



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA–INGENIERÍA DE PROCESOS

“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE TITANATOS METÁLICOS NANOESTRUCTURADOS EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERÍA

PRESENTA:

I. Q. NOHEMÍ JUÁREZ FLORES

TUTOR PRINCIPAL

DRA. TATIANA EUGENIEVNA. KLIMOVA BERESTNEVA

FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

MÉXICO, D. F. septiembre

2013



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:	Dr. José Fernando Barragan Aroche,	F.Q. UNAM
Secretario:	Dra. Dora Alicia Solis Casados	F.Q. UAEM
Vocal:	Dra. Julia Aguilar Pliego	F.Q. UAM-Az
1 ^{er} . Suplente:	Dr. Rafael Herrera Nájera	F.Q. UNAM
2 ^{do} . Suplente:	Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva	F.Q. UNAM

Lugar donde se realizó la tesis:

**Laboratorio 222, Edificio de Ingeniería Química, Conjunto E,
Facultada de Química, UNAM.**

TUTOR DE TESIS:

Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

FIRMA

Agradecimientos

A la Dra. Tatiana Klimova por la oportunidad de trabajar en su equipo de investigación, por su apoyo y guía en el trabajo, por las facilidades otorgadas para mi desarrollo profesional.

Al proyecto PAPIIT IN-115012 por el apoyo financiero para el desarrollo del trabajo de investigación.

Al CONACYT, por la beca otorgada durante la maestría (número de becario 262697), para el desarrollo de este tema de tesis.

A los miembros del jurado, Dr. José Fernando Barragan Aroche, Dra. Julia Aguilar Pliego, Dra. Dora Alicia Solís Casados, Dr. Rafael Herrera Nájera, Dra. Tatiana E. Klimova B. por el tiempo dedicado a la revisión y sus valiosos comentarios, los cuales contribuyeron al enriquecimiento de este trabajo.

Al Técnico académico Antonio Morales Espino, por los análisis de difracción de rayos X realizados a las muestras sintetizadas.

Al Dr. Luis Escobar Alarcón, por los análisis de Raman realizados.

Al I.Q. Iván Puente Lee, por los análisis de microscopía SEM y TEM.

Dedicatorias

A la memoria de mi padre, por sus consejos y apoyo, por impulsarme a seguir adelante en mi desarrollo personal y profesional.

A mi madre y hermana que amo y adoro. Gracias por siempre apoyarme en cada decisión y creer en mí. A mi hermano a quien quiero y que me ha enseñado el valor de la paciencia.

A mis viejos amigos. Gracias por todos los buenos momentos que pasé con ustedes en este tiempo, por tomarse la delicadeza de escucharme y apoyarme en los momentos que necesite su amistad.

A mis nuevos amigos del laboratorio 222. Paty, Arturo, Julio, Rodrigo, Alexander, Karencita, Miguel Ángel, Karen, por hacer más ameno el trabajo en el laboratorio. En especial al grupo de biodieseleros (Paty, Monserrat, Karen, Bernabé)

CONTENIDO

Resumen	1
1. Introducción	2
2. Antecedentes	5
2.1. Generalidades	5
2.2. Biodiesel	7
2.2.1. Reacción de transesterificación	10
2.2.2. Clasificación de la catálisis	11
2.2.3. Factores que afectan la reacción de transesterificación	16
a) Materia prima	16
b) Relación molar alcohol/aceite, tipo de alcohol empleado	17
c) Temperatura y tiempo de reacción	18
2.3. Materiales nanoestructurados	19
2.3.1. Materiales nanoestructurados con base de TiO ₂	19
a) Síntesis mediante plantilla	20
b) Síntesis electroquímica (anodización de Ti)	21
2.3.2. Producción de TNT mediante tratamiento hidrotérmico	21
a) Textura y morfología	27
b) Materia prima	28
c) Pre-tratamiento	29
d) Temperatura de síntesis	29
e) Post-tratamiento	30
3. Objetivos	32
3.1. Objetivo general	32
3.1.1. Objetivos particulares	32
4. Desarrollo experimental	33
4.1. Síntesis de catalizadores	33
4.2. Métodos de caracterización de catalizadores	35
4.2.1. Fisisorción de N ₂	35
a) Método BJH para determinar volumen y distribución de poro	36
4.2.2. Difracción de rayos X de polvos (DRX)	37
4.2.3. Microscopía electrónica de barrido y de transmisión (SEM y TEM)	37
4.2.4. Espectroscopía Raman	38
4.2.5. Espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR)	38

4.3. Evaluación catalítica de los materiales sintetizados	39
4.3.1. Síntesis de biodiesel; reacción de transesterificación	39
4.3.2. Caracterización de biodiesel	40
a) Resonancia magnética nuclear de protón ^1H RMN	40
b) Medición de viscosidad	42
5. Resultados y su discusión	43
5.1. Caracterización de catalizadores sintetizados, primera serie	43
5.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	43
5.1.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	44
5.1.3. Fisorción de N_2	46
5.1.4. Difracción de rayos X	49
5.1.5. Espectroscopía Raman	54
5.1.6. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR).....	56
5.2. Evaluación catalítica de la primera serie de materiales	60
5.2.1. Análisis en ^1H RMN	60
5.2.2. Medición de la viscosidad cinemática	62
5.3. Caracterización de catalizadores sintetizados, segunda serie	64
5.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	64
5.3.2. Fisorción de N_2	65
5.3.3. Difracción de rayos X.....	67
5.3.4. Espectroscopía Raman	68
5.3.5. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR).....	70
5.4. Evaluación catalítica de la segunda serie de materiales	72
6. Conclusiones	74
7. Referencias bibliográficas	76
8. Anexos.....	82
Anexo A	82
Anexo B	89
Anexo C	94

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1 <i>Porcentaje de producción de biodiesel por continente</i>	3
Figura 2.1. <i>Distribución del consumo de energía en México durante el 2011</i>	5
Figura 2.2. <i>Reacción química general de transesterificación de un triglicérido</i>	10
Figura 2.3 <i>Esquema de reacciones reversibles consecutivas durante la transesterificación</i>	11
Figura 2.4 <i>Diagrama energético vs avance de reacción</i>	12
Figura 2.5 <i>Consideraciones de diseño para las propiedades de un catalizador heterogéneo</i>	15
Figura 2.6 <i>Línea del tiempo del desarrollo de nanoestructuras de TiO₂</i>	20
Figura 2.7 <i>Esquema general de producción de nanotubos de titania</i>	21
Figura 2.8 <i>Esquema de formación de nanotubos de TiO₂</i>	24
Figura 2.9 <i>Descripción gráfica del proceso de formación de TNT propuesto por Wang et al</i>	25
Figura 2.10 <i>Morfologías de nanopartículas que se pueden obtener usando el tratamiento hidrotérmico</i>	27
Figura 2.11 <i>Factores que influyen en la formación de TNT</i>	31
Figura 4.1 <i>Reactor empleado en la reacción de obtención de biodiesel</i>	39
Figura 4.2 <i>Fases presentes durante la separación de biodiesel, fase superior biodiesel, fase inferior exceso de alcohol y aceite que no reaccionó</i>	40
Figura 4.3 <i>Esquema de reacción de transesterificación</i>	41
Figura 4.4 <i>Espectro de 1H RMN de la reacción de transesterificación en progreso</i>	41

Índice de figuras

Figura 4.5	Viscosímetro Cannon-Fenske usado en la determinación de la viscosidad cinemática	42
Figura 5.1	Imágenes SEM de: (a) TiO ₂ anatasa, (b) TNTNa 140, (c) TNTK100, (d) TNTK120, (e) TNTK140, (f) TNTK160	43
Figura 5.2	Imágenes TEM de la serie de materiales: a) TNTNaK100, b) TNTNaK120, c) TNTNaK140, d) TNTNaK160	45
Figura 5.3	Patrón SAED de TNTNaK120	46
Figura 5.4	Isotermas de adsorción de N ₂ : (a) precursor TiO ₂ y el catalizador de referencia TNTNa140 y (b) primera serie de materiales TNTNaK100-TNTNaK160	47
Figura 5.5	Distribuciones del tamaño de poros de (a) precursor TiO ₂ y catalizador de referencia TNTNa140, (b) primera serie de materiales TNTNaK100-TNTNaK160	47
Figura 5.6	Área superficial (S_{BET}) y volumen de poro (V_p) de los materiales de la serie TNTNaKX obtenidos mediante el tratamiento hidrotérmico a diferentes temperaturas	49
Figura 5.7	Patrones de DRX del TiO ₂ precursor y del catalizador de referencia TNTNa140	50
Figura 5.8	Patrones de DRX de la primera serie TNTNaK100-TNTNaK160	51
Figura 5.9	Espectros Raman del (a) precursor TiO ₂ y (b) catalizador de referencia TNTNa 140	54
Figura 5.10	Espectro Raman del material de referencia	55
Figura 5.11	Espectro Raman de la serie de materiales sintetizados a diferente temperatura TNTNaK100-TNTNaK160	56
Figura 5.12	Espectros de IR del precursor	58
Figura 5.13	Espectro de IR de la primera serie de materiales TNTNaK100-TNTNaK160	58
Figura 5.14	Ampliación de la región 1200-450 cm ⁻¹ del espectro de Ir de la serie TNTNaK100-TNTNaK160	59
Figura 5.15	Perfiles de rendimiento de biodiesel vs tiempo para cada catalizador evaluado	61

Índice de figuras

Figura 5.16	<i>Cambio de la viscosidad en pruebas de actividad realizadas</i>	63
Figura 5.17	<i>Imágenes SEM de: (a) precursor TiO_2 anatasa, (b) $TNTNaK(10)120$, (c) $TNTNaK(20)120$ y (d) $TNTNaK(30)120$</i>	64
Figura 5.18	<i>Isotermas de adsorción-desorción de N_2 del precursor TiO_2 y de la serie $TNTNaK(X)120$</i>	65
Figura 5.19	<i>Distribuciones de poros para el precursor TiO_2 y la segunda serie de materiales $TNTNaK(X)120$</i>	66
Figura 5.20	<i>Efecto de la cantidad de potasio incorporado en materiales $TNTNaK(X)120$ sobre las propiedades texturales</i>	67
Figura 5.21	<i>Patrones de DRX del TiO_2 y de la serie $TNTNaK(X)120$</i>	68
Figura 5.22	<i>Espectro Raman de la serie $TNTNaK(X)120$</i>	69
Figura 5.23	<i>Espectro de IR de la serie $TNTNaK(X)120$</i>	70
Figura 5.24	<i>Ampliación de la región $1200-500\text{ cm}^{-1}$ del espectro de IR de las muestras $TNTNaK(X)120$</i>	71
Figura 5.25	<i>Rendimiento de biodiesel obtenido con $TNTNa(X)120$</i>	73
Figura 8.1	<i>Tipos de isotermas de adsorción</i>	83
Figura 8.2	<i>Tipos de histéresis</i>	84
Figura 8.3	<i>Representación gráfica del fenómeno de difracción de rayos X</i>	90
Figura 8.4	<i>Tipos de vibraciones moleculares</i>	91
Figura 8.5	<i>Niveles de energía para un núcleo con $l=1/2$</i>	93

ÍNDICE DE TABLAS

		Página
Tabla 1.1	<i>Clasificación del crudo de acuerdo al Instituto Americano del Petróleo (API)</i>	2
Tabla 2.1	<i>Ventajas y desventajas del uso de biodiesel</i>	8
Tabla 2.2	<i>Especificaciones del biodiesel de acuerdo con las normas ASTM D6751 y EN14214</i>	9
Tabla 2.3	<i>Ventajas y desventajas de los diferentes tipos de catálisis para la producción de biodiesel</i>	13
Tabla 2.4	<i>Catalizadores heterogéneos utilizados en la obtención de biodiesel</i>	14
Tabla 2.5	<i>Composición de ácidos grasos de algunos aceites vegetales</i>	16
Tabla 2.6	<i>Comparación de los métodos de síntesis de TNT</i>	22
Tabla 2.7	<i>Estructuras químicas propuestas de los TNT y su correspondiente parámetro de red</i>	26
Tabla 4.1	<i>Primera serie de materiales sintetizados</i>	34
Tabla 4.2	<i>Segunda serie de materiales sintetizados</i>	34
Tabla 5.1	<i>Composición química de los catalizadores</i>	44
Tabla 5.2	<i>Propiedades texturales del precursor y de los materiales sintetizados</i>	48
Tabla 5.3	<i>Picos de difracción del TNTNa140</i>	50
Tabla 5.4	<i>Picos de difracción del TiO₂ (fase anatasa, tarjeta JCPDS 21-1272)</i>	51
Tabla 5.5	<i>Picos de difracción de TNTNaK100</i>	52
Tabla 5.6	<i>Picos de difracción de TNTNaK120 y TNTNaK140</i>	53
Tabla 5.7	<i>Picos de difracción de TNTNaK160</i>	53

Índice de tablas

Tabla 5.8	<i>Posiciones de señales observadas en los espectros Raman de la primera serie de materiales sintetizados</i>	57
Tabla 5.9	<i>Señales en IR y asignación de bandas</i>	59
Tabla 5.10	<i>Rendimiento de biodiesel (ME) a diferentes tiempos de reacción con los catalizadores sintetizados</i>	60
Tabla 5.11	<i>Viscosidad de biodiesel obtenido en las pruebas de actividad catalítica</i>	62
Tabla 5.11	<i>Composición química de la segunda serie de materiales TNTNaK(X)120</i>	65
Tabla 5.12	<i>Propiedades texturales del precursor y de los materiales TNTNaK(X)120</i>	66
Tabla 5.14	<i>Señales difracción de los materiales TNTNaK(X)120</i>	68
Tabla 5.15	<i>Posiciones observadas en los espectros Raman para la segunda serie de materiales</i>	69
Tabla 5.16	<i>Señales en IR y asignación de bandas</i>	71
Tabla 5.17	<i>Rendimiento de biodiesel y viscosidad del biodiesel obtenido con los catalizadores sintetizados con diferente relación Na:K</i>	72
Tabla 8.1	<i>Intervalo de frecuencias de las bandas</i>	92

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron, caracterizaron y evaluaron titanatos metálicos nanoestructurados para la producción de biodiesel.

Los catalizadores se sintetizaron mediante el tratamiento hidrotérmico de titania con soluciones alcalinas, ya que este método, es económico, fácil y provee nanoestructuras con morfología uniforme.

La síntesis hidrotérmica se realizó a diferentes temperaturas y se adicionó KOH a la solución de síntesis, con la finalidad de determinar el efecto de estas modificaciones en la morfología de las nanoestructuras y su desempeño de la reacción de transesterificación. Una vez que se determinó cual era la mejor temperatura de síntesis se varió la cantidad de KOH manteniendo la temperatura de síntesis constante.

Los nanomateriales sintetizados fueron caracterizados mediante; fisisorción de N₂, la cual, permitió determinar las propiedades texturales (área superficial específica, distribución tamaño y volumen de poro). La microscopía electrónica de barrido y la microscopía electrónica de transmisión (SEM y TEM), se emplearon para determinar la composición química elemental, así como la morfología de las nanoestructuras sintetizadas. La difracción de rayos X (DRX) permitió determinar las fases cristalinas en los nanomateriales. Las espectroscopías Raman e infrarrojo (IR) sirvieron para establecer los enlaces y vibraciones presentes.

El desempeño catalítico de los nanomateriales sintetizados, fue evaluado a través de la reacción de transesterificación del aceite de soya con metanol, a diferentes tiempos de reacción. Para llevar a cabo la cuantificación de metil ésteres (ME) producidos, se utilizó ¹H RMN. Además se determinó la viscosidad cinemática del biodiesel producido, para corroborar el cumplimiento de las normas ASTM D6751-08 y la EN 14214.

Entre los nanomateriales sintetizados, el que presentó las mejores propiedades texturales, estructurales y eficiente desempeño en la reacción de transesterificación fue el material que tenía 20 % de potasio. Con este catalizador se obtuvo 96.2 % de rendimiento de biodiesel en un tiempo de reacción de 1 h.

1. INTRODUCCIÓN

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo de acuerdo con su densidad API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo), que diferencia las calidades de cada crudo. Esta clasificación tiene que ver con la viscosidad o fluidez de cada crudo.

Tabla 1.1 Clasificación del crudo de acuerdo al Instituto Americano del Petróleo (API).

Aceite crudo	Densidad (g/cm ³)	Densidad grados API
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0-0.92	10-22.3
Mediano	0.92-0.87	22.3-31.1
Ligero	0.87-0.83	31.1-39
Superligero	<0.83	>39

Para exportación, en México se preparan tres variedades de petróleo crudo:

- ♣ Itsmo: Ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso.
- ♣ Maya: Pesado con densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso.
- ♣ Olmeca: superligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso [1].

El crudo Maya es el de mayor abundancia en la actualidad, este crudo es muy pesado y con mayor cantidad de azufre. Además, a partir del 2004 comenzó a darse una constante disminución en la producción de petróleo en los principales yacimientos [2].

La grave contaminación ambiental y la disminución en la producción de los combustibles convencionales han resultado en la necesidad del desarrollo de nuevos combustibles alternativos.

Se denomina energía renovable a la energía que se obtiene de fuentes naturales virtualmente inagotables, unas por la inmensa cantidad de energía que contienen, y otras porque son capaces de regenerarse por medios naturales. Éstas han constituido una parte importante de la energía utilizada por los humanos desde tiempos remotos [3].

Existen diversas fuentes de energías renovables tales como la energía eólica, geotérmica, hidroeléctrica, maremotriz, solar, biomasa y biocombustibles. Siendo estos últimos, objeto de

1. Introducción

múltiples investigaciones con el fin de obtener un combustible capaz de sustituir parcialmente a los combustibles fósiles y así remediar los problemas antes mencionados.

Los biocombustibles son a menudo mezclados en pequeñas proporciones, que van desde 5 hasta 10 % en los combustibles convencionales, esta acción proporciona una reducción útil, pero limitada en la emisión de gases tóxicos a la atmósfera producidos durante la combustión. En Europa se ha implantado la legislación 1700/2003 la cual decreta las especificaciones de gasolinas gasóleos, combustóleos y el uso de biocarburantes. Esta legislación ha sido copiada por otros países, con la finalidad de reducir la emisión de gases que producen el denominado efecto invernadero.

Los expertos sostienen que en los próximos años el sector de los biocombustibles seguirá expandiéndose pero a un ritmo diferente. La tasa acumulativa de crecimiento anual entre 2009-2020 será de 10.1 %. En la figura 1.1, se observa el porcentaje de producción de biodiesel por continente. Europa lideró el mercado de biodiesel en 2009, con una cuota de producción de 49.8 %. El segundo puesto lo ocupó el continente americano con un porcentaje cercano al 33 %. Los cinco principales países productores de biodiesel a nivel mundial durante el año 2009 fueron Alemania, EE.UU, Francia, Argentina y Brasil que en su conjunto produjeron el 68.4 % del total del biodiesel del mundo [3,4].

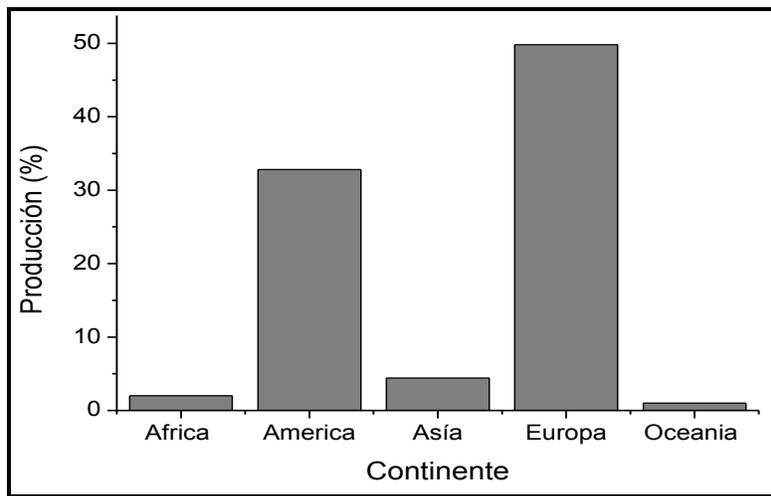


Figura 1.1. Porcentaje de producción de biodiesel por continente [3].

La variedad de biocombustibles es grande y puede clasificarse de acuerdo a distintos criterios que van desde su origen y apariencia física hasta su estado de agregación. Dentro de los biocombustibles más empleados se encuentran el biodiesel y el bioetanol. El biodiesel es el combustible con mayor aplicación debido a las ventajas que tiene [4].

1. *Introducción*

El biodiesel puede ser obtenido a partir de diversas fuentes como son aceites vegetales, aceites usados, grasas animales. Para la obtención de biodiesel, la materia prima debe ser sometida a un proceso químico para disminuir la viscosidad de las materias primas.

A nivel industrial el biodiesel es producido por reacción de transesterificación empleando un catalizador básico homogéneo. Esta catálisis presenta algunos inconvenientes, sobre todo ambientales, ya que no hay recuperación de catalizador, debido a que para detener la reacción es necesario neutralizarlo, además no hay recuperación de alcohol. La separación del biodiesel del resto de la mezcla obtenida en la reacción, requiere procesos de purificación más severos, los cuales impactan en el balance energético, ambiental y económico del proceso [5]. De ahí que uno de los principales ejes en la investigación de la producción de biodiesel sea la recuperación del catalizador y fácil remoción del biodiesel del resto de la mezcla, sin perder el rendimiento de los productos y la calidad de éstos.

A nivel industrial la producción de biodiesel se lleva a cabo mediante catálisis homogénea, empleando como catalizador NaOH, KOH, metóxido de sodio, metóxido de potasio. La catálisis heterogénea ha sido empleada en la producción de biodiesel, pero su uso está limitado a escala de laboratorio debido a que presenta ciertos problemas, sobre todo porque se requieren largos tiempos de reacción, además los catalizadores para ser sintetizados y usados requieren una cantidad de energía significativa, lo cual hace poco costeable su incursión a nivel industrial.

Una gran cantidad de materiales se han empleado en la generación de biodiesel, estos van desde el uso de óxidos, mezcla de óxidos, hidrotalcitas, zeolitas entre otros. Los materiales nanoestructurados comienzan a ser estudiados e implementados en la producción de biodiesel, esto debido a las novedosas propiedades físicas y químicas que poseen.

En este trabajo se prepararon catalizadores nanoestructurados heterogéneos empleando como precursor la TiO_2 anatasa, de área superficial baja. Se varió la temperatura de síntesis y la relación Na:K con la finalidad de observar el efecto que estos tienen en las nanoestructuras y su desempeño en la reacción de transesterificación.

2. ANTECEDENTES

2.1. Generalidades

En México para el 2011 el consumo total de energía consistía mayoritariamente en petróleo (56 %), seguido de gas natural (29 %). Los demás tipos de fuentes de energía contribuían en menor cantidad, tal como se muestra en la figura 2.1. La aportación de las energías renovables es difícil de cuantificar, ya que su consumo es mayoritariamente en áreas rurales, pero principalmente son referidas a biomasa, geotérmica y eólica [2].

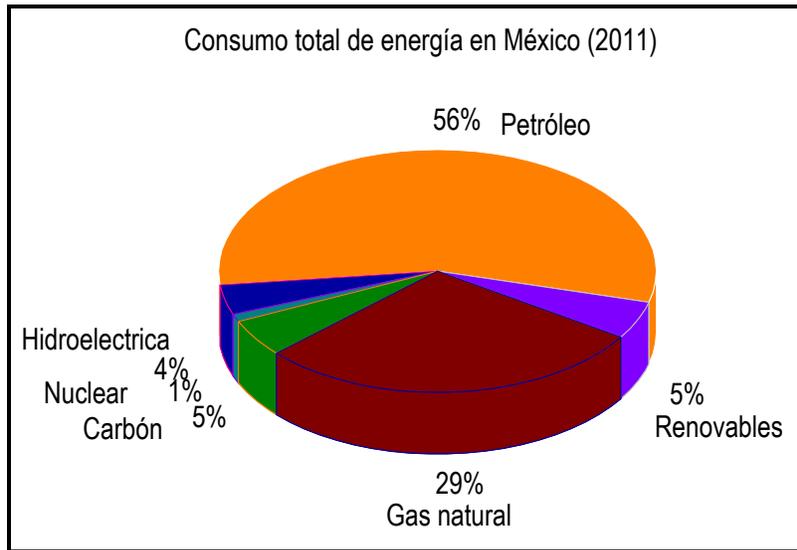


Figura 2.1. Distribución del consumo de energía en México durante el 2011 [2].

La disminución de las reservas de petróleo y el constante deterioro ambiental ocasionado por la alta concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera durante el último siglo como consecuencia de la quema de combustibles fósiles como petróleo y carbón, combinado con la deforestación, han dado como resultado un incremento considerable en la temperatura de la superficie de la tierra. Dicho cambio climático ha sido un factor importante que ha impulsado la creación de diversas iniciativas, todas ellas encaminadas a disminuir la concentración de gases de efecto invernadero.

Dentro de las alternativas desarrolladas para mitigar los problemas de abasto energético y contaminación se encuentra el biodiesel, el cual es una mezcla de mono-álquil ésteres preparados a partir de la transesterificación de un aceite o grasa animal. La síntesis de otros combustibles tales

2. Antecedentes

como alcoholes o alcanos, producidos a partir de la gasificación de biomasa y la síntesis de Fischer-Tropsch, dando como resultado un biogás, estas metodologías son menos convenientes ya que el costo de producción del combustible es muy alto y no ayuda a la reducción de gases de efecto invernadero [6].

De acuerdo a la materia prima de la que proceda el biocombustible se pueden clasificar en tres tipos:

Biocombustibles de primera generación: La materia prima es de procedencia agrícola. Se utilizan las partes alimenticias de las plantas con alto contenido en almidón, azúcares y aceites. Algunas de estas materias son la caña de azúcar, los granos de maíz y diversos aceites: de semilla de girasol, soja, palma, ricino, algodón, coco y cacahuate. También pueden utilizarse grasas animales, aceites de desecho doméstico y desperdicios sólidos orgánicos.

Las ventajas de los biocombustibles de primera generación son su facilidad de procesamiento y sus bajas o nulas emisiones de gases de efecto invernadero. Su desventaja es el desvío de los recursos alimenticios hacia la producción de energéticos, lo cual resulta en el aumento de precios en la canasta básica [7].

Biocombustibles de segunda generación. Las materias primas de este tipo de biocombustibles son los residuos agrícolas o forestales compuestos por celulosa, por ejemplo la paja de trigo, el aserrín, el bagazo de la caña de azúcar, los tallos y las hojas del maíz, las hojas y ramas secas de los árboles, entre otros.

Los procesos de producción son más complejos. Uno de ellos es el proceso GTL y proceso BTL, cuyas siglas en inglés provienen de "Gas to Liquid" y "Biomass To Liquid". Presentan la ventaja de que requieren menos recursos, desde agua y terrenos hasta fertilizantes y pesticidas para su producción. La energía producida es mucho mayor con respecto a los biocombustibles de primera generación, al disponer de más materias primas no comestibles no habrá competencia con la industria alimentaria, pueden ser generados en terrenos no agrícolas.

Una de las desventajas que presentan los biocombustibles de 2ª generación es que no hay una gran disminución en las emisiones de gases de efecto invernadero durante el procesamiento de insumos, comparado con los de primera generación [8,9].

Biocombustibles de tercera generación: La materia prima son vegetales no alimenticios de crecimiento rápido y de alta densidad energética almacenada en sus componentes químicos. Se les denomina como "cultivos energéticos".

Algunos de estos insumos son los pastos perennes, árboles y plantas de crecimiento rápido y las algas verdes y verde-azules. Dentro de las ventajas que presenta, son la toma de CO₂ para la

2. Antecedentes

producción de los insumos y un balance positivo en la emisión de gases de efecto invernadero. Su desventaja es el uso de tierras de cultivo para sembrar las plantas, excepto las algas verdes.

El diesel de petróleo tiene una función esencial en el desarrollo económico de muchos países, ya que es usado para el transporte y operación tanto en la industria como en la agricultura. La alta demanda energética en el mundo de la industrialización, el sector doméstico y los problemas de contaminación ocasionados por el uso de combustibles fósiles han hecho necesario el desarrollo de nuevos combustibles cuyo impacto sea menor en el medio ambiente.

Un combustible alternativo mayoritariamente debe ser: técnicamente disponible, económicamente competitivo y ambientalmente aceptable. Estudios recientes sobre el análisis de ciclo de vida (Life Cycle Analysis LCA) del biodiesel han mostrado una apreciable reducción de los gases de efecto invernadero (GHG) debido a su uso como un componente de mezcla en los combustibles para el transporte [10].

2.2. Biodiesel

La American Society for Testing Material (ASTM) define al biodiesel como una mezcla de mono-alquil ésteres de ácidos grasos de cadena larga provenientes de lípidos tales como aceites vegetales o grasas animales, designado como B100 [11].

Este combustibles es biodegradable, no tóxico y tiene un perfil bajo de emisiones comparado con el diesel de petróleo. Químicamente, los aceites o grasas están compuestos por moléculas de triglicéridos, los cuales son ácidos grasos de cadena larga unidos por una molécula de glicerol. Estos ácidos grasos difieren en la longitud de la cadena de átomos de carbono, la orientación y posición de dobles enlaces en la cadena. Por lo tanto el biodiesel se refiere a alquil ésteres de ácidos grasos de cadena larga, los cuales son sintetizados mediante la reacción de transesterificación [12].

Físicamente el biodiesel es un líquido, que dependiendo de la materia prima de origen, tiene un color que puede ir desde un tono amarillo hasta un tono oscuro, es prácticamente inmiscible en agua, sus propiedades son similares a las del diesel de petróleo, de modo que puede ser mezclado con el diesel convencional sin presentar problemas [13].

La combinación de las características físicas y químicas que posee el biodiesel le confiere ciertas ventajas sobre el diesel de petróleo, así como algunas desventajas

Dentro de los diversos atributos que tiene el uso de biocombustibles, cabe resaltar la ventaja ecológica, ya que reduce las emisiones de gases CO₂, principal precursor del efecto invernadero y cambio climático.

En la tabla 2.1 se presentan algunas de las ventajas y desventajas del uso del biodiesel.

2. Antecedentes

Tabla 2.1. Ventajas y desventajas del uso de biodiesel [14-17].

Ventajas	Desventajas
Alta lubricidad, lo cual, extiende la vida de los motores.	Debido a su alta viscosidad puede causar problemas tales como pérdida de flujo a través de los inyectores.
Los ésteres derivados de ácidos grasos tienen número de cetano (NC) mayor que el diesel.	Al ser un mejor disolvente ataca toda pieza construida a partir de caucho o goma.
Produce combustiones más eficaces debido a la presencia de oxígeno en las moléculas del éster.	Incompatibilidad a bajas temperaturas, su punto de congelación (PC), punto de nube (PN) y su punto de obstrucción de filtros fríos (POFF) son superiores dificultando su uso en invierno o lugares con bajas temperaturas.
Disminuye la cantidad de partículas emitidas CO y HC.	Las emisiones de NOx aumentan debido al incremento de presión y temperatura en la cámara de combustión.
Menor contenido de compuestos aromáticos.	
Emisiones de CO ₂ nulas debido a su origen biológico.	

