar las áreas de los espectros de RMN-¹H sin ambigüedades y fueron reproducibles estas cuantificaciones.
- Se cuantificaron las áreas de las señales elegidas para conocer la conversión de aceite en biodiesel a las diferentes temperaturas y se calcularon las constantes de velocidad, las cuales se incrementaron en cada incremento de temperatura.
- Con la ecuación de Arrhenius, graficando E_a vs $1/T$ ($T = K$) se calcularon la E_a , k' , ΔS^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger , K^\ddagger y v .
- El valor y signo de la E_a obtenida nos dice que la reacción es endotérmica y que por lo tanto, comparada con la energía del medio ambiente (0.593 Kcal/mol) no hay posibilidad de ser espontánea; sin embargo, a las temperaturas que hicimos los experimentos, en el primer minuto de reacción esta había avanzado.
- La ΔH^\ddagger y E_a calculadas son aproximadamente iguales. La diferencia entre ambas es que la E_a es cuantificada experimentalmente y contiene todas las aportaciones que absorbe o desprende el sistema (ΔS^\ddagger). No así el cálculo teórico de ΔH^\ddagger .
- La ΔS^\ddagger negativa implica que el estado inicial de reactantes tiene una mayor libertad que el estado de transición y que es otra de las aportaciones energéticas del proceso de transesterificación en su fase de activación.
- La ΔG^\ddagger necesaria para pasar de reactivos al estado de transición para la transesterificación es mayor que 0, lo que implica que tiene que suministrarse energía para que la reacción se lleve a cabo.
- Es muy interesante constatar que los parámetros termodinámicos de un proceso son los mismos no importando el camino que se siga. El valor de ΔG^\ddagger de este trabajo es sumamente cercano al reportado en otros trabajos publicados, en los cuales utilizaron metodologías diferentes.

Bibliografía

- [1] Pachauri, R.K.; Reisinger, A. *Cambio climático 2007: Informe de síntesis. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Cuarto Informe de evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático*; IPCC: Ginebra, Suiza; **2008**.
- [2] *Plan de Acción Climática de Petróleos Mexicanos y sus Organismos Subsidiarios: Versión Pública*; PEMEX: México; **2013**.
- [3] *Anuario estadístico*; PEMEX: México; **2013**.
- [4] *Reservas de hidrocarburos al 1 de enero de 2012*; PEMEX: México; **2012**.
- [5] *Estudio Tecnológico y Diseño de una Planta Piloto para la Elaboración de Aceite y Biodiesel a partir de Semilla de Jatropha*; CONACYT-Gobierno del Estado de Puebla: México; **2009-2010**.
- [6] Sarin, A.; *Biodiesel: Production and properties*; Ed. RSC Publishing: UK, **2012**; 2, 3, 7-9.
- [7] Lucena, I. L.; Silva, G. F.; Fernandes, F. A. N. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**; 47; 6885-6889.
- [8] Schmidt, C. W.; *Biodiesel, Cultivating Alternative Fuels: Environmental Health Perspectives*; **2007**; 115; A86-A91.
- [9] Kalnes, T.; Marker, T.; Shonnard, D.; *Green Diesel: A Second Generation Biofuel*; *Int. J. Chem. Re. Eng.*; **2007**; 5; 1-9.
- [10] Molina, M.; *La ruta de México hacia una economía sustentable de baja intensidad de carbono*; Centro Mario Molina; México; **2010**.
- [11] Yunus R., Syam A. M.; *Energy*; **2011**; 30; 175-183.
- [12] Wade, L. G.; *Química Orgánica*; Ed. Pearson: Prentice Hall: España; **2004**; 965.
- [13] Mendieta Lopez, J.; Garcia Cota, T. del N.J.; Galindo Monterrosas, E.E.; Najera Martinez, R.; Cruz Gonzalez, V. M. de la; Alcantara Flores, J.L.; Reyes Ortega, Y. *Chem. Eng. J.* **2011**; 178; 391– 397
- [14] Ramezani, K; Rowshanazamir, S; Eikani, M.H. *Energy* **2010**; 35; 4142.
- [15] Yuan, H.; Yang, B.; Zhang, H.; Zhou, X. *Int. J. Chem. Reactor Eng.* **2011**; 9; 1.

- [16] Hernández Cruz, A.; Cruz Gonzales, V. M. de la; *Extracción y Estudio Cinético de la Transesterificación del Aceite de Jatropha curcas*; Tesis de Licenciatura; BUAP: México, Puebla; **2013**.
- [17] Chang, R.; *Fisicoquímica*; Ed. McGRAW-HILL: Colombia, **2002**; 445-497.
- [18] Tchoubar, B.; *Mecanismos de reacción en química orgánica*; Ed. Limusa: México; **1982**; 71-80.
- [19] *Gold Book, Compendium of Chemical Terminology: Transition State Theory*; IUPAC; **2012**; 1560, 1561.
- [20] *Tendrá BUAP Planta productora de Biodiesel*; Dirección de Comunicación Institucional; BUAP; **2010**.
http://cmas.siu.buap.mx/portal_pprd/wb/comunic/tendra_buap_planta_productora_de_biodiesel_1525
- [21] Mendieta López, J.; *Diseño de Proceso para la Producción de Biodiesel de Aceite de Ricino*; Ed. Académica Española: España; **2012**.
- [22] Información energética del estado de Puebla, Secretaria de Energía: México; **2012**.
- [23] Estadísticas a propósito del Día Mundial del Medio Ambiente: Datos de Puebla; INEGI: México; **2012**.
- [24] Kemper, T. G. *Oil Extraction*. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Vol. 5. 6th. Ed. John Wiley&Sons, Inc. 2005
- [25] Bernal-Juan, F. D., Sánchez-Daza, O. *Proceso de extracción de aceite de ricino por prensado*; Memorias del Programa La Ciencia en Tus Manos VIII de la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado de la BUAP; **2008**.
- [26] Boateng, C. O.; Teong, L. K.; Kang, L. J. *Ene. Conv. Man.*; **2012**; 55; 164-171.
- [27] Yunus R.; Syam A. M.; *Int. J. Sus. Ene.*; **2011**; 30: 175-183.
- [28] Berchmans H. J., Morishita K., Takarada T., *Fuel*; **2010**.
- [29] Morgenstern M., Cline J., Meyer S., Cataldo S.; *Energy & Fuels*, **2006**, 20: 1350-1353.
- [30] Gelbard G., Brès O., Vargas R. M., Vielfaure F., Schuchardt U.E. *JAACS*, **1995**; 72: 1239 1241

- [31] *Fundamentos de Química Analítica*; Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. M.; Crouch, S. R.; Ed. Thomson: México, **2005**; 170, 171.
- [32] Yunus, R.; Syam, A. M; *Int. J. Sus. Ene.*; **2011**; 30; 175-183.
- [33] Berchmans, H. J.; Morishita, K.; Takarada, T; *Fuel*; **2010**.
- [34] Stamenkovic O. S.; Todorovic Z. B.; Lazic M. L.; Veljkovic V. B.; Skala D. U.; *Bioresource Technology*; **2008**; 99: 1131-1140.
- [35] Choudhury, H. F.; Srivastava P.; Moholkar, V. S. *AIChE Journal* ; **2014**; 60; 5.
- [36] *Química*; Chang, R.; Ed. McGRAW-HILL: Colombia, **2002**; 509-551.
- [37] Vyas, A. P.; Subrahmanyam, N.; Patel, P. A. *Fuel* **2009**; 88; 625-628.