



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

EVALUACIÓN DE TITANATO DE SODIO
NANOESTRUCTURADO COMO CATALIZADOR PARA LA
PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

MONTSERRAT GARCÍA CASTILLEJOS

MÉXICO, D.F.

2012





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Prof. Martin Guillermo Hernández Luna
VOCAL: Prof. Rodolfo Ruiz Trejo
SECRETARIO: Profa. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva
1er. SUPLENTE: Profa. Ma. Guadalupe Lemus Barajas
2° SUPLENTE: Prof. Marcos Martínez García

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Facultad de Química, UNAM, Conjunto E, Laboratorio 222, Paseo de la Investigación Científica s/n, México D.F.

ASESOR DEL TEMA:

DR. TATIANA E. KLIMOVA BERESTNEVA

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. EN I. PATRICIA HERNÁNDEZ HIPÓLITO

SUSTENTANTE:

MONTSERRAT GARCÍA CASTILLEJOS



AGRADECIMIENTOS

A mi tutora la Dra. Tatiana Klimova por su dirección en la realización de este trabajo de tesis.

A los miembros del jurado: Prof. Martín Guillermo Hernández Luna y Prof. Rodolfo Ruíz Trejo por sus valiosos comentarios y observaciones para mejorar este trabajo.

A la Q.I. Ma. Cecilia Salcedo Luna por el apoyo en el análisis de muestras por DRX de polvos.

Al I.Q. Iván Puente Lee por su apoyo en el análisis de microscopía electrónica de transmisión.

A la DGAPA por el apoyo financiero otorgado a través del proyecto PAPIIT IN-115012.



DEDICATORIAS

A mis padres Cristina Castillejos Santos y Javier García Cruz por ser el pilar en el que siempre puedo apoyarme y por forjarme en la persona que soy hoy, gracias, los quiero mucho. A mi hermana Esthefania García Castillejos que siempre me ha acompañado, animado, consolado y dado fuerzas en todo lo que hago, gracias por todo el cariño yo también te quiero muchísimo.

A Sonia Edit Moguel, Ronay Riley, Ambar Elizabeth Riley, Eric Alan Riley, Maritza Anaí Sánchez quienes son como una segunda familia para mí, les agradezco enormemente toda la protección y calidez que me han brindado, además de soportarme durante estos cinco años, los quiero mucho.

A mis primos, Chusi, Ricardo, Enrique, Gonzalo, Beto, Arturito, Cesar, Karen Sonia, Michel, Allison y demás por todos los momentos juntos, las risas, las lágrimas, los golpes y regaños, gracias los quiero mucho.

También a Beronica Ortiz, Guadalupe Cruz, Arturo Domínguez, Dora María López, Reyna Santos, Gustavo Moguel García, Teresa Cruz, Julio García, Gustavo Moguel Cruz, José García, Jorge Moguel, Elizabeth Moguel, Guillermo García, y demás familiares porque todos y cada uno de ustedes han sido parte de mi formación y aprendizaje.

A mis amigos Celene, Alejandra, Andrea, Isaac, Víctor, Cuauhtémoc, Efrén, Carla, Flor, Gerardo con los que pase noches de desvelo, tardes enteras en la “pecera”, exámenes y presentaciones, gracias por su apoyo y compañía. A mis amigos, Abril, Berenice, Azalea, Diana, Martha, Nain, Josué, José Carlos y Fabián por tantos años de amistad y por siempre creer en mi aun en momentos difíciles.

A mi supervisora técnica, Patricia Hernández, muchas gracias por todo lo que me enseñaste, tu paciencia, tus consejos y tu tiempo, no tengo forma de pagarlo. A mis compañeros del laboratorio 222, Arturo, Rodrigo, Julio, Karla, Oscar, Claudia,



Froy y René gracias por todos los momentos divertidos que compartimos, por sus conocimientos y su apoyo durante mi estancia en el laboratorio.

A todas esas personas que han sido parte importante de mi vida, gracias, todos ustedes han contribuido a crear la persona que soy, este logro es para ustedes.



NOMENCLATURA

A: Factor cantidad de catalizador

AB: Interacción doble entre A y B

ABC: Interacción triple

AC: Interacción doble entre A y C

ASTM: American Society for Testing Material

B: Factor relación molar

BC: Interacción doble entre B y C

BET: Brunauer – Emmet – Teller

BJH: Barret – Joyner – Halenda

BTL: Biomass to liquid

C: Factor tiempo de reacción

C_{ME}: Rendimiento del biodiesel (%)

CM: Cuadrado promedio

DME: Dimetil Éter

DRX: Difracción de rayos X de polvos

E: Esterificación

E10: Mezcla con 10% de bioetanol

FAOSTAT: Food and Agriculture Organization of the United Nations

FFA: Ácidos grasos libres

FT-IR: Infrarrojo por transformada de Fourier

GL: Grados de libertad

I_{α-CH₂}: Señal integrada de los protones α-CH₂

I_{ME}: Señal integrada de los protones de metil-éster

IICA: Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura



IR: Infrarrojo

IRS: Espectroscopia de infrarrojo

JCPDS: International Centre for Diffraction Data

m_{cat} : Cantidad de catalizador

$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: Trititanato de sodio

NC: Número de cetano

NPAH: Nitro-hidrocarburo aromático policíclico

PAH: Hidrocarburo aromático policíclico

PC: Punto de congelación

PN: Punto de nube

POFF: Punto de obstrucción de filtros fríos

RM: Relación molar aceite:metanol

RMN de ^1H : Resonancia magnética nuclear de protón

SAED: Selected Area Electron Diffraction

SEM: Microscopia electrónica de barrido

SO_x : Óxidos de azufre

SS: Suma de cuadrados

STP: Condiciones estándar de temperatura y presión ($T= 25\text{ }^\circ\text{C}$; $P= 1\text{ atm}$)

t: Tiempo de reacción

TE: Transesterificación

TEM: Microscopia electrónica de transmisión

TSN: Titanato de sodio nanoestructurado

USDA: United States Department of Agriculture



INDICE

Resumen

1. Introducción	1
2. Antecedentes	4
2.1 Biocombustibles	4
2.2 Biodiesel	5
2.3 Procesos de obtención del biodiesel	9
2.3.1 Esterificación	9
2.3.2 Transesterificación	10
2.4 Catálisis básica para la reacción de transesterificación	13
2.5 Catalizadores nanoestructurados	16
2.6 Materias primas para la producción de biodiesel	19
2.6.1 Grasas animales	20
2.6.2 Aceites usados	21
2.6.3 Aceites vegetales	21
3. Objetivos	24
4. Desarrollo Experimental	25
4.1 Síntesis del catalizador	25
4.2 Caracterización del catalizador	25
4.2.1 Fisisorción de nitrógeno	25
4.2.2 Difracción de rayos X de polvos (DRX polvos)	29
4.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM)	30



4.3 Evaluación de la actividad en la reacción de transesterificación	31
4.4 Caracterización del biodiesel	33
4.4.1 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)	34
4.4.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN de ^1H)	35
4.4.3 Viscosidad	36
4.5 Diseño de experimentos	37
4.5.1 Diseño factorial 2^k	38
4.5.2 Análisis estadístico	39
5. Resultados	43
5.1 Caracterización del catalizador TSN	43
5.1.1 Fisisorción de nitrógeno	43
5.1.2 Difracción de rayos X (DRX)	45
5.1.3 Microscopía electrónica de barrido y transmisión (SEM y TEM)	46
5.2 Reacciones de producción de biodiesel y su caracterización por medio de viscosidad	51
5.3 Caracterización del biodiesel mediante IR	53
5.4 Diseño de experimentos 2^3	57
6. Discusión de Resultados	63
7. Conclusiones	68
8. Bibliografía	69
9. Anexos	73



RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis y caracterización del titanato de sodio nanoestructurado (TSN) para ser evaluado como catalizador básico en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol para la producción de biodiesel. Esta reacción fue seleccionada debido a su importancia en la producción de este combustible alternativo.

Una vez sintetizado, el catalizador TSN se caracterizó por fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X de polvos (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), para determinar sus propiedades texturales, morfológicas y composición química.

Al biodiesel obtenido se le realizó espectroscopia de infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear de protón (RMN de ^1H) con la que se calculó el rendimiento. También se le midió la viscosidad para determinar su calidad.

De acuerdo con los resultados de caracterización, el TSN presentó alta área superficial ($\sim 230 \text{ m}^2/\text{g}$) en comparación con el precursor TiO_2 y también se pudo observar su estructura tubular. Con respecto a la actividad catalítica se puede decir que el catalizador TSN resultó ser adecuado para la reacción estudiada ya que el biodiesel obtenido cumplió con las características señaladas en la norma.

Una vez determinada la eficacia del TSN en el proceso estudiado, se llevaron a cabo 8 reacciones en un sistema a presión atmosférica a temperatura de ebullición del metanol. Con los datos obtenidos se realizó un diseño factorial 2^3 , en el cual se asignaron dos niveles, uno máximo y uno mínimo, a tres factores principales del sistema: relación molar aceite:alcohol (1:40 y 1:20), tiempo de reacción (8 y 2 h) y cantidad de catalizador (1.0 y 0.5 g).



El análisis estadístico se realizó con la finalidad de conocer la magnitud del efecto de estos factores así como de sus interacciones en el rendimiento calculado. El factor con mayor significancia estadística resultó ser la relación molar aceite:alcohol, seguida del tiempo de reacción y la cantidad de catalizador fue la que tuvo el menor efecto para los experimentos realizados.



INTRODUCCIÓN

En los últimos años más que en ningún otro momento de la historia, el mundo se está enfrentado a situaciones que requieren decisiones globales que cambien el futuro [1].

La mayoría de los vehículos automotrices que existen actualmente usan como combustible gasolina o diesel, producidos a partir del petróleo. Sin embargo, debido a que las reservas de crudo en el mundo son limitadas, es necesario desarrollar combustibles alternativos que se obtengan de fuentes renovables y que puedan ser usados en los vehículos actuales sin modificarlos significativamente. Una solución que se ha planteado es la producción de biocombustibles [2].

Existen varios biocombustibles que se pueden clasificar por distintos criterios que van desde su origen y apariencia física hasta su estado de agregación. Los más producidos son el bioetanol y el biodiesel [3].

El biodiesel sustituye al diesel como combustible ya que presenta ciertas ventajas sobre éste; como lo es su alta lubricidad lo que se traduce en un aumento significativo en la vida útil del motor, que proviene de fuentes renovables y por lo que no genera compuestos azufrados ni aromáticos en sus emisiones [4].

Por estas razones, diversos grupos de investigación han dirigido sus esfuerzos a mejorar los procesos existentes de producción de biodiesel, con el objetivo de que sean económicamente viables y así satisfacer la demanda energética de la sociedad [5].

El proceso convencional de producción de biodiesel se realiza mediante catálisis homogénea alcalina para la reacción de transesterificación de triglicéridos. El catalizador empleado comúnmente es el anión alcóxido producido por el uso directo de metóxido de sodio o potasio o disolviendo hidróxido de sodio o potasio en metanol.



La ventaja de este proceso son las condiciones relativamente suaves bajo las cuales se lleva a cabo (bajas temperaturas y presiones); pero tiene la desventaja de que se dificulta la separación de los productos, lo que se traduce en un aumento del costo en la producción del biodiesel [6].

Una alternativa para mejorar el proceso anterior es el uso de catalizadores heterogéneos, ya que facilitan el proceso de separación de los productos, por lo que eliminan los problemas asociados con la catálisis homogénea. Estos catalizadores al poseer una naturaleza menos corrosiva que los homogéneos, conllevan operaciones más seguras y amigables con el ambiente [7]. Además mejoran la calidad de los ésteres producidos y de la glicerina.

Los catalizadores sólidos tienen como principio básico que las moléculas se adsorben en la superficie del sólido para reaccionar. Por ello, las cualidades catalíticas de un material están altamente influenciadas por las propiedades texturales que presenta.

Durante muchos años los esfuerzos de los científicos se han enfocado en el aumento del área de contacto con el material activo del catalizador. El reciente advenimiento de la nanotecnología ha traído consigo una solución útil a esta interrogante con el desarrollo de catalizadores nanoestructurados.

Los nanotubos de titanato se han producido para su aplicación en distintos procesos catalíticos. Estos materiales presentan propiedades de intercambio iónico y poseen elevada área superficial. Su aplicación como catalizador en la reacción de transesterificación no ha sido probada. Sin embargo, debido a su contenido de sodio puede ser una alternativa novedosa y viable para mejorar el proceso.

También, está surgiendo la innovación de nuevos instrumentos para la fabricación, manipulación, caracterización y evaluación de estos materiales [8].



Debido a lo anterior, y al hecho de que a la fecha no se encuentra reportado ningún trabajo que estudie la aplicación de materiales nanoestructurados en el proceso de transesterificación, en el presente trabajo se optó por evaluar el uso de los nanotubos de titanio en calidad de catalizador, en la reacción de aceite de soya con metanol.



ANTECEDENTES

2.1 Biocombustibles

Se entiende por biocombustible aquel combustible de origen biológico que no se ha fosilizado [9]. La definición más común los denomina como combustibles renovables por su origen biológico y que son obtenidos a partir de restos orgánicos [3].

Los primeros esfuerzos de producción de biocombustibles se remontan a los primeros días del automóvil. Sin embargo, éstos fueron rápidamente reemplazados por otros combustibles producidos a partir de un petróleo barato, los cuales se mantuvieron sin grandes competidores hasta la crisis del petróleo que comenzó en la década de los 70's.

En los últimos años el alto precio del petróleo y el hecho de que las emisiones de gases de efecto invernadero son menores para los biocombustibles, ha posicionado a éstos últimos como una alternativa atractiva para sustituir a los combustibles fósiles [10]. Existen varios biocombustibles y se pueden clasificar por distintos criterios. En la Tabla 2.1 se muestra la clasificación por apariencia y algunos ejemplos.

Tabla 2.1 Clasificación de los biocombustibles según su aspecto físico

Aspecto Físico	Biocombustible
Sólido	Leñas y astillas Biocombustibles sólidos densificados
Líquidos	Líquido piroleñoso y de hidrólisis Bioetanol, biodiesel, aceite vegetal
Gases	Biogás de origen muy diverso



El 90% del uso de biocombustibles mencionados en la tabla anterior lo constituyen los que son líquidos y dentro de esta categoría los más importantes son el biodiesel y el bioetanol.

El bioetanol corresponde a un destilado líquido producido de la fermentación de los azúcares de algunas plantas como: caña de azúcar, maíz, remolacha, yuca, trigo, sorgo, etc. Puede ser usado como combustible en forma pura en vehículos adaptados especialmente o mezclado con gasolina. Las mezclas con gasolina de hasta un 10 % de bioetanol no requieren de modificaciones a los motores y se les conoce como E10 [10].

Estados Unidos es el principal productor y consumidor mundial de bioetanol. De acuerdo a estimaciones del USDA (United States Department of Agriculture); en el ciclo 2006-2007 el 20% de la cosecha de maíz de este país tuvo como destino el procesamiento en las plantas de etanol.

En Brasil (segundo productor mundial de bioetanol) se espera un crecimiento significativo de la utilización de caña de azúcar para la producción de bioetanol, impulsada por el crecimiento proyectado de la flota de vehículos Flex-Fuel [1].

Aunque el bioetanol tiene numerosas ventajas frente a los combustibles que se utilizan actualmente, su utilización implicaría realizar cambios en la estructura del motor para un correcto funcionamiento.

El biodiesel por su parte puede ser usado en los motores de diesel ya existentes, por lo cual representa una de las alternativas más prometedoras para la sustitución gradual del petróleo como fuente energética.

2.2 Biodiesel

Aunque el término “biodiesel” etimológicamente significa cualquier combustible para motores diesel proveniente de la biomasa, existe un consenso general en denominar biodiesel solamente a las mezclas de monoalquil ésteres de ácidos grasos provenientes de fuentes vegetales o animales. De este modo quedan



excluidos de la norma los aceites sin transesterificar y los combustibles procedentes de su pirolisis, así como también el BTL-diésel (Biomass to Liquid) y el DME (Dimetil éter) [11]

La definición de biodiesel propuesta por la American Society for Testing Material (ASTM) lo describe como ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales o grasas animales, y que se emplea en motores diesel.

La producción de biodiesel a partir de aceites vegetales es una tecnología madura capaz de aprovechar diversas materias primas y que ha alcanzado nivel comercial en muchos países de Europa, Asia y Estados Unidos [12].

Las características de los ésteres que lo constituyen son más parecidas a las del gasóleo que a las del aceite vegetal sin modificar, su viscosidad es dos veces superior a la del gasóleo frente a diez veces ó más la del aceite crudo; además su índice de cetano es superior, teniendo así los valores adecuados para su uso como combustible.

Los motores de diesel de hoy requieren un combustible que sea limpio al quemarlo, además de permanecer estable bajos las distintas condiciones en las que se opera. El biodiesel es el único combustible alternativo que puede usarse directamente en cualquier motor diesel, sin modificarlo significativamente [13].

Físicamente es un líquido que tiene un color que puede ir desde un tono amarillo hasta uno oscuro, el cual depende de su origen, es prácticamente inmisible en agua, sus propiedades son similares a las del diesel, por lo que se pueden mezclar en cualquier proporción sin ningún inconveniente. El biodiesel debe cumplir con especificaciones establecidas con el fin de asegurar su calidad y correcto funcionamiento [14].

En la Tabla 2.2 se muestran las especificaciones correspondientes a este biocombustible, de las cuales la viscosidad es el parámetro que se emplea para



medir su calidad, sin embargo, para ser utilizado debe cumplir todos los requisitos necesarios para combustibles minerales de automoción [13].

Tabla 2.2 Especificaciones del biodiesel según la norma ASTM D6751 [15].

Propiedad	Unidad	Mínimo	Máximo
Contenido en éster	%(m/m)	>96.5	-
Densidad a 15°C	Kg/m ³	860	900
Viscosidad a 40 °C	mm ² /g	3.5	5
Punto de Inflamación	°C	120	-
Contenido de azufre	mg/Kg	-	10.0
Contenido en agua	mg/Kg	-	500
Índice de cetano		51	.

Las propiedades descritas en la tabla anterior le dan al biodiesel una serie de ventajas cuando se le compara con el diesel.

Ventajas en comparación con el diesel

- Alta lubricidad lo que extiende la vida útil de los motores.
- Los ésteres derivados de ácidos grasos tienen números de cetano (NC) mayores que el diesel.
- Producen combustiones más eficaces debido a la presencia del oxígeno en las moléculas del éster; lo cual:
 - Mejora el rendimiento de la combustión
 - Disminuye la cantidad de partículas emitidas: CO y HC sin quemar
 - Diluye el contenido de aromáticos reduciendo las partículas



- Emisiones de CO nulas debido a su origen biológico [14].
- Se degrada de 4 a 5 veces más rápido
- Es más seguro de transportar y almacenar, ya que tiene un punto de inflamación elevado [3].
- Puede usarse puro o mezclarse en cualquier proporción con diesel sin necesidad de modificar sustancialmente el motor.
- Reduce casi en 100% las emisiones de SO_x (uno de los responsables de la lluvia ácida).
- Reduce los riesgos sobre la salud: ya que se identificaron menores niveles de PAH y NPAH, compuestos riesgosos para el cáncer [16].

Desventajas en comparación con el diesel

- Incompatibilidad a bajas temperaturas: posee malas propiedades a bajas temperaturas. Su punto de congelación (PC), punto de nube (PN) y su punto de obstrucción de filtros fríos (POFF) son superiores o muy superiores, dificultando su uso en invierno o en lugares con temperaturas bajas durante la mayor parte del año.
- Tiene viscosidad mayor lo que puede causar problemas de pérdidas de flujo a través de los filtros e inyectores [14].
- Las emisiones NO_x aumentan debido al incremento de presión y temperatura en la cámara de combustión.
- Al ser un mejor solvente ataca toda pieza construida a partir de caucho o goma, por ejemplo las mangueras y juntas del motor [17].



2.3 Procesos de obtención del biodiesel

Existen dos reacciones principales para la producción de biodiesel: esterificación y transesterificación. La conveniencia de usar una u otra es la materia prima de la que se dispone y sus características.

2.3.1 Esterificación:

Es una reacción que ocurre cuando los ácidos grasos libres (FFA) reaccionan con el metanol directamente para producir biodiesel, la manera más común de tratar un aceite con alto contenido de ácidos grasos es usando como catalizador un ácido (con bajo contenido de agua).

El ácido sulfúrico concentrado es el más utilizado como catalizador para este proceso, esto permite trabajar a temperaturas bajas y disminuir el tiempo de reacción, al contrario de la transesterificación.

En la práctica, este procedimiento tiene varios inconvenientes, como que el alcohol puede sufrir reacciones de eliminación formando olefinas, esterificación con el propio ácido sulfúrico o de formación del éter y el ácido orgánico puede sufrir decarboxilación [18].

En la Figura 2.1 se muestra el esquema general de la reacción de esterificación, en él se observa que un mol de ácido graso reacciona con un mol de metanol en presencia del catalizador ácido para producir un mol de éster metílico.

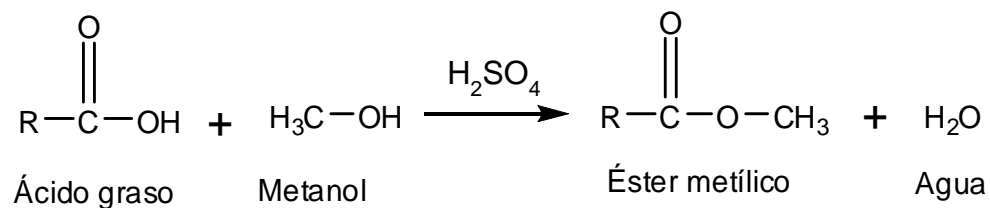


Figura 2.1 Esquema de la reacción de esterificación



2.3.2 Transesterificación

Es el método más común de producción de biodiesel y también es llamado alcoholólisis en presencia de un catalizador. Esta reacción es reversible y está limitada por el equilibrio.