Son diversas las ventajas que ofrece el uso del biodiesel. Sin embargo también hay desventajas. Uno de los principales problemas radica en su uso en climas fríos, que se debe principalmente a la obstrucción del filtro de combustible, debido a la formación de cera lo cual reduce el flujo de combustible al motor.

Otro inconveniente del biodiesel es la poca estabilidad a ser almacenado, es susceptible a un ataque químico bajo ciertas condiciones de operación y ambientales. El agua en el biodiesel puede también contribuir a la hidrólisis y el crecimiento microbiano que produce combustibles ácidos y con lodo los cuales puede taponear los filtros de combustible [18,19].

Debido a que el biodiesel puede ser preparado a partir de diferentes materias primas, se regulan y estandarizan las especificaciones que debe cumplir para su correcto funcionamiento. Las organizaciones American Society for Testing and Materials, ASTM, en Estados Unidos y el Comité Europeo para la Estandarización (CEN) están encargadas de regular su producción y uso. La ASTM ha establecido especificaciones estándar para el biodiesel B100 y mezclas de biodiesel-diesel de petróleo tales como B6 y B20, que se encuentran en el documento llamado ASTM D6751 [11]. Por su parte CEN ha establecido únicamente normas para el biodiesel B100 EN 14214 [20]. En la tabla

2. Antecedentes

2.2 se presentan las especificaciones para el biodiesel de acuerdo a la ASTM D6751-08 y EN14214 [11,20].

Tabla 2.2. Especificaciones del biodiesel de acuerdo con las normas ASTM D6751 y EN14214.

Propiedad	US ASTM D6751-08	Europa EN 14214
Agua y sedimentos (vol. %máx)	0.05	0.05
Viscosidad cinemática a 40 °C (mm ² /s)	1.9-6.0	3.5-5.0
Número de cetano (min)	47	51
Número de acidez (mg KOH/g, máx)	0.50	0.50
Residuos de carbón (% wt, máx)	0.05	0.03
Total de glicerina libre (% wt, máx)	0.24	0.25
Estabilidad de oxidación (h @ 110 °C, min)	3.0	6.0
Contenido de ésteres (% wt, min)		96.5
Valor yodo (g I ₂ /100g, máx)		120
Densidad (kg/m ³)		860-900

Las propiedades importantes del biodiesel están relacionadas directamente con los metil ésteres de ácidos grasos (FAME por sus siglas en ingles) que lo constituyen. Diversas investigaciones han buscado la manera de relacionar las propiedades y la composición, mediante el estudio de compuestos puros o mezclas de compuestos puros para simular las características del biodiesel y así determinar las propiedades del biodiesel obtenido [21].

La viscosidad es una propiedad reológica que presentan los fluidos, se define como la resistencia del fluido a fluir, debido a la fricción interna de una parte del fluido que se mueve sobre otro [22]. Es una propiedad crítica, porque afecta el comportamiento de la inyección del combustible. En general, la alta viscosidad conduce a una pobre atomización del combustible, y puede causar la formación de gotas de largo tamaño, pobre vaporización y un ángulo de inyección más estrecho [23-25]. Esto puede dar como resultado una pobre combustión y altas emisiones. La viscosidad del biodiesel es superior a la del diesel de petróleo y al mezclarlo la viscosidad aumenta conforme se incrementa el nivel de biodiesel en el diesel de petróleo (B-nivel de biodiesel).

2. Antecedentes

La densidad es otro factor importante que afecta el rendimiento del motor. Ya que las bombas de inyección de combustible tienen indicador de volumen y no de masa, entonces una mayor o menor cantidad de combustible es inyectada, dependiendo de su densidad. Por lo tanto, la relación aire-combustible y contenido energético cambia durante la combustión y son influenciados por la densidad del biodiesel. En general la densidad del biodiesel es ligeramente mayor que la del diesel del petróleo e incrementa con el nivel de biodiesel en la mezcla [26].

Un alto grado de correlación entre la viscosidad del biodiesel y la densidad ha sido observado en la literatura. La viscosidad está correlacionada fuertemente con el grado de insaturación. Si se tiene una alta insaturación, la viscosidad será menor. Además la configuración del doble enlace entre los átomos de carbono de la cadena del triglicérido influye en la viscosidad, con una configuración *trans* da una mayor viscosidad que un *cis* [24, 27].

2.2.1 Reacción de transesterificación

La transesterificación o alcoholólisis, como también es conocida, consiste en una serie de reacciones reversibles consecutivas, obteniendo diglicéridos y monoglicéridos como productos intermedios. La presencia de un catalizador acelera la reacción.

La relación estequiométrica de triglicérido/alcohol es 1:3 y en la reacción se obtienen tres moles de alquil éster a partir de un mol de triglicérido [10]. Tal como se muestra en la figura 2.2.

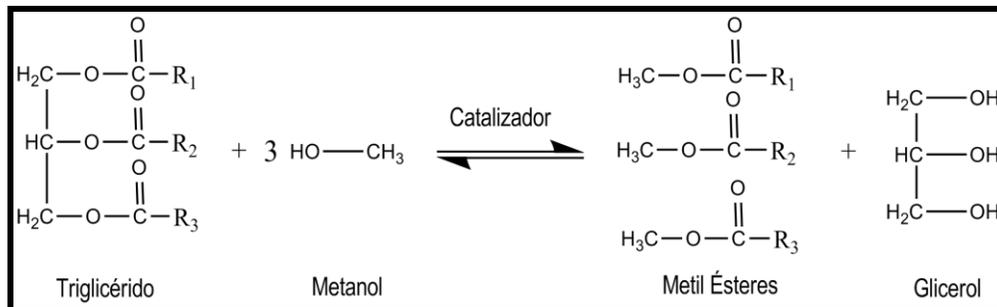


Figura 2.2. Reacción química general de transesterificación de un triglicérido.

La reacción de transesterificación consiste en una serie de reacciones reversibles consecutivas. En cada etapa el triglicérido se convierte en diglicérido, monoglicérido y finalmente en glicerol, además un mol de éster es liberado por cada etapa.

El mecanismo de reacción para la transesterificación mediante catálisis alcalina, fue planteado en tres etapas. Primero se propone la formación de un ión alcóxido, el cual ataca al átomo de carbono del grupo carbonilo presente en la molécula de triglicérido, llevando a la formación de un intermediario tetraedral. En el segundo paso el intermediario tetraedral reacciona con una molécula de alcohol para generar otro ión alcóxido. En el último paso se reconfigura el intermediario tetraedral dando como resultado la formación de un éster de ácido graso y un diglicérido [28]. Este proceso se

2. Antecedentes

lleva a cabo sucesivamente hasta completar la reacción. En la figura 2.3 se encuentra ilustrado el mecanismo de reacción de transesterificación para la obtención de metil ésteres mediante catálisis alcalina.

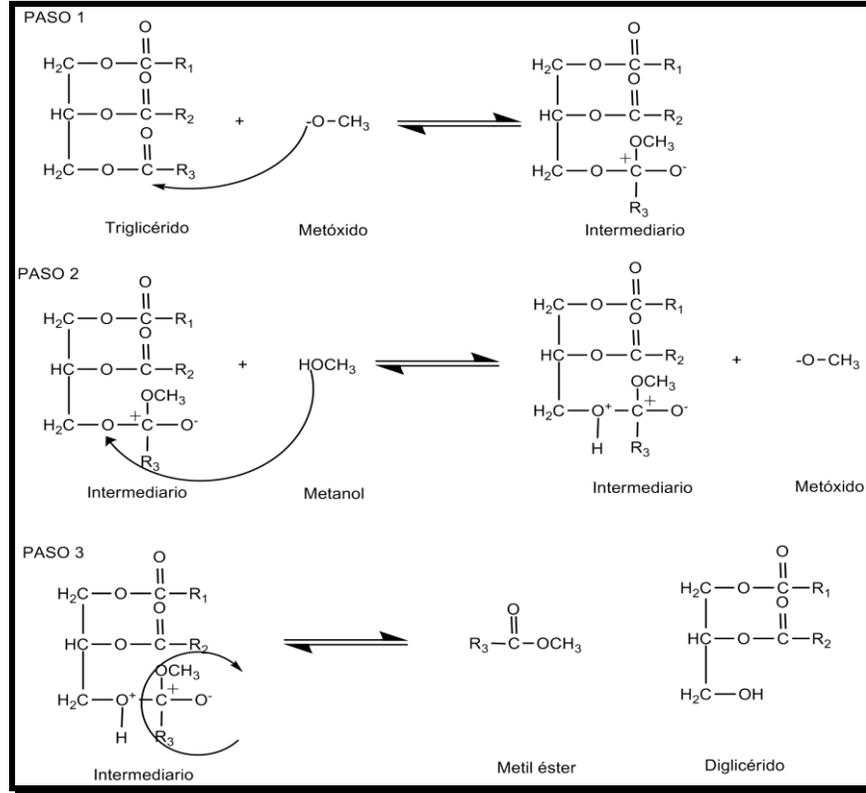


Figura 2.3. Esquema de reacciones reversibles consecutivas durante la transesterificación.

El proceso de transesterificación es altamente susceptible a la formación de jabón, el cual reduce la calidad del biodiesel. La eficiencia en el proceso puede incrementarse con la eliminación, o significativa reducción, en la tendencia de formar jabones como co-productos. La calidad y cantidad de biodiesel como producto, depende principalmente del tipo y composición de la materia prima, así como de la conversión de la reacción y eficiencia de los procesos de separación.

2.2.2 Clasificación de la catálisis

Los catalizadores son sustancias que se usan en procesos químicos, que no entran en la estequiometría de la reacción, pero que ocasionan que la reacción tenga lugar más rápidamente, o hacen que una de las reacciones proceda más rápidamente que otras [29, 30].

Se pueden distinguir tres tipos de catálisis; homogénea, heterogénea y enzimática. En la catálisis homogénea las especies que reaccionan están en la misma fase (usualmente una solución líquida), en la catálisis heterogénea las especies que reaccionan y el catalizador están en fases

2. Antecedentes

diferentes (por lo general los sólidos se emplean para catalizar la reacción y los reactivos se encuentran en fase líquida o gaseosa).

Los catalizadores funcionan proporcionando un mecanismo alternativo de la reacción que involucra un estado de transición diferente y una menor energía de activación que sin el catalizador. Por lo tanto, más colisiones moleculares tienen la energía necesaria para alcanzar el estado de transición. En consecuencia, los catalizadores permiten reacciones que de otro modo estarían bloqueadas o ralentizadas por una barrera cinética, con barrera energética más baja [29]. En la figura 2.4 se muestra el diagrama energético del efecto que tienen los catalizadores sobre la energía de activación.

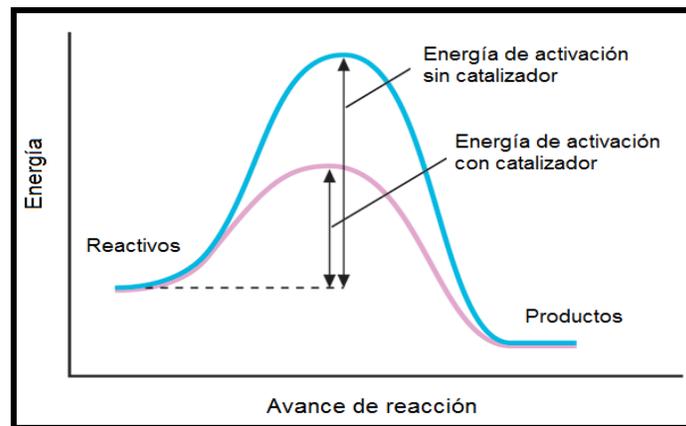


Figura 2.4. Diagrama energético vs avance de reacción [29].

Hoy en día, los catalizadores homogéneos son los más usados a nivel industrial para la producción de biodiesel, debido a su fácil manejo y el corto tiempo de reacción necesario para obtener un alto rendimiento de metil ésteres. Los catalizadores homogéneos básicos más empleados son NaOH e KOH, ya que son de fácil disolución en el alcohol, formando alcóxidos los cuales producen mayores conversiones de ésteres en la reacción de transesterificación [31]. Si el aceite empleado tiene un alto contenido de ácidos grasos libres, es más apropiado llevar a cabo una catálisis ácida, para la obtención de biodiesel. Los ácidos recomendables para este tipo de catálisis son: ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico o algún ácido orgánico [31]. En el caso de materias primas con alto contenido de ácidos grasos libres el uso de NaOH como catalizador ocasiona la formación de co-productos tales como sales de sodio, las cuales son tratadas como desechos. Es por esto, que se requiere que el aceite sea de calidad, sin ácidos grasos libres que puedan afectar el rendimiento de la reacción.

Si bien, la catálisis homogéneas es más económica, y provee altos rendimientos. Se requiere de pasar por un proceso de neutralización y lavado del catalizador, para detener la reacción. Lo anterior resulta en un mayor requerimiento de agua, generación excesiva de remanentes y la pérdida del catalizador.

2. Antecedentes

Comparando la catálisis homogénea con la heterogénea, esta última puede tener un ciclo catalítico reciclable, ya que se puede llevar a cabo más fácil y rápido la separación de la mezcla y del catalizador, sin utilizar un agente para neutralizar el catalizador. En la tabla 2.3 se enlistan algunas ventajas y desventajas de los diferentes tipos de catálisis usadas en la transesterificación para obtener biodiesel.

Tabla 2.3. Ventajas y desventajas de los diferentes tipos de catálisis para la producción de biodiesel [32,33].

Tipo de Catálisis	Ventajas	Desventajas
Catálisis homogénea	<ul style="list-style-type: none"> • Velocidad de reacción muy rápida. • La reacción puede ocurrir en condiciones más suaves. • Los catalizadores son económicos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Muy sensible al contenido de ácidos grasos libres. • Puede haber formación de jabones. • Decrece el rendimiento de ésteres debido a la formación de jabones. • Envenenamiento del catalizador al ser expuesto al medio ambiente. • Pueden existir problemas de corrosión en el equipo. • Se requiere neutralizar el catalizador para poder detener la reacción y separar los productos • Los procesos de purificación son más severos.
Catálisis heterogénea	<ul style="list-style-type: none"> • Velocidad de reacción relativamente rápida. • Fácil separación del catalizador de los productos. • Alta posibilidad de reusar el catalizador. 	<ul style="list-style-type: none"> • Pueden existir problemas de transferencia de masa. • Algunos catalizadores requieren un pre-tratamiento. • Las temperaturas de reacción son elevadas. • Algunos de los procedimientos de síntesis de catalizadores suelen ser complicados.

Todas las ventajas antes mencionadas, son consideradas como argumento suficiente para la sustitución de los catalizadores homogéneos por los heterogéneos. Sobre todo por las siguientes razones.

- Separación del catalizador de los productos
- Corrosividad en los equipos
- Costos asociados a la neutralización de los catalizadores y manejo de desechos

2. Antecedentes

A la fecha, muchos catalizadores heterogéneos se han desarrollado con la finalidad de ser evaluados en la reacción de transesterificación, algunos de ellos; zeolitas, óxidos de metales alcalinotérreos e hidrotalcitas. Por ejemplo, el óxido de calcio ha llamado la atención debido a su carácter básico, baja solubilidad en metanol, y que puede ser sintetizado a partir de fuentes económicas como es el caso del hidróxido de calcio. Aunque proviene de fuentes bastante económicas, el proceso de obtención del catalizador no es tan económico, ya que requiere de una alta cantidad de energía para su calcinación (400-700 °C) y activación, previa a la reacción de transesterificación [34,35].

Diversos catalizadores heterogéneos sintetizados y evaluados en la reacción de transesterificación se muestran en la tabla 2.4, así como las condiciones de tratamiento al catalizador y las condiciones de reacción empleadas.

Tabla 2.4. Catalizadores heterogéneos utilizados en la obtención de biodiesel.

Catalizador	Tratamiento del catalizador		Condiciones de reacción					Ref.
	Temp. (°C)	Tiempo (h)	Relación molar MeOH: TG	Tiempo (h)	Temp (°C)	Cantidad Catalizador (%peso)	Conversión (%)	
MgO/ SBA15	450	16	--	5	220	--	96	36
KOH/MgO	500	5	6:1	7-9	63	3	95.1	37
K ₂ CO ₃ /MgO	600	3	6:1	2	70	1.5	93	38
NaCO ₃ /CaO	600	5	6:1	3	60	5	100	39
CaO	430-750	1-8	20:1	1	58	5	94.3	40
KF/Al ₂ O ₃	500	5	15:1	7	60	6.5	87.4	41
KOH/Al ₂ O ₃	500	3	15:1	2	60	4	90	41
KNO ₃ /Al ₂ O ₃	500	5	15:1	7	63	6.5	87	41
CaZrO ₃	1500	4	6:1	10	60	10	89	10
Mg-Al Hidrotalcitas	450	12	30:1	6	100	7	96	42
SrO	1200	5	12:1	0.5	65	3	95	43

2. Antecedentes

Desafortunadamente algunos de los catalizadores requieren de un pre-tratamiento térmico para su activación, que consiste esencialmente en someter al catalizador a altas temperaturas por tiempos prolongados, con la finalidad de eliminar algunas sales, las cuales podrían ocasionar la desactivación o taponamiento de los sitios activos en el sólido.

El diseño de nuevos catalizadores consiste en optimizar las propiedades químicas, catalíticas, físicas y mecánicas de la partícula. En la figura 2.5 se observan algunas de las consideraciones importantes en el diseño de nuevos catalizadores heterogéneos.

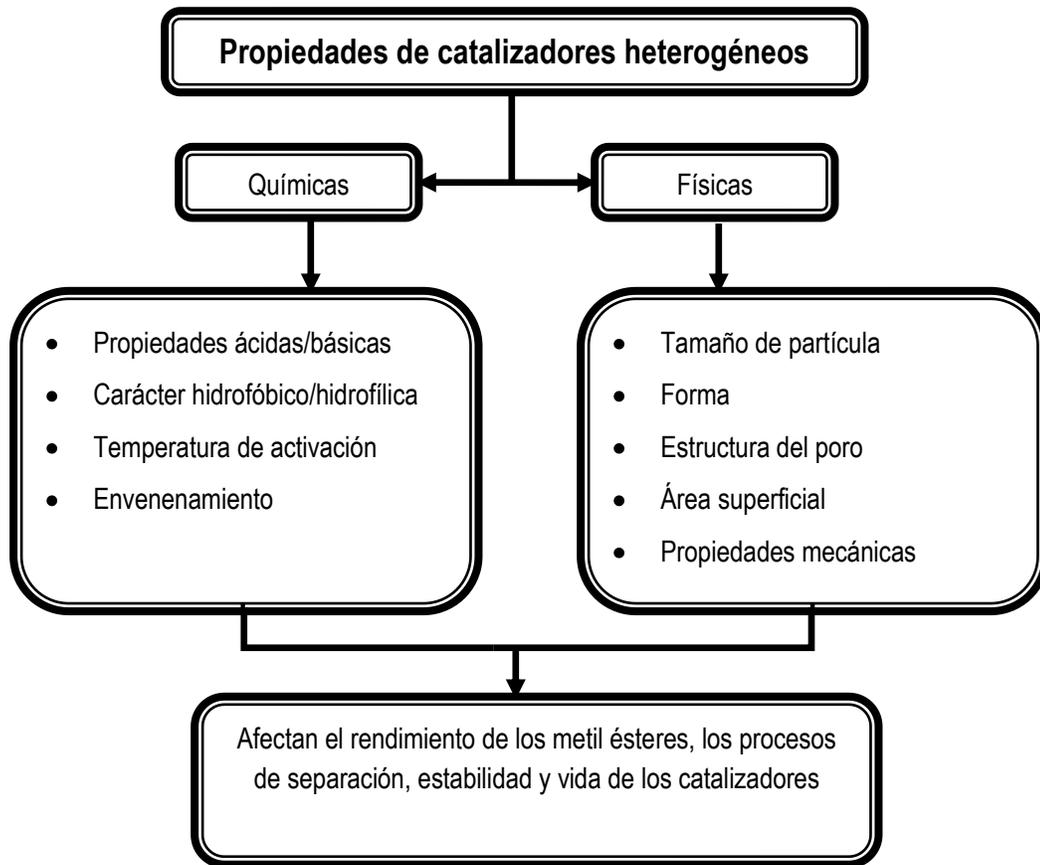


Figura 2.5. Consideraciones de diseño para las propiedades de un catalizador heterogéneo.

Un catalizador funciona satisfactoriamente, si su estructura y composición están optimizadas. Hay que tener en cuenta que sus propiedades físicas, químicas y catalíticas están mutuamente relacionadas. De ahí que siempre exista una creciente necesidad de generar materiales, capaces de cumplir con las necesidades de los procesos industriales.

2. Antecedentes

2.2.3 Factores que afectan la reacción de transesterificación

Para poder llevar a cabo la reacción, es necesario monitorear algunos parámetros, tales como tipo de materia prima, relación molar alcohol:aceite, temperatura de reacción, tiempo de reacción. Ya que la calidad del biodiesel es función de las condiciones antes mencionadas.

a) Materia prima

La materia prima para la producción de biodiesel son los triglicéridos. El rendimiento en la síntesis de biodiesel varía de acuerdo a la calidad de la materia prima. La fuente más común de triglicéridos son los aceites de plantas y grasas animales. Los aceites comestibles y no comestibles provenientes de plantas oleaginosas, las cuales crecen en diferentes regiones.

Los aceites vegetales podrían ser usados como combustibles en los motores diesel. Sin embargo, la alta viscosidad de los aceites vegetales hace que su uso prácticamente sea inaceptable. Para superar este inconveniente se requieren hacer algunas modificaciones químicas o físicas, que van desde micro-emulsiones, pirolisis, dilución y transesterificación, siendo este último el método más común para reducir la viscosidad de los aceites vegetales.

Algunos aceites empleados en la reacción de transesterificación son el aceite de soya, colza, girasol, palma, canola entre otros [37]. Las grasas animales y aceites de desecho también son estudiados, pero debido a que presentan irregularidades en su composición química su aplicación se dificulta. Los aceites vegetales y grasas animales generalmente tienen propiedades hidrofóbicas, por lo tanto son insolubles en agua. Las características químicas de los ácidos grasos se describen de acuerdo al número de carbonos y el grado de insaturación. Estas características afectan la reactividad en el momento de la transesterificación, así como las propiedades del biodiesel producido. En la tabla 2.5 se presenta la composición de ácidos grasos (FA por sus siglas en inglés) de algunos aceites.

Tabla 2.5. Composición de ácidos grasos de algunos aceites vegetal.

Aceite de soya [44]		Aceite de palma [45]		Aceite de algodón [46]	
Palmítico 16:0	11.0%	Laurico 12:0	0.1%	Palmítico 16:0	23.0%
Esteárico 18:0	4.0%	Mirístico 14:0	1.0%	Palmitoléico 16:1	0.9%
Oléico 18:1	23.0%	Palmítico 16:0	42.8%	Esteárico 18:0	2.3%
Linoléico 18:2	54.0%	Esteárico 18:0	4.5%	Oléico 18:1	16.8%
Linolénico 18:3	8.0%	Oléico 18:1	40.5%	Linoléico 18:2	0.1%
		Linoléico 18:2	10.1%	Linolénico 18:3	55.4%
		Linolénico 18:3	0.2%	Otros	1.5%
		Otros	0.8%		

2. Antecedentes

Un simple ácido graso FA por convención se describe usando dos números separados por dos puntos. El primer número se refiere al número de átomos de carbonos presentes en la cadena del FA; el segundo número se refiere al número de dobles enlaces carbono-carbono en la cadena del FA [47].

Como se observa de la tabla 2.5. Los aceites están formados por triglicéridos, los cuales son mezclas de FA, algunos son saturados y otros insaturados. Se define como FA saturado, aquel que tiene la máxima cantidad de átomos de hidrógeno por átomo de carbono, por lo tanto en su estructura no contiene dobles enlaces carbono-carbono. Los FA insaturados, contienen un menor número de átomos de hidrógeno por átomo de carbono, esto debido a la presencia de algún doble enlace [32].

Normalmente, los aceites vegetales son obtenidos en crudo, a través de la extracción mediante el uso de solventes, o bien, prensado mecánico, por lo que contiene una gran cantidad de impurezas, tales como ácidos grasos libres (FFA por sus siglas en inglés) y agua, los cuales tienen un efecto significativo en la reacción de transesterificación, especialmente cuando usan catalizadores básicos, ya que esto promueve la saponificación e hidrólisis de los ésteres [48].

b) Relación molar alcohol/aceite, tipo de alcohol empleado

Uno de los aspectos importantes que afectan el rendimiento de ésteres es la relación molar de alcohol/ triglicéridos. La relación estequiométrica para la reacción de transesterificación requiere tres moles de alcohol y un mol de triglicérido, para dar como producto tres moles de alquil ésteres de ácidos grasos y un mol de glicerol, tal como se observa en la figura 2.2. Sin embargo, la transesterificación es una reacción en equilibrio, por lo tanto, se requiere un exceso de alcohol para conducir la reacción hacia el lado de productos. La relación molar no afecta los ácidos, peróxidos, saponificación e índice de yodo de los metil ésteres [49]. Pero, una alta relación molar de alcohol:aceite interfiere con la separación del glicerol, debido a que se incrementa la solubilidad de la mezcla.

El metanol y el etanol que se usan con mayor frecuencia para la transesterificación, son inmiscibles con los triglicéridos a temperatura ambiente, por lo que la mezcla de reacción requiere de agitación mecánica para favorecer la transferencia de masa. Durante el curso de la reacción usualmente se forma una emulsión.

Durante la producción de biodiesel, la parte hidrofílica del metanol al ponerse en contacto con la parte hidrofóbica del triglicérido genera una interfase, la cual ocasiona una resistencia a la transferencia de masa. La emulsión que se forman con el metanol es más fácil y rápida de romper, se observa que la capa inferior es rica en glicerol y la capa superior rica en metil ésteres. La emulsión causada por la etanolisis, es más estable y por lo tanto ocasiona complicaciones durante el proceso de separación y purificación [50]. Las emulsiones son causadas en parte por la formación de monoglicéridos y diglicéridos, los cuales tienen en su estructura una parte polar, formada por el

2. Antecedentes

grupo hidroxilo y la parte no polar, integrada por la cadena de hidrocarburos. Estos intermediarios son agentes activos surfactantes.

A nivel laboratorio e industrial el alcohol más empleado es el metanol. Sin embargo la producción de metanol depende de los combustibles fósiles, tiene una alta toxicidad lo cual implica un riesgo a la salud durante su manufactura.

El etanol es otro alcohol comúnmente usado, ya que este tiene un mayor carácter hidrofóbico y contenido energético, comparado con el metanol. Además puede ser producido a partir de la fermentación de la biomasa, lo cual lo hacen sustentable desde el punto de vista ecológico. Sin embargo, el costo del etanol es aún mayor que el del metanol, y su alta viscosidad limita la velocidad de reacción. Otros alcoholes más grandes ($C > 2$) tales como el propanol, butanol, y metil acetato han sido usados en síntesis enzimáticas para la obtención de biodiesel, porque tienen menor polaridad comparada con el metanol, y en las reacciones se obtienen altos rendimientos. Pero, sus altos costos, hacen que sea complicado su uso y no puedan remplazar al metanol [51, 52].

c) Temperatura y tiempo de reacción

La temperatura tiene una clara influencia en la velocidad de reacción y la conversión de ésteres. La reacción se puede llevar a cabo a diferentes temperaturas, dependiendo de los requerimientos energéticos necesarios, así como del tipo de aceite usado.

En general, la temperatura afecta tanto a la difusión como a la velocidad de reacción, ya que cuando se incrementa la temperatura, especialmente a condiciones supercríticas se incrementa la velocidad de formación de ésteres. Además la solubilidad del aceite también se incrementa con el aumento de la temperatura [53, 54].

A temperaturas muy altas, el alcohol se puede evaporar, ocasionando que el rendimiento de la reacción disminuya. Algunos estudios han demostrado que las altas temperaturas tienen un impacto negativo en la producción de ésteres a partir de aceites vegetales, debido a que los ácidos grasos se descomponen, pero un impacto positivo cuando se emplean aceites de desecho con altas viscosidades [55].

Para obtener altas conversiones, es necesario incrementar el tiempo de reacción. Durante el inicio de la reacción, ésta puede ir muy lenta debido al proceso de mezclado y dispersión del metanol, ya que los triglicéridos y el metanol no son solubles entre sí. Pero conforme aumenta el tiempo de residencia, la producción de ésteres va aumentando. Es necesario tener tiempos de residencia altos cuando la temperatura de reacción es baja, ya que se necesita mayor tiempo para que la difusión se lleve a cabo debido a la alta viscosidad de los aceites [28].

2.3 Materiales nanoestructurados

El término nanomateriales engloba a todos aquellos materiales desarrollados con al menos una dimensión en la escala nanométrica (1-1000 nm). La importancia de los nanomateriales no sólo está en su tamaño, que sí bien da lugar a propiedades novedosas, también mejora otras ya existentes. Los nanotubos compuestos de diversos materiales tales como el carbón, nitrato de boro y óxidos, han sido estudiados debido a sus múltiples características y posibles aplicaciones [56].

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbón, hecho por Iijima et al., muchas investigaciones han conducido al desarrollo de materiales a nanoescala. En especial los materiales nanotubulares son de gran interés debido a sus excepcionales propiedades electrónicas y mecánicas [56].

En años recientes, la tecnología nanocatalítica ha ganado terreno en el campo de la protección ambiental. Las investigaciones en síntesis de nanocristales con forma y estructura cristalina bien definida han ido creciendo, esto con la finalidad de explorar la relación entre las características estructurales y las propiedades catalíticas. Las propiedades físicas fundamentales de interés para los materiales a nanoescala son: su tamaño pequeño y gran área superficial, las cuales les pueden proporcionar diferentes características.

La química de la titania ha sido objeto de atención científica y tecnológica. Este material es usado como pigmento blanco en la manufactura de pinturas y cosméticos, en la industria electrocerámica, como soporte en catalizadores [57].

2.3.1 Materiales nanoestructurados con base en TiO_2

Los nanotubos de TiO_2 (TNT), son de especial interés debido a que muestran posibles aplicaciones como sensores de hidrógeno, adsorbentes, materiales fotocatalíticos, como soporte de catalizadores, fotosensibilizadores de celdas solares, materiales de intercambio iónico, electrodos de nueva generación para baterías de litio, electrocatalizadores, etc. [58].

Los métodos desarrollados para la fabricación de nanotubos comprenden desde métodos asistidos con plantillas, proceso sol-gel, oxidación anódica electroquímica y tratamiento hidrotérmico. En la figura 2.6 se muestra la línea de tiempo en la que han ido evolucionando algunos de los métodos desarrollados para la elaboración de TNT [59, 60].

2. Antecedentes

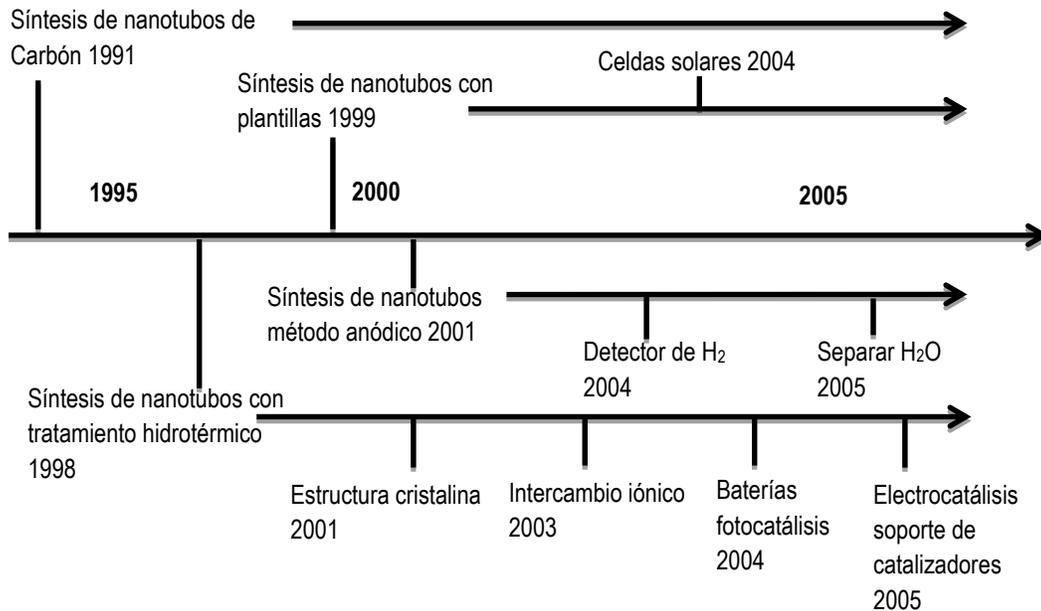


Figura 2.6. Línea del tiempo del desarrollo y aplicación de nanoestructuras de TiO₂ [60].

a) Síntesis mediante plantilla:

El método de síntesis de materiales nanoestructurados mediante plantillas, ha sido empleado durante la última década. Utiliza las propiedades morfológicas perfectamente conocidas de los materiales empleados como plantillas para construir materiales con morfología similar. Este método presenta algunas modificaciones entre la morfología del material empleado como plantilla y el sintetizado. A pesar de ello, es posible preparar una gran cantidad de materiales nuevos, con morfología regular y controlada en escala nano y micrométrica. Una desventaja de esta ruta de síntesis es que en la mayoría de los casos, los materiales que son empleados como plantillas, se tienen que destruir después de la síntesis, dando así un incremento en el costo de producción de los materiales [60].

Algunos materiales han sido usados como plantillas en la elaboración de TNT, esto incluye desde el uso de diversos compuestos orgánicos, tales como precipitados de sales de platino. Independientemente del material empleado como plantilla, el proceso de síntesis debe incluir; reactivación, deposición o disolución de la especie que se utilizó como molde en la producción de nanoestructuras.

La alúmina porosa es empleada como plantilla en la elaboración de TNT. La superficie interna de los poros cilíndricos de la alúmina anódica es utilizada para la deposición de películas delgadas de TiO₂ de diversos precursores. Después de remover la alúmina, el diámetro externo de los TNT corresponde al diámetro de poro de la alúmina, el diámetro interno y espesor de pared dependen de las condiciones de síntesis [60].

b) Síntesis electroquímica anodización de Ti

En 2001 Grimes et al [61] reportaron la preparación de nanotubos en matrices organizadas mediante la anodización directa de hojas de titanio en una solución electrolítica de H_2O -HF a temperatura ambiente. Los TNT fueron orientados en la misma dirección perpendicular de la superficie del electrodo, formando una película continua.

Con esta ruta de síntesis se pueden obtener matrices de arreglos de tubos que tienen una estructura cristalina uniforme. Algunos de los electrolitos empleados en la síntesis de TNT son; NH_4F - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, HF en una mezcla de dimetil sulfoxido-etanol, fosfato, acetato, Na_2SO_4 -NaF. Las propiedades morfológicas de los nanotubos dependen de las condiciones de síntesis, la solución electrolítica. Con este método, la morfología que se obtiene para los nanomateriales es un espesor de película (o longitud de los tubos) de 300 nm, diámetro interno promedio de 90 nm. El área superficial promedio estimada es de 20 m^2/g . Debido a las características obtenidas mediante esta ruta de síntesis, estos materiales tienen aplicación fotocatalítica [60].

2.3.2 Producción de TNT mediante tratamiento hidrotérmico

En 1998 Kasuga et al. [56] fueron los primero en reportar el método de preparación de TNT, sin la necesidad de emplear plantillas. El tratamiento hidrotérmico consiste en la reacción de TiO_2 , con una solución concentrada de NaOH (10 M) en un reactor batch de polytetrafluoretileno a temperaturas moderadas (90-170 °C) %. Después del tratamiento hidrotérmico prosigue un lavado con agua y HCl 0.1 M y un procedimiento de secado, para remover la mayor cantidad de agua presente en las nanoestructuras sintetizadas. En la figura 2.7 se muestra el esquema general de la producción de TNT empleado por Kasuga [60, 61].

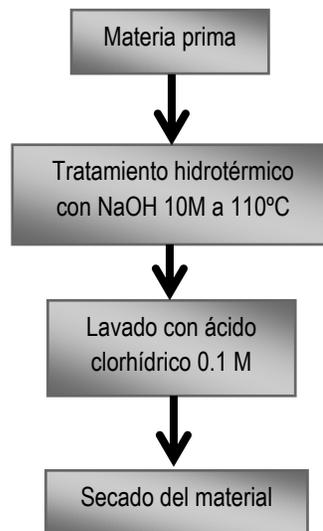


Figura 2.7. Esquema general de producción de nanotubos de titania [62].

2. Antecedentes

Con estas condiciones de síntesis se han obtenido TNT con características morfológicas de diámetro interno de 5 nm, diámetro externo 8 nm, longitud de 100 nm. Diversos grupos de investigación han tratado de modificar las condiciones de síntesis con la finalidad de elucidar el mecanismo de formación, la composición, o bien, mejorar las características morfológicas de los TNT obtenidas empleando las condiciones descritas por Kasuga et al [62]. Estudios más recientes mostraron que las propiedades estructurales de TNT se pueden modificar variando las condiciones de síntesis.

Actualmente, el método hidrotérmico es ampliamente usado en la producción de TNT, debido a las múltiples ventajas; es económico, fácil de operar, tiene una alta reactividad, bajo requerimiento energético, es amigable con el ambiente, relativamente simple de operar. Consta de tres etapas principales durante el proceso de fabricación: (a) generación de los TNT alcalinos (b) lavado con HCl, (c) secado de las estructuras [63]. En la tabla 2.6 se encuentran condensadas las características obtenidas de los materiales sintetizados mediante los métodos antes descritos, así como las ventajas y desventajas de los mismos.

Tabla 2.6. Comparación de los métodos de síntesis de TNT [59].

Método de fabricación	Ventajas	Desventajas	Características
Método de plantilla	<ul style="list-style-type: none"> Las dimensiones de los TNT puede ser controlada, debido a que está en función de la plantilla usada 	<ul style="list-style-type: none"> Proceso de fabricación complicado La morfología tubular puede ser destruida durante la fabricación 	<ul style="list-style-type: none"> Matrices ordenadas (forma de polvo)
Método electroquímico	<ul style="list-style-type: none"> Mayores aplicaciones practicas Alto orden de alineación Extensas aplicaciones 	<ul style="list-style-type: none"> La producción limitada La cinética de formación está limitada por el HF utilizado El proceso de fabricación es demasiado costoso y engorroso. 	<ul style="list-style-type: none"> Matrices ordenadas (películas delgadas)
Tratamiento hidrotérmico	<ul style="list-style-type: none"> Ruta fácil para obtener morfología de nanotubos Se pueden hacer modificaciones para obtener diferentes características Potencial uso en diversas aplicaciones 	<ul style="list-style-type: none"> Es necesario un tiempo de reacción largo Se requiere una alta concentración de NaOH Dificultad para obtener estructuras de tamaño uniforme 	<ul style="list-style-type: none"> Alineación aleatoria (forma de polvo)

2. Antecedentes

Muchos grupos de investigadores han tratado de modificar el proceso con la finalidad de elucidar el mecanismo de formación, la composición y estructura cristalina de los TNT sintetizados.

Kasuga et al. [56], llevaron a cabo estudios para la formación de TNT usando como precursor nanopartículas cristalinas de TiO_2 con una solución altamente alcalina de NaOH. Los TNT producidos se consideraron como productos de fase anatasa.

Cuando alguno de los enlaces $Ti-O-Ti$ está roto debido a la adición de NaOH en solución, algunos de los iones Ti^{1+} son intercambiados con los iones Na^+ para formar los enlaces $Ti-O-Na$. En este caso la fase anatasa coexiste en una condición metaestable, producida de una “suave reacción química” a baja temperatura.

El propósito del tratamiento ácido es remover los iones Na^+ de las muestras para formar nuevos enlaces $Ti-O-Ti$. Cuando las muestras son tratadas con HCl, la repulsión electrostática desaparece inmediatamente. Los iones Na^+ son desplazados por los iones H^+ para generar los nuevos enlaces $Ti-OH$ durante el proceso de lavado. Cuando se someten a un proceso de secado los enlaces $Ti-OH$ producen $Ti-O-Ti$, o bien los hidrógenos forman puentes de tal modo que se obtienen estructuras de este tipo $Ti-O\cdots H-O-Ti$. La repulsión electrostática de los enlaces $Ti-O-Na$ hace que se junten las partes finales de las hojas formando así las estructuras tubulares. Kasuga et al., concluyeron que el proceso de lavado con ácido es crítico para la formación de TNT [63, 64].

Du et al. [65], Emplearon el tratamiento hidrotérmico pero a 130 °C, obteniendo nanotubos, sin lavar con agua y ácido clorhídrico, Ellos concluyeron que los TNT no fueron de TiO_2 , sino de $H_2Ti_3O_7$, Su y Li [66] siguieron una ruta de síntesis similar y concluyeron que el proceso de lavado ayuda a la formación de TNT y agregaron que la composición de los TNT no es solo TiO_2 sino $Na_xH_{2-x}Ti_3O_7$ ($x=0.75$). Yao et al., contradijeron lo expresado por Sun y Li, quienes trataron de establecer que las estructuras obtenidas son de TiO_2 . Aún sigue siendo ambiguo e incierto el mecanismo de formación de los TNT.

Aparentemente, es muy común afirmar que después de la ruptura de los enlaces químicos de la estructura 3-D del TiO_2 , se forman entidades planas en 2-D y estas se convierten en nanotubos que crecen en 1-D cuando se pliegan o envuelven las estructuras.

En la figura 2.8 se muestra el esquema general de cómo se lleva a cabo la formación de nanotubos de TiO_2 [67].

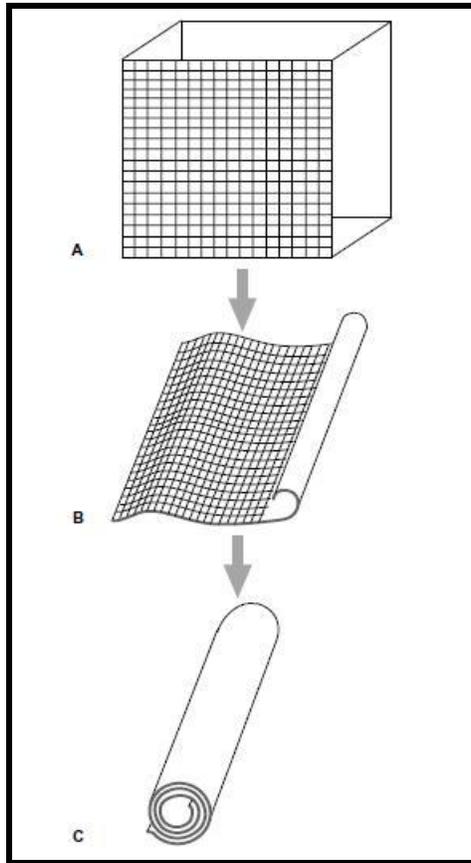


Figura 2.8. Esquema de formación de nanotubos de TiO_2 (A) Estructura 3-D del TiO_2 , (B) exfoliación de los titanatos, (C) formación de nanotubos.

Yuan y Su [68] propusieron otro mecanismo de formación de TNT a partir de TiO_2 . Ellos propusieron que la estructura cristalina de TiO_2 representada por TiO_6 tridimensional se modifica durante la síntesis hidrotérmica. Los enlaces $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ se rompen y se producen láminas de titanato, las hojas de titanato se desprenden en nano hojas y estas posteriormente se enrollan formando nanotubos. Los iones de Na^+ son intercambiados y eliminados después del lavado con ácido y agua desionizada [68].

Wang et al. [64], proponen que inicialmente la estructura cristalina del TiO_2 es disuelta por el NaOH . Entonces los enlaces de $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ comienzan a re-ensamblarse formando puentes entre los grupos hidroxilo y los iones Ti , dando como resultado una estructura en zig-zag. Esto produce un crecimiento en una sola dirección. Lateralmente ocurre la formación y crecimiento de puentes entre los Ti del centro (enlaces $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$) en otra dirección. Este proceso origina la formación de hojas cristalinas bidimensionales. En el tratamiento a altas temperaturas, el número de enlaces insaturados al final de la hoja se incrementa, para saturar estos enlaces finales y reducir la relación superficie: volumen, las hojas se enrollan, disminuyendo la energía total. En la figura 2.9 se muestra esquemáticamente el proceso de formación de los TNT descrito anteriormente [64].

2. Antecedentes

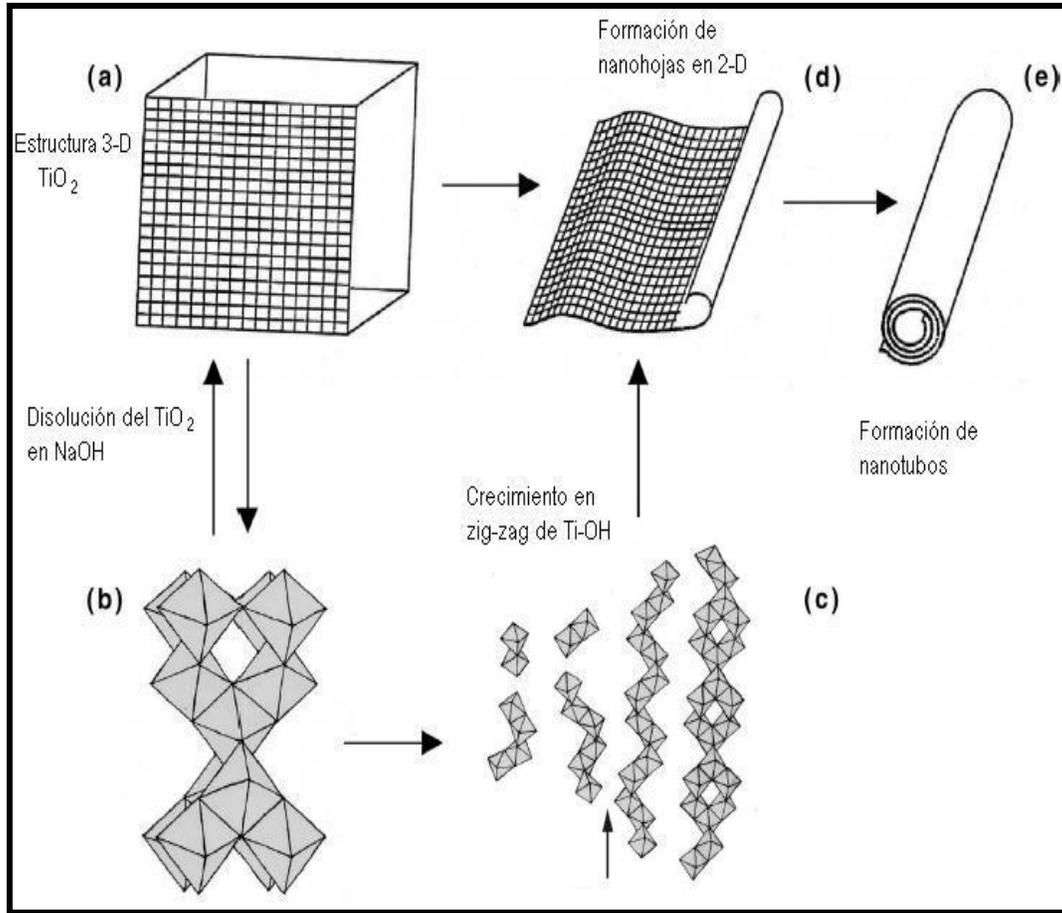


Figura 2.9 Descripción gráfica del proceso de formación de TNT propuesto por Wang et al. [64] (a) Estructura cristalina del TiO_2 , (b) Ruptura de los enlaces y formación de nuevos enlaces por puentes de Ti-OH , (c) Crecimiento de la estructura en dos dimensiones en zig-zag, (d) Formación y enrollamiento de las nanofojas, (e) Nanotubo.

Diferentes estructuras cristalinas y composiciones han sido propuestas para describir la estructura de los TNT. Tomando como base que los TNT son sintetizados a partir del TiO_2 anatasa, las estructuras cristalinas que se pueden obtenerse son; $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$, $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$, $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})$, trititanatos $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, tetratitanatos $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y titanato de lepidocrita $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4$ $x=0.7$ y \square =vacancia. Estos son algunas de las fases cristalinas que se han propuesto para describir a las estructuras cristalinas

La literatura sugiere que las composiciones químicas $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ y $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ son las más aceptables que las otras propuestas [59].

2. Antecedentes

Las estructuras atómicas de los materiales tubulares sintetizados están compuestas principalmente de oxígeno y titanio, la relación oxígeno/titanio es variable dependiendo de la cantidad de agua presente en las estructuras.

Los parámetros de red para algunas de las estructuras mencionadas anteriormente se muestran en la tabla 2.7 [59,69].

Tabla 2.7. Estructuras químicas propuestas de los TNT y su correspondiente parámetro de red.

Estructura química	Estructura cristalina	Parámetro de celda unitaria
TiO_2	Tetragonal	a=3.79 nm, b=3.79, c=2.38
$Na_2Ti_3O_7$ $Na_xH_{2-x}Ti_3O_7$,	Monoclínica	a =1.926 nm, b=0.378, c=0.300, $\beta=101.45^\circ$
$H_2Ti_2O_4(OH)_2$, $Na_2Ti_2O_4(OH)_2$	Ortorrómbica	a=1.808 nm, b=0.379, c=0.299
$H_xTi_{2-x/4} \square_{x/4} O_4$	Ortorrómbica	a=0.378 nm, b=1.874, c=0.298
$H_2Ti_4O_9 \cdot H_2O$	Monoclínica	a=1.877 nm, b= 0.375, c=1.62, $\beta=104.6^\circ$

Las estructuras cristalinas de los TNT pueden ser observadas mediante estudios de difracción de rayos X, ya que poseen patrones de difracción bien definidos. Aunque no siempre es tan sencillo, ya que existen algunas dificultades para lograr su correcta asignación. La primera de estas dificultades es la gran cantidad de modificaciones a las estructuras cristalinas del precursor, ya que no es sólo TiO_2 puro, sino una mezcla de otras fases (anatasa, rutilo, brokita), pero también existen formas protonadas de ácidos polititánicos. Segunda, los cristales pequeños dan señales pequeñas, lo cual resulta en ensanchamiento de los patrones de difracción. Tercera, el enrollamiento de las nanohojas a lo largo de cierto eje cristalográfico durante la formación de los TNT, puede dar como resultado el ensanchamiento del pico para algún índice de Miller dado, haciendo más difícil la interpretación y la asignación de pico. Otra dificultad es que las estructuras nanotubulares son relativamente inestables y pueden someterse a alguna transformación durante el tratamiento térmico, el lavado con ácido u otro tratamiento durante o después de la síntesis de los TNT.

Todos estos factores contribuyen a que la asignación correcta y exacta de las estructuras cristalinas y determinación de la composición en las nanoestructuras sintetizadas mediante tratamiento hidrotérmico sea controversial [60, 70].

a) Textura y morfología

En la figura 2.10 se muestra cuatro diferentes morfologías de titanatos, que pueden ser observados durante la síntesis de TNT mediante el tratamiento hidrotérmico. Dependiendo de las condiciones de síntesis se pueden obtener nanopartículas de una sola forma morfológica o mezclas de varias de ellos.

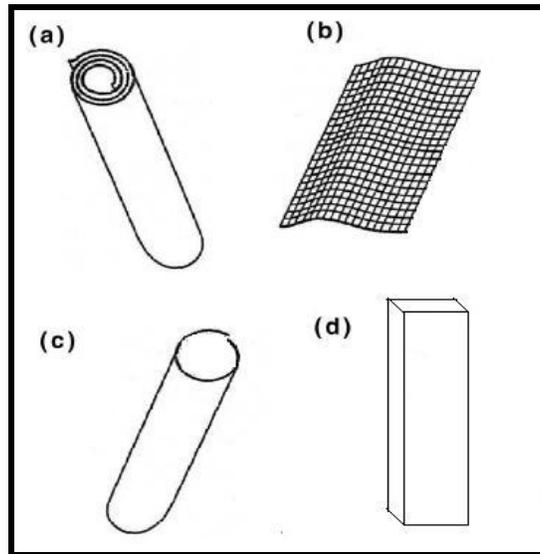


Figura 2.10. Morfologías de nanopartículas que se pueden obtener usando el tratamiento hidrotérmico. (a) Nanotubos, (b) Nanofojas (c) Nanorodillos (d) Nanofibras.

Los nanotubos (figura 2.10 a) tienen una geometría que se distingue por ser cilindros con una cavidad hueca en el centro a lo largo del tubo. La relación longitud/diámetro de los tubos usualmente es grande. Las paredes de los TNT son siempre multicapas y el número de capas varía de 2 hasta 10.

Estructuralmente los TNT pueden plegarse en forma concéntrica simulando la envoltura de “cebollas”. Algunas veces un sólo nanotubo tiene diferente número de capas en dos diferentes paredes, esto sí se analiza en una sección transversal. Los TNT son usualmente rectos, con diámetro relativamente constante [60].

Los TNT pueden ser producidos por el pliegue de nanofojas (figura 2.10 b). Hay dos tipos de nanofojas: nanofojas con una sola capa, las cuales son aisladas y planas o bien nanofojas con múltiples capas, las cuales se encuentran enlazadas. Ambos tipos de nanofojas son muy delgadas y pueden ser encontradas en forma plana o curvada. Las dimensiones de las nanofojas son menores a 10 nm de espesor y más de 100 nm de longitud. Esta morfología se presenta usualmente en la etapa de preparación o como pequeñas impurezas en el producto final [60].

2. Antecedentes

Los nanorodillos o nanoalambres (figura 2.10 c) son cilindros sólidos largos, con una base circular; los nanoalambres son más largos que los nanorodillos. Ambas estructuras no tienen morfología interna de capas, pero tienen una relación longitud/diámetro similar a los nanotubos. Este tipo de morfología es encontrada en los tubos que son sometidos a tratamientos a altas temperaturas [71].

Las nanofibras son paralelepípedos sólidos, largos. Estas estructuras presentan una buena cristalinidad. Pueden ser encontradas en forma recta o curvada. Este tipo de estructuras son obtenidas durante el tratamiento hidrotérmico a altas temperaturas [71].

Durante el tratamiento hidrotérmico, las condiciones de síntesis juegan un papel importante en la morfología que se obtiene en las nanoestructuras. Algunos estudios hacen referencia a los efectos que se pueden tener con la manipulación de dichas condiciones. Por ejemplo, la longitud promedio de TNT puede incrementarse un orden de magnitud, cuando se aumenta la velocidad de agitación durante la síntesis. Murciano et al. [72] encontraron que la longitud de los TNT es mayor a $1\ \mu\text{m}$ a 20 rpm. Este fenómeno es atribuido a que se incrementa la transferencia de masa, facilitando la formación de nanohojas de titanato más grandes. El tamaño de partícula también puede ser afectado por la relación TiO_2/NaOH durante el tratamiento [60, 63]. Existe una dependencia entre las propiedades morfológicas y las características de los TNT obtenidas, con las condiciones de tratamiento empleadas tales como; a) materia prima, b) pre-tratamiento c) temperatura de síntesis, d) post-tratamiento. Dichos parámetros tienen injerencia en el tipo de estructura cristalina, el área superficial, y las características de los materiales sintetizados con el tratamiento hidrotérmico.

b) Materia Prima

La síntesis mediante tratamiento hidrotérmico puede ser iniciada con diferentes precursores de titanio: rutilo, anatasa TiO_2 , Degussa TiO_2 (P25), nanopartículas, láminas de titanato $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, titanio metálico, TiOSO_4 , alcóxidos, óxidos mixtos $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$, etc. Se ha observado que las propiedades estructurales de las nanoestructuras sintetizadas son dependientes del precursor empleado. Básicamente para obtener TNT de diámetro entre 10-20 nm pueden ser obtenidos utilizando polvo de TiO_2 con tamaño de partícula grande por ejemplo; rutilo TiO_2 , Degussa TiO_2 (P25), óxidos mixtos $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$.

Lan et al [71], usaron partículas de rutilo (tamaño de partícula= 120-280 nm) como precursor, el cual reaccionó con una solución de hidróxido de sodio 10 M, se mantuvo durante 48 h a una temperatura de síntesis de $150\ ^\circ\text{C}$. El diámetro interno y longitud de TNT obtenidas fueron de 2-3 nm y 50-200 nm, respectivamente. El diámetro externo fue de aproximadamente 10 nm. Las estructuras fueron nanotubulares.

2. Antecedentes

Yu et al. [73], prepararon TNT empleando polvo de TiO_2 grado comercial, se obtuvieron nanoestructuras con longitud de 100 nm aproximadamente y 7-15 nm de diámetro. Los TNT preparados tenían diámetro interno y externo uniforme, paredes de multicapas y fueron abiertos por ambos extremos.

Ribbens et al. [74], estudiaron la formación de TNT usando tratamiento hidrotérmico, empleando como precursor nanopolvo ultra fino de TiO_2 . Las estructuras nanotubulares obtenidas fueron multicapa y poseían diferente número de envolturas. La distancia entre capa y capa fue de 0.74 nm y el diámetro interno es de 4-4.2 nm. Las nanoestructuras no fueron uniformes o simétricas.

Lee et al. [75], usaron polvo de TiO_2 grado comercial. El diámetro obtenido fue de 10-30 nm y la longitud de las estructuras fue de varios cientos de nanómetros, abiertos en los extremos y formados por multicapas.

c) *Pre-tratamiento*

El tratamiento de ultrasonido es comúnmente usado en la nanotecnología para dispersar las nanopartículas en líquidos. Este proceso juega un papel muy significativo en la formación de TNT. Nawin et al. [76], sintetizaron TNT y evaluaron el efecto de usar ultrasonido como pre-tratamiento de control sobre la longitud de los TNT. Cuando la velocidad de ultrasonido es por arriba de la necesaria para dispersar las partículas, se pueden romper las interacciones moleculares entre las partículas de TiO_2 y la solución concentrada de NaOH, durante el proceso hidrotérmico, dando como producto estructuras pequeñas.

Cuando la muestra comienza a ser irradiada por ultrasonido, la mezcla adquiere una apariencia más uniforme comparada con la que tenía al principio el precursor. El proceso de ultrasonido tiene una fuerte influencia en la longitud y distribución del producto.

El tratamiento con ultrasonido promueve la migración de los iones ^-OH y los Na^+ a través de los espacios en los clústers del precursor de titanio. Sin ultrasonido los tiempos de reacción son largos, por lo que el pre-tratamiento con ultrasonido reduce el tiempo de formación de TNT.

El uso de ultrasonido en el tratamiento hidrotérmico, favorece la velocidad de reacción de formación de los TNT haciendo que el rendimiento del proceso sea mayor, obteniendo estructuras con longitud y área superficial mayor [63].

d) *Temperatura de síntesis*

La temperatura de síntesis es uno de los factores que tiene gran influencia sobre las características morfológicas de las nanoestructuras de titanio obtenidas. Las nanoestructuras tubulares pueden formarse en un intervalo de temperaturas de 90 a 200 °C. La formación de los

2. Antecedentes

mismos decrece o no se lleva a cabo cuando se realiza el tratamiento fuera de este intervalo de temperatura [59,63].

La temperatura juega un papel importante en la promoción y nucleación del crecimiento de los cristales de TNT. El grado de cristalinidad en el producto se incrementa con el aumento de temperatura. Para temperaturas menores a 90 °C, muchos investigadores coinciden con que no se forman las estructuras tubulares, se puede observar la presencia de nanohojas, el proceso de laminación se lleva a cabo con la presencia de los iones Na^+ a una temperatura de 70 °C, dando lugar a la formación de nanohojas en dos dimensiones, sin embargo, estas nanohojas no se enrollan [64-67].

Se ha encontrado que la combinación óptima de temperatura y tiempo para obtener TNT con alto rendimiento y pureza es de 130 a 150 °C y 24 a 72 h, respectivamente. A 150 °C las estructuras tubulares comienzan a incrementarse en algunos micrómetros, manteniendo el diámetro uniforme. La formación de TNT decrece a altas temperaturas, por arriba de 180 °C, presentando una nueva morfología, nanorodillos, algunos investigadores, han encontrado que la formación de nanorodillos se da desde una temperatura de síntesis superior a los 160 °C [69-71].

e) *Post-tratamiento*

Diversas investigaciones han estado encaminadas a la observación de los efectos sobre los TNT al ser sometidos a post-tratamientos. Estos post-tratamientos son llevados a cabo con la intención de mejorar las propiedades ya existentes de los materiales, o bien, la activación de los TNT para algunas aplicaciones en específico.

EL proceso de lavado con ácido se lleva a cabo con la finalidad de intercambiar los iones sodio de los TNT con protones del ácido clorhídrico. Se ha establecido que el proceso de lavado ácido requiere una concentración de 0.5 y 1.5 M de ácido clorhídrico, para producir TNT con alto rendimiento y pureza. Con concentraciones por debajo de 0.5 M la eliminación de sodio es ineficiente. Concentraciones por arriba de 2 M destruyen las estructuras tubulares, dando paso a la formación de aglomerados de ≈ 100 nm. El bajo contenido de sodio en los TNT disminuye el volumen de poro, y el área superficial específica. En general el lavado ácido tiene efecto sobre la composición elemental, el área superficial específica, y el comportamiento que tendrán las estructuras al someterse a proceso de calcinación [75,77].

El proceso de calcinación tiene lugar después de que se ha llevado a cabo el tratamiento hidrotérmico y varios lavados. Este proceso afecta la estructura cristalina de los TNT. La fase cristalina de los TNT, contiene en su estructura átomos de Na^+ . La presencia de los átomos de Na^+ en la estructura tiene gran significado en el comportamiento térmico, debido a que le confiere estabilidad a la estructura tubular.