El tipo de materia prima y alcohol usado en la reacción afectan la calidad y costo de producción. Alcoholes de cadena larga aumentan la viscosidad, por lo que metanol y etanol son los más usados para esta reacción. En la Figura 2.2 se muestra el esquema de reacción de la transesterificación.

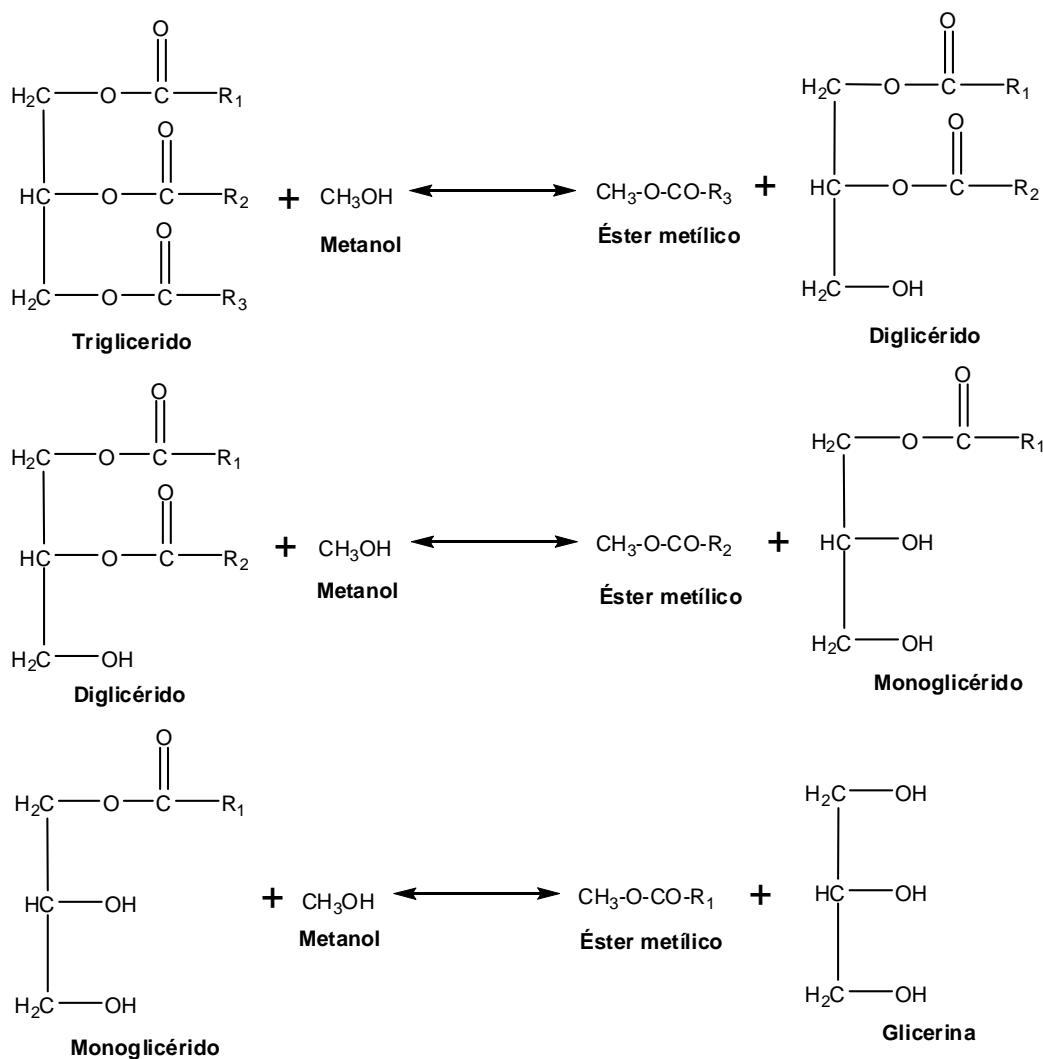


Figura 2.2 Esquema de la reacción de transesterificación.



La estequiometría que se requiere para la reacción es: un mol de triglicérido por tres de alcohol y se obtienen como productos tres moléculas de los ésteres correspondientes al ácido graso más una molécula de glicerina [19].

La reacción presenta una doble flecha, es decir que es reversible y su cinética limita que la reacción ocurra espontáneamente al poner en contacto los reactivos. Por lo que existen mecanismos catalíticos y no catalíticos que ayudan a que la reacción de transesterificación se lleve a cabo.

Los mecanismos no catalíticos se llevan a cabo bajo condiciones supercríticas. Estos requieren de temperaturas y presiones mucho más altas lo que se traduce en el incremento de la energía requerida para el proceso. Por esta razón métodos catalíticos para la producción de biodiesel a bajas temperaturas y presiones son los usados más comúnmente.

En los mecanismos catalíticos existen factores que deben ser controlados ya que afectan el rendimiento de la reacción de producción de biodiesel, algunos de ellos se enlistan a continuación:

Cantidad de alcohol: Muchas investigaciones reconocen que uno de los factores principales que afectan la calidad del biodiesel obtenido es la relación molar de alcohol a triglicérido. Se usa un exceso de alcohol para asegurar que las grasas se conviertan completamente a ésteres.

Tiempo de reacción: La conversión de ácidos grasos a ésteres incrementa con el tiempo de reacción. Al principio la reacción es lenta debido al proceso de mezclado y dispersión del alcohol en el aceite. Normalmente el rendimiento del biodiesel alcanza un máximo, pero un exceso en el tiempo de reacción provoca la disminución en la calidad del producto debido a la reacción inversa de la transesterificación, provocando una pérdida de ésteres y que más ácidos grasos formen jabones.



Temperatura de reacción: Esta variable influye en la calidad de biodiesel producido. A temperatura de reacción mayor disminuye la viscosidad de los productos obtenidos y en resultado un menor tiempo de reacción. Pero si la temperatura aumenta más allá del nivel óptimo, la calidad del biodiesel disminuye ya que una temperatura mayor acelera la reacción de saponificación de los triglicéridos.

Cantidad de catalizador: Conforme aumenta la concentración del catalizador, la conversión de triglicéridos y el rendimiento del biodiesel lo hacen también. Esto es porque una cantidad insuficiente de catalizador provoca una transformación incompleta de los triglicéridos en ésteres, pero una cantidad excesiva provoca que los triglicéridos reaccionen para formar jabones [19].

Pero, no solo los factores de la reacción tienen efecto sobre los resultados obtenidos en la transesterificación, también influye el tipo de catálisis que se utilice. En la Tabla 2.3 se presentan las ventajas de cada una.

Tabla 2.3 Ventajas y desventajas de las principales vías de transesterificación de biodiesel [1].

Tipo de catálisis	Ventajas	Desventajas
Catálisis ácida	Se pueden procesar materias primas con contenido alto de FFA y niveles ácidos	Tiempos de reacción largos
Catálisis alcalina	Es la tecnología más utilizada comercialmente Cortos tiempos de reacción	Requiere que los reactivos sean anhídros para evitar la formación de jabones.
Catálisis enzimática	La reacción no es afectada por la presencia de agua ni importa el contenido de FFA	Tiempos de reacción elevados El catalizador utilizado es caro

En el caso del trabajo realizado para esta tesis se optó por la catálisis alcalina.



2.4 Catálisis básica para la reacción de transesterificación

La catálisis básica es la más utilizada por ser más eficiente y reactiva que la catálisis ácida, ya que al ser menos corrosiva con el equipo industrial, permiten el uso de materiales menos costosos en las instalaciones en comparación con ésta. La principal desventaja de la catálisis básica es su sensibilidad a la presencia de FFA en las materias primas [20].

Esto significa que la transesterificación por catálisis básica trabaja de manera óptima con aceites vegetales de alta calidad y baja acidez, que por tanto son más costosos que los aceites de desecho. Ya que para utilizar aceites de rehúso con altas cantidades de FFA, se necesitaría un paso adicional de desadificación o pre-esterificación [19].

De acuerdo a la naturaleza del catalizador y las materias primas, la catálisis se puede clasificar en dos tipos: homogénea y heterogénea. A continuación en la Tabla 2.4 se hace la comparación de ambas.

Tabla 2.4 Ventajas y desventajas de los tipos de catálisis usadas en la producción de biodiesel [21].

Tipo de Catálisis	Catalizador utilizado	Ventajas	Desventajas
Homogénea	NaOH, KOH	Actividad catalítica alta, bajo costo, cinética favorable, condiciones de operación moderadas	Requerimiento bajas concentraciones de FFA, condiciones anhidras, formación de emulsiones
Heterogénea	CaO, CaTiO ₃ , CaZrO ₃ , CaO-CeO ₂ , CaMnO ₃ , Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , KOH/Al ₂ O ₃	No corrosivo, favorable ambientalmente, fácil de separar, mayor selectividad, mayor vida del catalizador.	Requiere bajas concentraciones de FFA, condiciones anhidras, altas temperaturas y presiones para la reacción, altos costos.



Catálisis Alcalina Homogénea

La mayoría de las plantas comerciales productoras de biodiesel utilizan catálisis homogénea alcalina; sin embargo, este proceso es susceptible de mejoras debido a que se dificulta el proceso de separación del biodiesel y el catalizador prácticamente no se puede reutilizar.

A continuación en la Tabla 2.5 se presentan algunos catalizadores alcalinos homogéneos.

Tabla 2.5 Catalizadores homogéneos más comunes [6].

Catalizador	Características
KOH	Barato, necesario tratamiento de las sales residuales
NaOH	Se puede reusar como fertilizante, alta velocidad de reacción, mejor separación del glicerol
CH ₃ ONa	No se necesita disolver el catalizador, se necesita tratar las sales
CH ₃ OK	No se necesita disolver el catalizador, se puede usar como fertilizante, mejor separación del glicerol, costo elevado.

Catálisis Básica Heterogénea

El uso de catálisis básica heterogénea para la transesterificación de triglicéridos ha sido considerado por mucho tiempo la herramienta principal para reducir el costo de producción del biodiesel, debido a que el uso de catalizadores heterogéneos elimina los problemas asociados con la catálisis homogénea ya que simplifica las operaciones de recuperación y elimina las corrientes de desecho.



Los catalizadores sólidos básicos son fácilmente regenerados y por tener una naturaleza menos corrosiva, conllevan operaciones más seguras y amigables con el ambiente, por lo que recientemente han atraído mucha atención [16].

A continuación se presentan algunos de los trabajos realizados en la investigación acerca de catalizadores básicos heterogéneos (Tabla 2.6).

Tabla 2.6 Actividad de catalizadores básicos comúnmente usados en la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel [16].

Catalizador	Materia Prima	Conversión
MgO	Aceite de soya	<99% (10 min)
	Aceite de soya	<98% (60 min)
CaO	Aceite de girasol	<100% (10 min)
	Jatropha curcas	<93% (2.5 h)
	Aceite de soya	<93% (3h)
	Tributirato	<95% (2h)
	Aceite de girasol	< 93% (1.5 h)
Li-CaO	Tributirato	<100% (10 min)
	Aceite de Karanja	<94.9% (1h)
Na, K, Li-BaO	Aceite de canola	<97.5% (4h)
MgO-CaO	Tributirato	<60% (3h)
La ₂ O ₃ -CaO	Aceite de soya	<94.3% (60 min)
Na-Li-La ₂ O ₃	Aceite de soya	<99% (2h)
Li-ZnO	Aceite de soya	< 96.3% (3h)
Kf/γ-Al ₂ O ₃	Aceite de soya	<99% (3h)
CaO/Al ₂ O ₃	Aceite de palma	<95% (3h)

Todos los catalizadores de tabla fueron evaluados en la reacción de transesterificación y el alcohol empleado fue metanol, el tiempo señalado entre paréntesis es el tiempo de reacción.

Como se puede observar existe una gran variedad de catalizadores sólidos que han sido usados para la reacción de transesterificación, sin embargo ninguna de



las investigaciones hechas ha realizado pruebas con el material nanoestructurado.

2.5 Catalizadores nanoestructurados

Con el reciente advenimiento de la nanotecnología; la investigación y el desarrollo de los catalizadores nanoestructurados ha ganado una importancia sin precedentes. Se han descubierto, a gran velocidad nuevos materiales y nuevas aplicaciones en catálisis. Simultáneamente, está surgiendo la innovación de nuevos instrumentos para la fabricación, manipulación, caracterización y evaluación de estos materiales [8].

El desempeño catalítico de un catalizador heterogéneo depende directamente de sus propiedades texturales (volumen de poro, área superficial y distribución de tamaño de poro), debido a que las reacciones catalíticas toman lugar en la superficie [22]. Por lo tanto, una elevada área superficial interna del catalizador trae como consecuencia una mayor conversión por unidad de volumen. En consecuencia, al disminuir el tamaño de partícula en cuestión su actividad catalítica aumenta ostensiblemente.

La nanotecnología ofrece el potencial para diseñar, sintetizar y controlar a escala nanométrica. De esta forma, en catálisis heterogénea, la nanotecnología puede ayudar a diseñar un catalizador ideal, es decir, un catalizador en donde se tenga control total de la formación de sitios activos los cuales estarían en contacto con cierta reacción, obteniéndose como resultado una perfecta actividad y selectividad. Por ello la nanotecnología recientemente ha ganado popularidad en catálisis heterogénea [23, 24].

En este trabajo se optó por el uso de un material nanoestructurado que ha demostrado un crecimiento exponencial en los trabajos realizados acerca de él desde su descubrimiento como se muestra en la Figura 2.3, estos son los nanotubos de titanio obtenidos a partir del óxido de titanio (TiO_2).

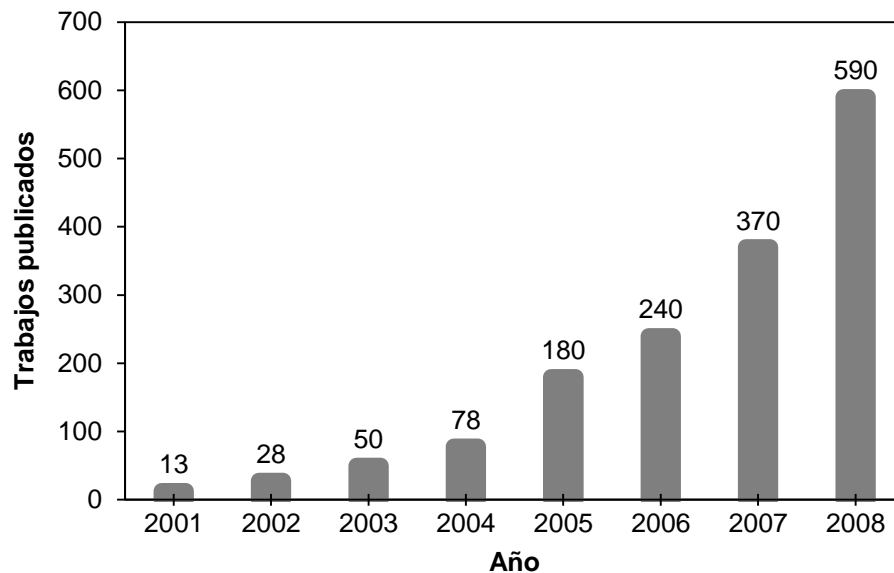


Figura 2.3 Número de publicaciones anuales acerca de nanotubos de titanio.

El hecho de que el TiO_2 haya tenido diversas aplicaciones en distintas investigaciones en los últimos años, es debido a sus propiedades foto catalíticas y por ser un material semiconductor.

También se ha implementado su uso en aeronáutica, celdas solares, fotocátalisis heterogénea, generación de hidrogeno e incluso como soporte de algunos catalizadores usados en catálisis ambiental [25].

El óxido de titanio existe comúnmente en tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y degussa. Cada una presenta propiedades diferentes. La fase anatasa es la que tiene mayor aplicación.

La principal desventaja que presenta el TiO_2 tanto en fase anatasa, como en rutilo es que posee baja área superficial ($<100 \text{ m}^2/\text{g}$) lo que limita su aplicación en catálisis. Por esta razón diversos trabajos de investigación se han dedicado precisamente a la obtención de un material de área superficial elevada que sea capaz de aprovechar las propiedades que ofrece el óxido de titanio. Controlando su tamaño de partícula, morfología y fase cristalina para mejorar substancialmente sus propiedades catalíticas.



Es por ello que se ha optado por modificar su estructura, convirtiéndolo en nanotubos, los cuales son materiales estratégicos para aplicaciones en los que se involucran fenómenos de adsorción (como en catálisis) ya que incrementan el área de contacto al exponer su superficie interna, superficie externa, superficie en los vértices y superficie en las regiones interlaminares que componen las paredes.

Recientemente se han reportado técnicas para la síntesis de TiO_2 con morfología nanotubular. Algunas de las técnicas incluyen: proceso sol-gel, oxidación anódica, tratamiento hidrótermico, electrodeposición, deposición sonoquímica y métodos que involucran tratamiento químicos de partículas finas [26].

Entre los diversos métodos químicos disponibles para la fabricación de nanotubos de TiO_2 , el método introducido por Kasuga y col., ha recibido mucha atención debido a que es una vía simple para la producción homogénea de nanotubos de alta pureza, con una morfología controlada y además por su capacidad para obtener una producción a gran escala.

El método consiste en el tratamiento hidrótermico de nanopartículas de TiO_2 en una solución concentrada de NaOH dando como resultado la formación de nanotubos de TiO_2 con alta área superficial [27].

El mecanismo de formación de los nanotubos aún no está bien entendido pero se piensa que ocurre mediante el encorvamiento de estructuras laminares de titanato o por “enrollar” láminas de titanato (Figura 2.4)

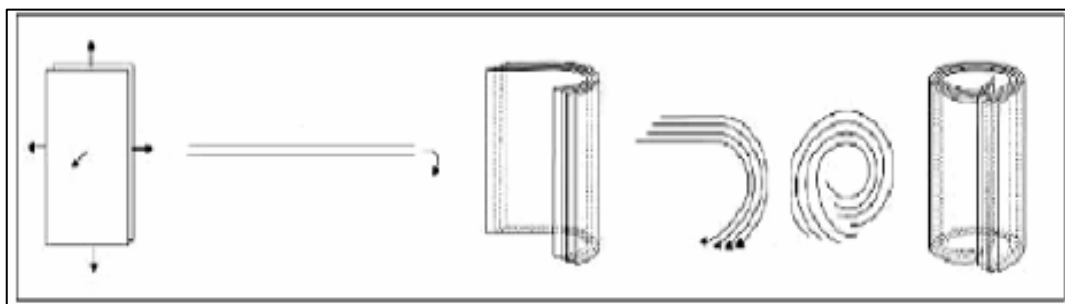


Figura 2.4 Mecanismo de formación de nanotubos de TiO_2 .



La teoría de formación de nanotubos que propone que las láminas de titanato se enrollan se ve respaldada ante el hecho de que las estructuras cilíndricas presenten número de capas desiguales en cada uno de sus lados; es decir, al examinar las imágenes TEM de nanotubos sintetizados se encuentra en las vistas axiales del mismo que su número de capas difiere por uno o dos.

También es importante mencionar que los tubos se encuentran abiertos de ambos lados de la estructura y que presentan diámetros que van desde 2 hasta 20 nm. Los nanotubos normalmente guardan una proporción (longitud entre diámetro) por arriba de 10, es decir que son estructuras de gran longitud.

De acuerdo a lo anterior, el TSN es un material potencialmente útil para diversas aplicaciones. En el campo de la catálisis, los nanotubos abren una nueva vía de investigación para ser utilizados como materiales catalíticos con mejor actividad y selectividad.

2.4 Materias Primas para la producción de biodiesel

La investigación en materias primas para obtener biodiesel está encabezada por Estados Unidos, China, Japón, India, Alemania y Turquía, que trabajan primordialmente en soya, colza, girasol y palma.

Existe una estrecha relación entre la disponibilidad de materia prima y la publicación de artículos científicos, debido a que los aceites vegetales representan del 60 al 75 % del costo final del biodiesel, se buscan materias primas de menor costo y cada país investiga principalmente sobre la que tiene disponible [1].

En la Tabla 2.7 se presenta la clasificación de las materias primas para la producción de biodiesel por distintos criterios, los cuales se explican con detalle posteriormente.

**Tabla 2.7** Clasificación de materias primas para producción de biodiesel [28].

Categoría	Origen	Obtención
Grasas animales	Mataderos, industrias de empacado de carne	Extracción con agua y vapor
Aceite usado o de cocina	Combustión e industria alimenticia	Recolección
Aceites vegetales	Agricultura temporal y permanente	Extracción mecánica, con solvente o mixta

2.4.1 Grasas Animales

Las grasas animales como materia prima para la producción de biodiesel son una opción interesante para las industrias empacadoras de carne, ya que incrementa el valor y utilidad de los subproductos como el sebo. El sebo es la grasa resultante de la extracción y limpieza de las entrañas de algunos animales. La calidad está determinada por el porcentaje de proteínas y color.

De acuerdo a estadísticas de Febrero del 2009 de la Asociación Nacional de Petróleo de Brasil se reportó que las grasas bovinas representaban el 19% de la cantidad total de materias primas usadas para la producción de biodiesel, segundo lugar después del aceite de soya.

Las ventajas del uso del sebo como materia prima son los bajos costos de producción, en comparación con los aceites vegetales; pero las principales restricciones están relacionadas con sus propiedades químicas, debido a un gran contenido de ácidos grasos saturados, que afectan negativamente el desempeño del biodiesel a bajas temperaturas, además de que a temperatura ambiente generalmente son semisólidos o sólidos [28].

Otras alternativas también son la grasa de pollo, cerdo y pescado.



2.4.2 Aceites usados

El uso de aceites gastados representa una alternativa de materia prima para la producción de biodiesel, debido al costo elevado de producción de éste, derivado principalmente del precio de los aceites vírgenes usados para su síntesis. Esto es porque su valor es la mitad que el de los aceites vegetales puros. Por otra parte el usar aceites de desecho podría ayudar a resolver el problema de la eliminación de los restos de aceite de cocina.