2. Antecedentes

Se ha reportado que los TNT que tienen un alto contenido de Na^+ son estables cuando son sometidos a temperaturas superiores a 350 °C permanecen las estructuras nanotubulares, mientras que las estructuras con poco Na^+ se rompen cuando son sometidas al mismo proceso de calcinación, se condensan en partículas de fase anatasa.

En la figura 2.11 se muestra un resumen esquemático de los parámetros que afectan la formación de TNT y como estos influyen en la formación de TNT.

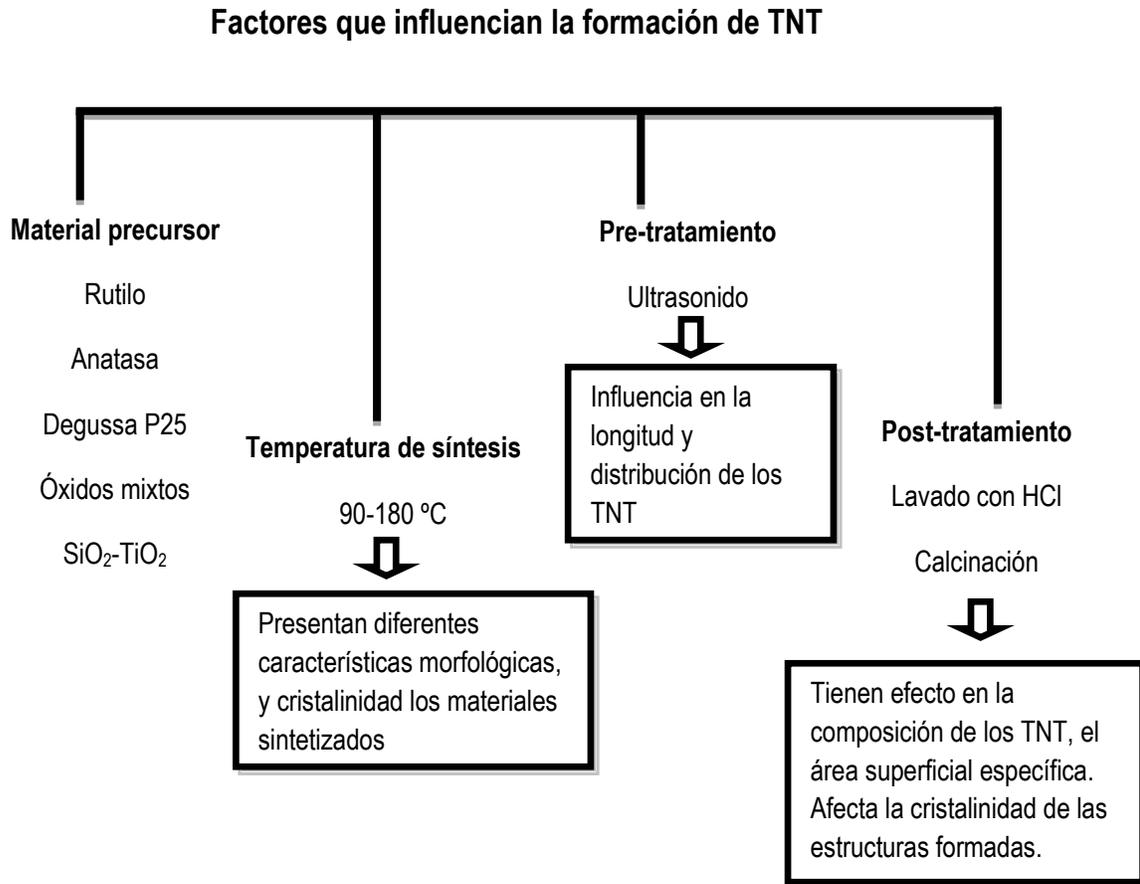


Figura 2.11. Factores que influyen en la formación de TNT [63].

3. OBJETIVOS

3.1. *Objetivo general*

Sintetizar y caracterizar materiales nanoestructurados con base en titanatos metálicos (Na, K), observar el efecto de la variación de la temperatura de síntesis en sus características morfológicas, así como evaluar su desempeño en la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel.

3.1.1. *Objetivos particulares*

Sintetizar 2 series de materiales nanoestructurados ($\text{Na}_x\text{K}_y\text{Ti}_3\text{O}_7$):

- a) En la primera serie variar la temperatura de síntesis manteniendo la relación Na:K ($x=1.8$).
- b) En la segunda serie mantener la temperatura de síntesis constante y variar la relación Na:K.
 - ♣ Caracterizar los materiales sintetizados mediante las técnicas: SEM, TEM, DRX, fisisorción de N_2 , espectroscopía FT-Raman y FT-IR.
 - ♣ Evaluar el desempeño de los materiales sintetizados en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol.
 - ♣ Analizar el efecto de los factores que determinan la actividad catalítica: características del catalizador (tipo de nanoestructura y características texturales) y su composición química (relación Na:K).

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los materiales nanoestructurados fueron sintetizados de acuerdo al procedimiento descrito por Kagusa et al. [56, 58].

Dentro de los objetivos de este trabajo, fue evaluar el efecto de la temperatura de síntesis sobre la morfología de las nanoestructuras $\text{Na}_{1.8}\text{K}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_7$, así como el efecto de la presencia de diferentes cantidades de KOH en la síntesis de los materiales. Los nuevos materiales se evaluaron en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol.

4.1 Síntesis de catalizadores

Como catalizador de referencia se sintetizó un lote de trititanato de sodio (TNTNa) con fórmula química general $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Para la síntesis de este material se utilizó óxido de titanio fase anatasa (TiO_2 , Aldrich, 99.8 %) como precursor y la solución 10 M de hidróxido de sodio (NaOH, Meyer, 97 %).

Se adicionaron 10 g de TiO_2 en 150 mL de una solución 10 M de NaOH en un reactor de teflón, el cual, se mantuvo con agitación magnética constante. Posteriormente la mezcla se colocó en la autoclave y se elevó la temperatura hasta 140 °C se mantuvo con agitación magnética vigorosa durante 20 h. Transcurrido el tiempo de síntesis, la autoclave fue enfriada a temperatura ambiente. El sólido obtenido se filtró y lavó con agua desionizada tres veces, entre cada lavado se agregaron algunas gotas de HCl 0.1 M. Después del último lavado, el sólido se secó a 120 °C durante 6 h con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min.

Se prepararon dos series de catalizadores con algunas modificaciones a la metodología descrita anteriormente.

Para la primera serie de materiales, se incorporó a la solución de síntesis una cantidad constante de hidróxido de potasio (KOH, Aldrich, 85 %) y se varió la temperatura de síntesis. En este caso, 10 g de TiO_2 se disolvieron en 150 mL de una solución 10 M de NaOH-KOH en relación 9:1. La mezcla obtenida, se sometió a tratamiento hidrotérmico durante 20 h con agitación magnética constante. Las temperaturas de síntesis evaluadas fueron 100, 120, 140 y 160 °C. Por conveniencia, los materiales sintetizados se denotaron como TNTNaKx donde x hace referencia a la temperatura de síntesis empleada.

4. Desarrollo experimental

Transcurrido el tiempo de síntesis, la autoclave fue enfriada a temperatura ambiente. El sólido obtenido fue filtrado y lavado como fue descrito anteriormente. Por último los materiales fueron secados a 120 °C durante 6 h con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min. Los materiales sintetizados para la primera serie de catalizadores se enlistan en la tabla 4.1, así como se muestra la nomenclatura que se utilizará de aquí en adelante.

Tabla 4.1. Primera serie de materiales sintetizados.

Nomenclatura	Condiciones de síntesis	
	Temp. (°C)	Solución usada
TNTNa140	140	10 M NaOH
TNTNaK100	100	9 M NaOH + 1 M KOH
TNTNaK120	120	9 M NaOH + 1 M KOH
TNTNaK140	140	9 M NaOH + 1 M KOH
TNTNaK160	160	9 M NaOH + 1 M KOH

Una vez que se caracterizaron y evaluaron los materiales sintetizados en la primera serie, cuya característica distintiva es la temperatura de síntesis, se eligió una temperatura de síntesis, con que se obtuvieron los mejores resultados y se preparó la segunda serie de materiales donde se modificó la relación NaOH:KOH en la solución de síntesis.

Para la segunda serie de materiales, se siguió el mismo procedimiento de síntesis descrito anteriormente. En esta serie se mantuvo constante la temperatura de síntesis (120 °C), pero la solución de síntesis en cada caso fue diferente. El primer material fue sintetizado con una relación 9:1 NaOH-KOH, para el segundo material la solución de síntesis preparada fue de 8:2 NaOH-KOH y para el último la solución de síntesis fue 7:3 NaOH-KOH. Los materiales preparados para la segunda serie, así como sus condiciones de síntesis y la nomenclatura se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Segunda serie de materiales sintetizados.

Nomenclatura	Condiciones de preparación	
	Temp. (°C)	Solución usada
TNTNaK(10) 120	120	9 M NaOH + 1 M KOH
TNTNaK(20) 120	120	8 M NaOH + 2 M KOH
TNTNaK(30) 120	120	7 M NaOH + 3 M KOH

4. Desarrollo experimental

Las dos series de materiales sintetizadas a través del tratamiento hidrotérmico fueron caracterizadas mediante las técnicas de fisisorción de N₂, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y de transmisión (SEM y TEM), espectroscopía FT-Raman, espectroscopía de infrarrojo (FT-IR).

4.2 Métodos de caracterización de catalizadores

4.2.1 Fisisorción de N₂

La técnica de fisisorción de N₂ permite determinar las propiedades texturales de las muestras sólidas: área superficial específica (método BET), tamaño de poro (método BJH) de los materiales sintetizados, el volumen total de poro, así como la distribución del volumen de poro por tamaño.

Para este trabajo, las pruebas de fisisorción de N₂ se realizaron en un equipo ASAP 2020 de Micromeritics, las determinaciones se realizaron siguiendo el procedimiento que se describe a continuación:

- ♣ En una celda se colocó la muestra y se desgasificó a 250 °C a presión de 7 μmHg durante 5 h.
- ♣ Pasado el tiempo de desgasificación, se llevó a cabo la medición de cantidades de N₂ adsorbido y desorbido. Se sumergió la celda en un baño de nitrógeno líquido, se bajó la presión por debajo de la presión atmosférica ($P/P_0 \approx 0.01$). El equipo introdujo N₂ gaseoso, tomando los puntos de la isoterma de adsorción cuando la presión se estabilizaba dentro de la celda (hasta $P/P_0 \approx 0.998$). Tomados los puntos necesarios para la isoterma de adsorción, se bajó la presión y se registraron los puntos de la isoterma de desorción.

Para determinar el área específica se utilizó la ecuación BET (20).

$$S_{BET} = \frac{\sigma \cdot N_a \cdot V_m}{V} \quad (20)$$

Donde:

S_{BET} = área específica de BET (m²/g)

σ = área transversal de la molécula de N₂ (16.2 E⁻²⁰ m²/molécula)

N_a = Número de Avogadro (6.02 E²³ moléculas/mol)

V_m = Volumen de una monocapa de N₂ (mL/g)

4. Desarrollo experimental

V= Volumen molar de gas adsorbido a STP (22414 mL/mol)

El desarrollo de la ecuación puede ser consultado en el capítulo 8. Anexo A

a) *Método BJH para determinar volumen y distribución de poro*

Este método contempla que en la región de condensación capilar ($P/P_0 > 0.4$) cada incremento de presión provoca un incremento en el grosor de la capa adsorbida en las paredes de los poros, t , y condensación capilar en poros que tiene un radio, r_c , se define por medio de la ecuación de Kelvin [78]:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{-2\gamma w_m \cdot \cos\theta}{RT(r_c - t)} \quad (21)$$

Donde

P= presión del gas adsorbido

P_0 = presión de saturación del gas adsorbido

r_c = radio de poros cilíndricos (cm)

t = espesor de la capa de gas condensado que recubre al poro (cm)

γ = Tensión superficial del adsorbato (N_2 líquido = 8.85 erg/cm²)

w_m =Volumen molar del nitrógeno líquido (34.65 cm³/mol)

θ = Ángulo de contacto (toma el valor de cero para la desorción)

T= Temperatura (77.2 K)

R= Constante universal de los gases (8.314 E⁷ erg/ Kmol)

Halsey [79] encontró una relación semi-empírica para determinar el espesor t de capas preadsorbidas de gas;

$$t = 3.54 \left(\frac{5}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{1/3} \quad (22)$$

4. Desarrollo experimental

La ecuación (21) proporciona el valor del radio de poro por encima del cual todos los poros estarán libres de condensado capilar para cada P/P_0 . Cuando se determina el valor de volumen desorbido para varios valores de presiones relativas, se puede evaluar el volumen de poros que corresponde a distintos diámetros. La grafica de $dV/d \log D_p$ en función del diámetro de poro, D_p , proporciona la distribución de volumen de poro por tamaño.

4.2.2 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

Mediante la técnica de difracción de rayos X, se caracterizaron las fases cristalinas presentes en los materiales sintetizados.

Para el análisis de DRX se utilizó el equipo SIEMENS D 5000 a 35 kV y 30 mA con una rejilla del detector de 0.1 mm. El barrido se realizó en un intervalo de 3° a 80° en la escala de 2θ , con una velocidad de $1^\circ (2\theta)/\text{min}$.

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

La microscopía electrónica de barrido y de transmisión se empleó para observar la morfología y composición química de los materiales sintetizados.

La microscopía electrónica de barrido, proporciona imágenes y datos físico-químicos de la superficie. Se basa en la emisión y posterior incidencia de un haz de electrones sobre la superficie a observar, la cual ha sido previamente tratada con el fin de hacerla conductora. La interacción de los electrones y el sólido genera una variedad de señales que son colectadas en una pantalla [80].

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es útil para estudiar relaciones texturales y cristalográficas, proporciona información sobre transiciones de fase, recristalizaciones y fenómenos de alteración. Esta técnica consiste en atravesar pequeñas partículas con un haz de electrones de alta energía, para luego construir una imagen a partir de los electrones transmitidos ya sean no dispersados o dispersados elástica o inelásticamente, para formar una imagen del espécimen con alta resolución [80]. La resolución que puede alcanzar esta microscopía es muy elevada, pudiéndose distinguir en las imágenes obtenidas el espaciamiento interplanar e incluso posiciones atómicas.

Un microscopio electrónico, en general, está compuesto por una fuente de electrones (un filamento de tungsteno calentado al vacío), una serie de lentes magnéticos y una pantalla fluorescente que emite luz cuando es perturbada por los electrones. Toda la trayectoria, de la fuente a la pantalla, se lleva a cabo en vacío y la muestra debe ser muy delgada para poder penetrarla [81].

Para la microscopía electrónica de barrido (SEM), se empleó un microscopio de barrido marca JEOL 5900 LV y el análisis químico se hizo en el equipo OXFORD ISIS.

4. Desarrollo experimental

Para la técnica TEM se utilizó 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.

4.2.4 Espectroscopía Raman

Esta técnica se empleó para conocer los tipos de vibraciones presentes en los materiales, los cuales están asociados a su estructura.

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico e inorgánico permitiendo su identificación. Es una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesidad de hacer algún tratamiento especial y no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no destructiva. Aunque dependiendo de la cantidad de energía suministrada durante el análisis, la muestra puede llegar a presentar algunas modificaciones en su estructura [82].

La espectroscopía Raman estudia la luz dispersada en lugar de la absorbida o emitida. Una molécula puede absorber un fotón si la energía de éste coincide con una diferencia entre los niveles cuánticos. La espectroscopía Raman involucra un proceso de dispersión inelástico, los fotones incidentes pueden perder o ganar energía debido a que son dispersados inelásticamente por la creación o la destrucción de fonones en el material. En este proceso, la energía de los fotones incidentes no es igual a la energía de los fonones creados, así la energía restante corresponde a otro fotón de energía y dirección de propagación distinta al incidente [83].

La espectroscopía Raman es muy utilizada en diversas áreas del conocimiento. Su carácter no destructivo la vuelve muy atractiva en caracterización de materiales. La espectroscopía Raman se utiliza comúnmente en química, ya que la información vibracional es muy específica para los enlaces químicos de las moléculas. Por lo tanto, proporciona una huella dactilar de la molécula que puede ser identificada [84].

Los espectros de Raman fueron obtenidos en el equipo HR Lab Ram 800, el sistema está equipado con un microscopio focal, BX 40. Cuenta con un láser Nd:YAG (532 nm) que operó con una potencia de 10 mW.

4.2.5 Espectroscopía de Infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica se empleó con la finalidad de monitorear el tipo de vibraciones presentes en los materiales sintetizados, comparando con el del precursor TiO₂ anatasa.

Los espectros de infrarrojo para los materiales sintetizados así como el precursor, fueron obtenidos en un espectrómetro FT-IR 640-IR marca Varian, en un intervalo de frecuencia del barrido de 4000-400 cm⁻¹. Como los materiales son sólidos fue necesario preparar pastillas para llevar

4. Desarrollo experimental

acabo el análisis. Las pastillas empleadas fueron preparadas in situ con ayuda del pastillador que posee el equipo.

4.3 Evaluación catalítica de materiales sintetizados

El desempeño de los nanomateriales sintetizados, fue evaluado en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol.

4.3.1 Síntesis de biodiesel: reacción de transesterificación

Se llevó a cabo la reacción de transesterificación, para la obtención de biodiesel, empleando como catalizador los materiales sintetizados. Las reacciones se realizaron a las mismas condiciones de reacción, con la finalidad de evaluar el desempeño de los catalizadores obtenidos.

Las reacciones de transesterificación se realizaron en un reactor Parr, equipado con un agitador mecánico. El reactor empleado para las reacciones se muestra en la figura 4.1. El reactor fue cargado con 27 g de aceite de soya (grado alimenticio) y 25.2 mL de metanol (CH_3OH , Aldrich) manteniendo una relación molar 1:20, posteriormente se agregaron 0.5 g del catalizador sintetizado, que corresponde al 1 % en peso con respecto al peso total de la mezcla reaccionante. Para mantener una temperatura constante 80 °C, se utilizó una mantilla de calentamiento con controlador de temperatura. Los tiempos de reacción examinados fueron: 1, 2 y 6 h.



Figura 4.1 Reactor empleado en la reacción de obtención de biodiesel.

Transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla resultante fue centrifugada a 5000 rpm durante 5 minutos, para separar el catalizador. Posteriormente se colocó en un embudo de separación, y se dejó allí hasta que se separara el biodiesel del resto de la mezcla de reacción. La separación del biodiesel se puede observar mediante la formación de dos fases como se muestra en la figura 4.2.

4. Desarrollo experimental



Figura 4.2. Fases presentes durante la separación biodiesel, fase superior biodiesel, fase inferior exceso de alcohol y aceite que no reaccionó.

De las dos fases que se observan en la figura 4.2 la de color amarillo es la correspondiente a los metil ésteres que forman el biodiesel, la de color rosáceo es la que contiene el exceso de metanol, triglicéridos que no reaccionaron y la glicerina formada como producto secundario de la reacción de transesterificación.

Cuando el biodiesel producido se separó de la mezcla de reacción, éste se sometió a caracterización para determinar la composición de metil ésteres y su viscosidad.

4.3.2 Caracterización de biodiesel

El biodiesel obtenido fue analizado y caracterizado, mediante resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN) y se determinó la viscosidad cinemática.

a) Resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN)

La ^1H RMN se empleó para cuantificar los metil ésteres formados en la reacción de transesterificación, esto, para calcular el rendimiento de biodiesel y evaluar el desempeño de los materiales sintetizados en el presente trabajo.

La reacción de transesterificación de los aceites vegetales o grasas animales con un alcohol monohídrico, tal como el metanol, en presencia de un catalizador, dan como resultado los correspondientes monoalquil ésteres.

Mediante la ^1H RMN se puede monitorear la conversión de ésteres. Del esquema de reacción general figura 4.3, donde se muestran los protones que se usan para la cuantificación. Se denotan como (**A**) los protones de metilenos adyacentes al grupo éster en los triglicéridos que

4. Desarrollo experimental

aparecen en 2.3 ppm (**G**) los protones glicéricos y (**M**) son los protones de los metil ésteres, los cuales aparecen después de la reacción en 3.7 ppm [85].

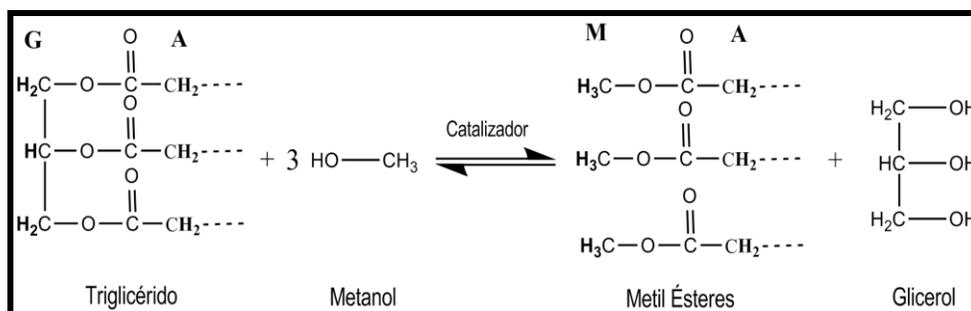


Figura 4.3 Esquema de reacción de transesterificación

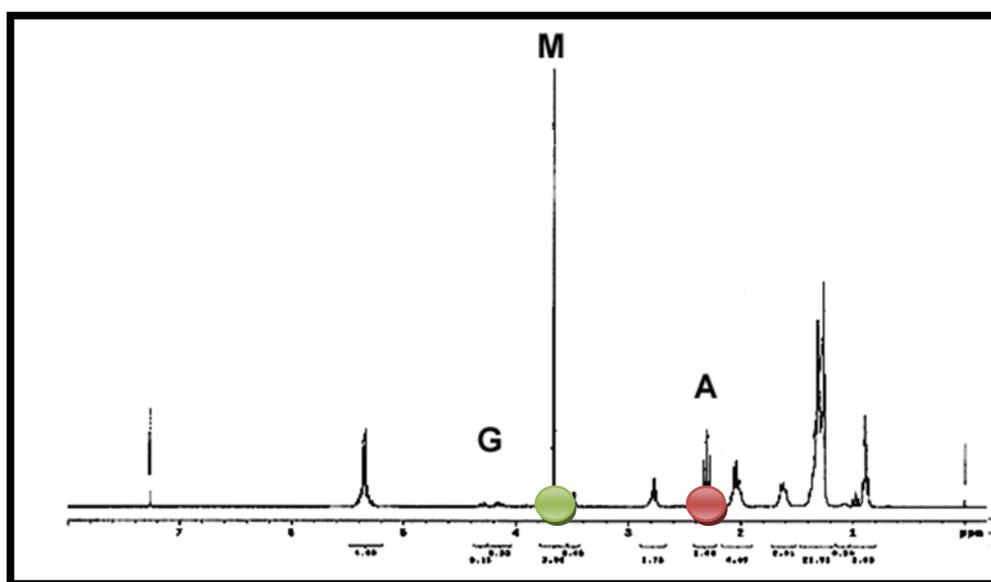


Figura 4.4. Espectro de ^1H RMN de la reacción de transesterificación en progreso.

En la figura 4.4, se muestra el espectro de ^1H RMN de una muestra, de la mezcla de reacción para la obtención de biodiesel. La señal en 3.7 ppm (círculo verde) corresponde a los protones de los metil ésteres, mientras que la señal en 2.3 ppm (círculo rojo) es atribuido a la señal de los protones glicéricos. Ambas señales son integradas y los valores obtenidos se introducen en la ecuación (25) para obtener la conversión de ésteres.

$$C_{ME} = 100 \cdot \left(\frac{3 \cdot I_{ME}}{2 \cdot I_{TAG}} \right) \quad (24)$$

C_{ME} : la conversión de metil ésteres (%)

4. Desarrollo experimental

I_{ME} : es el valor de la integración del pico de los protones de los metil ésteres formados

I_{TAG} : es el valor de la integración del pico de los protones glicerídicos en los triglicéridos del aceite vegetal.

b) Medición de viscosidad

La medición de la viscosidad se hizo para verificar que el biodiesel obtenido cumple con las especificaciones de las normas ASTM D6751-08 y EN14214 [11, 20]. La viscosidad del biodiesel debe estar reportada en un intervalo de 1.9-6.0 y 3.5-5.0 para EE.UU.AA. y Europa, respectivamente, cuando la medición se hace a 40 °C.

Para determinar la viscosidad se empleó un viscosímetro de rutina Cannon-Fenske 100, número de serie V857, el cual es empleado en la determinación de la viscosidad cinemática de derivados del petróleo o lubricantes. El procedimiento seguido se describe a continuación.

El viscosímetro limpio y seco fue cargado con la muestra a medir, se sumergió en un baño a temperatura constante de 40 °C. Se dejó allí durante 10 minutos, posteriormente, se succionó el líquido hasta por encima de la línea superior y desde allí se tomó el tiempo que tardó en fluir libremente desde la línea superior hasta la línea marcada en la parte inferior del viscosímetro, esto se realizó por triplicado para cada una de las muestras. En la figura 4.5 se muestra el viscosímetro empleado.

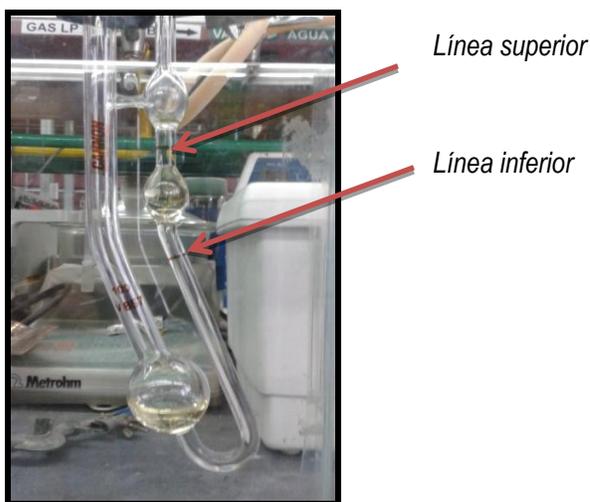


Figura 4.5 Viscosímetro Cannon-Fenske usado en la determinación de la viscosidad cinemática.

Para calcular la viscosidad cinemática de la muestra en mm^2/s (cSt) se multiplicó el tiempo, en segundos, que tardó el biodiesel en fluir libremente de la línea superior a la inferior del viscosímetro, por la constante del viscosímetro, cuyo valor a 40 °C es de $0.01680 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ (c St/s), el porcentaje de incertidumbre es de 0.156%, para el equipo utilizado.

5. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

5.1 Caracterización de catalizadores sintetizados, primera serie

5.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica SEM fue utilizada para observar los cambios morfológicos que tuvo el precursor al ser sometido a tratamiento hidrotérmico. En la figura 5.1 se muestran las imágenes del precursor y de los materiales sintetizados a diferentes temperaturas.

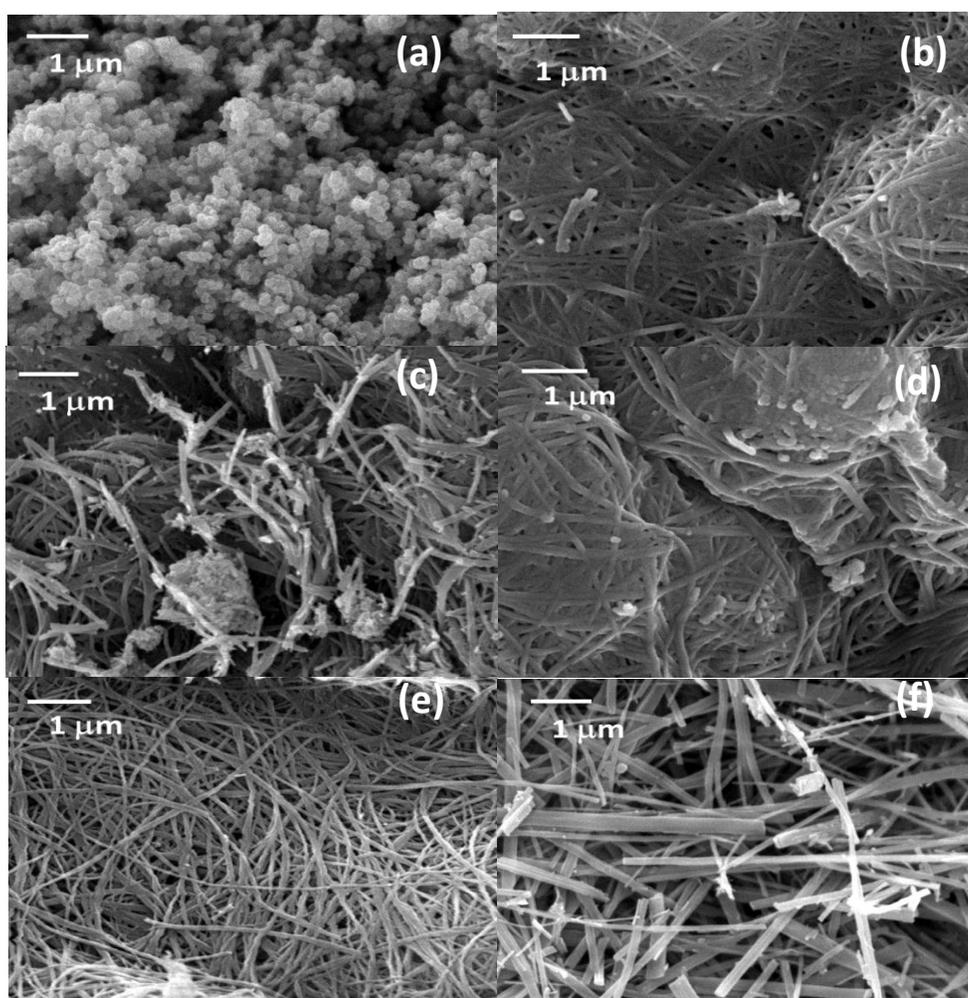


Figura 5.1 Imágenes SEM de: (a) precursor TiO_2 anatasa, (b) TNTNa140, (c) TNTNaK100, (d) TNTNaK120, (e) TNTNaK140, (f) TNTNaK160.

5. Resultados y su discusión

El precursor está formado por partículas esféricas de tamaño ≈ 120 nm. Al ser sometido a tratamiento hidrotérmico la morfología de las partículas del precursor se modifica. Para los materiales sintetizados, las imágenes muestran la presencia de partículas alargadas (hilos, fibras, etc.).

El material sintetizado como referencia TNTNa140 (figura 5.1 b), exhibe una morfología uniforme, donde se aprecia el efecto del tratamiento hidrotérmico sobre el precursor, que pasa de ser un material granular a un material formado por partículas alargadas como hilos o fibras.