A pesar de las ventajas ecológicas y económicas que presenta esta opción, existen limitantes al usarla en la reacción de transesterificación, por ejemplo presentan porcentaje de FFA superior al 2%, con lo que se favorece la formación de jabones y agua, además el jabón producido forma una emulsión con el biodiesel dificultando su purificación [29].

2.4.3 Aceites vegetales

Los aceites vegetales pueden producirse a partir de una amplia variedad de semillas y frutos oleaginosos y otras materias primas alternativas. Los cultivos que tienen potencial para aumentar la oferta de biodiesel en América Latina son las más cultivadas: soya, palma africana, algodón, girasol y maní entre otros.

La semilla que se produce más en América es la soya aunque cabe destacar que actualmente la mayor producción de aceites de ésta se destina al sector alimentario. De la producción total, menos de la cuarta parte se destina a otros usos como: producción de glicerina, aceites hidráulicos y lubricantes industriales.

Por esto, las investigaciones deben dirigirse hacia las materias primas más baratas, de menor atractivo alimenticio; es decir, semillas o frutos que producen mayor rendimiento de aceite y de éstos los que presenten ventajas en el proceso de transformación a ésteres metílicos.

La producción total de las semillas más importantes se muestra en la Tabla 2.8.

**Tabla 2.8** Producción de aceites de semilla y frutas en Sudamérica 2007 [1].

Semilla	Producción Total (ton)
Soya	112,472,935
Palma Africana	7,353,058
Semilla de Algodón	4,749,269
Girasol	4,043,463
Coco	3,100,003
Cacahuete	908,093
Canola	194,787
Castor	162,750
Sésamo	114,896
Cártamo	58,000
Semillas de Lino	51,298
Tung	49,759

Los aceites vegetales pueden ser clasificados de la siguiente manera [28]:

Aceites vegetales convencionales: Las materias primas utilizadas convencionalmente han sido los aceites de semillas oleaginosas como el girasol y canola (Europa) la soya (Estados Unidos, México y América del Sur) y el coco (Filipinas). Sin embargo la dedicación de sólo las tierras de cultivo para la producción de materias primas energéticas supone un riesgo debido ya que también debe considerarse la oferta y la demanda de cereales alimentarios.

Aceites vegetales alternativos: Además de los aceites vegetales convencionales, existen otras especies más adaptadas a las condiciones del país donde se desarrollan y mejor posicionadas en el ámbito de los cultivos energéticos. Es importante mencionar de éstas, que no es posible usarlas como alimento, lo que



las hace una opción viable. En este sentido destacan la utilización como materias primas el aceite de Camelina Sativa, Crambea Byssinica y Jatropha Curcas.

Aceites vegetales modificados genéticamente: Los aceites y las grasas se diferencian principalmente en su contenido de ácidos grasos. Los aceites con proporciones altas de ácidos grasos insaturados, como el aceite de girasol o de Camelina Sativa mejoran la operatividad del biodiesel a bajas temperaturas, pero disminuyen su estabilidad a la oxidación que se traduce en un índice de yodo elevado. Por este motivo, se pueden tener en consideración, como materias primas para producir biodiesel, los aceites con elevado contenido en insaturaciones, que han sido modificados genéticamente para reducir esta proporción, como el aceite de girasol con alto contenido de ácido oleico.

Para las reacciones de producción de biodiesel realizados durante la experimentación se optó por el uso del aceite de soya como materia prima, debido a su elevada producción en América y el que es un cultivo abundante en el país.



Objetivo General:

Evaluar los nanotubos de titanato de sodio como catalizador en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol y cuantificar la influencia de los siguientes efectos en el proceso: tiempo de reacción, relación molar aceite:metanol y cantidad de catalizador; en las propiedades del biodiesel.

Objetivos Particulares:

- Sintetizar y caracterizar el catalizador mediante las siguientes técnicas: fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X de polvos (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).
- Evaluar la actividad del catalizador en la reacción de transesterificación de aceite de soya.
- Caracterizar el biodiesel obtenido mediante la determinación de su viscosidad.
- Realizar un modelo estadístico que cuantifique el efecto de las variables a modificar en el rendimiento de la reacción de transesterificación.



DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Síntesis del catalizador

El titanato de sodio nanoestructurado (TSN) se sintetizó mediante el método de tratamiento hidrotérmico. Los reactivos utilizados fueron: TiO_2 , anatasa (Aldrich, 99.8%), agua destilada, hidróxido de sodio (J. T. Baker, 98.4%). Este procedimiento se llevó a cabo en un vaso de teflón colocado en la autoclave con mantilla de calentamiento y manómetro en el cabezal. En él se hizo reaccionar el precursor óxido de titanio (TiO_2) con una solución concentrada de NaOH a temperatura y agitación constante durante 20 h.

El sólido obtenido se lavó con agua destilada y ácido clorhídrico 0.1 M hasta pH neutro. Finalmente, se secó a temperatura ambiente durante un día, para su posterior secado a 120 °C por 6 h.

4.2. Caracterización del catalizador TSN

4.2.1 Fisorción de nitrógeno

En esta técnica se obtiene la isoterma de adsorción, la cual muestra el volumen de N_2 adsorbido en función de la presión relativa. La forma de la isoterma depende de las características de los poros del material. En la Figura 4.1 se presentan los cuatro tipos más comunes de isotermas.

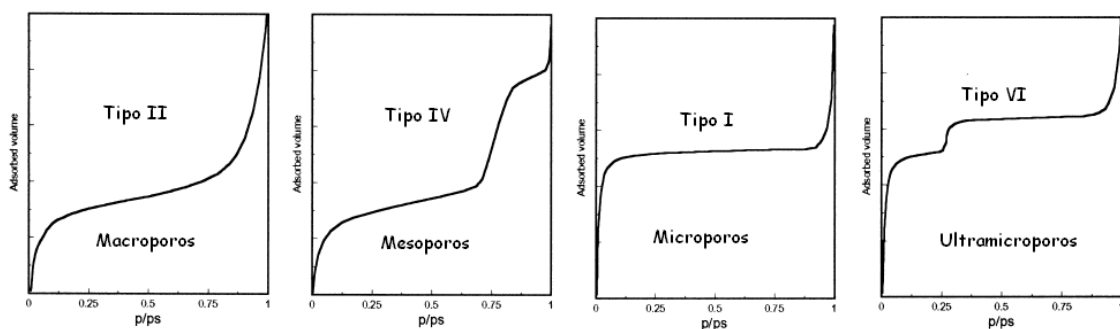


Figura 4.1 Isotermas de adsorción más comunes en catalizadores [22].



La desorción del adsorbato después de que llega a la saturación, es el proceso contrario a la adsorción. Para los materiales mesoporosos este proceso se lleva a cabo a presiones más bajas dando como resultado una histéresis. En la Figura 4.2 se muestran los tipos de histéresis de las isothermas de adsorción-desorción.

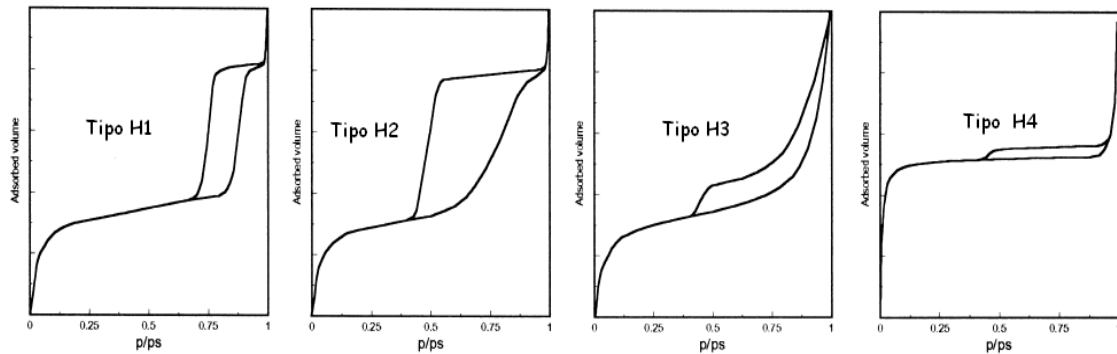


Figura 4.2 Tipos de histéresis presentes en las isothermas de adsorción-desorción [22].

Para esta técnica se utilizó el equipo ASAP 2020 de Micromeritics.

Método BET para calcular el área superficial

El modelo de BET (Brunauer, Emmet y Teller) supone que la adsorción física se lleva a cabo en multicapas [30].

La ecuación de BET en términos de las presiones parciales se presenta de la siguiente forma:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cp}{(p_0 - p) \left(1 + (c-1) \frac{p}{p_0}\right)} \text{Ec. (4.1)}$$

La ecuación (4.1) se puede representar en forma lineal de la siguiente manera:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{p}{p_0} \text{Ec. (4.2)}$$

Donde:

V = Volumen de gas adsorbido a condiciones STP.



p = Es la presión del gas que se encuentra en equilibrio con las capas adsorbidas.

p_0 = Es la presión de saturación del gas.

V_m = Volumen de la monocapa.

c = Constante de BET.

Si se realiza una gráfica $\frac{p}{V(p_0-p)}$ en función de $\frac{p}{p_0}$ para un intervalo de $\frac{p}{p_0}$ entre 0.05 y 0.3 se obtiene una línea recta de cuya pendiente y ordenada se calcula V_m y c .

Con el valor de V_m y la ecuación (4.3) se calcula el área por unidad de masa de material:

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A \sigma}{V} \quad \text{Ec. (4.3)}$$

Dónde:

S_{BET} = Área específica o área de BET (m^2/g).

N_A = Número de Avogadro 6.0221×10^{23} (moléculas/mol).

σ = Área ocupada en la superficie por una molécula adsorbida. Para el N_2 corresponde a 16.2×10^{-20} ($\text{m}^2/\text{molécula}$).

V_m = Volumen de la monocapa (ml/g STP).

V = Volumen de un mol de gas a STP (22414 ml/mol).

Método BJH para calcular volumen y distribución de poros

Otra propiedad importante es la distribución de tamaño de poro. En catálisis heterogénea es una propiedad muy importante debido a que las cavidades del catalizador aumentan el área superficial. El modelo que se utiliza para calcular la distribución de tamaño de poro es el modelo de BJH (Barret, Joyner y Halenda) [30].

Este modelo supone que la forma del poro es cilíndrica con una misma longitud y que la cantidad de adsorbato retenida por el adsorbente se lleva a cabo por dos



mecanismos, en el primero ocurre una adsorción física en las paredes de los poros y en la segunda ocurre una condensación capilar dentro de ellos. Contempla que la región de condensación capilar es en $P/P_0 > 0.4$.

Cada incremento de presión provoca un incremento en el grosor de la capa adsorbida en las paredes de los poros, esto se puede demostrar por medio de la ecuación de Kelvin.

$$\ln \frac{P^0}{P} = \frac{2 \gamma M \cos \alpha}{RT r \rho} \quad \text{Ec. (4.4)}$$

Donde:

P^0 = Presión de saturación.

P = Presión a la que se llena el poro.

M = Peso molecular.

α = Ángulo de mojado del líquido con la pared del tubo capilar.

r = Radio de la curvatura del menisco.

ρ = Densidad del líquido.

R = Constante de los gases.

T = Temperatura en K.

γ = Tensión superficial

Para cada presión de equilibrio existe un radio verdadero r_v . El radio r_v es igual al radio r de la ecuación de Kelvin más el espesor t_e que corresponde a la capa adsorbida. De modo que el radio del poro se puede calcular de la siguiente manera:

$$r_v = t_e + r = t_e + \frac{2\gamma M \cos \alpha}{RT \rho \ln \frac{P^0}{P}} \quad \text{Ec. (4.5)}$$



El espesor t_e en el caso de la adsorción de nitrógeno se puede determinar por la ecuación experimental de Halsey.

$$t_e (\text{Å}) = 3.54 \left[\frac{5}{\ln\left(\frac{P^0}{P}\right)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad \text{Ec. (4.6)}$$

Finalmente el diámetro de poro se calcula por la ecuación (4.7):

$$D = 2r_v \quad \text{Ec. (4.7)}$$

Si se lleva a cabo la gráfica de $dV/d\log D$ en función del diámetro D , se obtiene la distribución de poro por tamaño.

4.2.2 Difracción de rayos X de polvos (DRX polvos)

Cada sustancia cristalina presenta un patrón de difracción único, por esta razón, la difracción de rayos X de polvo cristalino es el método adecuado para la identificación cualitativa de estas especies. Si se encuentra una perfecta correspondencia entre el patrón de una muestra incógnita y el de una muestra confiable, se puede asegurar la identidad de la sustancia.

Para llevar a cabo el análisis de DRX la muestra cristalina se muele hasta obtener un polvo fino homogéneo. De esta forma, los cristales están orientados en todas las direcciones posibles, por lo tanto cuando un haz de rayos X atraviesa el material, se puede esperar que un número significativo de partículas estén orientadas de tal manera que cumplan la condición de la ley de Bragg de reflexión para todos los espacios interplanares posibles.

La Figura 4.3 se esquematiza el corte transversal en un cristal, y muestra un haz de rayos X, de longitud de onda λ , que incide con un ángulo θ sobre el cristal. La mayoría de los fotones del haz de rayos X atraviesa este plano sin sufrir ningún cambio de dirección, pero una pequeña fracción de los mismos choca con los electrones de los átomos que constituyen este plano, por lo que son dispersados:

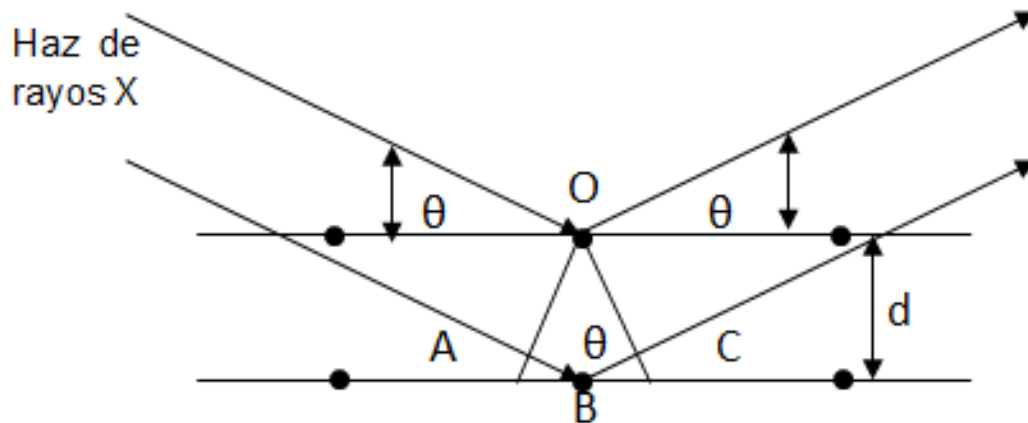


Figura 4.3 Difracción de rayos X producida en un cristal.

La ecuación de Bragg es muy importante en esta técnica. En ella se supone que solo los rayos X son reflejados por el cristal si y sólo si el ángulo de coincidencia satisface la ecuación, en todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas, a continuación se enuncia esta ecuación [31]:

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad \text{Ec (4.8)}$$

Este método se utilizó para determinar las fases cristalinas presentes en el material preparado. Las muestras fueron analizadas en un difractor SIEMENS D500, a 35 kV y 30 mA con un barrido sobre las muestras de 3 a 90 ° en la escala 2θ. Se empleó una radiación de Cu K_a (λ=1.5406 Å) y con una rapidez de 1° (2θ) min⁻¹.

4.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de barrido es un método que permite la observación y caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos y proporciona información morfológica y composición química del material analizado.



Esta técnica se utilizó para el análisis de la morfología y la composición química del catalizador TSN. El equipo utilizado para este análisis fue el microscopio de barrido JEOL 5900 LV y el análisis químico se hizo con el equipo OXFORD ISIS.

Por su parte, la microscopía electrónica de transmisión utiliza un microscopio con un haz de electrones de alto voltaje con el cual se obtienen imágenes amplificadas con aumentos de hasta un millón.

Las ventajas de esta técnica en comparación con la microscopía de barrido es su alta resolución. En el presente trabajo se empleó para caracterizar la estructura del TSN. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010, con un voltaje de aceleración de 200 kV y una resolución de punto a punto de 1.9 Å [32].

4.3 Evaluación de la actividad en la reacción de transesterificación

Para evaluar la actividad del catalizador TSN, se llevó a cabo la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol. Los reactivos utilizados fueron: aceite de soya marca Nutriolli y metanol anhidro (Sigma-Aldrich, 99.8%). Las reacciones se realizaron en un sistema a presión atmosférica (Figura 4.4).



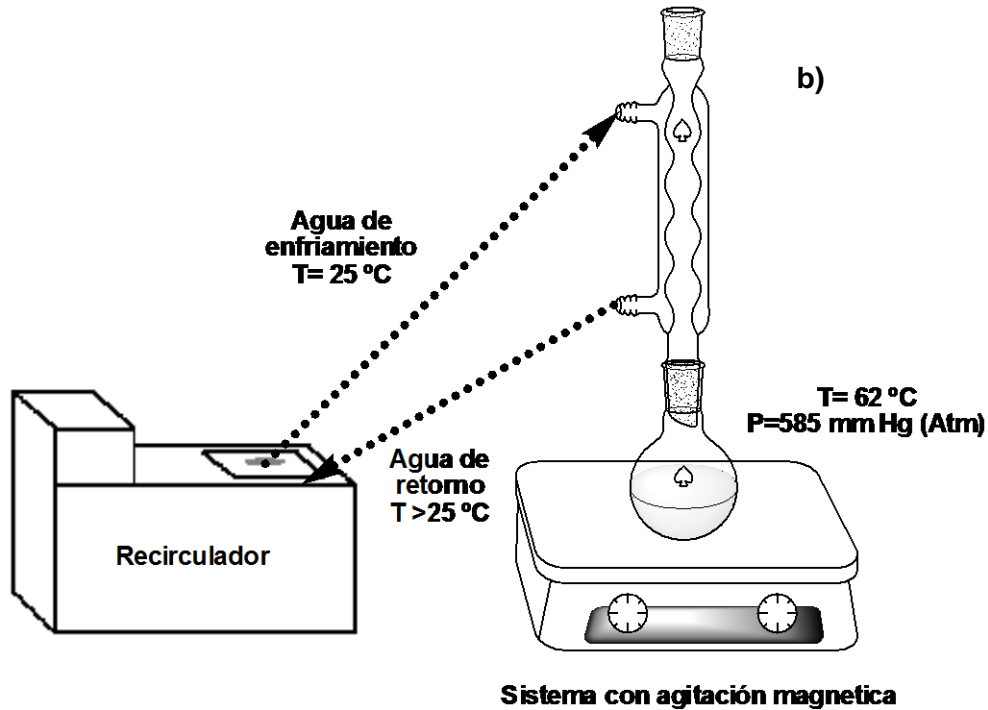


Figura 4.4 a) Fotografía del sistema de reacción en funcionamiento **b)** Esquema del sistema de reacción

El sistema que se muestra en la figura anterior consta de un matraz de bola de fondo plano colocado en una parrilla con agitación y calentamiento constante, a la cual se le adaptó un refrigerante conectado a un recirculador de agua a temperatura de 25 °C.

Una vez concluida la reacción el contenido del matraz se colocó en tubos para ponerlos en la centrífuga a 5000 rpm durante 3 min y separar el catalizador, que se depositó en el fondo del tubo. La fase líquida fue puesta en un embudo de separación (Figura 4.5) y se dejó en él durante 24 h, para finalmente separar las fases formadas (biodiesel y metanol-glicerina).



Figura 4.5 Embudo de separación con fases obtenidas de la reacción.

4.4 Caracterización del biodiesel

El biodiesel obtenido al separar las fases se caracterizó para determinar el efecto que tienen las condiciones de reacción en la calidad del mismo, para ello se usó las técnicas de Espectroscopia de Infrarrojo (IR) y Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN de ^1H). Además se midió la viscosidad de las muestras obtenidas para tener un primer indicador de si el biodiesel obtenido cumple con los requerimientos de la norma (ASTM D6751), propia de este biocombustible.

Para llevar a cabo el análisis de resonancia magnética y medir la viscosidad fue necesario someter las muestras a destilación al vacío, en un rotavapor (Figura 4.6), a $60\text{ }^\circ\text{C}$ y 240 rpm, en periodos de 15 minutos inicialmente y después en intervalos más pequeños (5 min), con el fin de eliminar el metanol remanente.



Figura 4.6 Rotavapor Buchi R-210 usado durante la experimentación

4.4.1. Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

En la espectroscopia de infrarrojo (IR), la radiación de infrarrojo se hace pasar a través de una muestra. Parte de la radiación es absorbida por la muestra y la otra parte atraviesa (se transmite). El espectro obtenido representa la absorción y transmisión molecular, creando una huella digital de la muestra (espectro).

Debido a que cada material es una combinación única de átomos, no hay dos compuestos que produzcan el mismo espectro de infrarrojo. Además el tamaño del pico en el espectro está directamente relacionado con la cantidad de material presente en la muestra.

Algunas de las ventajas de la espectroscopia de IR incluyen:

- Rapidez: Gracias a que todas las frecuencias son medidas simultáneamente, la mayoría de las medidas de IR se realizan en segundos.
- Sensibilidad: Los detectores usados son mucho más sensibles lo que resulta en niveles de ruido menores.



- Calibración interna: Los instrumentos usados se auto calibran.

Estas ventajas, logran que las medidas hechas por medio de IR sean precisas y reproducibles; por lo tanto, esta técnica es confiable para identificar prácticamente cualquier muestra. Además la sensibilidad permite la identificación aun de la menor cantidad de contaminantes. Esto convierte al IR en una herramienta para el control de calidad [33].

La espectroscopia de IR se utilizó para determinar que las muestras de biodiesel ya no tuvieran metanol. Las mediciones se realizaron en el equipo Varian 640-IR.

4.4.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de Protón

La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es la herramienta de análisis estructural más importante que existe en la actualidad. Por este tipo de espectroscopia puede analizarse el entorno de cada clase de átomos de un determinado tipo, por ejemplo, puede saberse cuántos tipos diferentes de átomos de hidrógeno hay en una molécula, cuántos hay de cada clase y qué tipo de entorno tiene cada uno [34].