En el material TNTNaK100 (Figura 5.1 c) se observa que no todo el TiO_2 se transformó en tubos, por lo que aún se pueden distinguir algunas partículas del precursor. Para el material TNTNaK120 y TNTNaK140 (figura 5.1 d y e, respectivamente), se observa la misma morfología que en el material sintetizado como referencia, estructuras alargadas de tamaño uniforme. A $160^\circ C$, TNTNaK160, (figura 5.1 f) también se obtuvieron estructuras alargadas, pero más grandes y de tamaño irregular. Por lo tanto, la temperatura de síntesis óptima para obtener estructuras de tamaño uniforme está en un intervalo de 120 a $140^\circ C$.

Los materiales sintetizados fueron preparados esperando obtener un contenido teórico de Na y K correspondiente a 10.85% en peso y 2.04% en peso de Na_2O y K_2O , respectivamente. Mediante SEM se determinó la composición química elemental de los materiales. Dicha información se encuentra condensada en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Composición química de los catalizadores.

Material	Composición química SEM			
	Na_2O % peso	K_2O % peso	TiO_2 % peso	Fórmula empírica
TNTNa 140	10.4		89.6	$Na_{1.7}Ti_3O_7 * nH_2O$
TNTNaK100	10.6	1.2	88.2	$Na_{1.7}K_{0.12}Ti_3O_7 * nH_2O$
TNTNaK120	10.8	1.4	87.8	$Na_{1.8}K_{0.14}Ti_3O_7 * nH_2O$
TNTNaK140	10.7	1.3	88.0	$Na_{1.8}K_{0.13}Ti_3O_7 * nH_2O$
TNTNaK160	10.5	1.2	88.3	$Na_{1.7}K_{0.12}Ti_3O_7 * nH_2O$

En diversos trabajos se ha mostrado evidencia de que el trititanato posee una estructura con fórmula general $Na_xH_{2-x}Ti_3O_7 * nH_2O$ donde x y n dependen del grado de intercambio de protones con el sodio durante el procedimiento de lavado [64]. En la tabla 5.1 se presentan las composiciones químicas de los materiales sintetizados y la fórmula a la que se adecuan. Para este caso en particular, la fórmula química general que tienen los materiales es $Na_xK_yTi_3O_7 * nH_2O$ donde x varía de 1.7 a 1.8, y y cambia desde 0.12 a 0.14. Estos valores de x

5. Resultados y su discusión

y y son ligeramente menores que los esperados. Esto puede deberse a que los materiales sintetizados, pasan por un proceso de lavado, en el cual, llegan a intercambiarse iones de Na^+ y K^+ de la estructura por protones del ácido con el que es lavado. Además después de realizar un análisis térmico, se determinó que las muestras se encuentran hidratadas, y el contenido de agua es de 19 %.

Se observa que la cantidad de Na y K aumenta cuando se aumenta la temperatura de síntesis, alcanzando su máximo valor en 120 °C. Después de esta temperatura el contenido de Na y K soportado en la estructura disminuye.

5.1.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Mediante esta técnica, se corroboró la existencia de estructuras nanotubulares, y algunas de las características físicas de las muestras sintetizadas. En la figura 5.2 se muestran las imágenes obtenida de la técnica TEM, en las cuales se observa la presencia de estructuras tubulares de diferentes tamaños.

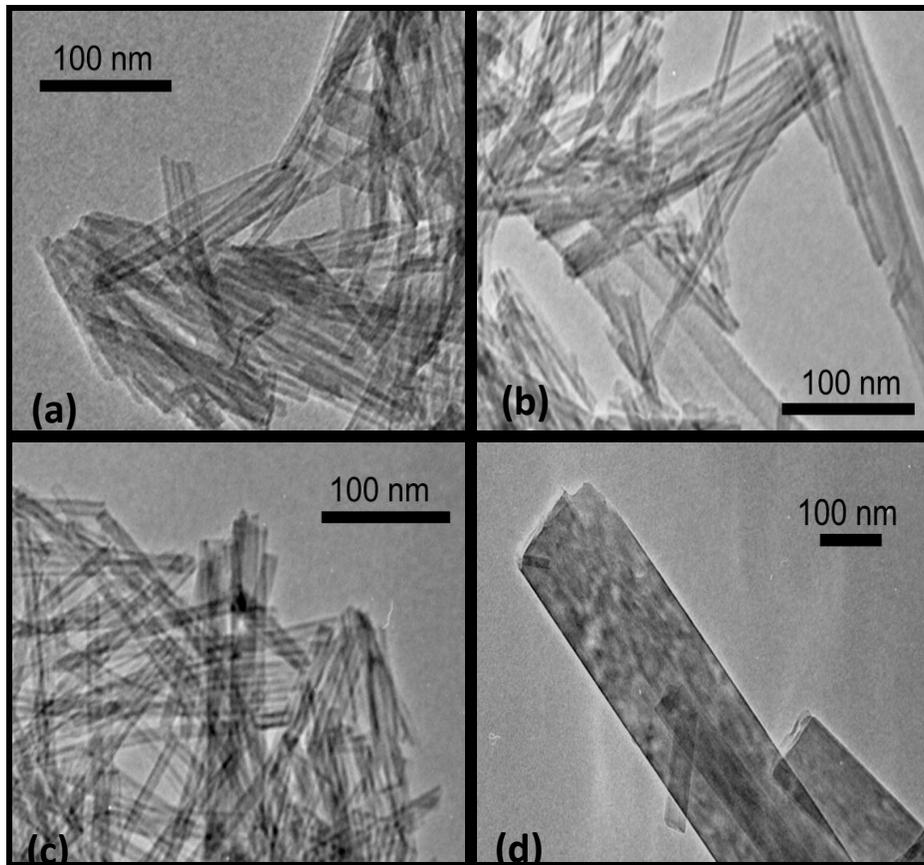


Figura 5.2. Imágenes TEM de la serie de materiales: a) TNTNaK100, b) TNTNaK120, c) TNTNaK140, d) TNTNaK160.

5. Resultados y su discusión

En la figura 5.2, se muestran los materiales sintetizados a diferentes temperaturas los cuales presentan una morfología de estructuras tubulares con diferentes tamaños. Se observa una distribución aleatoria de las estructuras, las cuales forman pequeños aglomerados y espacios vacíos entre los nanotubos. También se aprecia que las nanoestructuras son abiertas en ambos extremos.

Los nanotubos obtenidos tienen un largo promedio de 200 a 900 nm, con un diámetro interno de 3 nm, aproximadamente. Los nanotubos están compuestos por 3 o 4 capas, con una distancia de 0.8-0.9 nm, aproximadamente, entre cada capa de pared.

El patrón SAED (Selected Area Electron Diffraction) se muestra en la figura 5.3., los anillos de difracción observados en la muestra, sugieren que se trata de nanotubos concéntricos, estos planos de reflexión, ordenados desde el centro hacia afuera, corresponden a las distancias interplanares (1 0 1), (1 0 2), (3 0 2) y (0 2 0) de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ de acuerdo con la tarjeta JPCDS 031-1329.

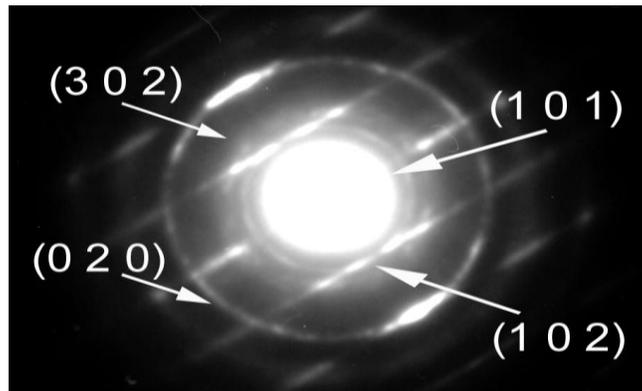


Figura 5.3. Patrón de difracción SAED de TNTNaK120.

Los resultados obtenidos por TEM y SAED indican que se obtuvieron estructuras nanotubulares formadas por varias capas concéntricas y las distancias interplanares de estas estructuras corresponden a la fase cristalina del trititanato de sodio.

5.1.3. Fisisorción de N_2

Con la técnica de fisisorción de N_2 , se determinaron las propiedades texturales de los materiales sintetizados. En la primera serie de catalizadores se varió la temperatura de síntesis, manteniendo la relación Na:K constante.

La figura 5.4., muestra las isotermas de adsorción de los materiales sintetizados. Éstas corresponden a isotermas del tipo IV con histéresis H3, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [86], la cual corresponde a materiales mesoporosos con aglomerados de poros de placas paralelas (slit-shaped) que dan lugar a poros en forma de rendija.

5. Resultados y su discusión

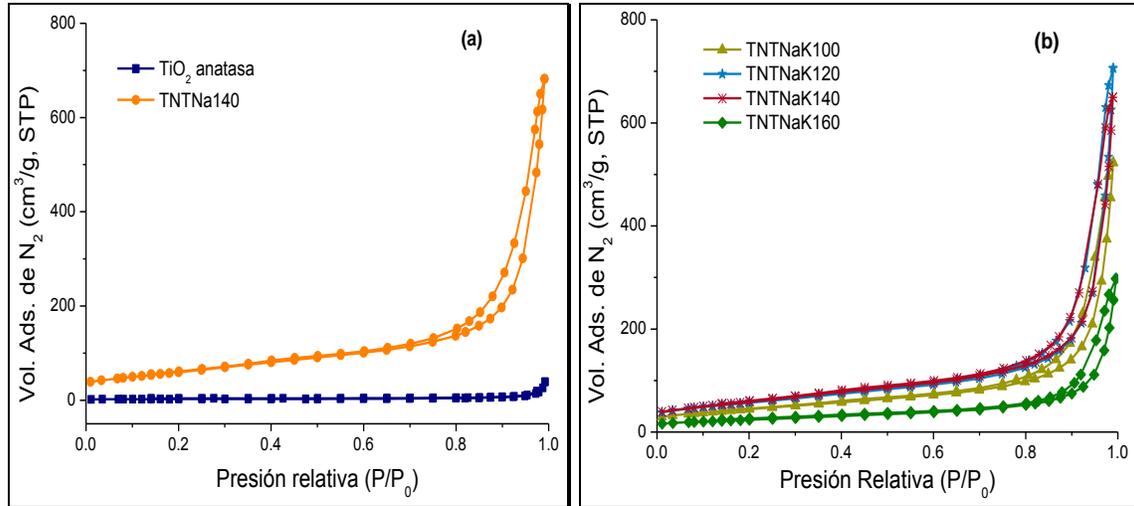


Figura 5.4. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 : (a) precursor TiO_2 y el catalizador de referencia TNTNa140 y (b) primera serie de materiales TNTNaK100-TNTNaK160.

Al comparar la curva de adsorción-desorción de N_2 del precursor con las de los nanomateriales sintetizados, se observa un incremento en la cantidad de N_2 adsorbido, lo cual se traduce en un aumento en el volumen de poro y área superficial específica de los materiales.

Entre los materiales sintetizados a diferentes temperaturas, se observa que TNTNaK120 es el que adsorbió mayor cantidad de N_2 , mientras que el TNTNaK160 es el que adsorbió menos N_2 . Otra de las características texturales que se obtiene mediante la técnica de fisorción de N_2 es la distribución del tamaño de poro. Las distribuciones obtenidas en el presente trabajo se muestran en la figura 5.5.

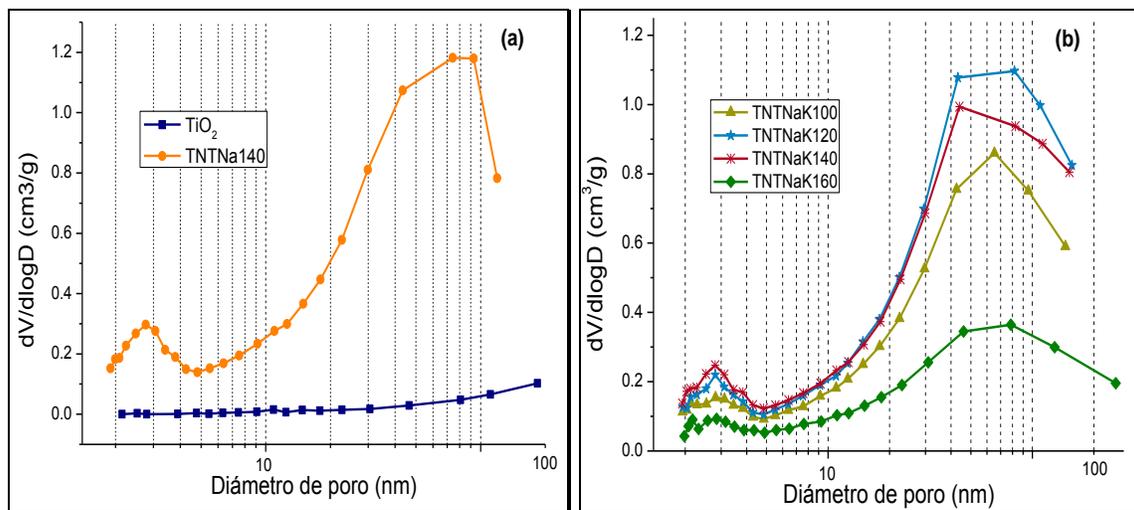


Figura 5.5. Distribuciones de tamaño de poros de: (a) precursor TiO_2 y catalizador de referencia TNTNa140, (b) primera serie de materiales TNTNaK100-TNTNaK160.

5. Resultados y su discusión

Se observa que el precursor TiO_2 , presenta una distribución unimodal con diámetro de poro mayor a 100 nm. Para los materiales sintetizados mediante tratamiento hidrotérmico, se puede distinguir una distribución bimodal, el primer pico corresponde a poros internos de los tubos y se encuentra situado aproximadamente en 3 nm. El segundo pico ubicado alrededor de 50-80 nm, es atribuido a los espacios vacíos entre los aglomerados de partículas (poros entre partículas) [89].

En la tabla 5.2 se encuentran condensadas las propiedades texturales del precursor y de los materiales sintetizados.

Tabla 5.2. Propiedades texturales del precursor y de los materiales sintetizados.

Material	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)
TiO_2	8	0.06	≈ 100
TNTNa 140	234	1.05	3, 75
TNTNaK100	161	0.82	3, 65
TNTNaK120	205	1.10	3, 82
TNTNaK140	213	1.01	3, 80
TNTNaK160	86	0.46	3,80

S_{BET} : área específica determinada por el método BET.

V_p : Volumen total de poros determinado a $P/P^0 \approx 0.98$

D_p : Tamaño de poros que corresponde a los máximos de la curva de distribución de tamaño de poro obtenida de la isoterma de adsorción de N_2 .

Se puede notar el efecto del tratamiento hidrotérmico sobre las propiedades texturales del TiO_2 , el cual tenía un área superficial específica de $8 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen de poro igual a $0.06 \text{ cm}^3/\text{g}$, un diámetro de poro mayor a 100 nm. Cuando el precursor reaccionó con la solución de NaOH:KOH a diferentes temperaturas de síntesis, las propiedades texturales del material se modificaron. Presentó aumento del área superficial específica, volumen de poro y cambio en la distribución del tamaño de poros, figuras 5.4 y 5.5.

El área superficial de los materiales presentó un aumento de aproximadamente 30 veces con respecto al área del precursor, siendo el material sintetizado como referencia TNTNa140, el que presentó la mayor área superficial. Los materiales de la serie TNTNaKx presentan valores de S_{BET} menores que TNTNa140. Esto es atribuido a la adición de potasio en la solución de síntesis, lo que aumenta la densidad de la estructura y las diferentes morfologías que se obtienen con la variación de la temperatura de síntesis.

5. Resultados y su discusión

En la figura 5.6 se muestra la tendencia que existe entre las propiedades texturales de los materiales sintetizados a diferentes temperaturas, específicamente, el área superficial BET y el volumen de poro, ya que éstas son dos de las principales características que se modifican durante el tratamiento hidrotérmico.

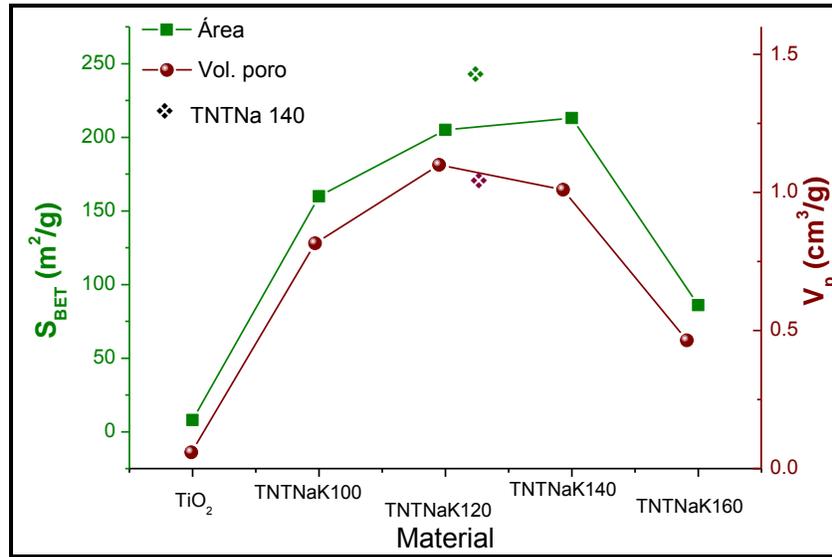


Figura 5.6. Área superficial (S_{BET}) y volumen total de poro (V_p) de los materiales de la serie TNTNaKx obtenidos mediante el tratamiento hidrotérmico a diferentes temperaturas.

La figura 5.6 presenta un aumento en las propiedades de los materiales con respecto a las propiedades del precursor. Se observa una dependencia del área superficial y volumen de poro de la temperatura de síntesis: conforme se aumenta la temperatura de síntesis aumentan sus propiedades, alcanzando su máximo valor en un intervalo de 120 a 140 °C. Después de este intervalo de temperatura, las propiedades texturales decrecen.

Los resultados obtenidos por fisisorción de N_2 , al igual que los obtenidos mediante SEM, señalan que la temperatura apropiada para realizar la síntesis de materiales nanoestructurados a partir de TiO_2 anatasa está entre 120 y 140 °C.

5.1.4. Difracción de rayos X

Para determinar las fases cristalinas presentes en el precursor TiO_2 y los materiales sintetizados, se empleó la difracción de rayos X de polvos.

Los patrones de difracción obtenidos para el precursor y el material de referencia se muestran en la figura 5.7.

5. Resultados y su discusión

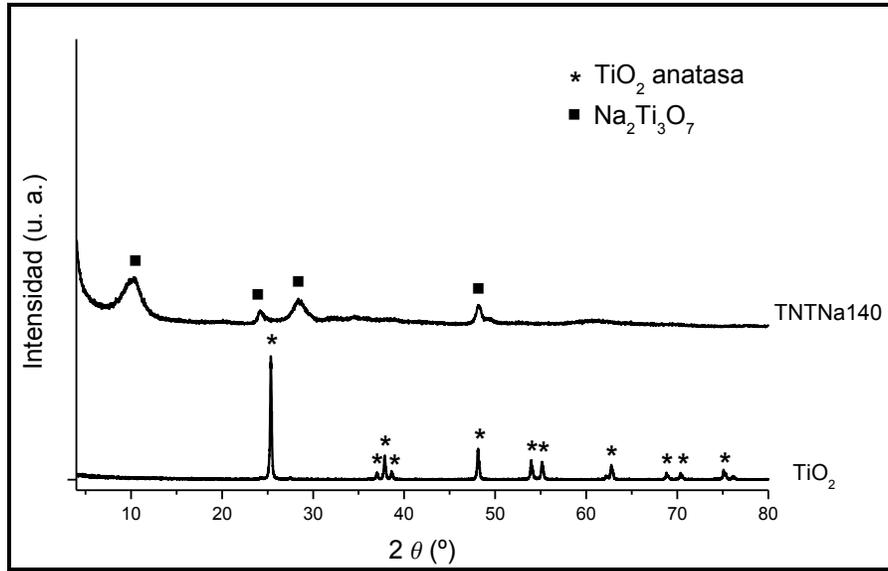


Figura 5.7. Patrones de DRX del TiO_2 precursor y del catalizador de referencia TNTNa140.

El precursor TiO_2 , presenta picos de difracción característicos de la fase cristalina del TiO_2 anatasa reportados en la tarjeta JCPDS 21-1272 (ver anexo C).

Después de someter al TiO_2 a tratamiento hidrotérmico la fase cristalina cambió, se observó cuatro señales principales, la primera está situada en el ángulo de barrido 2θ igual a 10.24. Esta señal está asociada a la distancia entre las capas que forman las paredes de nanotubos cuyo valor es de 0.864 nm.

Los picos de difracción obtenidos para material de referencia TNTNa140 y el precursor TiO_2 se encuentran en las tablas 5.3 y 5.4, respectivamente.

Tabla 5.3 Picos de difracción del catalizador de referencia TNTNa140.

Ángulo de barrido (2θ)	Distancia interplanar (nm)	Planos de reflexión			Fase cristalina
		h	k	l	
10.24	0.864	0	0	1	■
24.19	0.368	2	0	1	■
28.37	0.314	1	1	1	■
48.16	0.188	3	0	3	■

■ Fase cristalina $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

5. Resultados y su discusión

Tabla 5.4 Picos de difracción del precursor TiO_2 (fase anatasa, tarjeta JCPDS 21-1272).

Ángulo de barrido (2θ)	Distancia Interplanar (nm)	Planos de reflexión		
		h	k	l
25.32	0.351	1	0	1
36.94	0.237	1	0	3
37.80	0.238	0	0	4
39.60	0.227	1	1	2
48.16	0.188	2	0	0
53.95	0.169	1	0	5
55.07	0.166	2	0	4
62.73	0.148	2	0	4
68.71	0.137	1	1	6
70.40	0.134	2	2	0
75.07	0.126	3	0	1

Para la serie de catalizadores sintetizados a diferentes temperaturas, los patrones de DRX que se obtuvieron se muestran en la figura 5.8.

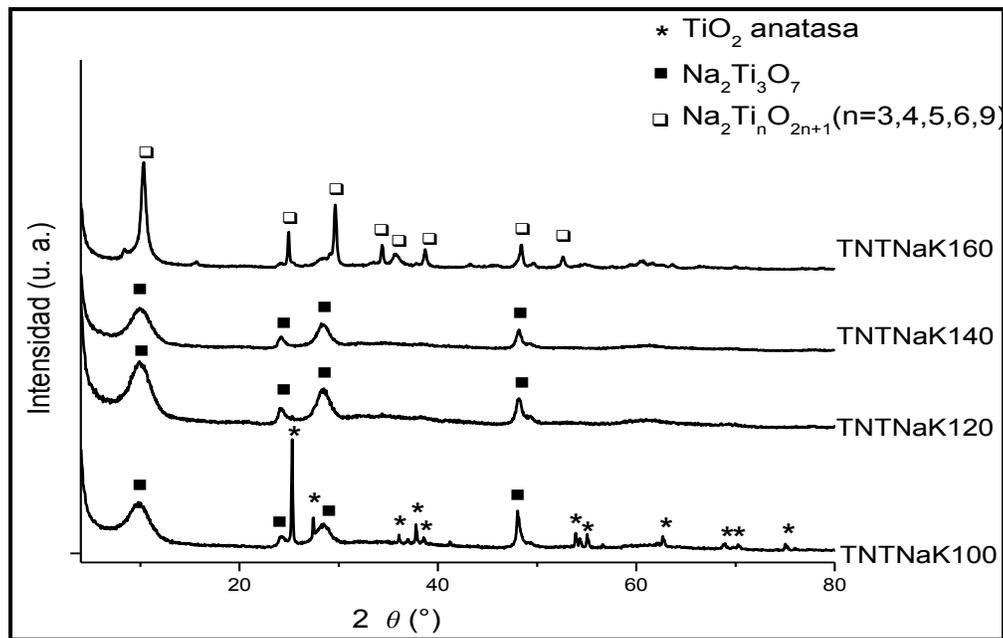


Figura 5.8 Patrones de DRX de la primera serie TNTNaK100-TNTNaK160.

5. Resultados y su discusión

Las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas tienen cambios significativos en las fases cristalinas en comparación con el material de referencia. Para el TNTNaK100 se observa la presencia de una mezcla de fases cristalinas de $Na_2Ti_3O_7$ y TiO_2 .

En la tabla 5.5 se muestran los picos obtenidos de la muestra TNTNaK100 y la fase cristalina a la cual se asocia cada pico de difracción.

Tabla 5.5. Picos de difracción del material TNTNaK100.

Ángulo de barrido (θ)	Distancia interplanar (nm)	Planos de reflexión			Fase cristalina
		h	k	l	
9.95	0.888	1	0	0	■
24.18	0.368	2	0	1	■
25.32	0.351	1	0	1	*
27.46	0.325	1	1	1	■
28.47	0.302	1	0	3	*
36.21	0.248	0	0	4	*
37.83	0.238	1	1	2	*
38.64	0.233	2	0	0	■
48.10	0.189	1	0	5	*
53.86	0.170	2	0	4	*
55.17	0.166	2	0	4	*
62.75	0.148	1	1	6	*
68.89	0.136	2	2	0	*
73.71	0.128	3	0	1	*
75.19	0.126	2	1	5	*

■ Fase cristalina $Na_2Ti_3O_7$, tarjeta JCPDS 031-1329

* Fase cristalina TiO_2 anatasa, tarjeta JCPDS 021-1272

Estos resultados indican que no hubo una completa conversión del TiO_2 durante la reacción con la solución alcalina a 100 °C. El pico de difracción en el ángulo de barrido 2θ igual a 9.95 ° es atribuido a la distancia interplanar entre las capas que forman las paredes del tubo, cuyo valor para este material es de 0.88 nm. Se observa un aumento ligero en la distancia interplanar, comparado con el TNTNa140 (tabla 5.3). Esto es debido a la adición del K en la estructura y su incorporación en los espacios interplanares.

5. Resultados y su discusión

En la tabla 5.6, se muestran los picos de difracción presentes en las muestras de TNTNaK120 y TNTNaK140, los cuales son característicos de la fase cristalina $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, de acuerdo con la tarjeta JDPDS 031-1329 (ver anexo C).

Tabla 5.6 Picos de difracción de TNTNaK120 y TNTNaK140.

Ángulo de barrido (θ)	Distancia interplanar (Å)	Planos de reflexión			Fase cristalina
		h	k	l	
9.93	8.899	1	0	0	■
24.43	3.640	2	0	1	■
28.61	3.117	1	1	1	■
48.26	1.884	3	0	3	■

■ Fase cristalina $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ tarjeta JCPDS 031-1329

Los resultados de la tabla 5.6 muestran únicamente la presencia de los picos de difracción de la fase cristalina $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, lo cual indica que el tratamiento hidrotérmico del TiO_2 fue completo, obteniéndose como producto principal y único el trititanato de sodio.

Para la muestra TNTNaK160 (tabla 5.7) en adición a las señales de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ se observan nuevos picos de difracción, los cuales están asociados a la presencia de nuevas fases cristalinas de diferentes titanatos de sodio de estructura laminal [94] (ver anexo C).

Tabla 5.7. Picos de difracción de TNTNaK160.

Ángulo de barrido (θ)	Distancia interplanar(Å)	Planos de reflexión			Fase cristalina
		h	k	l	
10.47	8.442	0	0	1	□
24.93	3.568	2	0	1	□
29.65	3.011	1	1	0	□
34.28	2.613	3	1	0	□
35.81	2.506	4	0	2	□
38.87	2.315	6	0	-1	□
48.39	1.879	1	1	-3	□
52.70	1.735	3	0	3	□

□ Fase cristalina $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$

5. Resultados y su discusión

El difractograma de la muestra sintetizada a 160 °C muestra cambios significativos comparados con las muestras sintetizadas en un intervalo de 120-140 °C. Estos cambios están asociados a diferentes fases cristalinas obtenidas debido al aumento en la temperatura de síntesis. Se puede notar que el pico en $\approx 10^\circ$ (2θ) se hizo mejor definido y angosto, lo que puede indicar el aumento del grosor de la pared de las estructuras nanotubulares en la dirección del plano (0 0 1). Esto, aunado a la disminución de las propiedades texturales, determinadas por fisiorción de N_2 , indican que a temperaturas $\geq 160^\circ\text{C}$ se obtienen estructuras nanotubulares más gruesas.

5.1.5. Espectroscopía Raman

La técnica de espectroscopía Raman, permite observar vibraciones presentes en los materiales, además, brinda información sobre los enlaces presentes.

En la figura 5.9, se muestra el espectro Raman obtenido para el precursor TiO_2 .

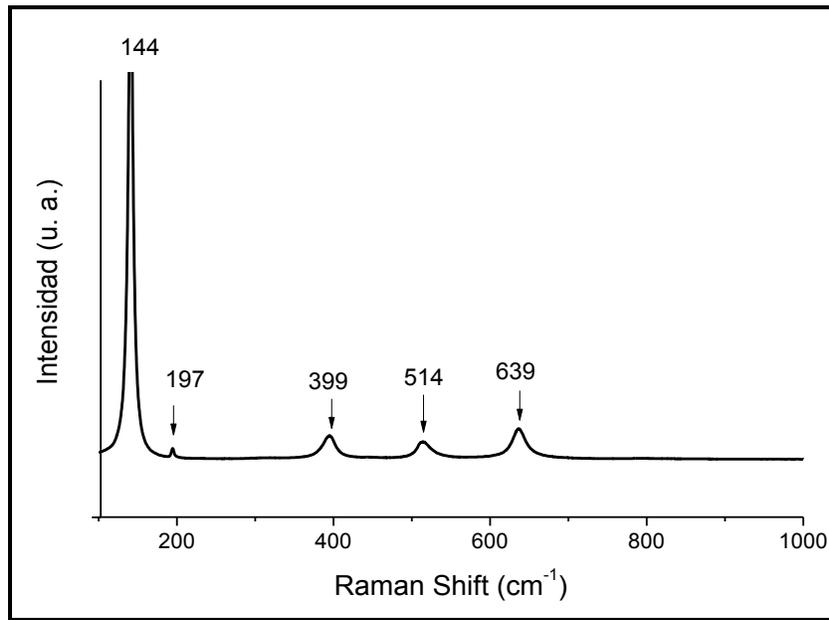


Figura 5.9. Espectro Raman del precursor TiO_2 .

La anatasa es una de las tres poli-formas naturales del TiO_2 . Tiene una estructura tetragonal, donde cada átomo de Ti se coordina octaédricamente con oxígenos. De acuerdo a este factor de grupo, la anatasa tiene seis modos activos en Raman ($A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$) y tres en infrarrojo ($A_{1g} + 2E_g$). El espectro Raman a temperatura ambiente presenta seis bandas perfectamente identificadas: 144 cm^{-1} (E_g , ν_6), 197 cm^{-1} (E_g , ν_5), 399 cm^{-1} (B_g , ν_4), 513 cm^{-1} (A_{1g} , ν_3), 519 cm^{-1} (B_{1g} , ν_2), 639 cm^{-1} (E_g , ν_1) [88].