El nombre de RMN deriva del hecho de que este tipo de espectroscopia supone un cambio energético de los núcleos atómicos y de que es necesario un campo magnético para que estas variaciones de energía puedan observarse. La palabra resonancia es análoga al término absorción en espectroscopia IR: denota la absorción de energía asociada a un cambio en el estado de energía de los núcleos.

Los dos elementos más frecuentes en los compuestos orgánicos son el carbono y el hidrógeno. Por este motivo, los dos núcleos estudiados más a menudo en los experimentos de RMN en química orgánica son el núcleo de hidrógeno, ^1H y el del isótopo minoritario del carbono, ^{13}C . Para que un núcleo sea magnéticamente activo y capaz de dar lugar a una señal de resonancia magnética, ha de tener un número impar de protones, de neutrones o de ambos, lo cual concede al núcleo



de un spin que provoca un campo magnético nuclear que interacciona con uno externo, en este caso producido por el equipo de RMN [35].

La espectroscopia de RMN de protón fue usada por un grupo de investigadores para monitorear la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol y llegaron a una ecuación empírica para calcular el rendimiento de la reacción, las señales del espectro seleccionadas para esto fueron las correspondientes a los protones α -CH₂, los protones glicerol del aceite vegetal y los protones metil-éster del producto.

A la ecuación a la que se llegó se obtuvo en términos de los valores de las señales integradas como se muestra a continuación [36].

$$C_{ME} = 100 \times \frac{2 \times I_{ME}}{3 \times I_{\alpha-CH_2}} \dots \text{Ec. (4.9)}$$

Donde

C_{ME} es el rendimiento del biodiesel (en %).

I_{ME} es el valor de la señal integrada correspondiente a los protones del metil-éster.

$I_{\alpha-CH_2}$ es el valor de la señal integrada correspondiente a los protones α -CH₂.

Esta ecuación puede ser usada como una buena aproximación para los productos obtenidos de las reacciones realizadas en el presente trabajo, ya que la materia prima elegida en ambos casos es la misma (aceite de soya y metanol).

4.4.3 Viscosidad

La viscosidad de la muestra se midió de acuerdo al procedimiento de la norma ASTM-D6751 en un viscosímetro de Cannon-Fenske (Figura 4.7) que se basa en la ecuación de Poiseuille.



Para esto es necesario montar un baño con el fin de mantener a la muestra a temperatura constante de 40 °C, debido a que el viscosímetro esta calibrado a está temperatura.

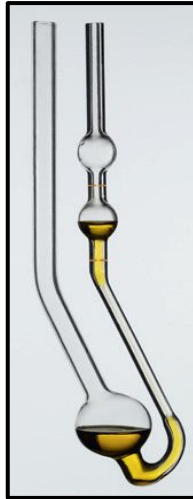


Figura 4.7 Viscosímetro tipo Cannon-Fenske

A cada muestra se le realizaron tres determinaciones para disminuir el error asociado a la medición. Se utilizó el tiempo promedio para calcular las viscosidades obtenidas en el presente trabajo.

4.5 Diseño estadístico de experimentos

Por diseño estadístico de experimento se entiende el proceso de planear una serie de experimentos apropiados que permita la recolección y posterior análisis de la información obtenida conduciendo a un modelo, el cual lleve a la obtención de conclusiones acerca del estudio de un proceso. Para esto se cuenta con variables independientes (controlables) a las cuales se les asignan niveles (distintos valores) y se obtiene como resultado distintas respuestas [37].

Los diseños de experimento deben emplearse cuando no existan modelos teóricos que describan los procesos o formulaciones en estudio, como método empírico para poder describir el sistema en estudio con el menor número de



experimentos posibles y también para optimizar la respuesta con el mínimo costo y el máximo de eficiencia [38].

Los diseños de experimentos más comunes son el diseño de bloque aleatorizado, el diseño de cuadrado latino y el diseño factorial.

Un **diseño factorial** se utiliza para medir los efectos de dos o más variables independientes en diversos niveles. A diferencia del diseño de bloque aleatorizado y el cuadrado latino, los diseños factoriales permiten las interacciones entre variables. Una interacción ocurre cuando el efecto simultáneo de dos o más variables es diferente a la suma de sus efectos separados.

Existen distintos tipos de diseños factoriales, pero se enfocara el estudio al diseño factorial 2^k .

4.5.1. Diseño factorial 2^k

Los diseños factoriales se usan ampliamente en experimentos que incluyen varios factores cuando es necesario estudiar el efecto conjunto de los factores sobre una respuesta. El más importante de estos casos es el diseño factorial 2^k que denota la existencia de k factores con dos niveles cada uno [39]. Además el modelo matemático obtenido de éste diseño permite predecir la respuesta para distintas condiciones sin necesidad de llevar a cabo el experimento, con un margen de error, siempre y cuando éstas se encuentren dentro de los límites (máximo y mínimo) establecidos para cada variable durante la experimentación.

Para el presente trabajo se manejaron tres factores, por lo que el diseño de experimento usado es el diseño 2^3 .

El diseño 2^3

Al diseño que cuenta con tres factores A, B y C se le llama “diseño factorial 2^3 ”, y en este caso la representación geométrica de las ocho combinaciones de los niveles de los factores puede hacerse con un cubo. Utilizando la notación + y –



para representar los niveles alto y bajo de los factores. Las ocho corridas pueden enlistarse en una matriz de diseño o matriz de experimentos.

En el diseño factorial 2^3 es posible observar siete efectos: los efectos individuales de cada uno de los factores (A, B, C); el de las interacciones dobles (AB, AC, BC) y el efecto de la interacción triple (ABC). Es por ello que hay siete grados de libertad del diseño 2^3 , uno por cada efecto [40].

El efecto de un factor se define como el cambio observado en la variable de respuesta debido a un cambio de nivel de un factor. Los efectos de los factores principales, son las desviaciones del valor de la media de la respuesta debido al cambio en uno de los factores. En el diseño 2^k es la diferencia entre la respuesta media observada cuando el factor se encontraba en su nivel alto y la media cuando estaba en su nivel bajo.

El efecto de interacción entre dos factores se calcula como la diferencia entre el efecto de A en el nivel alto de B y el efecto de A en el nivel bajo de B, y lo mismo para las demás interacciones dobles. El efecto de la interacción triple, indica en qué grado el efecto de un factor depende del valor combinado de los otros dos factores.

En el Anexo D se desarrollan las ecuaciones con las que se determinaron los valores de cada uno de los efectos del diseño 2^3 .

4.5.2. Análisis Estadístico

Análisis de Varianza (ANOVA)

Aunque los efectos calculados sean números diferentes de cero, esto no implica que el efecto correspondiente sea estadísticamente diferente de cero.

Para poder afirmar que los efectos contribuyen o no a explicar el comportamiento de la respuesta, se debe hacer un análisis de varianza, ya que esta prueba el



significado estadístico de cada efecto al comparar su media de cuadrados contra un estimado del error experimental.

Tabla 4.1 Ejemplo de tabla ANOVA para un diseño factorial 2^3

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Promedio	F _o	p-value
A	SS _A	1	CM _A =SS _A /G.L _A	CM _A /CM _E	P(F<F _o)
B	SS _B	1	CM _B =SS _B /G.L _B	CM _B /CM _E	P(F<F _o)
C	SS _C	1	CM _C =SS _C /G.L _C	CM _C /CM _E	P(F<F _o)
AB	SS _{AB}	1	CM _{AB} =SS _{AB} /G.L _{AB}	CM _{AB} /CM _E	P(F<F _o)
AC	SS _{AC}	1	CM _{AC} =SS _{AC} /G.L _{AC}	CM _{AC} /CM _E	P(F<F _o)
BC	SS _{BC}	1	CM _{BC} =SS _{BC} /G.L _{BC}	CM _{BC} /CM _E	P(F<F _o)
ABC	SS _{ABC}	1	CM _{ABC} =SS _{ABC} /G.L _{ABC}	CM _{ABC} /CM _E	P(F<F _o)
Error	SS _E	2 ³ (n-1)	CM _E =SS _E /G.L _E	CM _E /CM _E	P(F<F _o)
Total	SS _T	n2 ³ -1			

Diagrama de Pareto

El diagrama de Pareto representa una manera práctica de visualizar cuáles efectos son los más significativos en cuanto a su magnitud, ya que aquellos factores que sobrepasan la línea vertical son estadísticamente significativos para el modelo estadístico establecido.

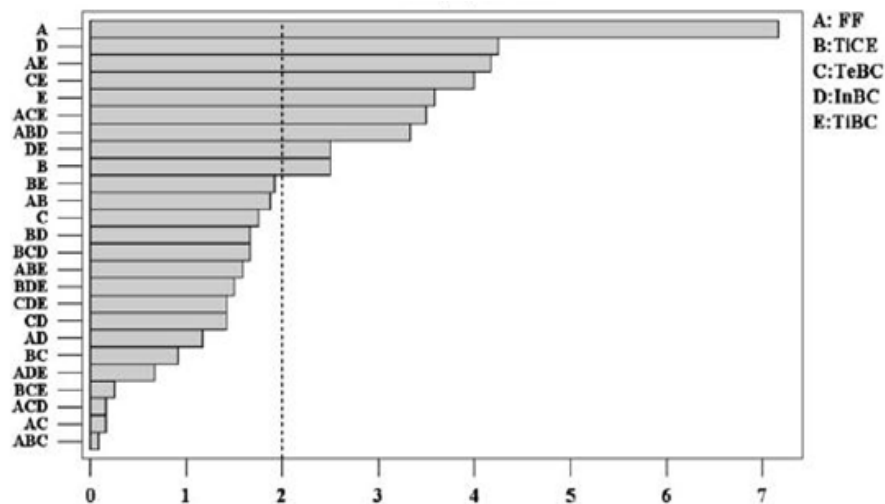


Figura 4.8 Ejemplo de diagrama de Pareto para 5 factores [41].



Representación del efecto principal

El efecto principal de un factor puede ser representado gráficamente dibujando los dos niveles en el eje horizontal y sobre cada uno de ellos la media observada cuando el factor estuvo en su nivel alto y bajo.

Representación del efecto de interacción

El efecto de la interacción de un factor A y un factor B se puede representar dibujando en el eje vertical una escala de la magnitud de la variable de salida; luego uno de los factores se representa con sus dos niveles en el eje horizontal, se anota un punto que representa la respuesta promedio en cada nivel del otro factor.

Gráfico de Daniel

Daniel sugiere examinar una gráfica de probabilidad normal de las estimaciones de los efectos. Los efectos que son insignificantes siguen una distribución normal y tendrán a localizarse sobre una línea recta en esta gráfica, mientras que los efectos significativos tendrán medias diferentes de cero y se apartan de la línea recta.

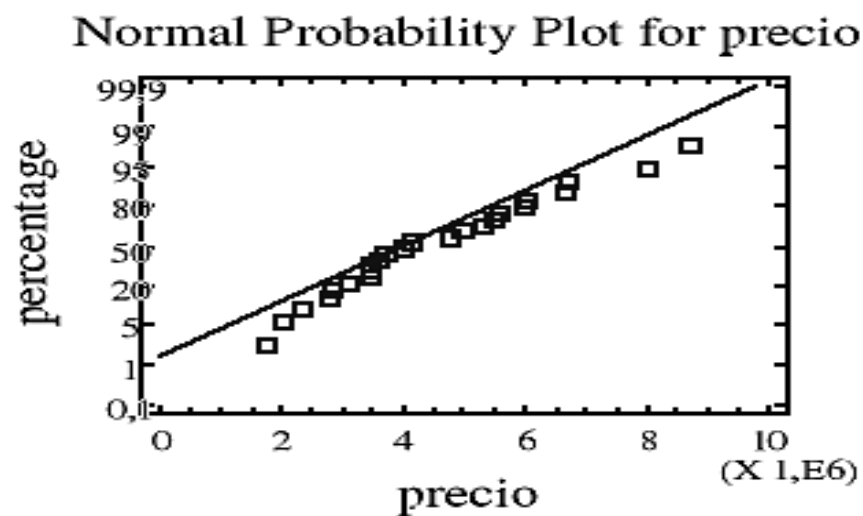


Figura 4.9 Ejemplo de gráfico de Daniel.



Gráfico de contornos y de superficie de respuesta

Estos gráficos son útiles cuando se necesita visualizar la relación entre los factores y una variable de respuesta.

Las curvas de nivel (gráficos de contorno) representan el mismo valor estimado para la variable respuesta, el cual es generalmente ocasionado por infinitas combinaciones de valores de los factores experimentales.

La superficie de respuesta tiene como propósito final establecer los valores de los factores que optimizan el valor de la variable respuesta.



RESULTADOS

5.1 Caracterización del catalizador TSN

5.1.1 Fisisorción de nitrógeno

En la Figura 5.1 se presentan las isotermas de adsorción-desorción del precursor (a) TiO_2 y del catalizador (b) TSN. Al compararlas se observa que la forma de la isoterma se conserva al preparar el catalizador, las dos son isotermas tipo II con histéresis H3.

El volumen adsorbido para el catalizador es mayor que el que presentó el TiO_2 , lo cual se ve reflejado en un aumento sustancial en las propiedades texturales del material sintetizado.

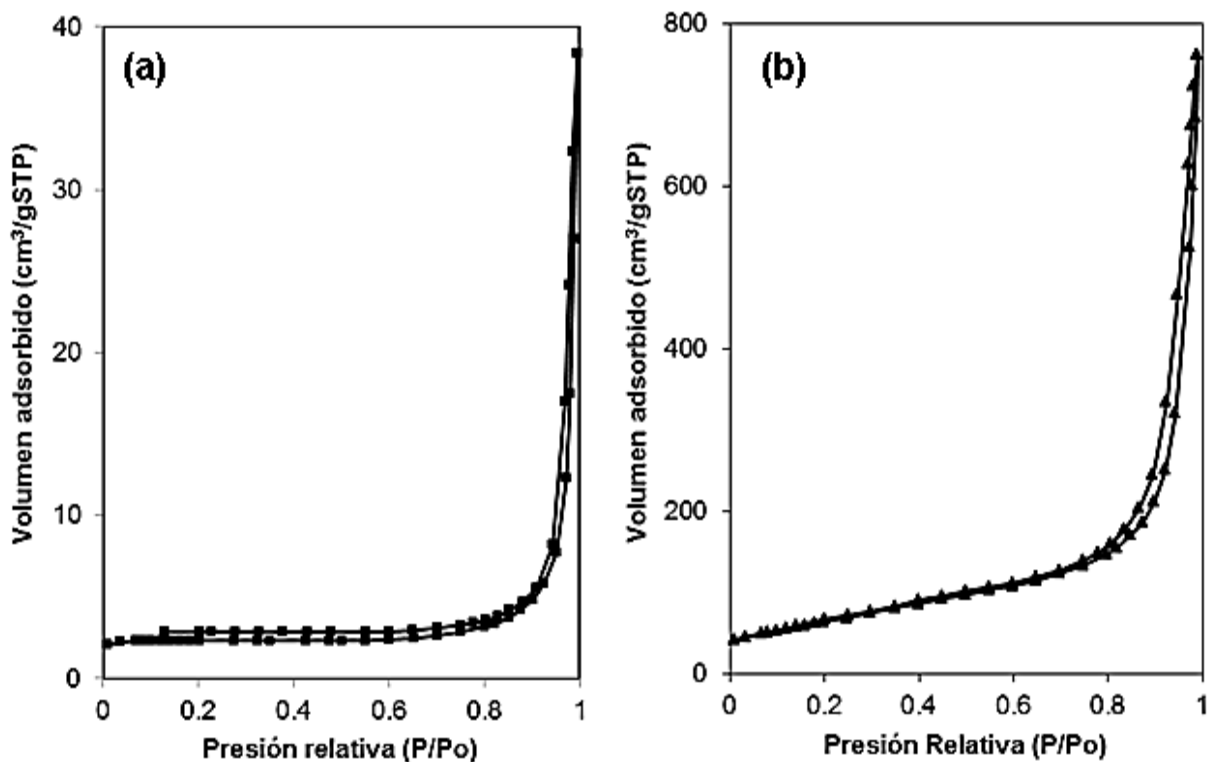


Figura 5.1 Isotermas de adsorción-desorción de (a) TiO_2 y (b) TSN.



En la Tabla 5.1 se muestran las propiedades determinadas por Fisisorción de N_2 . En ellos se observa un aumento en el área superficial del material sintetizado y también en su volumen y diámetro de poro.

Tabla 5.1 Propiedades texturales del TiO_2 y del catalizador TSN

Característica	TiO_2	TSN
Área Superficial BET (m^2/g)	8	236
Volumen de poro (cm^3/g)	0.019	0.813
Diámetro de poro (Å)	749	27; 432

A continuación, en la Figura 5.2 se presenta la distribución del diámetro de poro de los dos materiales. En la curva que corresponde al TiO_2 se observa que solo presenta una distribución, cuyo diámetro promedio es 749 Å, que corresponde a los espacios entre las partículas de TiO_2 . Por su parte la curva del catalizador presenta dos distribuciones, una en 27 Å que corresponde a la cavidad interior del nanotubo y otra en 432 Å que es el espacio promedio que existe entre los poros de éstos.

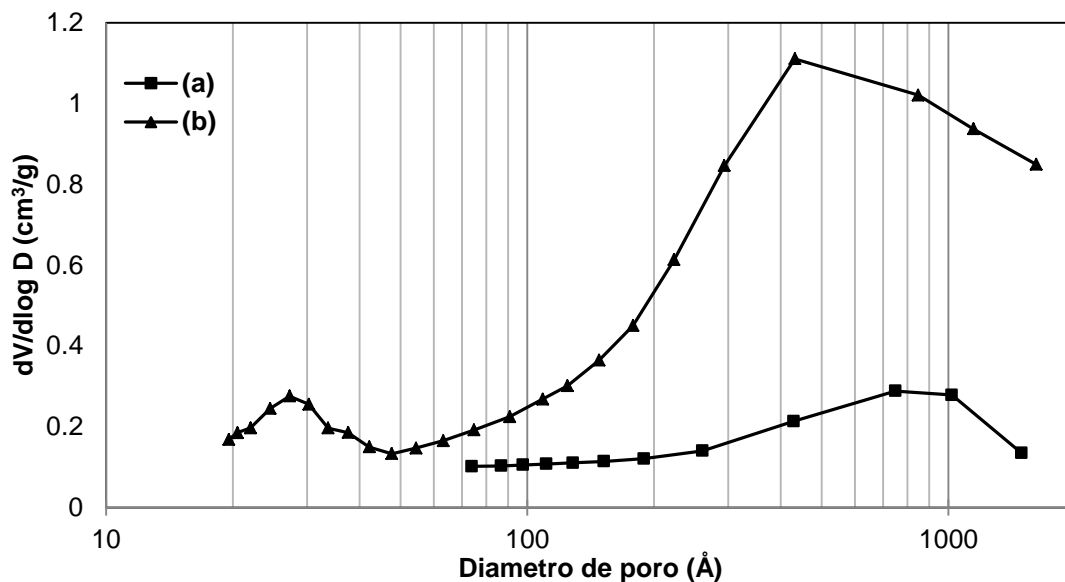


Figura 5.2 Distribución de diámetro de poro de (a) TiO_2 y (b) TSN.



5.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 5.3 se muestran los difractogramas de rayos X de polvos realizados al precursor y catalizador.

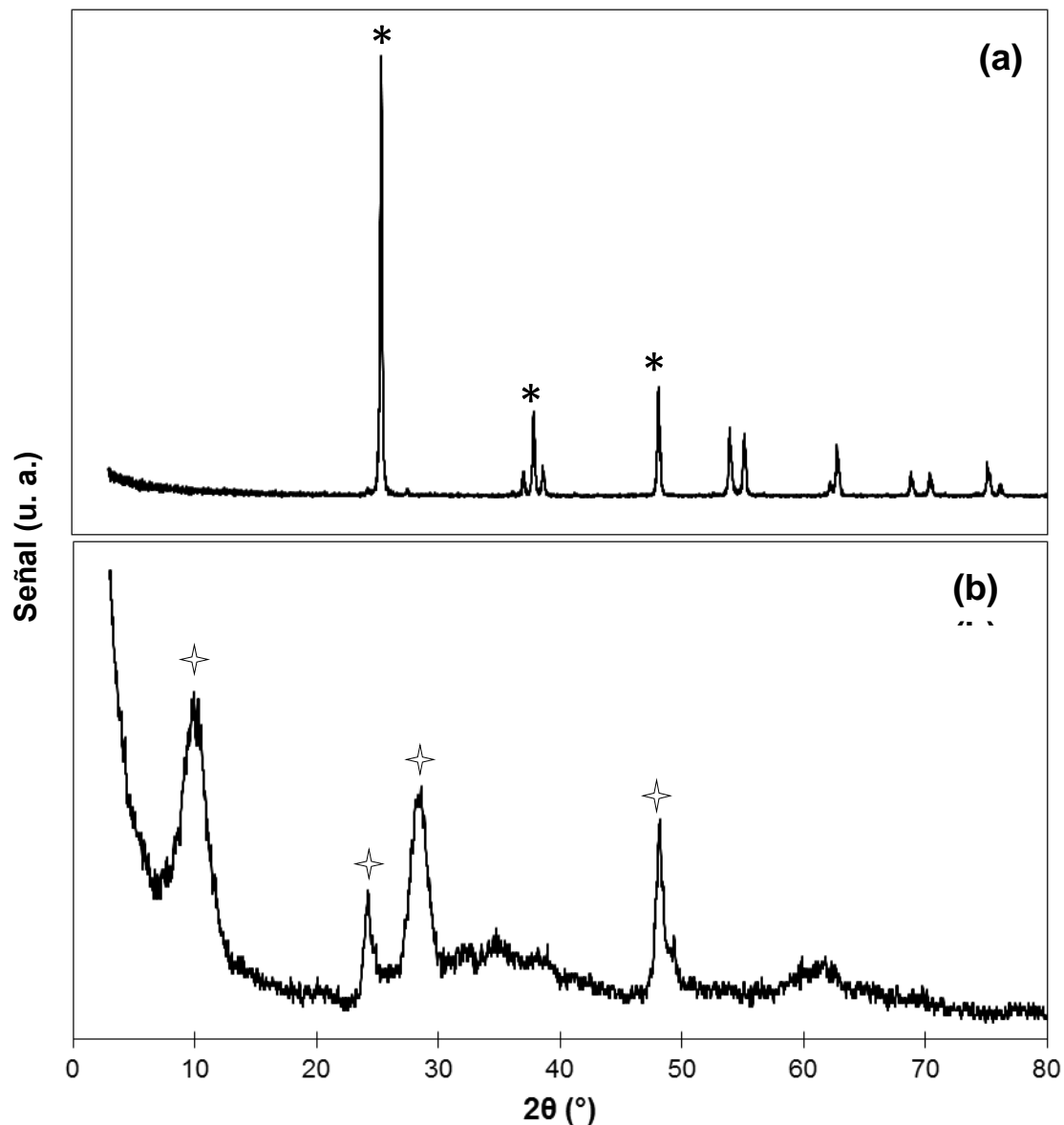


Figura 5.3 Difractogramas de rayos X de polvos de (a) TiO_2 y (b) TSN.

En el difractograma correspondiente al precursor (a), se confirma la presencia de la fase cristalina * TiO_2 anatasa (JCPDS 21-1272, Anexo A).



Por su parte en el difractograma del catalizador TSN (b) se observan señales que corresponden a la fase cristalina \star $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (JCPDS 31-1320, Anexo A). En la Tabla 5.2 se presentan los valores de las señales de mayor intensidad y que son características de esta fase cristalina, también se presentan los valores de distancia a los que corresponden.

Tabla 5.2 Distancias y ángulo 2θ para $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

Punto	2θ	d (Å)
1	10	8.4
2	24	3.464
3	29	2.962
4	48	1.901

La señal identificada con la etiqueta número 1, está relacionada con contenido de sodio presente en la muestra, por lo que la señal aumenta de intensidad al aumentar el % de sodio presente en los nanotubos debido al aumento en la distancia interplanar de las muestras.

El difractograma del precursor concuerda con lo reportado en el trabajo de Edison et al., en el cual se presenta una señal de mayor intensidad entre 20 y 30° en la escala 2θ , esta señal cambia de intensidad dependiendo del tamaño de partícula elegido, el cual estará determinado por la naturaleza del precursor [42].

5.1.3. Microscopia electrónica de barrido y transmisión (SEM y TEM)

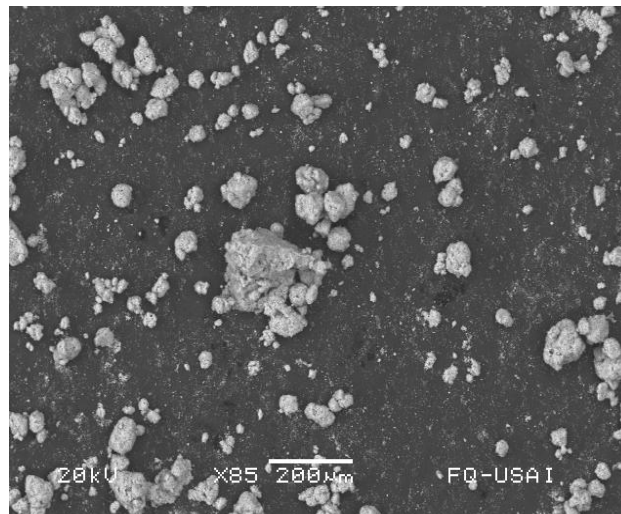
Mediante la microscopia de barrido, fue posible determinar la composición química de los materiales estudiados.

**Tabla 5.3** Composición química del precursor y catalizador

Material	Composición (%)		
	Na	Ti	O
TiO ₂	0	74.8	25.2
TSN	10.1	68.8	21.1

En la Tabla 5.3 se presenta la composición química del precursor y del catalizador. De estos datos es importante señalar que aparece un indicio de que se forma la fase titanato de sodio en el catalizador ya que en su composición contiene 10 % de Na, a diferencia del precursor. También mediante esta técnica se obtuvieron algunas imágenes de la morfología del precursor y éstas se presentan a continuación.

Las figuras 5.4 y 5.5 corresponden al óxido de titanio, en ellas se observa que el precursor es una fase cristalina (anatasa) de área superficial baja, carente de formas cilíndricas (nanotubos), con una tendencia a esferas que forman aglomeraciones de diversos tamaños, lo cuales tienen dimensiones de 20 μm hasta 200 μm .

**Figura 5.4** Imagen de SEM de TiO₂ a 200 μm .

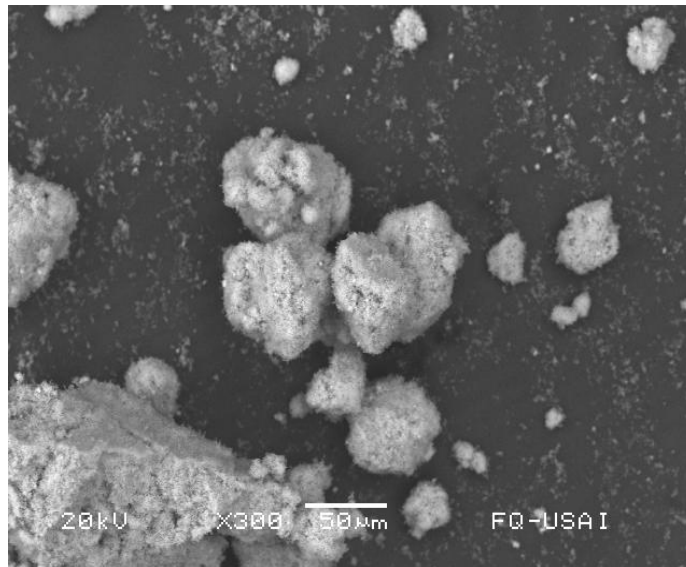


Figura 5.5 Imagen de SEM de TiO_2 a 50 μm .

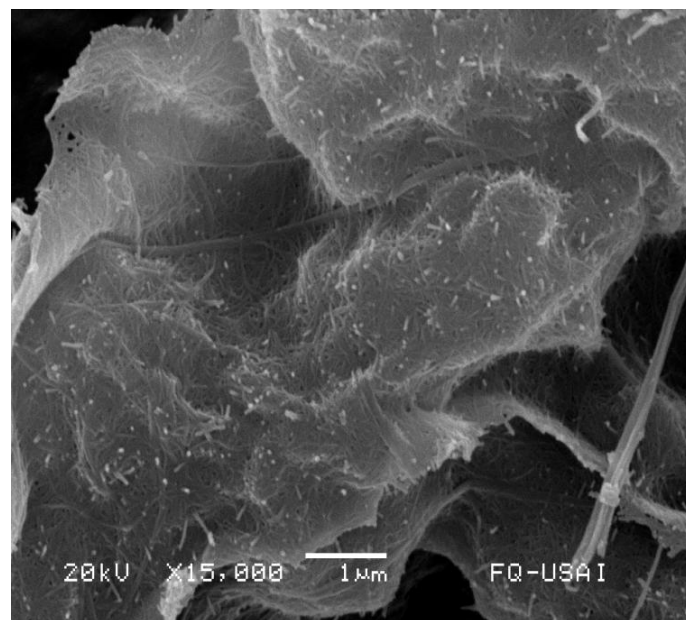


Figura 5.6 Imagen de SEM de TSN a 1 μm .

En la figura 5.6 se observan levemente estructuras cilíndricas de distintas longitudes, las cuales parecen “hebras” entrelazadas formando una estructura de mayores dimensiones, a pesar de esto todavía no se puede afirmar la existencia de las estructuras cilíndricas con lo apreciado en esta técnica, por lo que para



observar mejor la morfología del catalizador se llevó a cabo la microscopía de transmisión.

En la Figura 5.7 se muestra el patrón SAED obtenido para el catalizador, en el cual los círculos concéntricos corresponden a las distancias existentes entre los distintos planos que lo conforman.

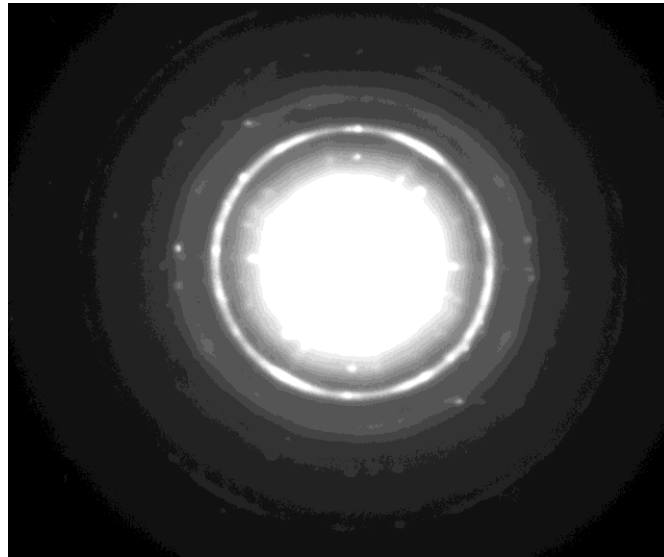


Figura 5.7 Patrón SAED de TSN.

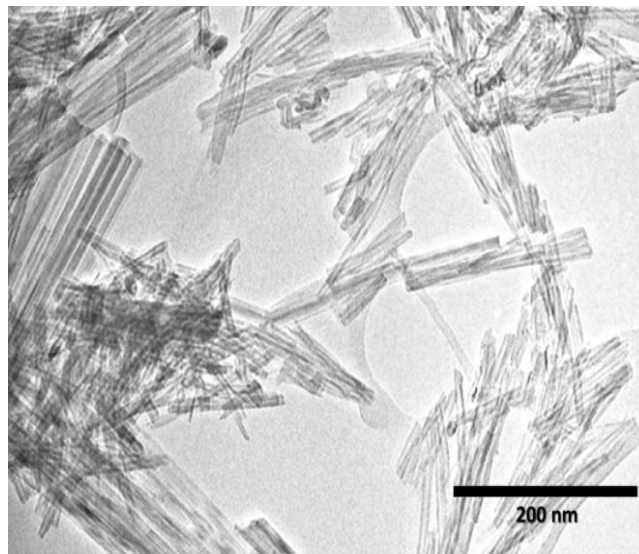


Figura 5.8 Imagen TEM de TSN a una escala de 200 nm.



En la micrografía que se muestra en la Figura 5.8 se puede observar una alta densidad de tubos de distintas longitudes, que van desde un par de decenas de nanómetros hasta valores por encima de los 250 nm. La mayoría de ellos presenta un diámetro relativamente uniforme a lo largo de su estructura cilíndrica, aunque también se pueden observar tubos deformados (arqueados o doblados).

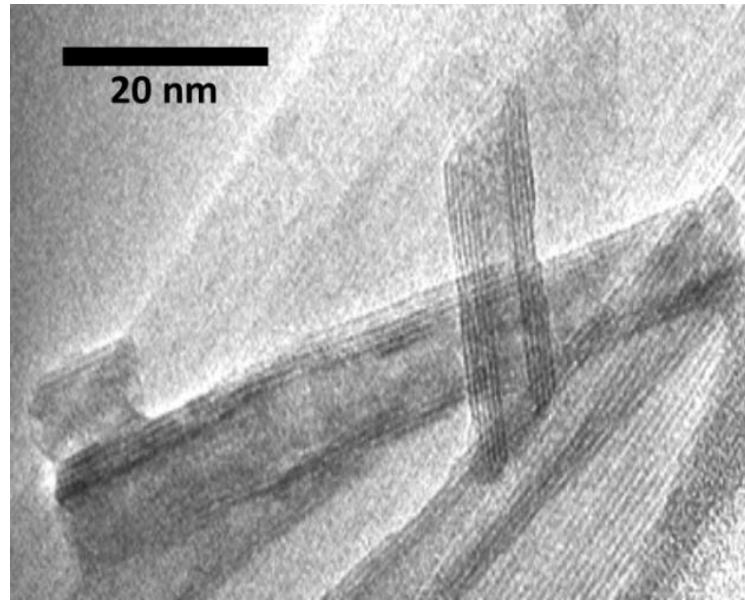


Figura 5.9 Imagen TEM de TSN a una escala de 20 nm.

En la imagen de la Figura 5.9 se observa con mayor claridad las estructuras cilíndricas. Las cuales como se mencionó anteriormente presentan distintas longitudes, tienen una morfología constituida por multicapas, además de números desiguales de paredes (“capas”) en cada uno de los lados del cilindro.

Así también es importante hacer notar que las estructuras se encuentran abiertas en ambos extremos. La distribución de diámetros internos en la muestra es variada y se ha reportado en la literatura que puede ir desde valores de 2 nm hasta 20 nm [43].

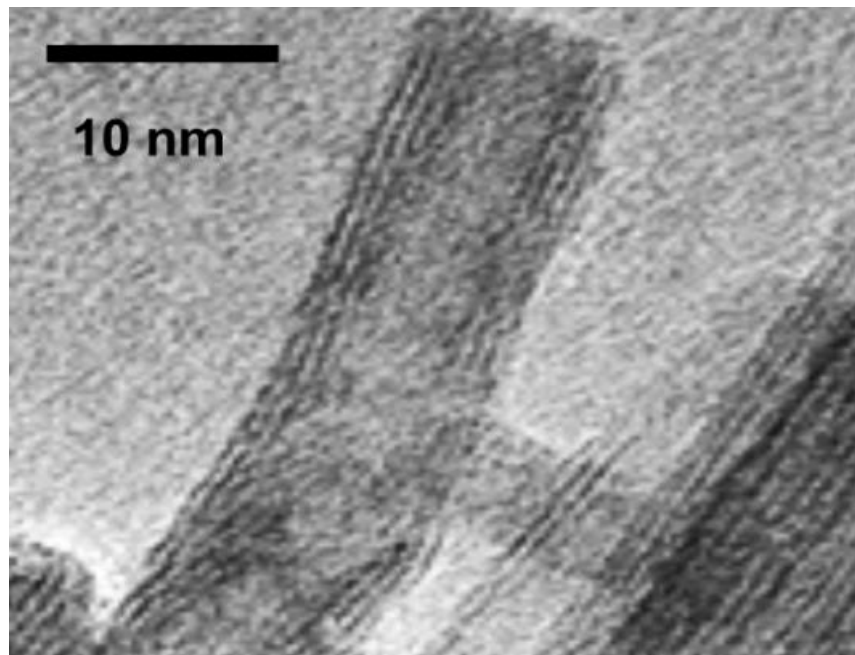


Figura 5.10 Micrografía TEM de un nanotubo presente en el catalizador.

En la figura 5.10 se muestra la estructura de un nanotubo el cual presenta de tres a cuatro capas con una distancia entre ellas aproximadamente de 0.7 nm y un diámetro de alrededor de 2.5 nm, lo cual concuerda con las características reportadas en la literatura para estas estructuras [43].

5.2. Reacciones de producción de biodiesel y su caracterización por medio de viscosidad

Las reacciones se llevaron a cabo en un sistema a presión atmosférica de matraz-refrigerante, como se describió en la parte experimental. Las condiciones de las reacciones, así como la viscosidad y rendimiento obtenidos en cada uno de los experimentos se resumen en la Tabla 5.4.; en esta tabla se incluye también la viscosidad del aceite.

**Tabla 5.4** Condiciones de reacción y viscosidad obtenida para cada reacción

Numero muestra	Cantidad de catalizador (g)	Relación aceite: metanol	Tiempo de reacción (h)	Viscosidad (cSt)	Rendimiento (%)	Orden de realización
Aceite	-----	-----	-----	32.9	-----	-----
1	1.0	1:40	8	3.7	100.0	4
2	0.5	1:40	8	4.3	97.4	2
3	1.0	1:20	8	5.8	60.0	3
4	0.5	1:20	8	12.0	51.2	1
5	1.0	1:40	2	7.5	75.7	8
6	0.5	1:40	2	9.1	38.0	7
7	1.0	1:20	2	14.5	24.3	5
8	0.5	1:20	2	18.3	19.1	6

Condiciones: masa de aceite 27 g, T de ebullición del metanol.

En la tabla se reportan los datos de viscosidad ya que son parte de la caracterización del biodiesel, es un parámetro importante que al compararlo con el valor de viscosidad del aceite decrece significativamente después de la transesterificación.

De la tabla anterior es posible observar la relación inversamente proporcional que guarda la viscosidad con el rendimiento de cada muestra; el aumento de cada uno de los factores modificados durante la experimentación implica una disminución en la viscosidad de la muestra pero un aumento en el rendimiento. En la última columna se presenta el orden que se siguió para llevar a cabo los experimentos, los cuales se hicieron aleatoriamente para evitar errores sistemáticos en el diseño factorial.



5.3 Caracterización del biodiesel mediante IR

En la Figura 5.11 se muestran los espectros de IR del aceite de soya, metanol y la muestra de biodiesel que presentó la mejor viscosidad.

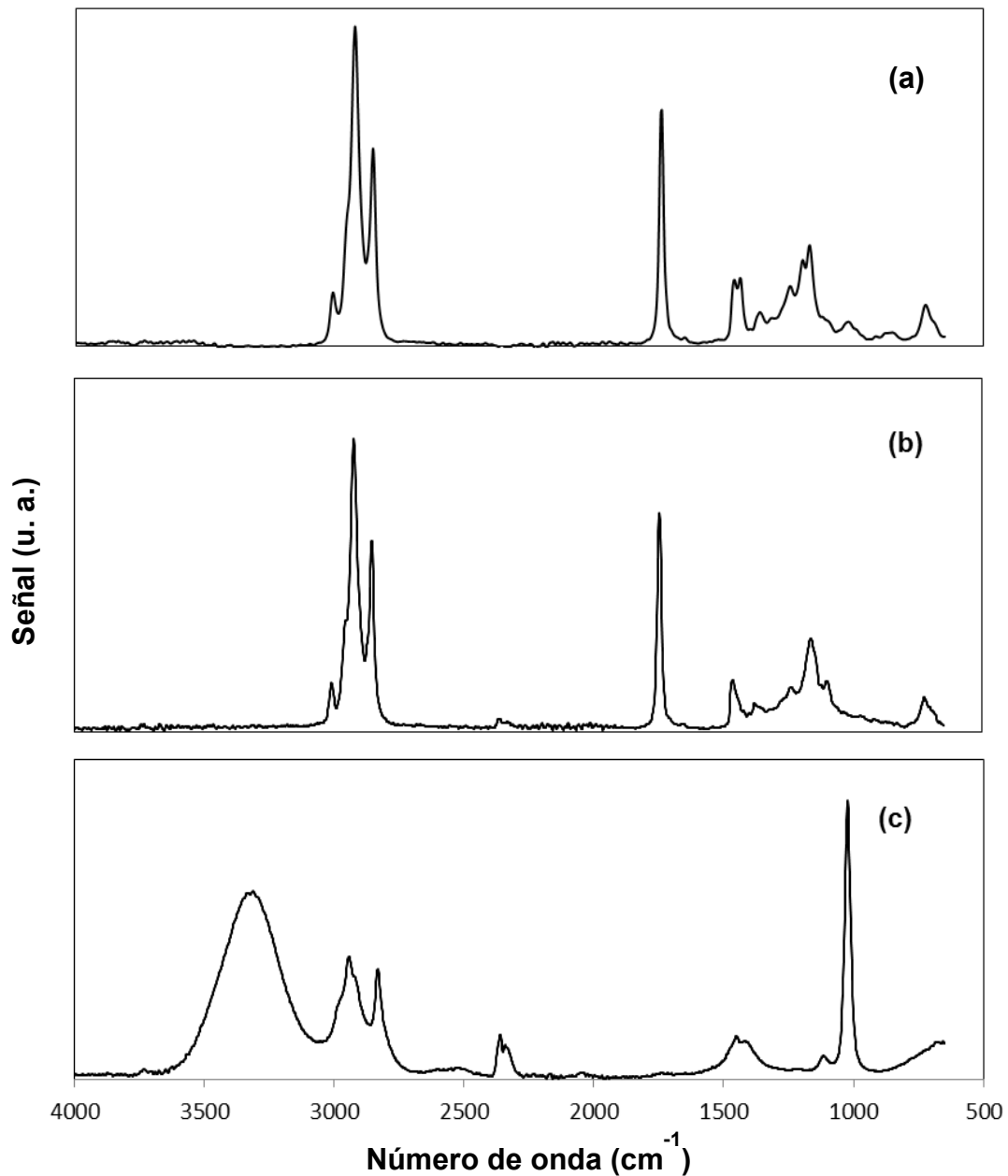


Figura 5.11 Espectros IR de (a) biodiesel, (b) aceite de soya y (c) metanol.



Las señales de los tres espectros presentados en la Figura 5.11 están relacionadas con los grupos funcionales y tipo de vibración de cada uno. En la Tabla 5.5 se describen las señales identificadas para cada espectro.

Tabla 5.5. Bandas características de cada espectro [44, 45, 46].