5. Resultados y su discusión

La figura 5.9 muestra el espectro Raman del precursor empleado TiO_2 anatasa, en él se exhiben 5 de las 6 señales características del TiO_2 fase anatasa: 144 cm^{-1} , 197 cm^{-1} , 399 cm^{-1} , 514 cm^{-1} y 639 cm^{-1} . De acuerdo con algunos trabajos el espectro de anatasa está compuesto por 4 picos principales; el primero es fuerte y se encuentra en 144 cm^{-1} los otros tres de menor intensidad están en 399 cm^{-1} , 516 cm^{-1} y 639 cm^{-1} [88].

En la figura 5.10 se presenta el espectro Raman del material de referencia, TNTNa140. Al comparar el catalizador de referencia con el precursor (figura 5.9), se observan cambios significativos, algunas señales del precursor desaparecen, otras aparecen y algunas más presentan ligeros desplazamientos.

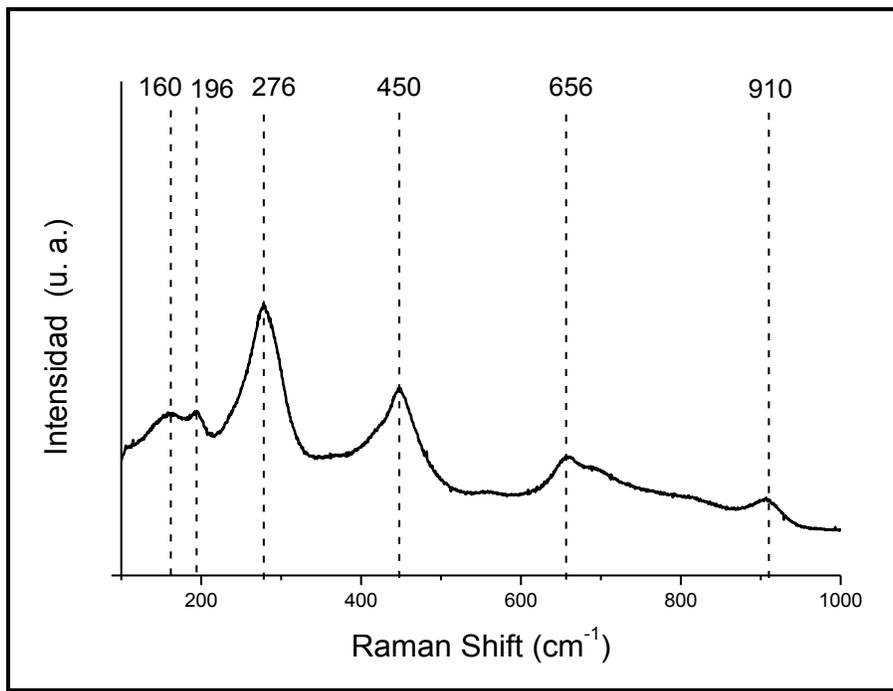


Figura 5.10. Espectro Raman del material de referencia TNTNa140.

La figura 5.10 muestra el espectro Raman obtenido para la muestra sintetizada como referencia, mediante tratamiento hidrotérmico a $140 \text{ }^\circ\text{C}$. Se encuentran marcadas con líneas punteadas las señales reportadas en trabajos anteriores, las cuales son asignadas a muestras de que contienen $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, con una estructura cristalina tubular. Estas señales características se encuentran en: 160 cm^{-1} , 196 cm^{-1} , 276 cm^{-1} , 456 cm^{-1} , 656 cm^{-1} , 910 cm^{-1} [89-92].

Para la serie de materiales sintetizados a diferentes temperaturas TNTNaK100-TNTNaK160, los espectros Raman obtenidos se muestran en la figura 5.11.

5. Resultados y su discusión

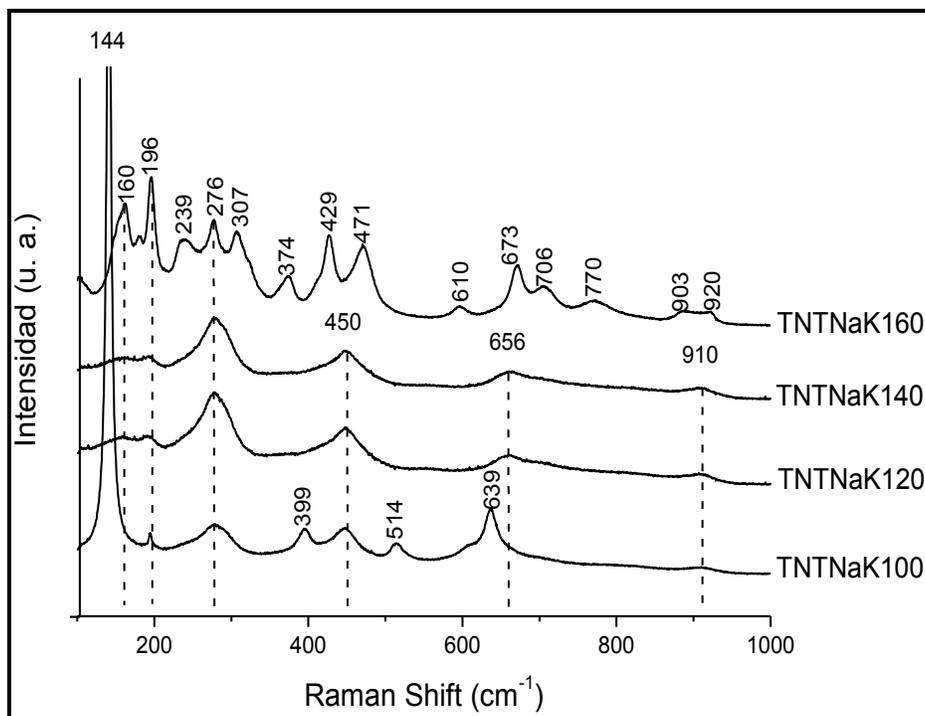


Figura 5.11. Espectro Raman de la serie de materiales sintetizados a diferente temperatura TNTNaK100-TNTNaK160.

En el espectro de la muestra TNTNaK100, aparecen todos los picos característicos del TiO_2 , y señales débiles de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Los espectros de las muestras TNTNaK120, TNTNaK140, presentan tres picos con una gran intensidad, situados en la frecuencia 276, 456, 656 cm^{-1} , estos picos, generalmente se asocian a vibraciones Na-O-Ti, Ti-O-Ti, Ti-O- Na de estructuras nanotubulares [93].

En el espectro de la muestra TNTNaK160, presenta muchos picos, la mayoría de ellos corresponden a señales de Ti-O, las vibraciones en 239, 304, 374 cm^{-1} son propias del modo de vibración de flexión simétrica. Las señales en 429 y 471 cm^{-1} corresponden a vibraciones asimétricas. Por último las vibraciones 673, 706, y 770 cm^{-1} se asocian a modos de tensión simétrica entre los enlaces Ti-O dentro de la estructura [95].

En la tabla 5.8 se muestran las posiciones de las bandas encontradas en los espectros Raman para cada uno de los materiales sintetizados, así como la asignación propuesta a cada banda [93-95].

5. Resultados y su discusión

Tabla 5.8. Posiciones de señales observadas en los espectros Raman de la primera serie de materiales sintetizados.

TiO ₂	TNTNa140	TNTNaK100	TNTNaK120	TNTNaK140	TNTNaK160	Asignación	Ref.
144	160	144	160	158	160	Ti-O	93
					180	Ti-O	93
197	196	193	192	193	196	Ti-O	94
					239	Ti-O	94
	276	280	278	277	276	Na-O-Ti	93
					307	Na-O-Ti	93
399		396			374	O-Ti-O	94
					429	O-Ti-O	93
514	450	450	450	450	471	Ti-O-Ti	94
639		514			610	Ti-O	95
	656	635	656	656	673	Ti-O-Na	95
	697		697	697	706	Ti-O-H	95
						estiramiento	
					770	Ti-O-H	93
						covalente	
	910		908	906	906	Ti-O	93
					920	Ti-O-Na	93

5.1.6. Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

En la figura 5.12 se muestra es espectro de IR del precursor empleado y de las muestras sintetizadas. El precursor de TiO₂ presenta una banda intensa en 540 cm⁻¹ que corresponde a vibraciones Ti-O (figura 5.11 a). Haciendo una ampliación de la región 700 a 480 cm⁻¹ se observó dos señales más, en 642 y 562 cm⁻¹ las cuales corresponden a señales de tensión simétrica y asimétrica, respectivamente, del enlace Ti-O [96]. Además cabe resaltar que debido a la naturaleza del precursor, éste presenta pocos grupos OH, por lo que no presenta bandas características de dichos enlaces en los intervalos de número de onda 2800-3700 cm⁻¹.

5. Resultados y su discusión

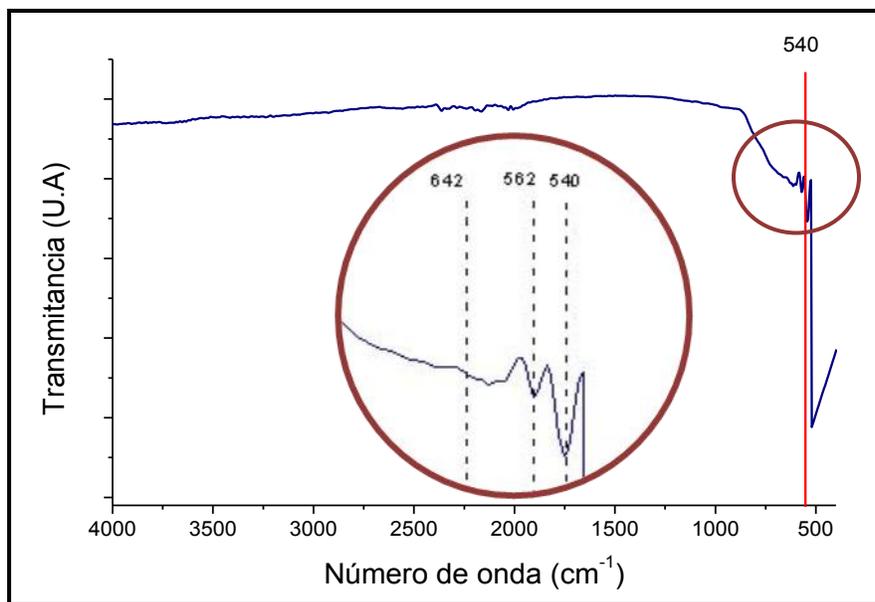


Figura 5.12. Espectros de IR del precursor TiO_2 anatasa.

En la figura 5.13 se muestran los espectros de IR de la primera serie de materiales sintetizados mediante tratamiento hidrotérmico a diferentes temperaturas.

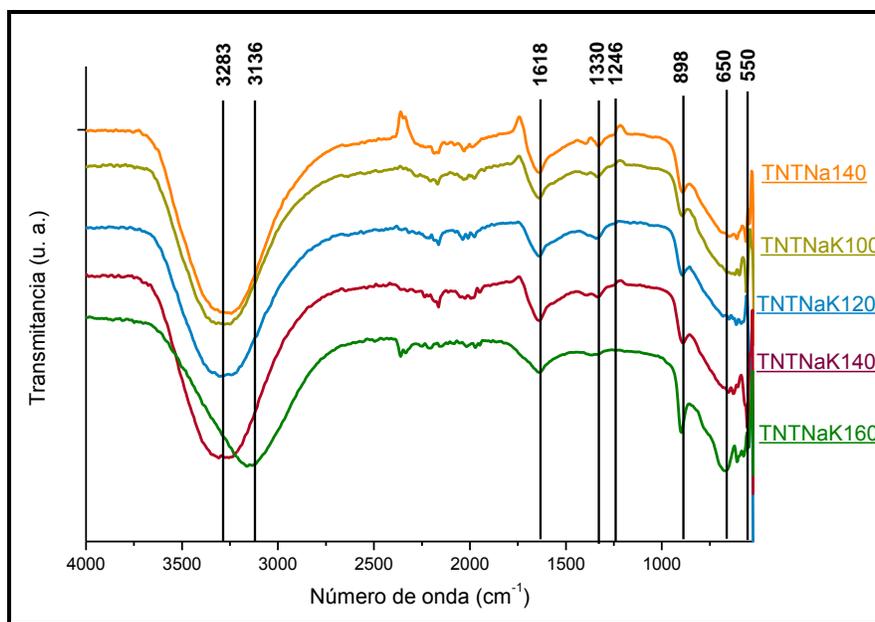


Figura 5.13. Espectros de IR de la primera serie de materiales TNTNaK100-TNTNaK160.

En la figura 5.14 se puede ver un acercamiento de la región 1200-500 cm^{-1} , donde se muestran las bandas correspondientes a las vibraciones de Ti-O, Ti-O-Na y Ti-O-H.

5. Resultados y su discusión

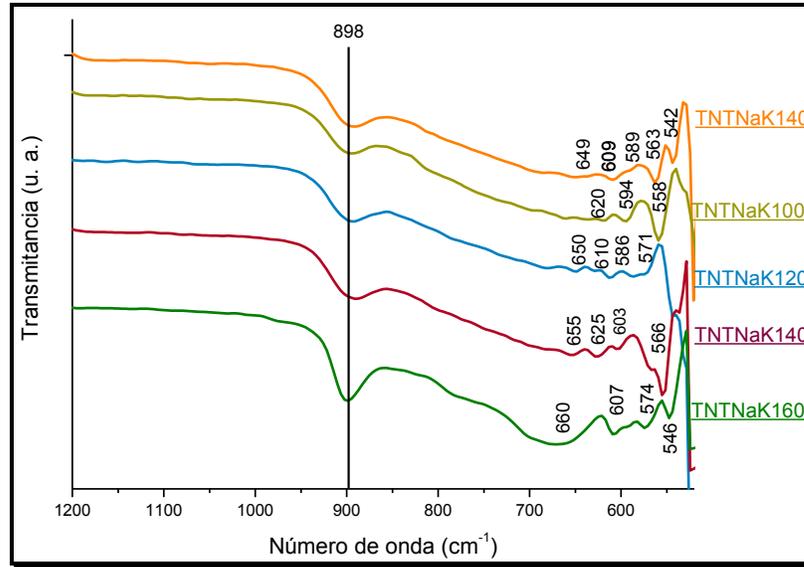


Figura 5.14. Ampliación de la región 1200-500 cm^{-1} del espectro de IR de la serie TNTNaK100-TNTNaK160.

En la tabla 5.9 se muestran las señales encontradas en los espectros de IR, así como la asignación al tipo de enlace a que corresponde.

Tabla 5.9. Señales en IR y asignación de bandas.

	Número de onda (cm^{-1})					Tipo de enlace	Tipo de vibración
	TNTNa140	TNTNaK100	TNTNaK120	TNTNaK140	TNTNaK160		
TiO ₂							
540	542	558	571	566	546	Ti-O	Esqueletal
562	563		586	603	574	Ti-O	Esqueletal
	589	594				Ti-O	Esqueletal
642	609	620	610	625	607	Ti-O-Na	
	649		650	655	660	Ti-O-Na	
	898	898	898	898	898	Ti-O-H	Tensión
	1246	1246	1246	1246	1246	Ti-O-H	
	1330	1330	1330	1330	1330	Ti-O-H	
	1618	1618	1618	1618	1618	O-H	Flexión
	3136	3136	3136	3136	3136	O-H	Tensión
	3283	3283	3283	3283	3283	O-H	Tensión

5. Resultados y su discusión

Los materiales sintetizados, figura 5.13 muestran varias bandas. Además de la banda de 540 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones Ti-O, aparecen otras bandas. La banda situada en $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a enlaces Ti-O-Ti y la señal en 898 cm^{-1} también son propios de los enlaces Ti-O, pero pertenecen a la forma octaédrica distorsionada del TiO_6 , cuyo oxígeno sin compartir puede ser afectado por diferentes iones [96, 97]. Las señales situadas en 1246 y 1330 cm^{-1} representan vibraciones de deformación del enlace Ti-O-H. En la zona de $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ se localizan modos de vibración asignados a los enlaces de Ti-O-Na [95].

En todos los espectros de los materiales sintetizados, se pueden observar las vibraciones de los enlaces de deformación y de estiramiento del grupo OH en 1618 y 3283 cm^{-1} . Entre estas bandas se encuentra traslapada la banda correspondiente a las vibraciones de Ti-OH, las cuales se localizan en el número de onda 3208 cm^{-1} [91, 92].

5.2. Evaluación catalítica de la primera serie de materiales

Los materiales sintetizados fueron evaluados en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol. Todas las reacciones se realizaron en el reactor Parr, manteniendo constante la temperatura de reacción ($80\text{ }^\circ\text{C}$), la relación molar aceite/alcohol (1:20) y la cantidad del catalizador (1 % con respecto a la masa de la mezcla de reacción).

5.2.1 Análisis de las muestras de biodiesel obtenidas por ^1H RMN

Las muestras de biodiesel obtenidas mediante la reacción de transesterificación del aceite de soya con metanol, fueron analizadas con ^1H RMN para determinar el contenido de los metil ésteres (ME) en las muestras.

Los resultados obtenidos en pruebas de actividad catalítica se muestran en la tabla 5.10.

Tabla 5.10. Rendimiento de biodiesel (ME) a diferentes tiempos de reacción con los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Rendimiento de ME (%)		
	1 h	2 h	6 h
TNTNa140	58.4	83.0	97.8
TNTNaK100	39.6	73.9	98.2
TNTNaK120	74.3	89.2	99.2
TNTNaK140	49.6	81.3	98.4
TNTNaK160	39.0	72.6	95.9

5. Resultados y su discusión

De los resultados obtenidos, se construyó una gráfica en la que se muestran los perfiles de rendimiento de biodiesel, con respecto al tiempo de reacción, para cada catalizador evaluado (figura 5.15).

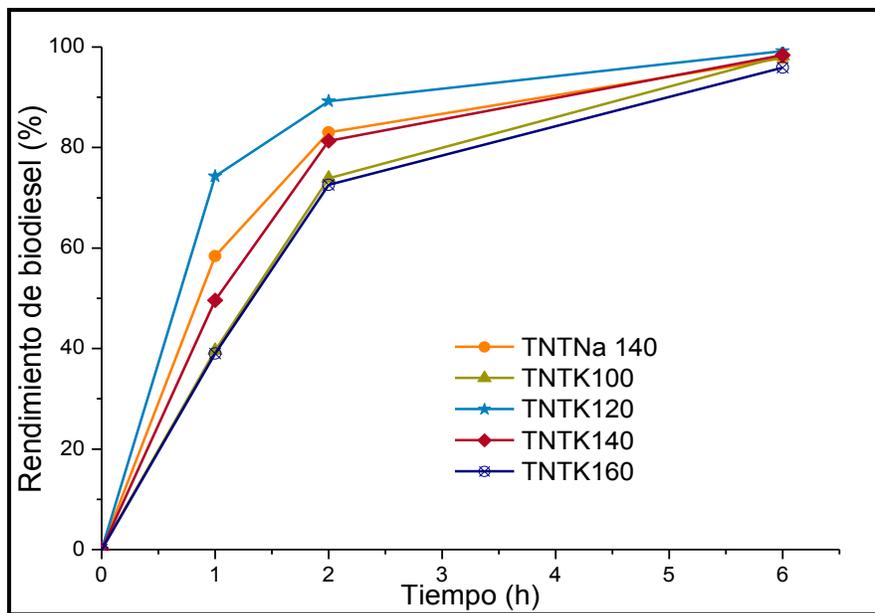


Figura 5.15. Perfiles de rendimiento de biodiesel vs tiempo de reacción para cada catalizador evaluado.

De los resultados obtenidos, se observa que el catalizador TNTNaK120 es el que permite obtener el mejor rendimiento de biodiesel para cada tiempo monitoreado, mientras que el TNTNaK160 resultó en el rendimiento más bajo. Esto podría estar asociado con las propiedades texturales y la composición química de los catalizadores. El TNTNaK120 tiene un área superficial mayor a $200 \text{ m}^2/\text{g}$, el volumen de poro del material es el mayor, comparado con los demás nanomateriales sintetizados a diferentes temperaturas. Con respecto a la composición química, éste es el que mayor cantidad de Na y K contiene en su estructura. La reacción de transesterificación se lleva a cabo utilizando catalizadores básicos, es evidente que la presencia de Na y K en la estructura, le confiere carácter básico al material y por lo tanto la reacción se ve favorecida en el rendimiento de biodiesel.

La norma Europea EN 14214, indica que la composición mínima de ésteres en el biodiesel para ser empleado en los motores es de 96.5 % [20]. Para los catalizadores sintetizados mediante tratamiento hidrotérmico, se observa que casi todos cumplen con la norma para un tiempo de reacción de 6 h, excepto el TNTNaK160, el cual exhibe las peores propiedades texturales.

Al analizar el rendimiento obtenido para un tiempo de reacción de 1 h, se puede apreciar mejor el efecto de la estructura obtenida en los materiales, cuando se varía la temperatura de

5. Resultados y su discusión

síntesis. Es evidente que la mejor temperatura de síntesis, no sólo para obtener las mejores propiedades texturales, sino también el mejor desempeño en la reacción, se encuentra en un intervalo de 120 a 140 °C. Las temperaturas de 100 y 160 °C, tienen un bajo desempeño en la reacción de transesterificación, esto es debido a que el catalizador TNTNaK100 presentó una mezcla de nanotubos y precursor TiO₂, por lo que esta temperatura no es suficiente para obtener estructuras uniformes. El material TNTNaK160 presenta una mezcla de estructuras cristalinas, así como las propiedades texturales más bajas y contenido de Na y K menor. Esto hace que la eficiencia de estos catalizadores en la reacción de transesterificación sea baja.

5.2.2 Medición de la viscosidad cinemática

La medición de la viscosidad cinemática se realizó utilizando un viscosímetro de rutina Cannon-Fenske, que se emplea para la determinación de la viscosidad cinemática de derivados del petróleo o lubricantes. Los resultados obtenidos para cada una de las muestras de biodiesel se encuentran en la tabla 5.11.

Tabla 5.11. Viscosidad del biodiesel obtenido en las pruebas de actividad catalítica.

Catalizador	Viscosidad (mm ² /s)		
	1 h	2 h	6 h
TNTNa140	7.8	5.3	4.2
TNTNaK100	11.7	6.0	4.1
TNTNaK120	6.0	4.9	3.9
TNTNaK140	9.5	5.5	4.0
TNTNaK160	11.0	6.1	4.4

Para observar el efecto de la reacción de transesterificación sobre la viscosidad, primero se determinó la viscosidad del aceite de soya grado alimenticio, empleado en las reacciones de transesterificación, cuyo valor fue de 32.9 mm²/s. La figura 5.16 muestra el cambio de viscosidad en la mezcla de reacción a diferentes tiempos, con cada uno de los catalizadores sintetizados de la primera serie de materiales.

5. Resultados y su discusión

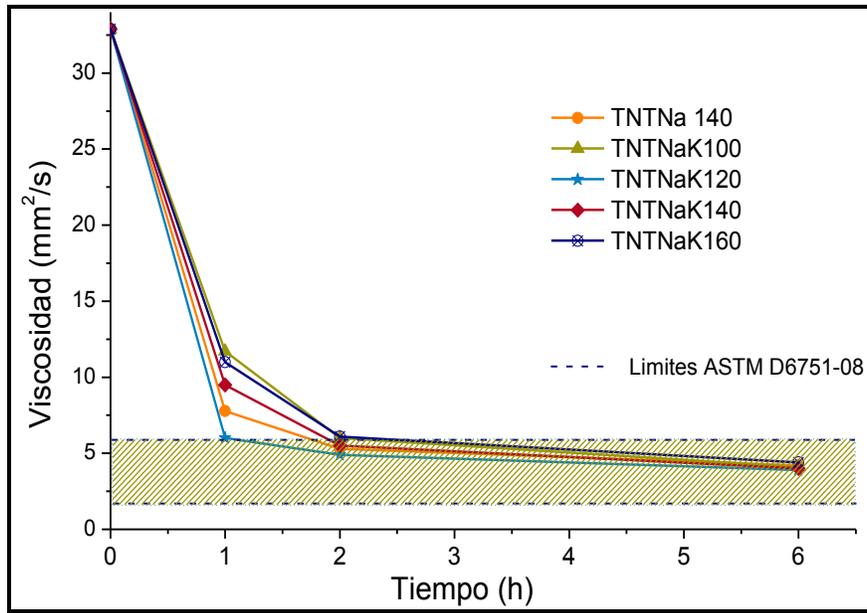


Figura 5.16. Cambio de la viscosidad en pruebas de actividad realizadas.

En la figura 5.16 se observan los valores de la viscosidad cinemática obtenidos con la primera serie de catalizadores. De acuerdo a la norma ASTM D6751-08, el intervalo de viscosidad está comprendido entre 1.9-6.0 mm²/s. Para un tiempo de reacción de 6 h, todos los materiales cumplen con la norma ASTM D6751-08, por lo que las muestras de biodiesel sintetizadas con cualquiera de los catalizadores, pueden ser consideradas y usadas como biodiesel.

Para la primera hora de reacción, el TNTNaK120 está dentro de la norma ASTM D6751-08, pero en el límite superior, lo cual, es suficiente para considerar que el biodiesel es de buena calidad y que este pueda ser empleado en una mezcla con diésel de petróleo B20 en un motor.

De los resultados obtenidos con la primera serie de nanomateriales, se observó que el TNTNaK120 presentó las mejores propiedades texturales, composición química, así como el mejor desempeño en la reacción de transesterificación. Por lo tanto, se decidió usar la temperatura de 120 °C, como temperatura de síntesis para producir la segunda serie de catalizadores.

5. Resultados y su discusión

5.3 Caracterización de catalizadores sintetizados, segunda serie

5.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes de SEM (figura 5.17) muestran la morfología de los nanomateriales sintetizados a 120 °C, variado la relación Na:K.

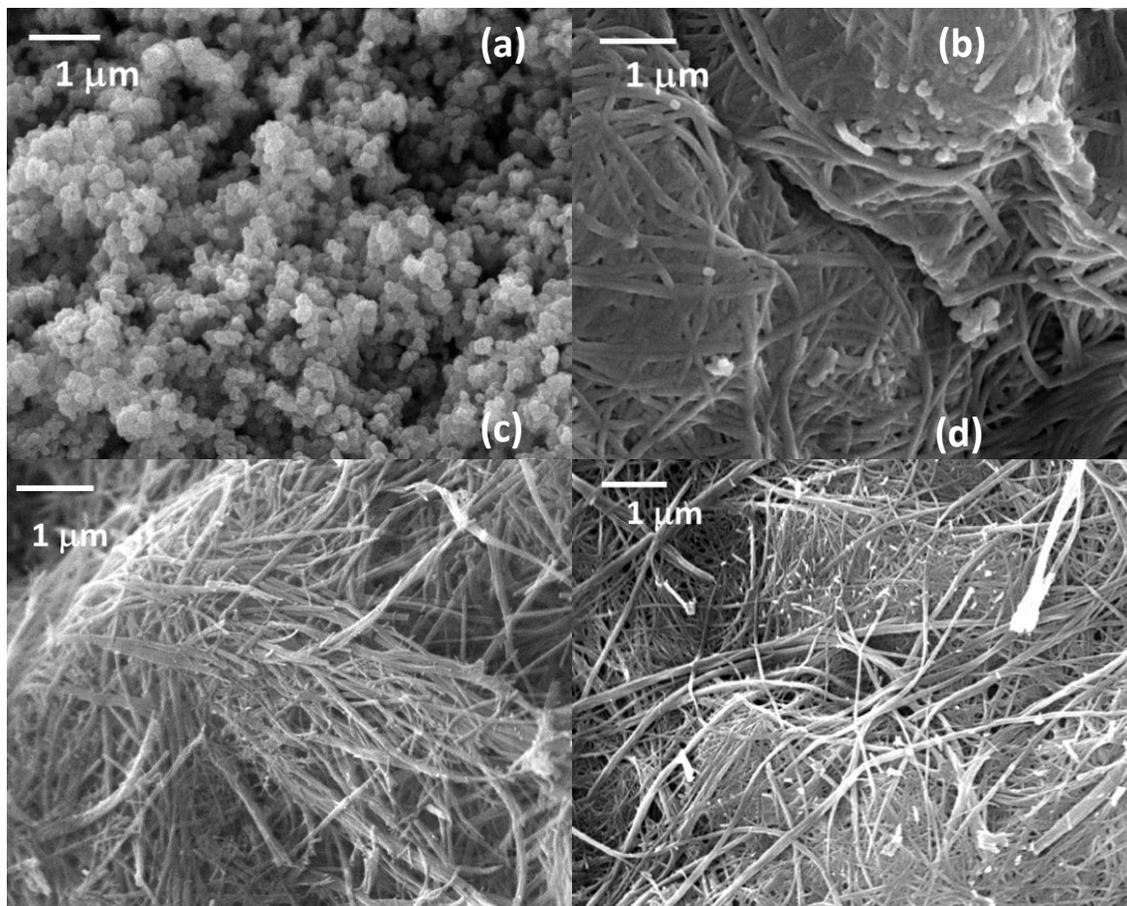


Figura 5.17. Imágenes SEM de: (a) TiO_2 anatasa, (b) $\text{TNTNaK}(10)120$, (c) $\text{TNTNaK}(20)120$, (d) $\text{TNTNaK}(30)120$.

Se observa que la morfología tubular permanece, aun cuando se aumenta la proporción de KOH en la solución de síntesis utilizada durante el tratamiento hidrotérmico.

La composición química teórica de Na y K que se esperaba para cada uno de los materiales sintetizados y la composición química obtenida mediante la técnica de SEM-EDX, se encuentran condensadas en la tabla 5.12.

5. Resultados y su discusión

Tabla 5.12. Composición química de la segunda serie de materiales TNTNaK(X)120.

Material	Composición teórica		Composición química SEM			
	Na (% peso)	K (% peso)	Na ₂ O (% peso)	K ₂ O (% peso)	TiO ₂ (% peso)	Fórmula empírica
TNTNa140	12.3	--	10.4	--	89.6	Na _{1.7} Ti ₃ O ₇ *nH ₂ O
TNTNaK(10)120	10.8	2	10.8	1.4	87.8	Na _{1.9} K _{0.18} Ti ₃ O ₇ *nH ₂ O
TNTNaK(20)120	10.3	3	11.1	3.1	85.8	Na _{1.9} K _{0.3} Ti ₃ O ₇ *nH ₂ O
TNTNaK(30)120	9.6	4	8.8	3.8	87.4	Na _{1.5} K _{0.4} Ti ₃ O ₇ *nH ₂ O

Para la segunda serie de materiales sintetizados, se mantuvo constante la temperatura de síntesis y se aumentó la proporción de KOH en la solución de síntesis. Se observó un incremento en la cantidad de K en las estructuras obtenidas, tal y como se esperaba que ocurriera. Con el Na, la incorporación en la estructura fue muy variada, ya que con la solución de 20 % de KOH se obtuvo mayor cantidad de Na incorporado, mientras que con la solución de 30% de KOH se incorporó menos Na. Este fenómeno es atribuido al intercambio iónico que existe durante el lavado de los materiales, como parte del procedimiento experimental para formar las nanoestructuras. La variación de KOH en la solución de síntesis durante el tratamiento hidrotérmico, es una buena técnica para incorporar K en las nanoestructuras.