SUSTANCIA	GRUPOS FUNCIONALES	BANDAS CARACTERÍSTICAS
Aceite	-CH ₂ -	2910-2940 (Vibración de tensión asimétrica)
		2840-2880 (Vibración de tensión simétrica)
		~720 (Balanceo en el plano)
	CH ₃ -	1100-1200 (Balanceo en el plano)
		1370-1390 (Flexión simétrica)
		1440-1465 (Flexión asimétrica)
2950-2975 (Vibración de tensión asimétrica)		
	2870-2890 (Vibración de tensión simétrica)	
	COOR	1725-1750
	C=O	1705-1725
	=C-H	3010-3100 (Vibración de tensión)
Metanol	CH ₃ -	1100-1200 (Balanceo en el plano)
		1370-1390 (Flexión simétrica)
		1440-1465 (Flexión asimétrica)



		2950-2975 (Vibración de tensión asimétrica)
		2870-2890 (Vibración de tensión simétrica)
	-OH	1260-1400 (Flexión sobre el plano)
		3200-3500 (Vibración de Tensión)
	C-OH	1020-1200 (Vibración de Tensión)

Biodiesel	CH ₃ -	1100-1200 (Balanceo en el plano)
		1370-1390 (Flexión simétrica)
		1440-1465 (Flexión asimétrica)
		2950-2975 (Vibración de tensión asimétrica)
		2870-2890 (Vibración de tensión simétrica)
	-CH ₂ -	2910-2940 (Vibración de tensión asimétrica)
		2840-2880 (Vibración de tensión simétrica)
		1440-1480 (Tijereteo)
		~720 (Balanceo en el plano)
	COOR	1725-1750
	C=O	1735- 1750 (Vibración de tensión)
	C-O	1000-1300 (Vibración de tensión, dos bandas o más)
	=C-H	3010-3100 (Vibración de tensión)



En las Figura 5.11 (a) y (b) se identifican las señales principales del grupo funcional carbonilo, una única señal para el caso del aceite en ~ 1155 y en el espectro del biodiesel en ~ 1168 que corresponde al enlace C-O, la otra es la señal de C=O con una fuerte intensidad en ~ 1739 y ~ 1743 para el biodiesel y aceite respectivamente. Asimismo la primera de estas señales (C-O) se desplaza en el espectro del biodiesel debido a la presencia del grupo metil cerca del carbonilo [47].

Además en el espectro que corresponde al biodiesel (a) se advierte que las señales en ~ 1155 y $\sim 1457 \text{ cm}^{-1}$ del aceite se modifican, ya que la cresta individual se ramifica en dos señales. La señal de 1155 como se dijo se desplaza a ~ 1168 pero además aparece otra en ~ 1196 que está asociada con una vibración del tipo *balanceo en el plano* del metil del biodiesel [48].

También al comparar el espectro del metanol (c) y biodiesel (a) se observa que desaparece la señal que se encuentra en 3309 cm^{-1} (ancha y de intensidad fuerte) relacionada con una vibración de tensión del grupo funcional OH, lo cual indica que la cantidad de metanol residual en la muestra es inexistente o imperceptible por el equipo de FT-IR.

Para el espectro del metanol, todas las señales principales de cada tipo de enlace y vibración fueron identificadas. Además en los otros dos espectros se exhiben las señales que permiten diferenciar cada una de las sustancias ya que aunque son muy similares, se encuentran presentes los elementos necesarios que indican la transformación del aceite a biodiesel.

5.4 Diseño de experimentos 2^3

En el presente trabajo se llevaron a cabo 8 corridas que permitieron construir un diseño de experimentos 2^3 , a continuación se muestra la matriz de experimentos, el plan de experimentación que se siguió y la respuesta obtenida (rendimiento).



En el Anexo E se presenta tanto el análisis de los espectros de RMN de protón como las ecuaciones necesarias para calcular el rendimiento reportado. Este análisis se pudo tomar de otra referencia ya que se trabajó con la misma reacción que la propuesta.

Tabla 5.6 Matriz de experimentos del diseño factorial 2³

	MATRIZ DE EXPERIMENTOS			PLAN DE EXPERIMENTOS			RESPUESTA
	X ₁	X ₂	X ₃	Masa cat. (g)	Relación Molar	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
1	+	+	+	1.0	[1:40]	8	100.0
2	-	+	+	0.5	[1:40]	8	97.4
3	+	-	+	1.0	[1:20]	8	60.0
4	-	-	+	0.5	[1:20]	8	51.2
5	+	+	-	1.0	[1:40]	2	75.7
6	-	+	-	0.5	[1:40]	2	38.0
7	+	-	-	1.0	[1:20]	2	24.3
8	-	-	-	0.5	[1:20]	2	19.1

Nota: Los símbolos (+ y -) indican los valores superior e inferior que toma cada variable, la relación molar es aceite: metanol

Se describen los resultados (tablas y gráficos) del análisis estadístico realizado con los datos del diseño experimental, esto con el objetivo de analizar el efecto que tiene cada uno de los factores y sus interacciones en el rendimiento de la reacción de transesterificación. Para hacer el diseño de experimentos se utilizó el programa *Statgraphics plus 4.0*.

**Tabla 5.7** Valores de la respuesta promedio y los efectos

Respuesta	Valor del efecto
Promedio	58.2
A: Catalizador	13.55
B: Relación Molar (RM)	39.15
C: Tiempo	37.85
AC	-7.9
BC	4.0
ABC	-9.65

Los valores reportados en la Tabla 5.7 son los coeficientes de un polinomio (Ecuación 5.1) con el cual se determina qué valor de respuesta se obtendrá al cambiar los valores de las variables de entrada dentro del rango determinado por los parámetros del experimento, es la base para construir la superficie de respuesta y el gráfico de contorno, .

$$Y = b_0 + b_A X_A + b_B X_B + b_C X_C + b_{AB} X_A X_B + b_{AC} X_A X_C + b_{BC} X_B X_C + b_{ABC} X_A X_B X_C + \varepsilon \dots \text{Ec. (5.1)}$$

Donde los coeficientes están representados con letras “b” y en subíndice se indica a que efecto corresponde, con X se representa cada una de los valores que toman las variables de entrada (A, B o C) y “Y” es la respuesta o variable de salida, en el presente trabajo fue el rendimiento.

La ecuación que relaciona las variables estudiadas para el presente trabajo considerando el valor de los efectos queda de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \text{Conversión} = & 58.2 + 13.6 m_{cat} + 39.2 RM + 37.9 t + 6.6 m_{cat} RM - 7.9 m_{cat} t \\ & + 4RMt - 9.7 m_{cat} RMt + \varepsilon \dots \text{Ec. (5.2)} \end{aligned}$$

Esta ecuación es válida para valores de cada una de las variables que estén dentro de los límites mínimo y máximo usados durante el plan de experimentación. Así también se realizó la reacción con valores intermedios de cada uno de los factores (5h, 1:30, 0.75 g) con el fin de corroborar el modelo



estadístico, el valor de conversión experimental fue similar al obtenido teóricamente, lo que indica que el modelo es una buena aproximación para el sistema en cuestión.

El modelo anterior se explica mejor en el diagrama de Pareto (Figura 5.12) en el cual se observa que las variables relación molar aceite:metanol y tiempo de reacción son las que tienen un mayor efecto sobre el rendimiento que la cantidad de catalizador, además la interacción triple es más significativa en los valores de la respuesta que las interacciones dobles, de estas variables. También es importante hacer notar que todos los efectos (individuales o sus combinaciones) son estadísticamente significativos.

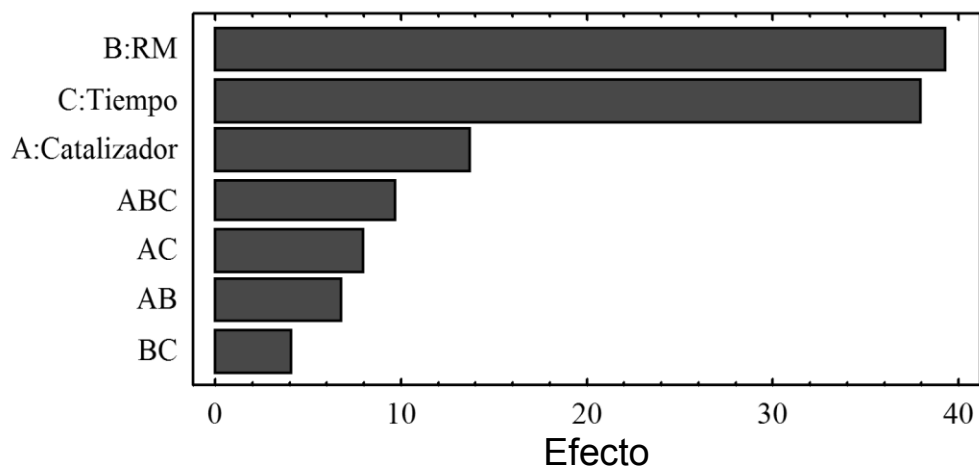


Figura 5.12 Gráfico de Pareto para el rendimiento.

En la Figura 5.13 se muestra la representación gráfica del efecto de las variables en el rendimiento, la longitud e inclinación de la línea esta relacionada con la importancia de cada variable. Las líneas de la relación molar y el tiempo tienen longitudes similares y superiores a la tercera variable (cantidad de catalizador), es decir para obtener el mismo aumento en el rendimiento, se necesitan modificaciones mayores en los valores de la cantidad del catalizador, que para las variables de relación molar y tiempo.

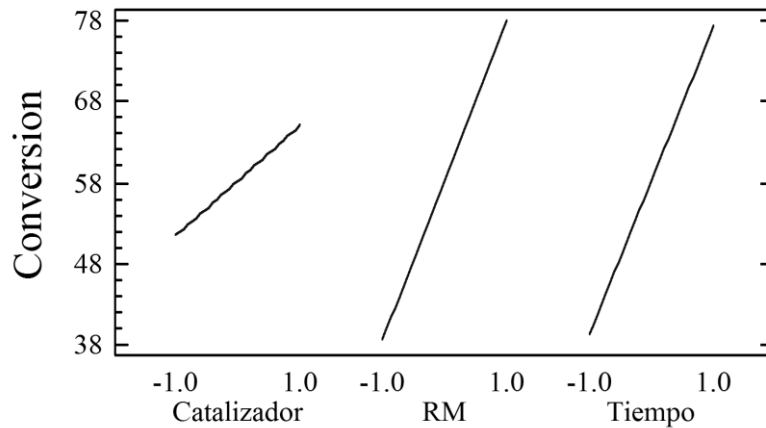


Figura 5.13 Representación gráfica del efecto de las variables principales.

A continuación se muestra la representación gráfica del efecto de las interacciones entre las variables estudiadas (Figura 5.14); en estas se observa que las interacciones que implican a la cantidad de catalizador, tienen menor impacto sobre la respuesta que la interacción relación molar-temperatura, lo cual indica que al aumentar simultáneamente RM y t no propicia una obstrucción entre ellos, es decir que el aumento de uno provoque que el efecto del otro se vea disminuido.

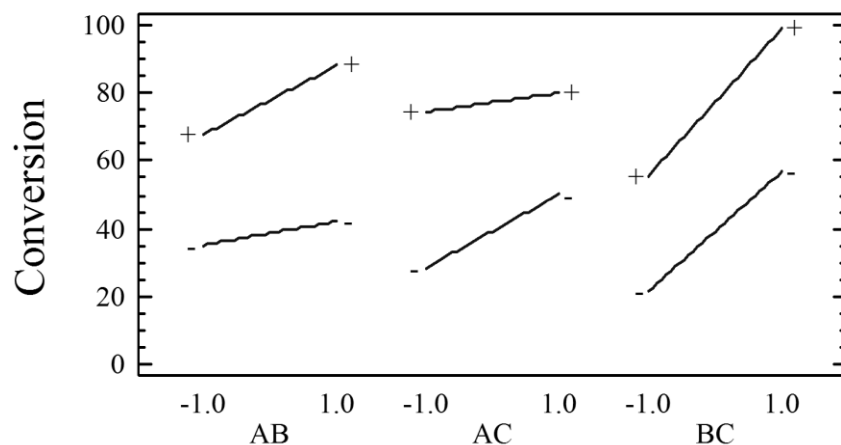


Figura 5.14 Representación gráfica del efecto de las interacciones de las variables.

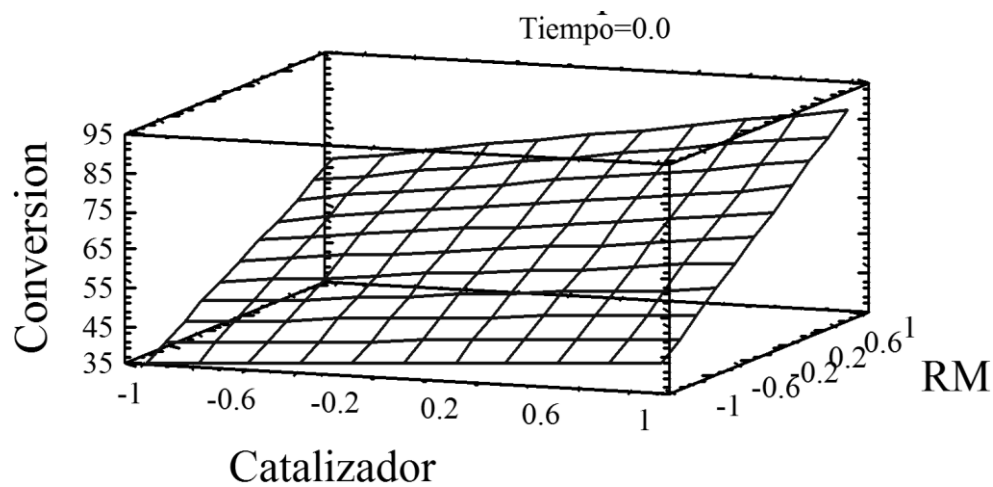


Figura 5.15 Superficie de respuesta para el rendimiento.

El gráfico de superficie de respuesta obtenido (Figura 5.15) se observa que no muestra curvatura, lo que indica que sigue un modelo de primer orden. Se alcanzó el valor máximo de la respuesta (100%) con una combinación única de las variables. Es decir no existe una isolinea o curva de nivel para el valor máximo de la respuesta, solo existe un punto.

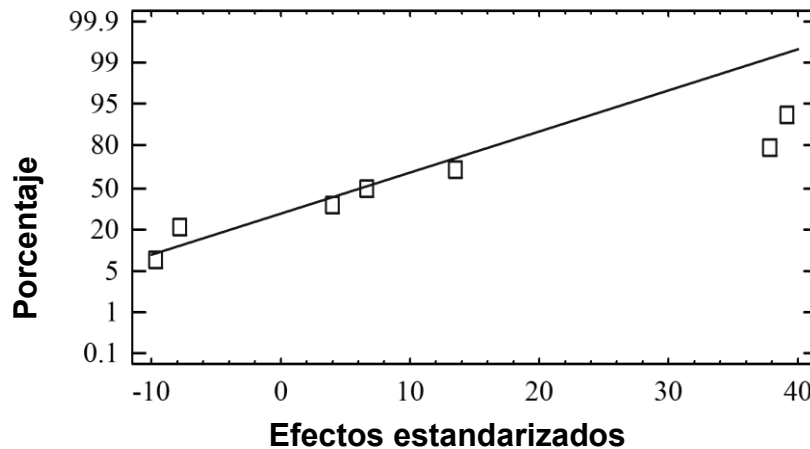


Figura 5.16 Gráfico de Daniel para el rendimiento

En el gráfico de Daniel es posible observar que factores presentan un impacto en la respuesta, al observar cómo se comportan los puntos con respecto a la línea recta, aquellos puntos que se alejan de esta no presentan una distribución



normal y por tanto son aquellos factores significativos, sin embargo en este gráfico es difícil identificar los factores que son ligeramente significativos, como podría ser la interacción doble BC. No obstante nuevamente se observa con claridad, al igual que en los gráficos anteriores la gran importancia de los factores B y C (relación molar y tiempo de reacción).



DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el procedimiento correspondiente a la síntesis del material, se pudo observar que las condiciones: temperatura, concentración de la solución de NaOH, agitación y tiempo, son muy importantes ya que dependiendo de su manipulación se afecta el material sintetizado y si no se maneja de manera controlada puede llevar a la obtención de estructuras nanométricas no deseadas como lo son las nanofibras (nanotubos colapsados) o nanoplacas (nanotubos sin curvatura, no constituidos) las cuales presentan áreas inferiores a los nanotubos, impidiendo así su uso para catálisis heterogénea.

Para asegurarse que esta etapa se haya realizado de forma correcta se prosigue a discutir los datos obtenidos de la caracterización del TSN.

Con los datos obtenidos con la técnica de Fisisorción de N_2 , la isoterma obtenida (tipo IV según la IUPAC con histéresis H3) indica que se trata de un material mesoporoso con poros cilíndricos de forma regular, como lo son los nanotubos de trititanato. De las propiedades texturales se observó que el área superficial del TSN aumentó en gran proporción al compararla con el precursor TiO_2 , otorgándole a éste las características necesarias para un alto desempeño en su uso como catalizador heterogéneo. En la distribución de tamaño de poro, presenta una distribución bimodal atribuida al diámetro interno promedio de los tubos (27 Å) y la segunda (432 Å) al espacio existente entre los tubos en las aglomeraciones formadas por éstos.

Es importante mencionar que el área interna de los microporos del material (distribución de 27 Å) no participa dentro de la reacción, en el Anexo F se incluye el cálculo de la ecuación de La Place para el metanol, y los resultados obtenidos sugieren que la reacción se realiza en el exterior de la partícula catalítica, debido a fenómenos de capilaridad y tensión superficial.



En los difractogramas de rayos X de polvos se identificaron las señales características que ponen en evidencia la formación de la fase cristalina del titanato de sodio ($\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). En esta técnica también se observó otra característica importante y es la intensidad de la primera señal que se muestra en el difractograma (10° , en la escala 2θ), ya que está relacionada con el contenido de sodio en el material. El porcentaje de sodio le concede a los nanotubos el carácter básico que permite su uso en la reacción de transesterificación. Además el contenido de sodio es una característica importante no solo por la basicidad que le otorga al material sino porque también modifica la distancia interplanar existente entre las capas de los nanotubos, también las estructuras cilíndricas se pueden ver destruidas ante contenidos de sodio cercanos al 0% (intercambio iónico total).

Posteriormente al analizar los resultados de microscopía de barrido se encontró que el contenido de sodio en la muestra era de 10%. Porcentaje similar al reportado en otros lotes del mismo material.

Después de discutir en conjunto la información obtenida de las pruebas se puede decir que las condiciones del tratamiento hidrótermico fueron las adecuadas ya que la muestra obtenida, presentó una alta densidad de estructuras cilíndricas, nanotubos y alto contenido de sodio.

Posterior a la caracterización del catalizador se llevaron a cabo las reacciones de producción de biodiesel, en todas las reacciones se presentó un cambio en las características iniciales de la materia prima, como la viscosidad y coloración, lo que indica la transformación de los ácidos grasos a metil-ésteres. El comparar y analizar los espectros de IR de las muestras de biodiesel y del aceite de soya se confirma lo obtenido con otras técnicas (viscosidad) que las muestras obtenidas corresponden al metil-éster que constituye al biodiesel.

Con los datos obtenidos de las reacciones se puede decir que son congruentes entre sí, ya que los valores obtenidos de viscosidad para cada una de las



muestras presentan las tendencias de variación que se determinó con anterioridad, es decir, si se compara por parejas de datos (diferentes entre sí por una sola variable), el sistema presenta una menor viscosidad si se aumenta la cantidad de catalizador, la relación aceite: alcohol y el tiempo de reacción, pero éste análisis es superficial ya que es necesario determinar qué peso tiene cada una de estas variables sobre la calidad del biodiesel obtenido.

Estos resultados obtenidos del análisis preliminar realizado solamente con base a los valores de viscosidad y rendimiento de las muestras fueron corroborados con el análisis estadístico que se realizó con la ayuda del programa *Statgraphics plus 4.0*.

Se puede ver como el aumento de los tres factores de manera individual aumenta el valor de la respuesta (rendimiento) pero el factor que presenta mayor impacto en la respuesta es el segundo, es decir, la relación aceite:metanol, seguido en importancia por el tercer factor, el cual es el tiempo de reacción del sistema y por último la masa del catalizador presente en la reacción.

También se observó que todas las interacciones (dobles y triple) entre los factores son estadísticamente significativas sobre la respuesta del sistema, pero que además la más importante es la interacción doble entre las variables de la relación molar y el tiempo de reacción.

Es importante discutir acerca de por qué la relación molar es tan importante en los resultados obtenidos de la reacción de transesterificación. Originalmente como la reacción de transesterificación es una reacción reversible, se utiliza un exceso de alcohol en la mezcla de reacción que desplace el equilibrio de la reacción hacia la producción de biodiesel (metil-ésteres) y asegurando que al menos uno de los reactivos tenga mayor concentración que los productos evitando que la reacción se revierta.

Otra ventaja que presenta el utilizar exceso de alcohol en la mezcla, se observó durante la experimentación, y es que las reacciones con relación de 1:40



presentaron una apariencia más uniforme (similar a la de una emulsión), lo que indica que el metanol excedente facilita el proceso de mezclado y dispersión de las fases. Sin embargo, si la relación molar sigue aumentando se alcanza un punto donde el incremento de alcohol, no solo no ayuda a alcanzar conversiones mayores sino que provoca que los costos de recuperación del alcohol en el proceso se eleven considerablemente.

Otro factor fue el tiempo de reacción, esta es una variable importante en cualquier reacción, por lo que la transesterificación no es la excepción.

La reacción de transesterificación de aceites grasos a metil-ésteres presenta una fase inicial con una curva de reacción sigmoidea que es indicio de una cinética de mecanismos cambiantes, en la etapa inicial de la reacción se encuentra una zona cuya rapidez es controlada por el mecanismo de transferencia de masa por lo que en esta etapa la rapidez está limitada al proceso de mezclado de las fases, es por ello que si se tomaran tiempos muy cortos de reacción los resultados obtenidos serían conversiones muy bajas por que no se ha alcanzado una correcta dispersión de las fases.

Por el contrario si se tomaran tiempos de reacción muy largos, se estaría sobre el lado opuesto de la curva de reacción donde se llega a una parte casi horizontal, en la cual la rapidez de reacción baja considerablemente, por lo que en esta zona se alcanzaría un límite de tiempo donde los aumentos del rendimiento son despreciables considerando el tiempo que se toma para ese cambio.

La cantidad de catalizador como se puede observar de los resultados fue la que tuvo menor impacto en comparación con los dos factores anteriores, esto puede atribuirse a problemas de difusión, ya que la transferencia de masa es uno de los fenómenos principales que ocurren durante el proceso de la catálisis heterogénea por lo que una transferencia pobre obstaculiza la catálisis.

Es por ello que para poder apreciar mejor el efecto del aumento o disminución de la masa de catalizador presente en el sistema, es necesario resolver los



problemas de dispersión, por medio de modificaciones al sistema de agitación en la reacción (mayores velocidades de agitación, agitadores magnéticos de mayor tamaño o cambiando el tipo de agitación), de esta manera se podría valorar mejor el papel que juega el catalizador en la reacción.



CONCLUSIONES

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis y caracterización de los nanotubos de titanato, para evaluar su desempeño como catalizador heterogéneo en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol.

La síntesis del catalizador fue exitosa, ya que se pudo observar aumento en las propiedades texturales del material al compararlo con el precursor, también se observó la formación de la fase cristalina $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ mediante difracción de rayos X de polvos y se pudieron observar estructuras tubulares del TSN mediante microscopía.

La actividad catalítica del TSN sintetizado fue satisfactoria y su desempeño permitió alcanzar los resultados deseados ya que el biodiesel cumplió con las especificaciones establecidas en la Norma ASTM D6751 para la viscosidad.

Se realizó un diseño factorial 2^3 , para cuantificar el efecto de las variables: relación molar aceite:alcohol, tiempo de reacción y cantidad de catalizador sobre el rendimiento obtenido. Con el diseño factorial, se determinó que la variable con mayor efecto sobre el rendimiento fue la relación molar, seguida del tiempo y la de menor importancia fue la cantidad de catalizador utilizada.

El modelo estadístico obtenido con las variables modificadas durante el plan de experimentación, presentó una forma lineal de primer orden y con los resultados se indica que las tres variables y sus interacciones son estadísticamente significativas para la respuesta de la experimentación

Existe una zona donde los aumentos en las condiciones de reacción (RM , t , m_{cat}) afectan poco las características del biodiesel obtenido (viscosidad y rendimiento), fenómeno ocasionado por la misma cinética de la reacción.



BIBLIOGRAFÍA

1. Ganduglia, F., *Manual de Biocombustibles*. IICA (2009).
2. Cugat, S. *Biocombustibles: ¿Nuevos bionegocios ante la crisis energética?* ODGT. (2007).
3. Arky, J. *Preguntas y respuestas más frecuentes sobre biocombustibles*. IICA (2007).
4. Pinto, A. C., Guarieiro, L., Rezende, M., Ribeiro, N. M., Torres, E. A., Lopes, W, Pereira, P., de Andrade, J. *Biodiesel: An overview*. J. Braz. Chem. Soc. **Vol. 16** (2005).
5. José Jonathan Velázquez Hernández. *Evaluación de diferentes catalizadores heterogéneos para la producción de biodiesel*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, (2009).
6. Soetaert, W., Vandamme, E. *Biofuels*. John Wiley and Sons Editorial, **1a Ed.** (2011).
7. Endalew, A. K., Kiros, Y., Zanzi, R. *Inorganic Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Production from Vegetable Oils*. Biomass. And Bioenergy. **Vol. 35** (2011).
8. Corro, G., Vázquez, O., Bañuelos, F. *Nuevos catalizadores nanoestructurados aplicables en la Catálisis Ambiental*. Internet Electronic Journal Nanociencia et Moletrónica, **Vol. 1** (2003)
9. Camps, M., Marcos, F. *Los biocombustibles*. Ediciones Mundi-Prensa, **2a Ed** (2008).
10. Dufey A. *Producción y comercio de biocombustibles y desarrollo sustentable: los grandes temas*. IIED (2006).
11. Benjumea, P. N., Agudelo, J. R., Ríos, L. A. *Biodiesel: Producción, calidad y caracterización*. Editorial Universidad de Antioquia, **1a Ed.** (2009).
12. Ruiz, J. A. *Cambio climático: ¿Un desafío a nuestro alcance?: XIII Jornadas Ambientales*. Ediciones Universidad de Salamanca, **1a Ed.** (2009).



13. García, J. M., García, J. A. *Informe de vigilancia tecnológica: biocarburos líquidos: biodiesel y bioetanol*. CITME (2007).
14. Terradillos, J. *Especificaciones del Gasóleo y Biodiesel*. Boletín de Lubricación y Mantenimiento. Wearthcheck Iberica. **N° 7** (2004).
15. ASTM. ASTM D6751-biodiesel blends stock specification (B100).
16. Stratta, J. *Biocombustibles: los aceites vegetales como constituyentes principales del biodiesel*. Investigación y Desarrollo: Desarrollo de Mercado (2001).
17. *Dirección de Ahorro de Energía en Transporte: Biodiesel*. Boletín de CONAE (2007).
18. Pandey, A. *Handbook of Plant-Based Biofuels*, CRC Press, **1a Ed.** (2009).
19. Fangrui, M., Milford, A. H. *Biodiesel production: A review*. Bioresource Technology. **Vol. 70** (1999).
20. Hoogendoorn, A., Van Kasteren, H. *Transportation Biofuels: Novel Pathways for the Production of Ethanol, Biogas and Biodiesel*. RSC, **1a Ed.** (2010).
21. Leung, D. Y. C., Xuan, W., Leung, M. K. H. *A review on biodiesel production using catalyzed transesterification*. Applied Energy. **Vol. 87** (2010).
22. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B. *Surface area and pore texture of catalysts*. Catal. Today, **Vol. 207** (1998).
23. Kung, H. H., Kung, M. C. *Nanotechnology: applications and potentials for heterogeneous catalysis*. Catalysis Today, **Vol. 97** (2004)
24. Barriga, L. F. D. *Los nanomateriales*. Revista técnica de la sociedad mexicana de fundidores, **Vol.162** (2004).
25. Membrives, F., Santillan, M. J., Clavisjo, S., Moreno, S., Bertani, N. *Obtención de nanoestructuras por síntesis hidrotermal*. Departamento de Materiales, Universidad Nacional de Cuyo.
26. Toledo, J. A., Chavez, A., Cortes, M. A., Alvarez, F. *Nanostructured titanium oxide material and method of obtained same*. Patente, (2004).



27. Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., Niihara, K. *Formation of titanium oxide nanotube*. Langmuir, **Vol. 14** (1998).
28. Ganduglia, F., Nieto, P. *Biofuels: Upstream*. ARPEL, (2009).
29. Dalla, B. O, Pisarello, M. L., Querini, C. A. *Biodiesel Production from high acidity raw material*. Bio. Tech., **Vol.90** (2003)
30. S. Brunauer, H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. J. Am. Chem. Soc., **Vol.60** (1938).
31. Douglas A. Skoog, Stanley R. Crouch, F. James Holler. *Principios de análisis instrumental*. Cengage Learning Editores. **6ª Ed.** (2008)
32. Grágeda, M., Montesinos, S. *Aplicaciones de microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de fractura de una aleación Cu-10 Al*. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Universidad de Chile. (2005)
33. *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Thermo Nicolet Corporation (2001).
34. Lacreu, L., Aramendía, P., Bonazzola, C., Aldabe, S. *Química 2: química en acción*. Ediciones Colihue. **1ª. Ed.** (2004)
35. Weininger, S. J., Stermitz, F. R. *Química Orgánica*. Editorial Reverte **1ª Ed.** (1998).
36. Knothe, G. *Monitoring a Progressing Transesterification Reaction by Fiber-Optic Near Infrared Spectroscopy with Correlation to ¹H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. JAOCS, **Vol. 77** (2000).
37. Aracil, J., Boauid, A., Martinez, M.A. *A comparative study of the production of ethyl esters from vegetable oils as a biodiesel fuel optimization by factorial design*. Chem. Eng. J. **Vol 134** (2007).
38. Malhotra N., Davila J.F.J, Treviño M.E. *Investigación de mercados*. Pearson Educación. **4ª Ed.** (2004).
39. Fernández, E. G., Fernández, C., Pérez, I., Morón, Y., García, V., Perdomo, I., Pérez, N. *Diseños de experimentos en tecnología y control de los medicamentos*. Revista de Ciencias Farmacéuticas. **Vol. 39** (2008).
40. Montgomery, D. *Diseño y análisis de experimentos*, Editorial Limusa Wiley, **2ª Ed.** (2004).



41. Coba, M., Serres, E. *Tecnologías de fabricación rápida. Optimización y mejora de la tecnología de mecanizado rápido*. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia. **N. 36** (2005).
42. Morgado, E., de Abreu, M., Moure G., Marinkovic, B., Jardim P., Araujo A. *Characterization of Nanostructured Titanates Obtained by Alkali Treatment of TiO₂-Anatases with Distinct Crystal Sizes*. Chem. Mater., **Vol.19** (2007).
43. Bavykin, D. V., Walsh, F. C. *Titanate and titania nanotubes: synthesis, properties and applications*. Royal Society of Chemistry. **1^a Ed.** (2010).
44. Crews, P., Rodríguez, J., Yaspars, M. *Organic Structure Analysis*. Editorial Oxford University Press. **2^a Ed.** (1998).
45. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley and Sons **4^a Ed.** (1981).
46. Nakajishi, K. *Infrared Absorption Spectroscopy*. Editorial Emerson Adams Pr. Inc. **2^a Ed.** (1998).
47. Bradley, M. *Biodiesel (FAME) Analysis by FT-IR*. Thermo Fisher Scientific Inc. (2007).
48. Roeges, N. P. G. *A guide to complete interpretation of infrared spectra of organic structures*. John Wiley & Sons. **1^a Ed.** (1994).



ANEXO A

21-1272		Wavelength= 1.54056 *									
TiO2		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide		25.281	100	1	0	1	118.434	4	2	1	9
		36.946	10	1	0	3	120.099	2	2	2	8
Anatase, syn		37.80	20	0	0	4	121.720	<2	4	1	3
		38.575	10	1	1	2	122.331	2	4	0	4
Rad.: λ : Filter: d-sp:		48.049	35	2	0	0	131.029	2	4	2	0
Cut off: Int.: I/Cor.: 3.3		53.890	20	1	0	5	135.991	<2	3	2	7
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 82 (1969)		62.119	4	2	1	3	137.384	4	4	1	5
		62.688	14	2	0	4	143.879	2	3	0	9
		68.760	6	1	1	6	150.028	4	4	2	4
		70.309	6	2	2	0	152.622	2	0	0	12
Sys.: Tetragonal S.G.: I4 ₁ /amd (141)		74.029	<2	1	0	7					
a: 3.7852	b:	c: 9.5139	A:	C: 2.5134		75.029	10	2	1	5	
α :	β :	γ :	Z: 4	mp:		76.017	4	3	0	1	
Ref: Ibid.		80.725	<2	0	0	8					
		82.136	2	3	0	3					
		82.659	6	2	2	4					
		83.147	4	3	1	2					
Dx: 3.893 Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 74(.0116 , 35)		93.217	2	2	1	7					
		94.178	4	3	0	5					
		95.139	4	3	2	1					
Color: Colorless		98.315	2	1	0	9					
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. O2 Ti type, PSC: 112. Validated by calculated pattern. See ICSD 9852 (PDF 71-1166). Mwt: 79.90. Volume[CD]: 136.31.		99.801	2	2	0	8					
		101.218	2	3	2	3					
		107.444	4	3	1	6					
		108.959	4	4	0	0					
		112.836	<2	3	0	7					
		113.857	2	3	2	5					
		114.904	2	4	1	1					


 © 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

Figura 9.1 Tarjeta JCPDS 21-1272 del Dióxido de Titanio

En la Figura 9.1 se marcan con un recuadro las señales de mayor intensidad que deben encontrarse en el espectro para afirmar que en la muestra se encuentra la fase cristalina correspondiente al dióxido de titanio.



31-1329		Wavelength= 1.54056 *									
Na ₂ Ti ₃ O ₇		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Sodium Titanium Oxide		9.875	7	1	0	0	39.455	1	3	0	3
		10.523	100	0	0	1	39.599	<1	1	1	3
		12.932	4	1	0	1	40.021	1	2	1	2
		15.841	30	1	0	1	40.301	2	4	0	0
		19.846	7	2	0	0	41.543	2	3	1	1
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54056 Filter: Mono d-sp:		21.192	2	0	0	2	41.825	1	2	1	3
Cut off: Int.: Diffract. I/lor.:		21.498	5	1	0	2	42.930	3	1	1	3
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 16, 69 (1979)		24.353	2	2	0	1	43.101	4	0	0	4
		25.172	1	1	0	2	43.826	35	2	0	4
		25.696	35	0	1	1	43.915	40	4	0	1
Sys.: Monoclinic S.G.: P2 ₁ /m (11)		26.017	5	2	0	2	46.383	6	3	1	3
a: 9.1279 b: 3.8032 c: 8.5621 A: 2.4001 C: 2.2513		28.382	18	1	1	1	47.123	2	4	1	0
α : β : 101.60 γ : Z: 2 mp:		29.705	7	3	0	1	47.253	1	3	1	2
Ref: Ibid.		29.940	20	3	0	0	47.807	20	0	2	0
Dx: 3.441 Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 95(.0087 . 36)		30.840	6	2	1	0	48.901	2	3	0	3
Color: Colorless		31.294	7	2	1	1	49.070	3	0	2	1
Pattern at 25 C. The sample was prepared by dry heating Na ₂ C O ₃ + Ti O ₂ (anatase) at 1250 C. Since Na evaporated, NaOH plus moisture was added to make a paste. The sample was then heated for 45 minutes at 1000 C and then reheated for 17 hours at 950 C after correcting with Ti O ₂ . Tungsten used as an internal stand. PSC: mP24. To replace 14-85. Plus 2 reflections to 1.3347. Mwt: 301.68. Volume[CD]: 291.16.		31.738	8	0	1	2	49.902	2	4	0	2
		31.948	12	1	1	2	50.225	10	2	1	4
		32.042	7	2	0	2	50.344	7	4	1	1
		33.165	5	3	0	2	50.679	2	1	2	1
		33.862	8	3	0	1	51.688	1	2	0	4
		33.995	9	2	1	1	52.770	1	4	1	3
		34.222	16	2	0	3	52.948	<1	1	2	2
		34.631	7	1	1	2	53.478	1	1	0	5
		35.264	6	2	1	2	54.528	1	5	0	1
		35.495	6	1	0	3	54.878	1	3	1	3
		38.133	3	3	1	1	55.067	3	5	0	3
		38.336	4	3	1	0	55.809	7	5	1	1

2 θ	Int	h	k	l
57.120	2	5	1	2
57.279	3	3	2	1
57.439	5	3	2	0
57.699	2	4	0	3
58.367	1	1	2	3
59.127	5	1	1	5
59.968	6	2	1	5
60.119	6	5	1	1
60.919	4	1	2	3
61.688	2	6	0	2
62.101	1	4	0	5
62.249	1	6	0	0
62.920	4	2	0	5
63.106	6	4	1	3
64.626	6	6	0	3
65.406	2	1	0	6
66.137	5	5	1	4
66.870	14	0	0	6
66.929	14	4	2	1
67.449	1	6	1	0
68.089	6	2	1	5
68.818	2	1	2	4
69.540	1	3	0	5

 © 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

Figura 9.2 Tarjeta JCPDS 31-1329 del Trititanato de Sodio

En la Figura 9.2 se marcan con un recuadro las señales de mayor intensidad que deben encontrarse en el espectro para afirmar que en la muestra está presente la fase cristalina del trititanato de sodio.