5.3.2 Fisisorción de N₂

En la figura 5.18 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N₂ para los nanomateriales de la segunda serie TNTNaK(X)120

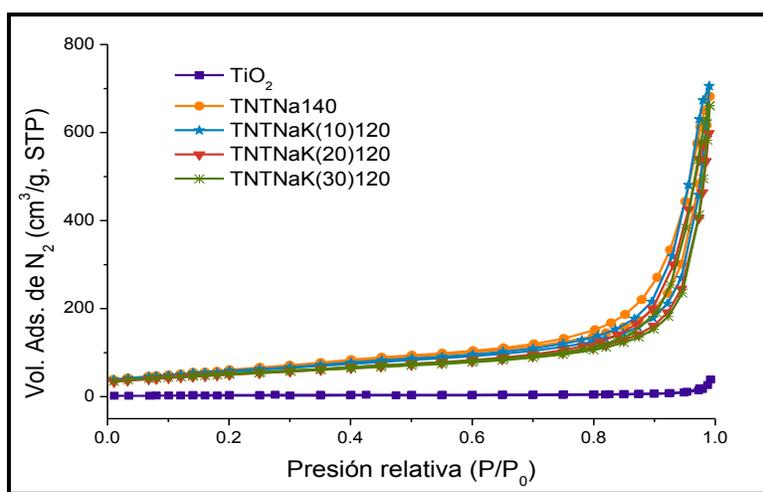


Figura 5.18. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ del precursor TiO₂ y de los materiales TNTNaK(X)120.

5. Resultados y su discusión

En la figura 5.18 se observa que las isothermas de todos los materiales sintetizados son del tipo IV con histéresis H3, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [86]. Al igual que en la primera serie de catalizadores, se trata de materiales mesoporosos con aglomerados de poros de placas paralelas (slit-shaped) que dan lugar a poros en forma de rendija.

Las distribuciones de poros de la segunda serie de materiales se muestran en la figura 5.19.

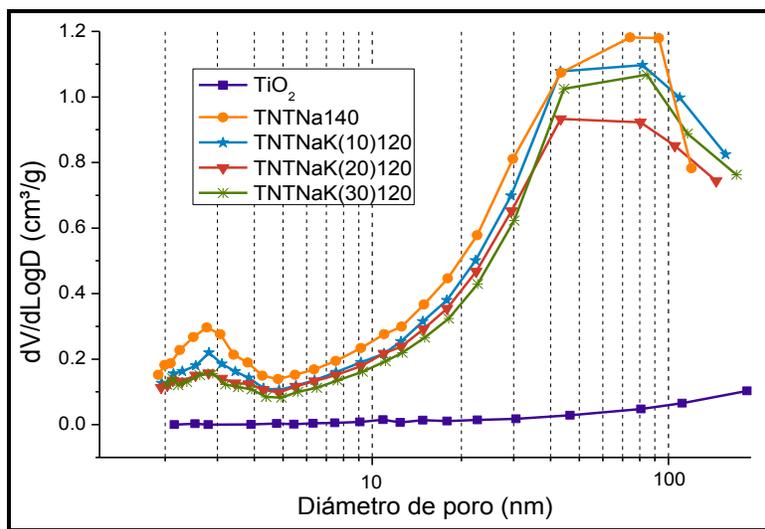


Figura 5.19. Distribuciones de poros para el precursor TiO_2 y los materiales $TNTNaK(X)120$.

El precursor TiO_2 , presenta una distribución unimodal con diámetro de poro mayor a 100 nm. Para los materiales $TNTNaK(X)120$ se puede distinguir una distribución bimodal, al igual que en la primera serie, el pico situado aproximadamente en 3 nm es atribuido a poros internos de los nanotubos. El segundo pico ubicado alrededor de 70-80 nm, es atribuido a los poros en los aglomerados que se llegan a formar entre las estructuras nanotubulares [87]. En la tabla 5.13 se muestran las propiedades texturales, de la segunda serie de materiales sintetizados.

Tabla 5.13. Propiedades texturales del precursor y de los materiales $TNTNaK(X)120$.

Material	S_{BET} (m^2/g)	V_P (cm^3/g)	D_P (nm)
TiO_2	8	0.06	> 100
TNTNa 140	234	1.05	3, 75
TNTNaK(10)120	205	1.10	3, 82
TNTNaK(20)120	180	1.03	3, 81
TNTNaK(30)120	180	0.93	3, 84

5. Resultados y su discusión

S_{BET} : área específica determinada por el método BET

V_P : Volumen total de poros determinado a $P/P^0 \approx 0.98$

D_P : tamaño de poros que corresponde a los máximos de la curva de distribución de tamaño de poro obtenida de la isoterma de adsorción de N_2

En la tabla 5.13 se observa que al aumentar la cantidad de KOH en la solución de síntesis, hay una pequeña disminución del área específica. En la figura 5.20 se aprecia el efecto de la incorporación de potasio sobre las propiedades texturales de los nuevos materiales.

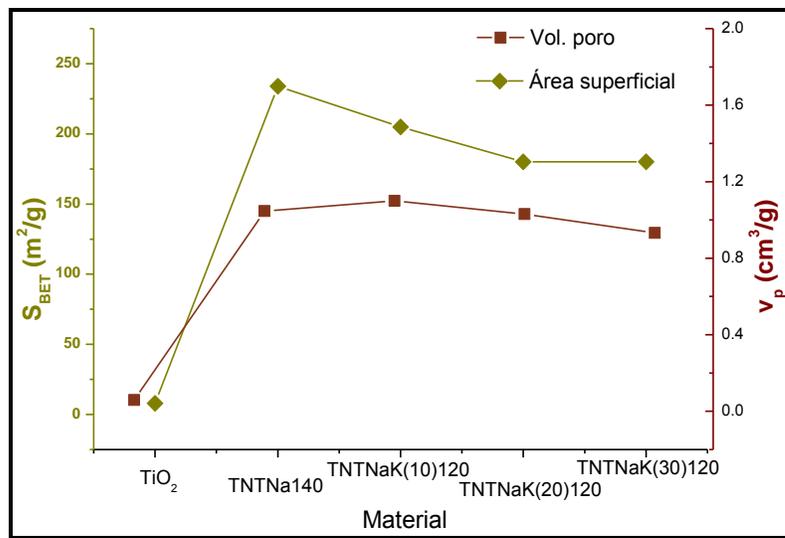


Figura 5.20. Efecto de la cantidad de potasio incorporado en materiales TNTNaK(X)120 sobre las propiedades texturales.

En la figura 5.20 se observa un aumento en el área específica y volumen de poro cuando el precursor TiO_2 se somete a tratamiento hidrotérmico, obteniendo la mayor área superficial cuando se emplea NaOH concentrado en la solución de síntesis. Al agregar KOH en la solución de síntesis, el área y volumen de poro comienzan a decrecer. Este efecto es atribuido a la presencia de K en los materiales lo que lleva a un aumento en la densidad del material con el incremento de KOH en la solución de síntesis. Esto explica la disminución de las características texturales específicas (relacionadas a 1 g de catalizador).

5.3.3 Difracción de rayos X

En la figura 5.21 se muestran las fases cristalinas presentes en las muestras TNTNaK(X)120.

Las difracciones del precursor TiO_2 han sido descritas anteriormente en el capítulo 5.1.4. Todas las señales fueron asignadas a la fase cristalina del TiO_2 anatasa, y se encuentran listadas en la tabla 5.3. Para la muestra de referencia TNTNa140 se habían identificado señales propias de la

5. Resultados y su discusión

fase cristalina $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Estos picos de difracción se vuelven a presentar en las muestras que fueron sintetizadas con diferente relación Na:K.

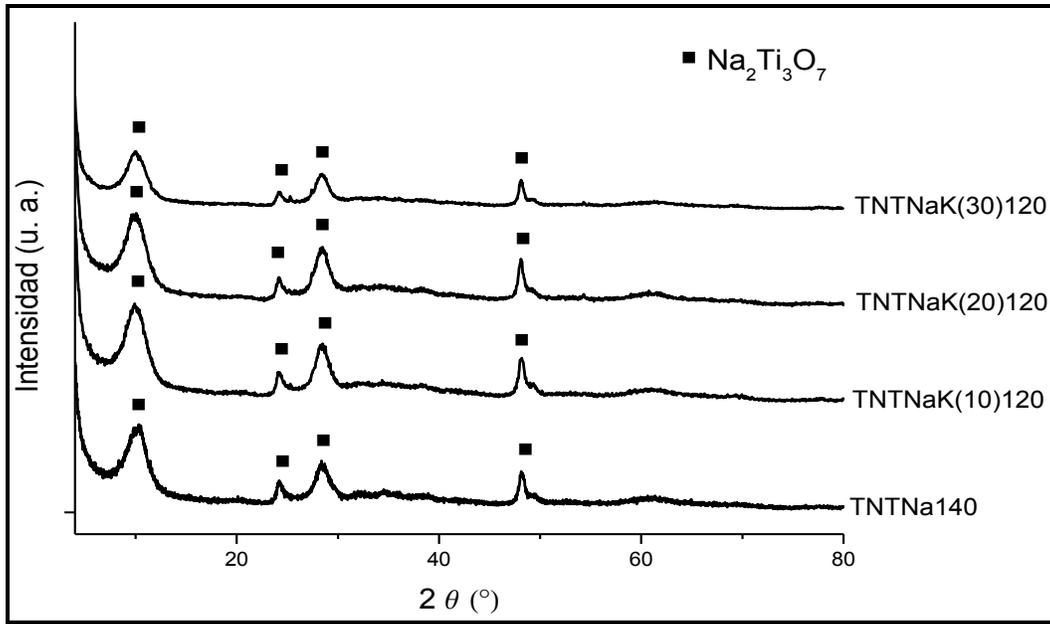


Figura 5.21. Patrones de DRX del TiO_2 y de las materiales $\text{TNTNaK}(X)120$.

En la tabla 5.14 se muestran las difracciones para la serie de materiales $\text{TNTNaK}(X)120$ las cuales están asociadas a la fase cristalina $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Tabla 5.14. Señales de difracción de los nanomateriales $\text{TNTNaK}(X)120$.

Ángulo de Barrido (θ)	Distancia interplanar (nm)	Planos de reflexión			Fase cristalina
		h	k	l	
10.02	0.882	0	0	1	■
24.23	0.367	2	0	1	■
28.58	0.312	1	1	1	■
48.26	0.188	3	0	3	■

■ Fase cristalina $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ tarjeta JCPDS 031-1329.

5.3.4 Espectroscopía Raman

En la figura 5.22 se encuentran los espectros Raman obtenidos para las muestras sintetizadas variando la relación Na:K en la solución de síntesis.

5. Resultados y su discusión

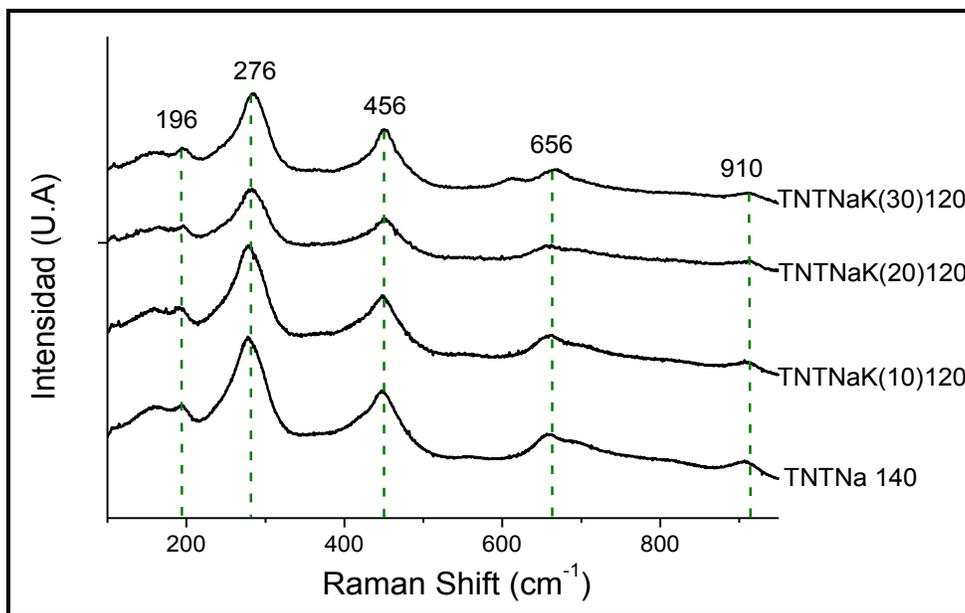


Figura 5.22. Espectro Raman de las muestras TNTNaK(X)120.

En la figura 5.22 se observan las señales en 196 cm^{-1} , 276 cm^{-1} , 456 cm^{-1} , 656 cm^{-1} y 910 cm^{-1} , similares a las descritas previamente para la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (figura 5.10, página 55)

Todas las muestras presentan tres picos con una gran intensidad, situados en la frecuencia 276 , 456 , 656 cm^{-1} . Estos picos, generalmente se asocian a las estructuras nanotubulares, ya que son vibraciones Na-O-Ti, Ti-O-Ti, Ti-O-Na, principalmente. La banda en 910 cm^{-1} representa vibraciones de estiramiento del enlace corto Ti-O en la unidad TiO_6 distorsionada [91, 93]. En la tabla 5.15 se muestran las señales Raman identificadas, así como la asignación al tipo de enlace a que corresponden.

Tabla 5.15. Posiciones de señales observadas en los espectros Raman para la segunda serie de materiales sintetizados

TNTNa140	TNTNaK(10)120	TNTNaK(20)120	TNTNaK(30)120	Asignación	Ref.
196	196	196	196	Ti-O	93
276	276	276	276	Na-O-Ti	93
456	456	456	456	Ti-O-Ti	94
656	656	656	656	Ti-O-Na	95
910	910	910	910	Ti-O	93

5. Resultados y su discusión

5.3.5 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

Los espectros de IR de las muestras sintetizadas con diferentes relaciones Na:K presentados en la figura 5.23, muestran diversas bandas.

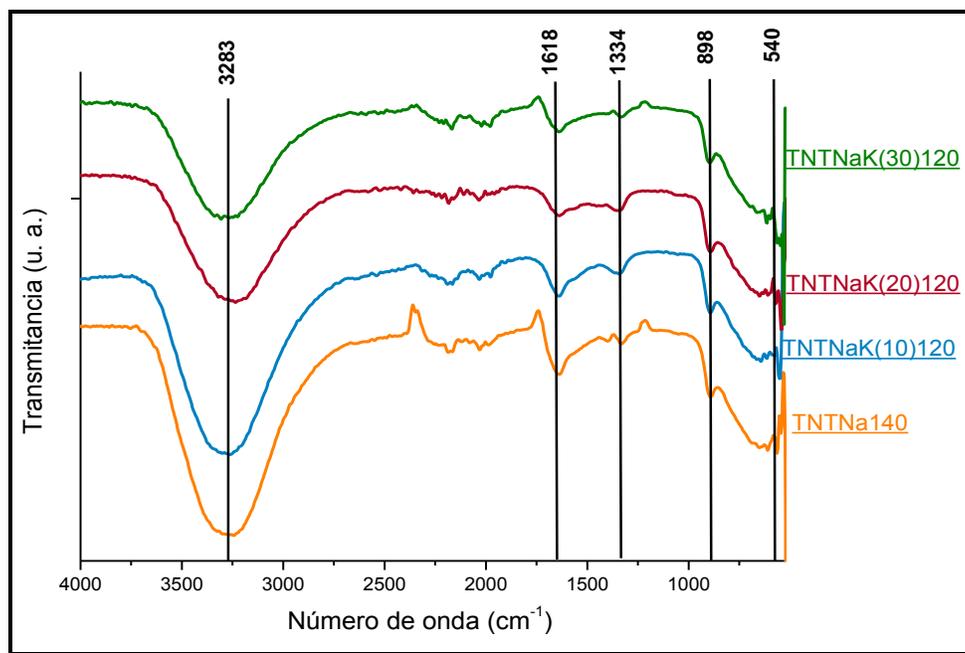


Figura 5.23. Espectro de IR de las muestras TNTNaK(X)120.

Los materiales sintetizados en la segunda serie (figura 5.23) muestran varias bandas. Algunas de ellas situadas en 500-600 cm⁻¹ corresponden a enlaces Ti-O-Ti. En la zona de 600-700 cm⁻¹ se localizan modos de vibración asignados a los enlaces de Ti-O-Na [95]. La señal en 898 cm⁻¹ es propia de vibraciones de los enlaces Ti-O, pero pertenece a la forma octaédrica distorsionada del TiO₆, cuyo oxígeno sin compartir puede ser afectado por diferentes iones [96, 97]. Las señales situadas en 1246 y 1330 cm⁻¹ representan vibraciones de deformación del enlace Ti-O-H. Se conservan las vibraciones de los enlaces de deformación y de estiramiento del grupo OH en 1618 y 3283 cm⁻¹ [91-93].

En la figura 5.24 se hace un acercamiento de la región 1200-500 cm⁻¹ donde se muestran las bandas correspondientes a las vibraciones de Ti-O, Ti-O-Na y Ti-O-H.

5. Resultados y su discusión

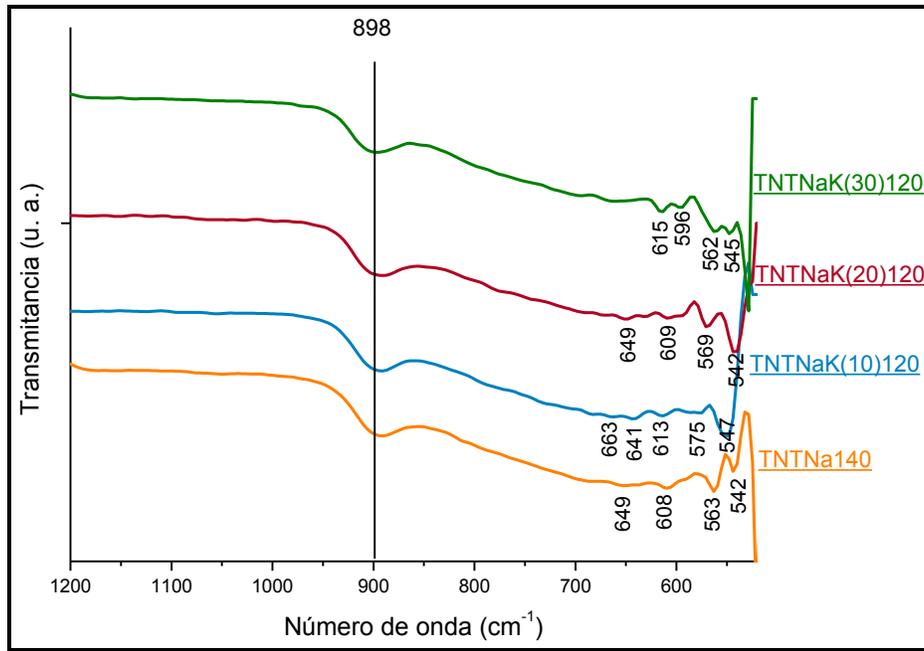


Figura 5.24. Ampliación de la región 1200-500 cm^{-1} del espectro de IR de las muestras TNTNaK(X)120.

En la tabla 5.16 se resumen las señales de las bandas encontradas en los IR de la segunda serie de materiales, también se enlistan los tipos de enlaces a los que son asignadas.

Tabla 5.16. Señales en IR y asignación de bandas.

Número de onda (cm^{-1})				Tipo de enlace	Tipo de vibración
TNTNa140	TNTNaK(10)120	TNTNaK(20)120	TNTNaK(30)120		
542	547	542	545	Ti-O	Esqueletal
563	575	569	562	Ti-O	Esqueletal
609	613	609	596	Ti-O	Esqueletal
649	641	649	615	Ti-O-Na	
898	898	898	898	Ti-O-H	Tensión
1246	1246	1246	1246	Ti-O-H	
1330	1330	1330	1330	Ti-O-H	
1618	1618	1618	1618	O-H	Flexión
3136	3136	3136	3136	O-H	Tensión
3283	3283	3283	3283	O-H	Tensión

5. Resultados y su discusión

5.4. Evaluación catalítica de la segunda serie de materiales

La evaluación de la actividad catalítica de la segunda serie de materiales se realizó para un tiempo de reacción de 1 h, ya que los experimentos anteriores mostraron que a este tiempo se observa claramente la diferencia en la actividad entre los diferentes catalizadores.

Las reacciones se llevaron a cabo en el reactor Parr, a temperatura constante (80 °C), se empleó 1 % en peso de catalizador, la relación molar aceite/alcohol se mantuvo constante (1:20). Las muestras obtenidas de biodiesel fueron analizadas mediante ¹H RMN, para determinar el rendimiento de metil ésteres.

En la tabla 5.17 se muestran los rendimientos de biodiesel obtenidos con los diferentes catalizadores de la segunda serie de materiales.

Tabla 5.17. Rendimiento de biodiesel y viscosidad del biodiesel obtenidos con los catalizadores sintetizados con diferentes relaciones Na:K

Catalizador	Rendimiento de biodiesel (%)	Viscosidad (mm ² /s)
TNTNa140	58.4	7.8
TNTNaK(10)120	74.3	6.0
TNTNaK(20)120	96.2	4.3
TNTNaK(30)120	94.3	4.5

De la tabla anterior se observa que las mayores conversiones se obtuvieron con los materiales que fueron preparados con soluciones que contenían 20 y 30 % de KOH en la solución de síntesis.

Se puede apreciar el efecto de la cantidad de K en los nanotubos sobre el rendimiento de ME. Cuando la reacción se realiza con el TNTNa140, el cual se sintetizó con NaOH concentrada, el rendimiento de biodiesel fue de apenas 58.4 %. Al adicionar potasio en las nanoestructuras, la conversión aumentó, alcanzando su máximo rendimiento de 94-96 % con los materiales TNTNaK(30)120 y TNTNaK(20)120, respectivamente.

Los datos de viscosidad obtenidos para los nanomateriales TNTNaK(X)120, cumplen con la norma ASTM D6751-08, por lo tanto, las muestras de biodiesel pueden ser empleadas en mezclas con diesel de petróleo.

En la figura 5.25 se muestra la tendencia del rendimiento de biodiesel en la reacción de transesterificación del aceite de soja, empleando como catalizadores los nanomateriales

5. Resultados y su discusión

sintetizados con diferentes relaciones Na:K. En ella se observa claramente la influencia de la adición de K en las nanoestructuras sobre el rendimiento de ME de biodiesel.

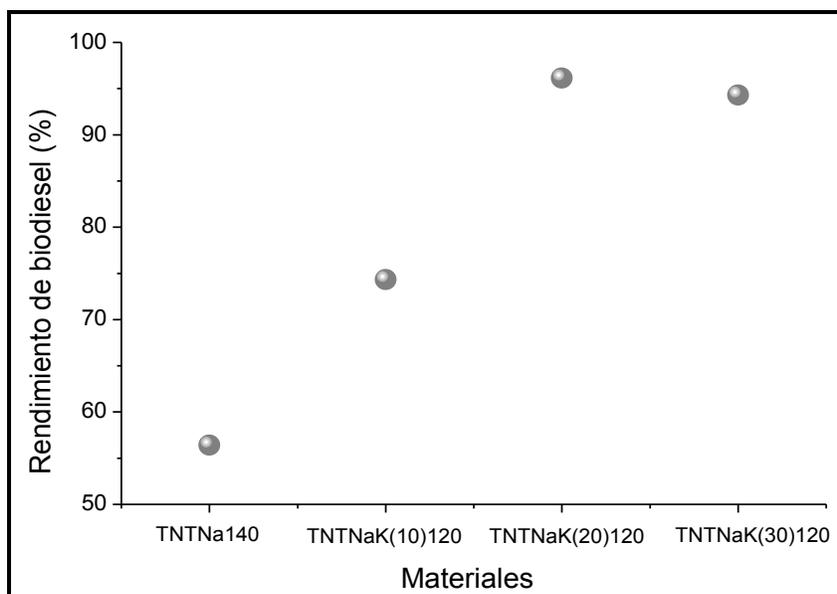


Figura 5.25. Rendimiento de biodiesel obtenido con TNTNaK(x)120.

En este caso no se puede asociar el incremento en el rendimiento de biodiesel con las propiedades texturales del nanomaterial, ya que se obtuvo una disminución en el área superficial específica cuando se aumentó el contenido de K. Pero, se observó que el hecho de incrementar la cantidad de K incorporado en los materiales, resulta en un aumento en la conversión de aceite a biodiesel.

6. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos para la primera serie de materiales TNTNaK100-TNTNaK160 sintetizados a diferentes temperaturas se pueden hacer las siguientes conclusiones:

- ♣ EL tratamiento hidrotérmico del precursor TiO_2 en el intervalo de temperatura entre 100 y 160 °C permitió modificar su morfología y composición, y obtener estructuras alargadas (hilos, fibras, etc).
- ♣ Los materiales sometidos a tratamiento hidrotérmico presentaron áreas superficiales específicas significativamente mayores que el precursor utilizado. La mayor área superficial específica se obtuvo cuando la temperatura de síntesis fue de 120-140 °C.
- ♣ Se observó que cuando la temperatura de síntesis fue de 100 °C, no todo el precursor TiO_2 reaccionó, ya que se observó presencia de algunas partículas de TiO_2 en mezcla con $Na_2Ti_3O_7$ (SEM, Raman y DRX).
- ♣ A la temperatura de síntesis de 120 y 140 °C, las estructuras obtenidas mostraron una morfología de tubos regulares de diámetro interno de aproximadamente 3 nm (fisisorción de N_2 , TEM). De los análisis por espectroscopía Raman se observaron únicamente vibraciones asociadas a estructuras que contienen $Na_2Ti_3O_7$.
- ♣ Para las estructuras sintetizadas a 160 °C, se obtuvieron partículas de diferente morfología (tubos, varillas y rodillos) y tamaños más gruesos de aproximado de 100 nm de diámetro externo y con menor área superficial específica.
- ♣ Las pruebas de actividad catalítica en la reacción de transesterificación del aceite de soya con metanol mostraron para un tiempo de reacción de 6 h, el biodiesel obtenido con todos los materiales, cumplió con las especificaciones de la norma ASTM D6751-08.
- ♣ Entre los catalizadores sintetizados a diferentes temperaturas, el catalizador TNTNaK120 fue el que presentó el mejor desempeño en la reacción. Por lo que esta

6. Conclusiones

temperatura de síntesis fue tomada para realizar una segunda serie de catalizadores.

A partir de los resultados obtenidos, para la segunda serie de catalizadores se puede concluir que:

- ♣ Cuando se aumentó la cantidad de potasio en la solución de síntesis, se obtuvieron las nanoestructuras con una mayor cantidad de potasio incorporado en su estructura.
- ♣ Las propiedades texturales de la segunda serie de catalizadores (TNTNaK(X)120) disminuyeron en comparación con el catalizador de referencia (TNTNa140). Esto puede ser atribuido a la presencia de mayor cantidad de potasio incorporado en los materiales.
- ♣ De acuerdo con los análisis de DRX y Raman para esta serie, las estructuras tubulares obtenidas mostraron la presencia de una sola fase $Na_2Ti_3O_7$.
- ♣ La evaluación de la actividad catalítica de los materiales TNTNaK(X)120 en la reacción de transesterificación a un tiempo de una hora, mostró que el aumento del contenido de potasio en los catalizadores derivó en un aumento en la actividad catalítica. Los mayores rendimientos de biodiesel se obtuvieron con los catalizadores TNTNaK(20)120 y TNTNaK(30)120.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) www.imp.mx.
- [2] U.S. Energy Information Administration (2012) <http://www.eia.gov>
- [3] International agency, renewables in global energy supply 2007 <http://www.iea.org/>
- [4] SAGARPA <http://www.bioenergeticos.gob.mx>.
- [5] W. Soetaert, E. Vandamme, Biofuels. Ed. John Wiley and sons, 1ª Edición (2011).
- [6] C. L. Chen, C. C. Huang, D. T. Tran, J. S. Chang, Bioresource Technology 113 (2012) 8-13.
- [7] A. Demirbas, Competitive liquid biofuels from biomass, Applied Energy 88 (2011)17–28.
- [8] P. Felizardo, M.J. Neiva Correia, I. Raposo, J.F. Mendes, R. Berkemeier, Waste Management 26 (2006) 487–494.
- [9] R. S. Watkins, A.F. Lee, K. Wilson, Green Chemistry 6 (2004) 335–340.
- [10] S. Semwal, A. K. Arora, R. P. Badoni, D. K. Tuli. Bioresource Technology 102 (2011) 2151–2161.
- [11] Standar specification for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels. Report n. D6751-08, ASTM 2008.
- [12] L. C. Meher, D. V. Sagar, S. N. Naik, Renew. Sustain. Energy Rev. 10 (2006) 248–268.
- [13] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma Chemical Reviews 106 (2006) 4044-4098.
- [14] E. G. Giakoumis. Renewable Energy 50 (2013) 858-878.
- [15] Especificaciones del Gasoleo y Biodiesel. Boletín de lubricantes y mantenimiento, (2004) <http://www.wearcheckiberica.es>.
- [16] Dirección de ahorro de energía en transporte: Biodiesel. Boletín de CONAE (2007) <http://www.conae.gob.mx/wb/>.

7. Referencias bibliográficas

- [17] S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, E. Cenicerros, Investigation of biodiesel chemistry, carbon footprint and regional fuel quality. Report N. AVFL-17a (2011) <http://www.crcao.com/>.
- [18] A. Srivastava, R. Prasad, Renewable and Sustainable Energy Reviews 4 (2000) 111–133.
- [19] M. T. Oladiran, J. Gandure. Low Carbon Economy 2 (2011) 138-143.
- [20] European Committee for Standardization. EN 14214: automotive fuels-fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines- requirements and test methods. Report n. EN 14214:2008. Management –Center; (2008).
- [21] G Knothe, J Van Gerpen, J Krahl, IL: AOCS Press; (2005).
- [22] I. G. Currie, Fundamental Mechanics of Fluids. Mc Graw-Hill, 2ª Edición (1993).
- [23] C. Allen, K. C, Transactions of the ASAE 43 (2) (2000) 207–211.
- [24] C. E. Ejim, B. A. Fleck, A. Amirfazli. Fuel 86 (10–11) (2007) 1534–1544.
- [25] E Alptekin, M. Canakci, Renewable Energy 33 (2008) 2623–2630.
- [26] A. A. Refaat, International Journal of Environmental Science and Technology 6 (2009) 677-694.
- [27] A. Demirbas, Energy Sources Part A: Recovery Utilization and Environmental Effects 30 (2008) 56-59.
- [28] B. Freedman R.O. Butterfield E.H. Pryde, JAOCS 63 (1986) 1375-1380.
- [29] H. Scott Fogler. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. 4ª Edición Pearson Educación México (2008).
- [30] D Lanny, Schmidt. The engineering of chemical reactions. Oxford University Press Inc. (1998).
- [31] F. Ma, M. A. Hanna. Bioresource Technology 70 (1999) 1–15.
- [32] M. K. Lam, K. T. Lee, A. R. Mohamed, Biotechnology Advances 28 (2010) 500-518.
- [33] M. G. Kulkarni, R. Gopinath, L. C. Meher, A. K. Dalai, Green Chemistry, 8 (2006) 1056–1062.
- [34] M. Zabeti, W. M. A. Wan Daud, M. K. Aroua, Fuel Process Technology 90 (2009) 770–777.
- [35] M. G. Kulkarni, A. K. Dalai, Industrial & Engineering Chemistry Research 45 (2006) 2901–2913.
- [36] E. Li, V. Rudolph, Energy Fuels 22 (2008) 145–149.