ANEXO B

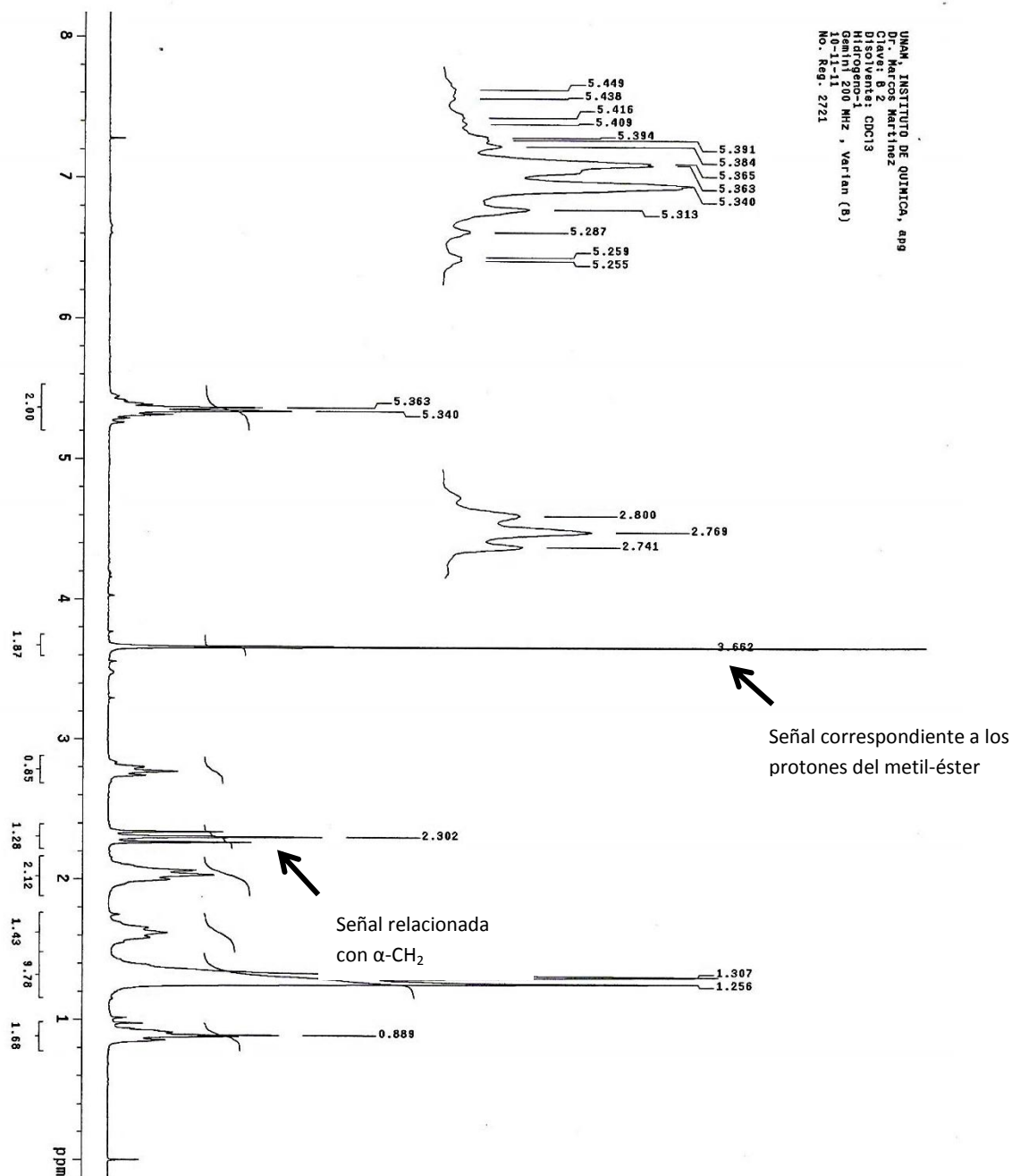


Figura 9.3 Espectro de RMN de ¹H para la muestra 2 @ 8h, 0.5 g., 1:40

Rendimiento: 97.4 %

Viscosidad: 4.28 cSt

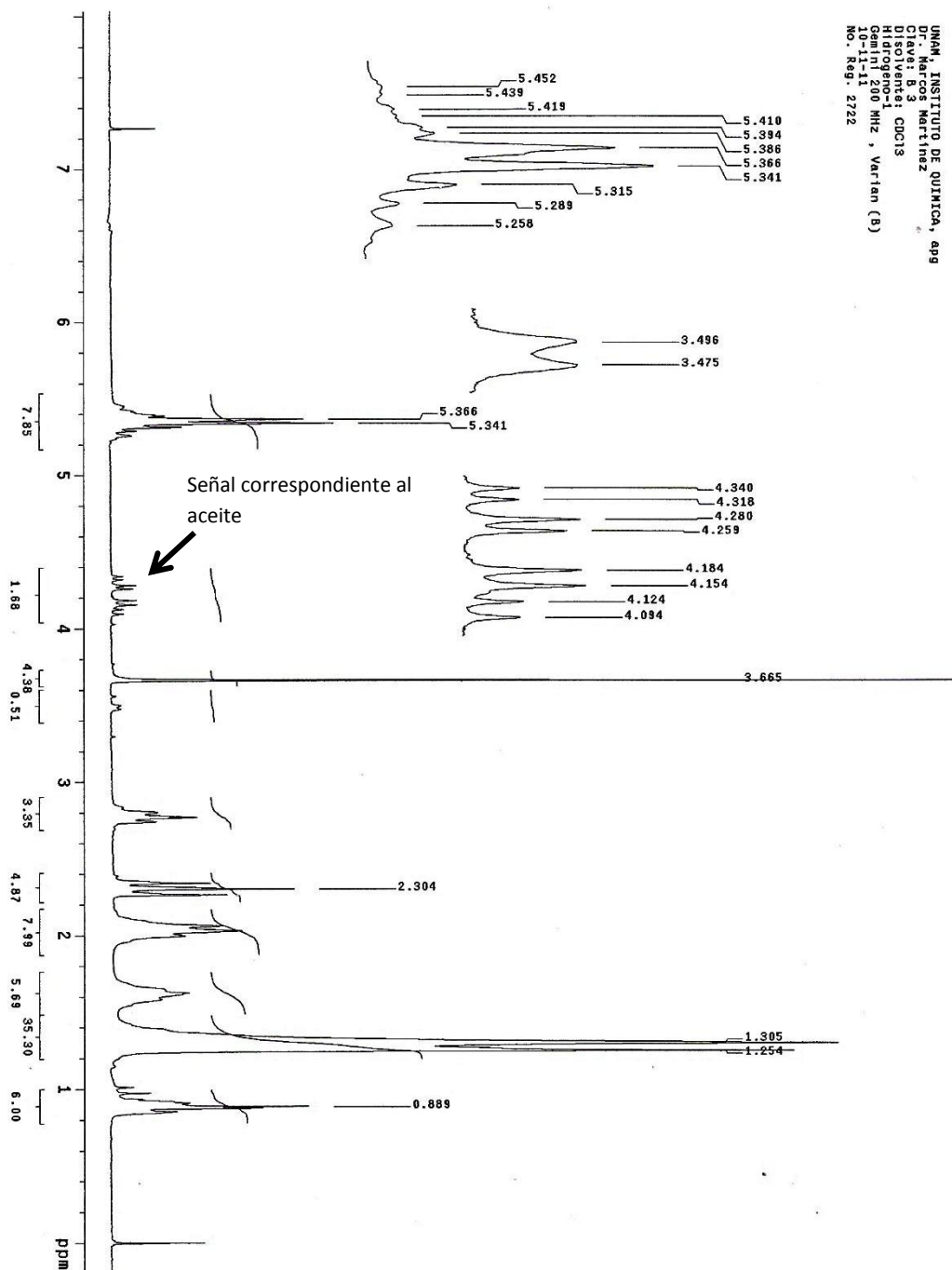


Figura 9.4 Espectro de RMN de ¹H para la muestra 3 @ 8h, 1 g., 1:20

Rendimiento: 59.96 %

Viscosidad: 7.51 cSt

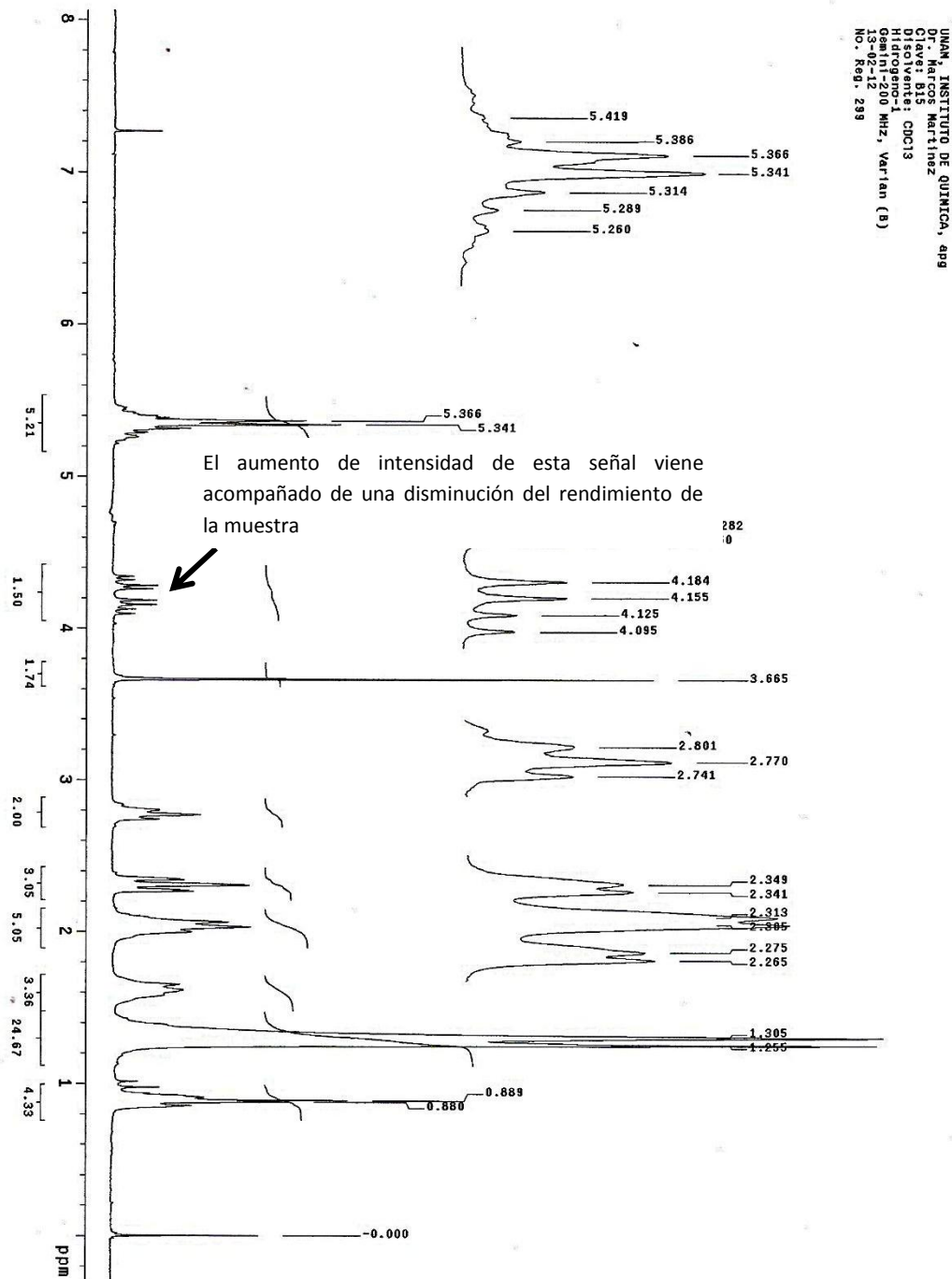


Figura 9.5 Espectro de RMN de ¹H para la muestra 7 @ 2h, 0.5 g, 1:40

Rendimiento: 38 %

Viscosidad: 11.98



ANEXO C

Isoterma BET (Brunauer- Emmett- Teller)

En 1938 Brunauer, Emmett y Teller reportaron una teoría de adsorción en multicapas, la teoría BET. Ellos extendieron la monocapa de Langmuir a una adsorción multicapa como el que se muestra en la Figura 9.6.

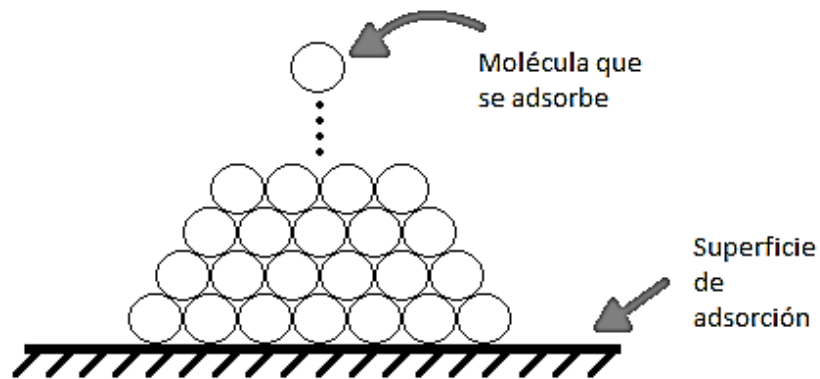


Figura 9.6. Fenómeno de adsorción multicapa

En este esquema los autores hacen una distinción entre la entalpia de adsorción para la primera capa y las demás subsecuentes. Posteriormente plantean un balance entre la rapidez de adsorción y desorción y mediante simplificaciones matemáticas se alcanza la ecuación 9.1:

$$V_{ads} = \frac{C P_o P V_m}{(P_o - P)[P_o + P(C - 1)]} \quad \dots Ec. 9.1$$

La ecuación puede ser reagrupada de forma tal que la representación gráfica de la misma sea lineal.

$$\frac{P}{V_{ads}(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} * \frac{P}{P_o} \quad \dots Ec. 9.2$$

Donde P_o = Presión de saturación del gas a cierta temperatura

V_m = Volumen del gas adsorbido en una monocapa



C=Constante relacionado con las entalpias de condensación y adsorción.

La ecuación linealizada de la isoterma de BET permite caracterizar a la superficie de estudio, ya que por medio de ella se puede determinar el volumen de la monocapa de adsorción (V_m) y el área específica del catalizador (S_{BET}). Aquí se muestra la gráfica que se construye a partir de esta ecuación y la información que se puede obtener de la misma. Pero para que el modelo sea válido es necesario tener como restricción que el valor de P/P_o no sea mayor a 0.3.

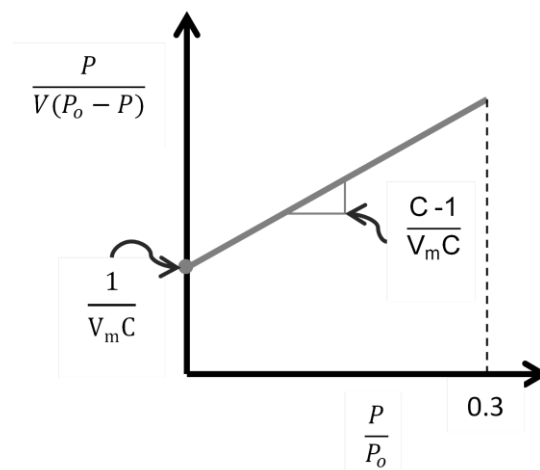


Figura 9.7 Representación gráfica general de la ecuación linealizada de BET

En la Figura 9.7 se observa como las variables C y V_m se encuentran presentes tanto en la pendiente como en la ordenada al origen, lo que crea un sistema de ecuaciones como el que se presenta a continuación.

$$m = \frac{C - 1}{V_m C} \quad \dots Ec. 9.3$$

$$b = \frac{1}{V_m C} \quad \dots Ec. 9.4$$

Donde m = pendiente
 b = ordenada al origen



Para obtener los valores de m y b del gráfico solo es necesario realizar una regresión lineal a los datos, la cual arroja una ecuación de la forma $y = mx + b$, de ahí se toman los valores necesarios para resolver el sistema de ecuaciones. Con el valor obtenido para V_m es posible determinar el área específica del catalizador aplicando la ecuación 9.5

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V} * N_A * \alpha \quad \dots Ec. 9.5.$$

Dónde:

S_{BET} = Área específica o área de BET (m^2/g).

N_A = Número de Avogadro 6.0221×10^{23} (moléculas/mol).

α = Área ocupada en la superficie por una molécula adsorbida.

V_m = Volumen de la monocapa (ml/g STP)

V = Volumen de un mol de gas a STP (22414 ml/mol).

El cociente de V_m/V representa el número de moles adsorbidos, mientras que el producto de dicho cociente por el número de Avogadro $[(V_m/V) * N_A]$ indica el número de moléculas adsorbidas que forman una monocapa, finalmente si este producto se multiplica por α el resultado es el área superficial del sólido.

A continuación se anexa el gráfico obtenido de la ecuación linealizada de BET por medio del equipo Micromeritics ASAP 2020 para la muestra de TSN.

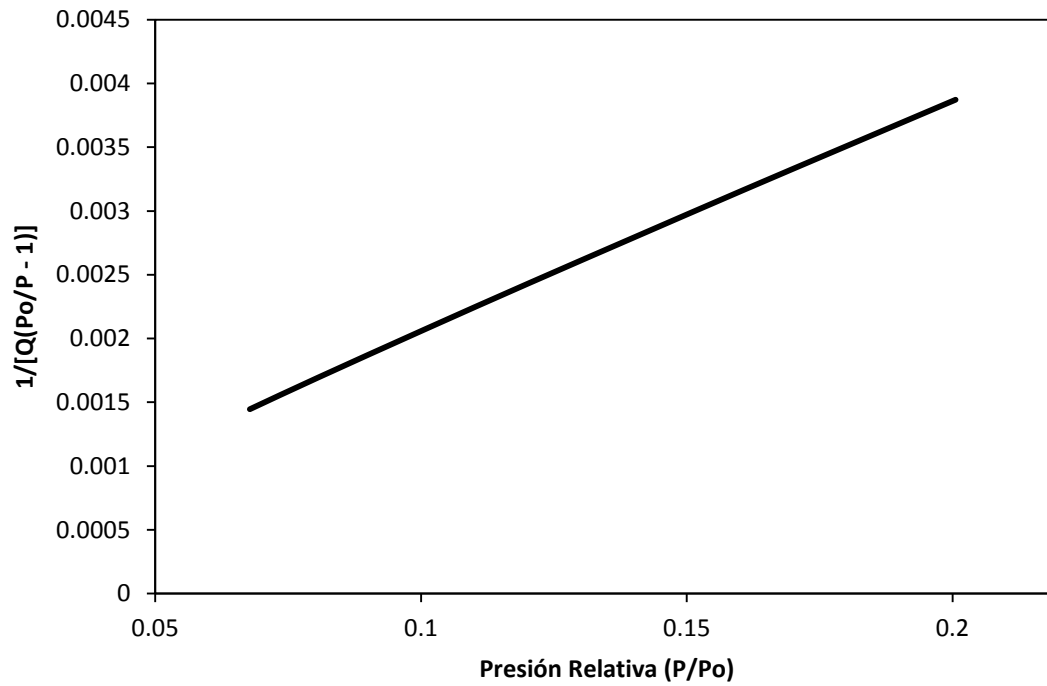


Figura 9.8 Representación gráfica de la ecuación linealizada de BET para el catalizador TSN.



ANEXO D

Ecuaciones para el cálculo del efecto de los factores principales y sus interacciones dentro del diseño experimental.

Cada efecto se calcula a partir de las respuestas de todos los experimentos reduciendo la incertidumbre del valor estimado.

Promedio:
$$b_0 = \frac{y_1+y_2+y_3+y_4+y_5+y_6+y_7+y_8}{8} \quad Ec. 9.6$$

Factor A (Cantidad de catalizador):
$$b_A = \frac{-y_1+y_2-y_3+y_4-y_5+y_6-y_7+y_8}{4} \quad Ec. 9.7$$

Factor B (Relación molar):
$$b_B = \frac{-y_1-y_2+y_3+y_4-y_5-y_6+y_7+y_8}{4} \quad Ec. 9.8$$

Factor C (Tiempo de reacción):
$$b_C = \frac{-y_1-y_2-y_3-y_4+y_5+y_6+y_7+y_8}{4} \quad Ec. 9.9$$

Interacción AB:
$$b_{AB} = \frac{y_1-y_2-y_3+y_4+y_5-y_6-y_7+y_8}{4} \quad Ec. 9.10$$

Interacción doble AC:
$$b_{AC} = \frac{y_1-y_2+y_3-y_4-y_5+y_6-y_7+y_8}{4} \quad Ec. 9.11$$

Interacción doble BC:
$$b_{BC} = \frac{y_1+y_2-y_3-y_4-y_5-y_6+y_7+y_8}{4} \quad Ec. 9.12$$

Interacción triple ABC:
$$b_{ABC} = \frac{-y_1+y_2+y_3-y_4+y_5-y_6-y_7+y_8}{4} \quad Ec. 9.13$$



ANEXO E

Determinación del rendimiento de la reacción de transesterificación mediante los espectros de RMN de ^1H

En el trabajo realizado por Knothe se establece una ecuación que permite determinar el rendimiento de la transesterificación de aceite de soya con metanol, a partir de las señales de los protones metil-éster y $\alpha\text{-CH}_2$ en un espectro de resonancia magnética nuclear de protón.

En el esquema de reacción es necesario identificar los protones que se identificaran en el espectro.

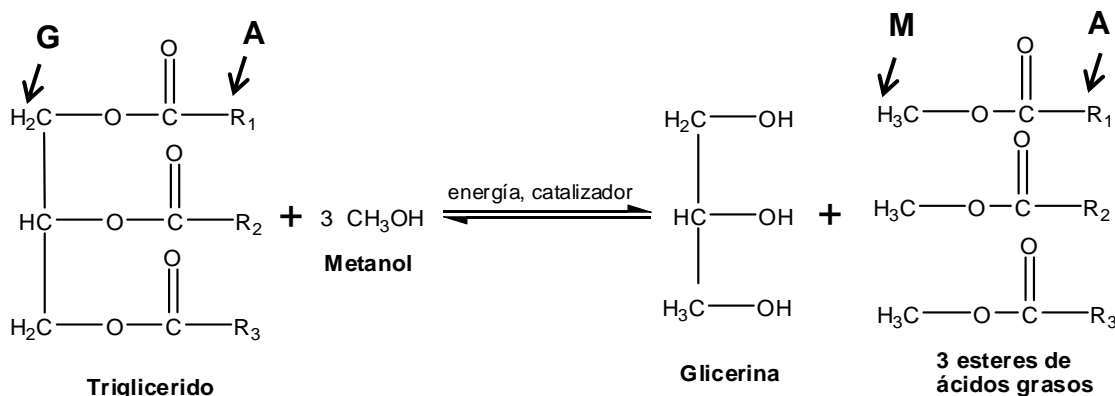


Figura 9.9 Esquema de reacción de transesterificación.

Las letras A, G y M denotan respectivamente a los protones $\alpha\text{-CH}_2$, glicéricos y los de metil-éster. Estos mismos protones se identifican en el espectro correspondiente a la reacción 2 que se incluye en este anexo.

Se observa como los protones glicéricos presentan un conjunto de señales que se producen entre 4 y 4.3, mientras que la señal de los metil-éster está ubicada en 3.6 con un pico de gran intensidad y en 2.3 se muestra la señal respectiva a los protones $\alpha\text{-CH}_2$. Así también en el espectro debajo de cada pico se abre un corchete que registra un número, este es el valor de la señal integrada y representa el área debajo de cada pico, cada una de ellas esta denominada como I_{TAG} , I_{ME} e $I_{\alpha\text{-CH}_2}$.

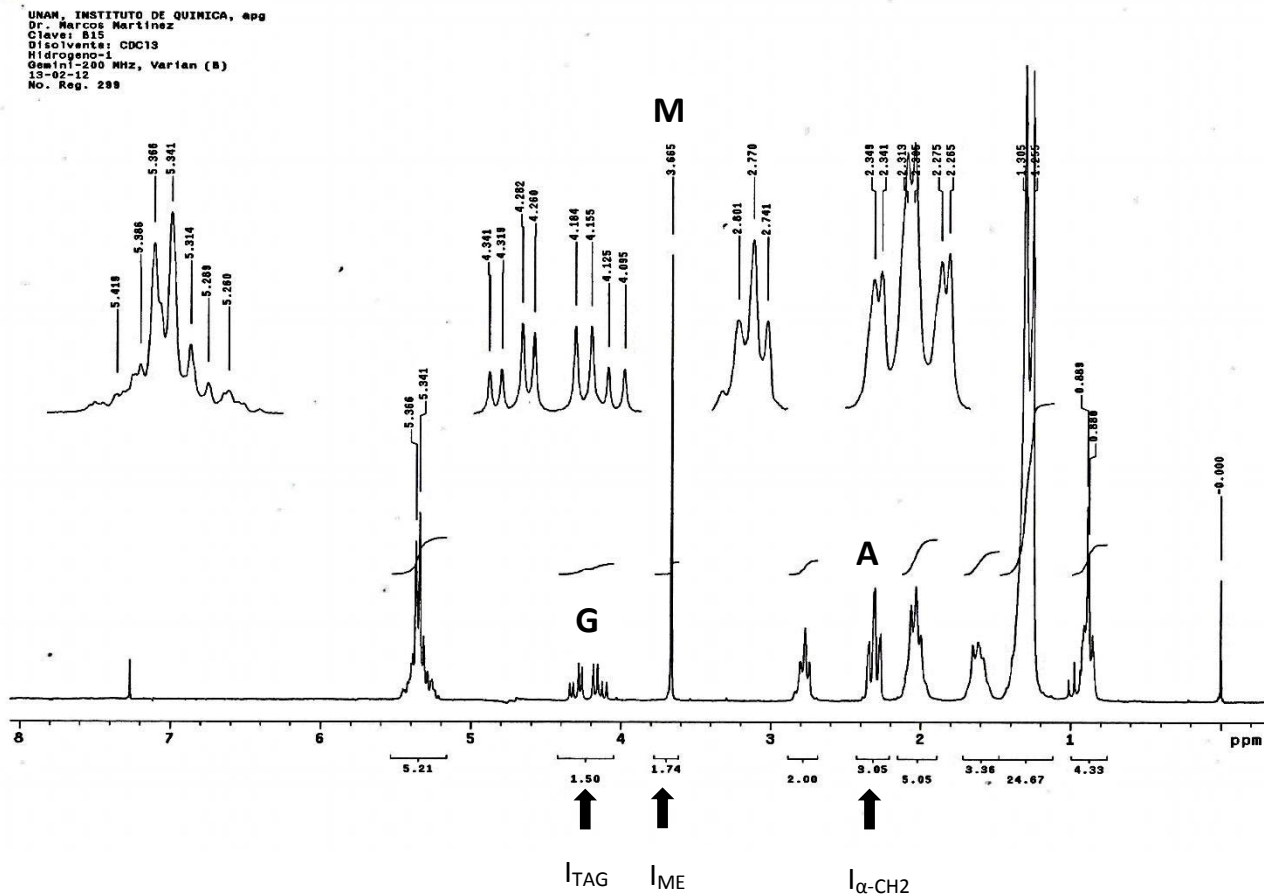


Figura 9.10 Espectro de la muestra de biodiesel número 2.

La igualdad para el cálculo del rendimiento usa una relación entre la señal I_{ME} y la señal de $I_{\alpha-CH_2}$ como se marca en la ecuación (9.14).

$$C_{ME} = 100 * \frac{2 * I_{ME}}{3 * I_{\alpha-CH_2}} \quad \dots Ec. 9.14$$



ANEXO F

Resistencia de los tubos a la penetración

Por medio de la ecuación de La Place es posible determinar qué condiciones se necesitan para que una sustancia pueda ingresar al interior de un tubo de determinado diámetro.

De la distribución bimodal que muestra en el gráfico de distribución de poro del catalizador (Figura 5.2), el primer pico corresponde al diámetro interno de los tubos (~ 27 Å). Debido a que la reacción estudiada se lleva a cabo en fase líquida hay fenómenos a considerar para que los reactivos o uno de ellos pueda entrar en contacto con el área interna del tubo, como lo es la capilaridad, es por esto que se incluye el desarrollo de la ecuación de La Place para el metanol, a las condiciones de reacción del sistema.

Datos

P= Presión de succión

α = Angulo de mojado del metanol=180°

r= Radio de la curvatura del menisco= 1.4 nm=1.4X10⁻⁷cm

γ = Tensión superficial a 62 °C= 19 dynas/cm

Ecuación

$$P_{suc} = -\frac{2 \gamma \cos \alpha}{r}$$

Al sustituir todos los datos dentro de la ecuación se obtiene que P debe ser de alrededor de 268 atm lo que significa una presión casi 300 veces mayor que la del sistema con el que se trabaja, el cual es a presión atmosférica.

Esto indica que el área total del catalizador, no es aprovechada para la reacción ya que el reactivo no ingresa al interior del tubo.