7. Referencias bibliográficas

- [37] T. V. Palligarnai, F. Boyi, *Waste Biomass Valor* 1 (2010) 47-63.
- [38] X. Liang, S. Gao, H. Wu, J. Yang, *Fuel Process Technology*, 90 (2009) 701–704.
- [39] C. S. MacLeod, A. P. Harvey, A. F. Lee, K. Wilson, *Chemical Engineering*, 135 (2008) 63–70.
- [40] S. Yan, M. Kim, S. O. Salley, K. Y. S. Ng, *Applied Catalysis A: General*, 360 (2009) 163–170.
- [41] W. Xie, H. Peng, L. Chen, *Applied Catalysis A: General*, 300 (2006) 67–74.
- [42] Borges M. E., L. Díaz, *Renewable and Sustainable Energy Review*, 16 (2012) 2839-2849.
- [43] Y.C. Sharma, B. Singh, J. Korstad, *Fuel*, 90 (2011) 1390-1324.
- [44] H. E. Hoydonckx, D. E. De Vos, S. A. Chavan, P. A. Jacobs, *Topics in Catalysis*, 27 (2004) 83-97.
- [45] J. Kasedo, K. T. Lee, S. Bhatia, *Chemical Engineering Technology*, 31 (2008) 993-999. [46] N. Barakos, S. Pasias, N. Papayannakos, *Bioresource Technology*, 99 (2008) 5037-5042.
- [47] S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, E. Cenicerros, M. Natarajan, *Renewable and Sustainable Energy Review*, 16 (2012) 143-169.
- [48] B. Fu, P. T. Vasudevan, *Energy Fuels*, 23(8) (2009) 4105–4111.
- [49] A. V. Tomasevic, S. S. Marinkovic, *Fuel Process Technology*, 81 (2003) 1-6.
- [50] W. Zhou, S. K. Konar, D. G. V. Boocock *Journal of the American Oil Chemists Society*, 80 (4) 2003 367–371.
- [51] A. B. R. Moreira, V. H. Perez, G. M. Zanin, H. F. de Castro, *Energy Fuels*, 21(6) (2007) 3689–3694.
- [52] W. Du, Y. Xu, D. H. Liu, J. Zeng, *Journal of Molecular Catalysis, B* 30 (3-4) (2004) 125-129.
- [53] A. Demirbas, *Energy Conversion and Management*, 50 (2009) 14-34.
- [54] Z. R. Adam, P. Harvey, *Fuel Processing Technology*, 102 (2012) 53-60.
- [55] D. Y. C. Leung, Y. Guo, *Fuel Processing Technology*, 87 (2006) 883–890.
- [56] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir* 14 (1998) 3160-3163.
- [57] A. Chemseddine, T. Moritz, *European Journal Inorganic Chemistry*, 2 (1999) 235-245.

7. Referencias bibliográficas

- [58] T. Kasuga, Thin Solid Films 496 (2006) 141-145.
- [59] O. U. Hsin-Hung, L. Shang-Lien, Separation and Purification Technology 58 (2007) 179-191.
- [60] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, F. C. Walsh, Advance Materials, 18 (2006) 2807-2824.
- [61] D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu, R. S. Singh, Z. Chen, E. C. Dickey, Journal Material Research, 16 (2001) 3331-3334.
- [62] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Advance Materials, 11 (1999) 1307-1311.
- [63] C. L. Wong, Y. N. Tan, A. R. Mohamed, Journal of Environmental Management, 92 (2011) 1669-1680.
- [64] W. Wang, O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes, Journal of Material Research, 19 (2004) 417-422.
- [65] G. H. Du, Q. Chen, R. C. Che, Z. Y. Yuan, L. M. Peng, Applied Physics Letters, 79 (2001) 3702-3704.
- [66]. X. Sun, Y. Li, Chemistry A European Journal 9 (2003) 2229-2238.
- [67] Y.Q. Wang, G. Q. Hu, X. F. Duan, H.L. Sun, Q. K. Xue, Chemical physics letters 365 (2002) 427-431.
- [68] Z. Y. Yuan, B. L. Su, Colloids Surfaces A. 241 (2004) 173-183.
- [69] E. Morgado, M. A. S Abreu, G. T. Moure, B. A. Marikovic, P. M. Jardim A. S. Araujo, Chemistry of Materials 2007, 19, 665-676.
- [70] F. M. Hossain, A. V. Evteev, I. V. Belova, J. Nowotny, G. E. Murch, Advance in Applied Ceramics, 11 (2012) 72-93.
- [71] Y. Lan, X. P. Gao, H. Y. Zhu, Z. F. Zheng. T. F. Yan, Wu, S. P. Ringer, D. Y. Song, Advanced Functional Materials, 15 (2005) 1310-1318.
- [72] L. Torrente-Murciano, A. A. Lapkin, D. Chadwick, Journal of Materials Chemistry, 20 (2010) 6484-6489.
- [73] J. G. Yu, H. G. Yu, Materials Chemistry and Physics, 100 (2006) 507-512.
- 74] S. Ribbens, V. Meynen, G. V. Tendeloo, X. Ke, M. Mertens, B. U. W. Maes, P. Cool, E. F. Vansant, Microporous and Mesoporous Materials, 114 (2008) 401-409.

7. Referencias bibliográficas

- [75] C. K. Lee, K. S. Lin, C. F. Wu, M. D. Lyu, C. C. Lo, *Journal of Hazardous Materials*, 150 (2008) 494-503.
- [76] V. E. Nawin, S. Noriaki., C. Tawatchai, K. Takeyuki, T. Wiwut, *Nanotechnology*, 19 (2008) 1-6.
- [77] C. K. Lee, C. C. Wang, L. C. Juang, M. D. Lyu, S. H. Hung, S. S. Liu. *Colloids and Surface A* 317 (2008) 164-173.
- [78] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catalysis Today*, 41 (1998) 207-219.
- [79] G. D. Halsey, *Journal of Chemistry and Physics*, 16 (1948) 931
- [80] G. Vázquez, O. Echeverría, *Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas*, 1ª Edición, Fondo de cultura económica (2000).
- [81] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *Principios de análisis instrumental*, 5ª Edición. Mc. Graw Hill, (2001).
- [82] H. D. Lutz, H. Haeuseler, *Journal of Molecular Structure* 511-512 (1999) 69-75.
- [83] S. Jiménez Sandoval, L. Escobar Alarcón, M. A. Camacho López, *Aplicaciones de la Espectroscopía Raman en la Caracterización de Materiales*, 1ª Edición, Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, (2011).
- [84] M. Cardona, *Light Scattering in Solid I, Introductory Concepts*, Springer, Berlin, Heildeberg, New York, 1983.
- [85] G. Knothe *Journal of the American Oil Chemists Society*, 77 (2000) 489-493.
- [86] K. S. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry*, 57 (1985) 603-619.
- [87] J. Yu, H. Yu, B. Cheng, C. Trapalis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 249 (2006) 135-142.
- [88] O. Toshiaki, *Journal of the Physical Society of Japan*, 48 (1980) 1661-1668.
- [89] T. Gao, H. Fjellvag, P. Norby, *Journal of Physical Chemistry B*, 112 (2008) 9400-9405.
- [90] Y. Hideaki, A. Daiki, *Microporous and Mesoporous Materials* 119 (2009) 267-275.
- [91] L. Qian, Z. L. Du, S. Y. Yang, J. Z. Sheng Jin, *Journal of Molecular Structure* 749 (2005) 103-107.

7. Referencias bibliográficas

- [92] M. J. Bushiri, C. J. Antony, A. Aatiq, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008) 1985-1989.
- [93] A. Gajovic, I. Friscic, M. Plodinec, D. Ivekovic, *Journal of Molecular Structure* 924-926 (2009) 183-191.
- [94] K. Luczynska-Szymczak, W. Starosta, K. Druzbecki, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, (2013)
- [95] K. R. Zhu, Y. Yuan, M. S. Zhang, J. M. Hong, Y. Deng, Z. Yin, *Solid State Communications* 144 (2007)450-453.
- [96] C. V. Bartolomeu, O. P. Ferreira, A. G. Souza, A. Hidalgo, J. Mendes, O. L. Alves, *Vibrational Spectroscopy* 55 (2011) 183-187.
- [97] J. M. Hernández, L. A. García, B. H. Zeifert, *Superficies y Vacío*, 21 (2008) 1-5.
- [98] T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shymanovska, J. Baran, H. Ratajczak. *Journal of Molecular Structure* 700 (2004) 175-181.
- [99] J. J. Carberry *Chemical and Catalytic reaction engineering* 1^a Ed. Mc. Graw Hill, (1986).
- [100] S. Brauner, P. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.

ANEXO A

ANÁLISIS DE LAS ECUACIONES EN FISISORCIÓN N₂

Las reacciones en catálisis heterogénea tienen lugar en la superficie del sólido, de ahí la importancia del estudio de las propiedades texturales. Para llevar a cabo un análisis cualitativo y cuantitativo de las propiedades se utiliza el fenómeno de adsorción. Toda superficie tiene algún tipo de irregularidades microscópicas. Dichas irregularidades tales como hendiduras y protuberancias, pueden propiciar que algún líquido o gas del medio en el que se encuentre se adhiera sobre el sólido, es decir, se puede adsorber. La adsorción sobre un sólido puede ser física o química.

La adsorción física o fisisorción es un proceso exotérmico, donde las fuerzas de atracción entre las moléculas de gas y la superficie del sólido son débiles. La adsorción se lleva a cabo multimolecular y la cantidad de gas que se adsorbe físicamente se reduce con rapidez al aumentar la temperatura, y por encima de la temperatura crítica sólo cantidades muy pequeñas de sustancia se adsorben físicamente. Las moléculas que se adsorben permanecen intactas sin afectar al material adsorbente.

La adsorción química o quimisorción también es un proceso exotérmico, pero a diferencia de la adsorción física, los átomos o las moléculas adsorbidas son retenidos por la superficie mediante fuerzas de valencia del mismo tipo a las que existen entre átomos enlazados que forman moléculas. La estructura de la molécula quimisorbida se perturba significativamente y adquiere alta reactividad, la elongación de los enlaces con el reactivo adsorbido, por lo cual se rompen con mayor facilidad [96]. Además no se excede la capa unimolecular, dicho proceso puede ser rápido o lento.

Irving Langmuir postuló que la superficie donde se lleva a cabo la adsorción es homogénea, por lo tanto, el cambio de energía libre que acompaña a la adsorción de la primera molécula o átomo es igual al cambio asociado en adsorciones subsecuentes. Además, después de la adsorción, las especies adsorbidas no interactúan entre sí y la ocupación máxima es la monocapa [86]. Este es el concepto fundamental que se emplea para llevar a cabo un tratamiento cuantitativo de la adsorción.

Brunauer, Emmett y Teller [100] utilizaron el concepto de Langmuir, estableciendo una relación entre el volumen de gas adsorbido físicamente y el área específica del adsorbente, considerando que la adsorción se lleva a cabo en multicapas. Para poder analizar los datos de fisisorción es necesario contar con una curva que contenga información acerca del volumen de N₂ adsorbido, en función de la presión relativa. De acuerdo al tipo de superficie y porosidad del catalizador en cuestión, se presentan diferentes formas de isotermas de adsorción, como las que se muestran en la figura 8.1.

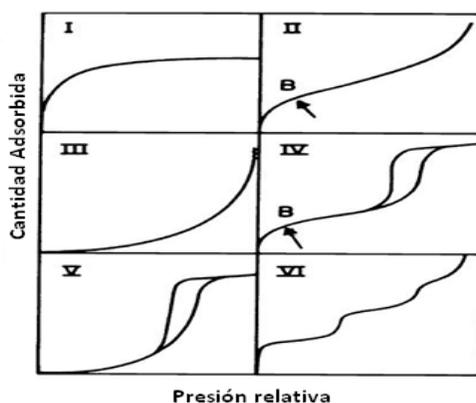


Figura 8.1. Tipos de isothermas de adsorción.

Las isothermas tipo I están dadas para sólidos microporosos que tienen una superficie externa relativamente pequeña (ej. Carbón activado, zeolitas tamiz molecular).

Las isothermas tipo II son características de materiales macroporosos, representa la adsorción en multicapas. En el punto B, al comienzo de esta sección la isoterma es casi lineal, a menudo se toma este punto para indicar la cobertura de la monocapa completa, y que la adsorción en multicapas está a punto de comenzar.

La isoterma tipo III es convexa para en eje P/P_0 , este tipo de isothermas no son comunes, pero representan diversos tipos de sistemas (ej. Nitrógeno en polietileno), depende de las interacciones entre el adsorbente y adsorbato.

Las isothermas tipo IV presentan una histéresis la cual está asociada a la condensación capilar que tiene lugar en los mesoporos. La adsorción está limitada a un rango de presión alto P/P_0 . La parte inicial de la isoterma tipo IV es atribuida a la adsorción en la monocapa ya que sigue la misma trayectoria que las isothermas tipo II en esa sección. Este tipo de isoterma corresponde a materiales mesoporosos.

La isoterma tipo V no es muy común, y está relacionada con las isothermas del tipo III, donde las interacciones adsorbente adsorbato son débiles, pero es obtenido por ciertos adsorbentes porosos.

La isoterma tipo VI depende del sistema y la temperatura, representa etapas de adsorción en multicapas en superficies de poros no uniformes. La altura de paso representa la capacidad del gas adsorbido (condensado en los poros) [86].

La desorción del adsorbato es el proceso contrario a la adsorción, ocurre después de que la superficie llega a la saturación. En los materiales mesoporosos se observa que la evaporación

dentro del mesoporo se lleva a cabo a presiones más bajas que la condensación capilar, dando como resultado una histéresis. Los tipos de histéresis presentes en los materiales se muestran en la figura 8.2.

Aunque el efecto de diversos factores sobre la histéresis de adsorción no está del todo comprendido, la forma del ciclo de histéresis a menudo se ha asociado con estructuras específicas de poro.

La histéresis H1 es atribuida a la diferencia en el tamaño entre la entrada y el cuerpo del poro (forma de botella), a los distintos diámetros que pueden encontrarse dentro de un mismo poro (cilindro irregular), está relacionada también con el comportamiento de adsorción y desorción en poros cilíndricos casi regulares.

La histéresis H2, este tipo de ciclo es difícil interpretar, anteriormente se atribuía a una diferencia en el mecanismo entre los procesos de evaporación y condensación que se produce en los poros con cuello estrecho y cuerpo amplio (conocidos como botella), pero ahora se sabe, que está asociado a los efectos de red.

La histéresis H3 este tipo de ciclo se observa en los agregados de partículas en forma de placa que dan lugar a poros en forma de rendija.

La histéresis H4 se asocia con poros estrechos en forma de rendija, pero si se presenta una isoterma del tipo I, entonces es indicativo de un material con carácter microporoso [78].

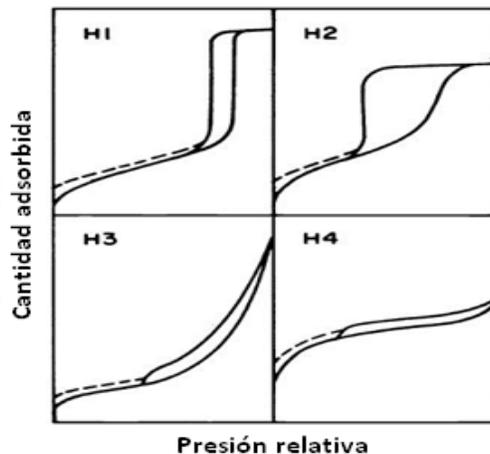


Figura 8.2 Tipos de histéresis [78].

Método BET para calcular el área superficial

8. Anexos

El método BET desarrollado en 1938, por Brunauer, Emmet and Teller [100]. Es una generalización de la teoría de Langmuir. El método BET hace algunas consideraciones a la teoría de Langmuir para derivar la isoterma para más de una capa.

Se define s_0, s_1, \dots, s_i como el área específica cubierta por 0,1,...i capas de moléculas adsorbidas. En el equilibrio s_0 debe permanecer constante, la velocidad de condensación en la superficie debe ser igual a la de evaporación de la primera capa:

$$a_1 P s_0 = b_1 s_1 e^{\frac{-E_1}{RT}} \quad (1)$$

Donde:

P=presión del gas adsorbido

E_1 = Calor de adsorción de la 1ª capa adsorbida

a_1 y b_1 = constantes

En el equilibrio s_1 debe permanecer constante. Cualquier variación está asociado a: condensación en la superficie, evaporación de la 1ª capa, condensación en la 1ª capa o evaporación de la 2ª capa. Por lo tanto se obtiene:

$$a_2 P s_1 + b_1 s_1 e^{\frac{-E_1}{RT}} = a_1 P s_0 + b_2 s_2 e^{\frac{-E_2}{RT}} \quad (2)$$

Como a_1, b_1 y E_1 están definidas de la misma manera que a_2, b_2 y E_2 , a partir de (1) y (2) se obtiene:

$$a_2 P s_1 = b_2 s_2 e^{\frac{-E_2}{RT}} \quad (3)$$

Extendiendo este argumento a las capas siguientes se obtiene la siguiente generalización:

$$a_i P s_{i-1} = b_i s_i e^{\frac{-E_i}{RT}} \quad (4)$$

El área total de un material está dada por:

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} s_i \quad (5)$$

El volumen total adsorbido es:

$$v_{ads} = V_0 \sum_{i=0}^{\infty} s_i \quad (6)$$

Donde V_0 es el volumen de gas adsorbido en un cm^2 de superficie del adsorbente cuando éste se encuentra cubierto por una monocapa de gas adsorbido. Por lo tanto, si tomamos V_m como el volumen de gas adsorbido cuando todo el adsorbente está cubierto por una monocapa, tenemos:

$$\frac{v_{ads}}{Av_0} = \frac{v_{ads}}{v_m} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i s_i}{\sum_{i=0}^{\infty} s_i} \quad (7)$$

Se puede asumir que $E_2=E_3=\dots E_i=E_L$, donde E_L es el calor de licuefacción por lo tanto:

$$\frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \frac{b_i}{a_i} = g \quad (8)$$

Donde g es una constante. Esta ecuación representa la equivalencia entre las propiedades de evaporación-condensación de las moléculas, lo cual indica que a partir de la segunda capa en adelante, son las mismas que las del estado líquido. Por lo tanto se puede expresar s_0, s_1, \dots, s_i en términos de s_0 .

$$s_1 = y s_0 \quad (9)$$

$$s_2 = x s_1 \quad (10)$$

$$s_3 = x s_2 = x^2 s_1 \quad (11)$$

$$s_i = x s_{i-1} = x^{i-1} s_1 = y x^{i-1} s_0 = c x^i s_0 \quad (12)$$

Donde:

$$y = \left(\frac{a_1}{b_1} \right) P e^{\frac{-E_1}{RT}} \quad (13)$$

$$x = \left(\frac{P}{g} \right) e^{\frac{-E_1}{RT}} \quad (14)$$

$$c = \frac{y}{x} \quad (15)$$

Sustituyendo en la ecuación (7) se obtiene:

$$\frac{v_{ads}}{v_m} = \frac{cs_0 \sum_{i=1}^{\infty} ix^i}{s_0 \left\{ 1 + c \sum_{i=1}^{\infty} x^i \right\}} \quad (16)$$

La ecuación se reduce a:

$$\frac{v_{ads}}{v_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (17)$$

Sí se trata de una adsorción sobre una superficie libre, entonces a la presión de saturación del gas, P_0 , se puede adsorber un número infinito de capas. Para hacer que $v_{ads}=\infty$, cuando $P=P_0$ debe hacerse $x=1$. Sustituyendo estos valores en (17) se obtiene la ecuación de la isoterma BET:

$$v_{ads} = \frac{v_m cP}{(P_0 - P) \left\{ 1 + (c-1) \left(\frac{P}{P_0} \right) \right\}} \quad (18)$$

La forma lineal de la ecuación 18 es.

$$\frac{P}{v_{ads} (P_0 - P)} = \frac{1}{v_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{C \cdot v_m} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (19)$$

8. Anexos

Conociendo los valores del volumen de N₂ correspondientes a la monocapa, y mediante un ajuste lineal de la gráfica de $\frac{P}{v_{ads}(P_0 - P)}$ vs $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ dentro de un intervalo de presiones relativas de 0.05 a 0.3, se obtiene el valor del área específica BET con la ecuación.

$$S_{BET} = \frac{\sigma \cdot N_a \cdot V_m}{V} \quad (20)$$

Donde:

S_{BET} = área específica de BET (m²/g)

σ = área transversal de la molécula de N₂ (16.2 E⁻²⁰ m²/molécula)

N_a = Número de Avogadro (6.02 E²³ moléculas/mol)

V_m = Volumen de una monocapa de N₂ (mL/g)

V = Volumen molar de gas adsorbido a STP (22414 mL/mol)

ANEXO B

TEORÍA DE MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Difracción de rayos X

La espectroscopía de rayos X, se basa en la medición de la emisión, absorción, dispersión, fluorescencia o difracción de la radiación electromagnética. Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones en posiciones de orbitales internos de los átomos. Los rayos X se encuentran en un intervalo de longitudes de onda de 10^{-5} Å hasta 100 Å. Pero la espectroscopía de rayos X se encuentra limitada a la región 0.1 Å a 25 Å [79].

Un electrón en un campo electromagnético alternante, oscila con la misma frecuencia del campo. Cuando un haz de rayos X incide sobre un átomo, los electrones de dicho átomo oscilan con la misma frecuencia del haz. Éste es difractado en casi todas las direcciones con una interferencia destructiva, lo cual significa que las ondas que se combinan están fuera de fase y no hay energía resultante saliendo de la muestra. Sin embargo, los átomos en un cristal presentan un arreglo regular y ordenado, por lo que hay una interferencia constructiva en algunas direcciones y se obtienen rayos X definidos provenientes de la muestra. Dichas reflexiones son provocadas por una serie de planos paralelos dentro del cristal. La orientación y el espacio interplanar se define por los índices de Miller; h, k, l.

De los patrones de rayos X se obtiene básicamente tres tipos de información:

- ♣ Posiciones angulares de las líneas de difracción (dependiendo de la geometría y contenido de las celdas unitarias).
- ♣ Intensidad de líneas de difracción (dependiendo del tipo de átomo, arreglo y orientación de la partícula).
- ♣ Formas de las líneas de difracción (dependiendo del equipo).

Si se considera que un haz de rayos X incide en un par de planos paralelos **P1** y **P2** separados por una distancia interplanar **d**, los dos rayos incidentes paralelos 1 y 2, forman un ángulo θ con estos planos figura 8.3.

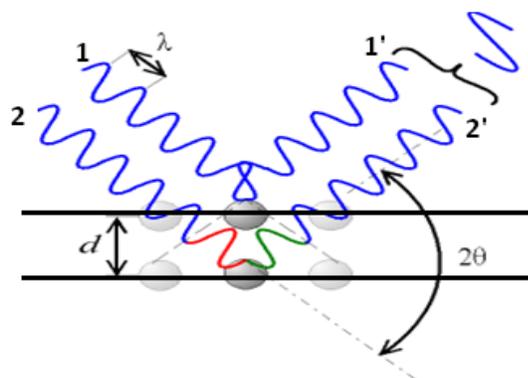


Figura 8.3. Representación gráfica del fenómeno de difracción de rayos X.

Si las ondas **1'** y **2'** están en fase, se obtendrá un haz reflejado de máxima intensidad. La diferencia entre la distancia que recorren los rayos, debe ser un número entero, **n**, de longitudes de onda, **λ**, Esta relación puede expresarse matemáticamente en la ecuación de Bragg

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad (23)$$

Los posibles valores de **2θ** en donde puede ocurrir una reflexión están determinados por la dimensión de la celda unitaria de cada cristal, mientras que las intensidades de las reflexiones están determinadas por la distribución de los electrones en cada celda. Debido a que la mayor densidad electrónica se localiza alrededor de los átomos, la intensidad queda en función de la naturaleza de los átomos y del lugar que ocupan en la celda unitaria, dando como resultado un espectro único y característico para cada especie cristalina [80].

El tamaño promedio de un cristal se puede determinar por la anchura de un pico de difracción medida a la mitad de la altura. El ancho de la línea es inversamente proporcional al tamaño del cristal, y puede ser usado para dar el tamaño microcristalino en el intervalo de 5 a 500 nm, dependiendo del patrón, la naturaleza del material, su concentración y las características del aparato.

Espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía de infrarrojo permite de manera directa determinar frecuencias de vibración ya que las vibraciones o fonones excitados tienen frecuencias en el intervalo espectral de la radiación de excitación [81]. Cuando la radiación infrarroja incide sobre una muestra, es capaz de provocar cambios en los estados vibracionales de las moléculas constituyentes de la misma. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. La absorción de radiación por

parte de una muestra es indicativa del tipo de enlaces y grupos funcionales presentes en la misma [82].

La radiación en el infrarrojo no es lo suficientemente energética para producir la clase de transiciones electrónicas que producen los rayos UV o rayos X. Para absorber radiación en el IR, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de rotación o vibración. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces.

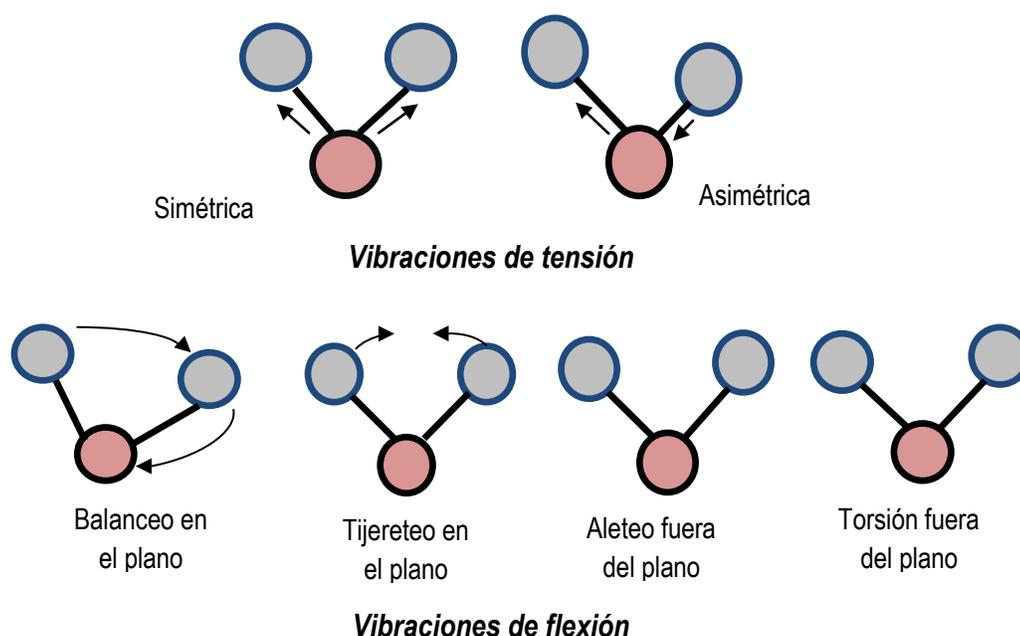


Figura 8.4. Tipos de vibraciones moleculares.

Una molécula lineal compuesta por n -átomos tiene un total de $3n-5$ ($3n$ indica las coordenadas cartesianas de cada átomo, 5 es atribuido a 2 grados rotacionales más 3 traslacionales) vibraciones fundamentales, mientras que una molécula no lineal presenta un total de $3n-6$, debido a que aumenta un grado de libertad rotacional. Experimentalmente, se pueden encontrar menos señales en espectro cuando:

- ♣ La simetría en la molécula es tal, que no hay cambio en el momento dipolar.
- ♣ Las energías de 2 o más vibraciones son idénticas o casi idénticas.
- ♣ Hay una baja intensidad de absorción.
- ♣ La energía vibracional cae fuera del intervalo del instrumento [80].

La frecuencia o longitud de onda de cada modo de absorción es función de la masa relativa de los átomos, la constante de fuerza de los enlaces y la geometría de la vibración. Esto hace posible asignar frecuencias características de alargamiento y flexión a grupos funcionales específicos, ya que, aunque las frecuencias vibracionales para un enlace dado en una molécula compleja no son totalmente independientes de los demás enlaces situados cerca, el rango de variación es pequeño.

Es conveniente destacar que esta técnica tiene aplicación cualitativa, ya que se emplea en la identificación de grupos funcionales de una molécula, para los que se observan bandas características en determinadas regiones del espectro. Algunos tipos de vibraciones y el intervalo de frecuencia en el que se presentan, se encuentran condensadas en la tabla 4.3.

Tabla 8.1. Intervalo de frecuencias de las bandas de algunas vibraciones [82]

Intervalo de frecuencia (cm ⁻¹)	Enlace	Tipo de vibración
3600-3200	O-H	Tensión
3000-2800	C-H	Tensión
1600-1700	O-H	Flexión
1400-1200	C-H	Flexión

Espectroscopía de ¹H RMN

La espectroscopía de RMN se ha convertido en los últimos años en la técnica analítica más útil. Se basa en el hecho de que ciertos núcleos giran alrededor de su eje, es decir, poseen espín nuclear (I). El movimiento de giro de estas especies cargadas, provoca que lleven asociados un campo magnético débil (momento magnético), pudiendo considerarse como pequeños imanes.

De acuerdo a la mecánica cuántica un núcleo con spin I, tendrá $2I + 1$ orientaciones posibles. Cuando no hay campo magnético externo, estas orientaciones son de igual energía. Por otro lado, cuando se aplica un campo magnético, los niveles de energía se separan y cada nivel tiene su propio número magnético, m.

El spin está definido por el cuarto número cuántico para cualquier función de onda obtenida al resolver la ecuación relativista de Schödinger. En un modelo simplista, se puede suponer que las partículas se encuentran girando sobre su eje; en muchos núcleos estos spines están apareados y el spin total (I) sería igual a cero. Sin embargo, cuando los núcleos poseen spin mayor a 0, habrá un momento angular de spin, P , y un momento magnético asociado, μ , que depende de la dirección del spin. Este momento magnético es el que se manipula para obtener los espectros de RMN.

En la figura 9.5 se puede observar que para un núcleo con spin de $\frac{1}{2}$ hay dos posibles orientaciones, unas de baja energía (paralela al campo magnético) y una de alta energía (opuesta al campo magnético), siendo la de baja energía la más poblada. Si ahora, los núcleos orientados son expuestos a radiación electromagnética de la frecuencia apropiada, los estados de baja energía presentan una absorción y pasan al estado de alta energía, es decir, entran en resonancia y producen una señal.

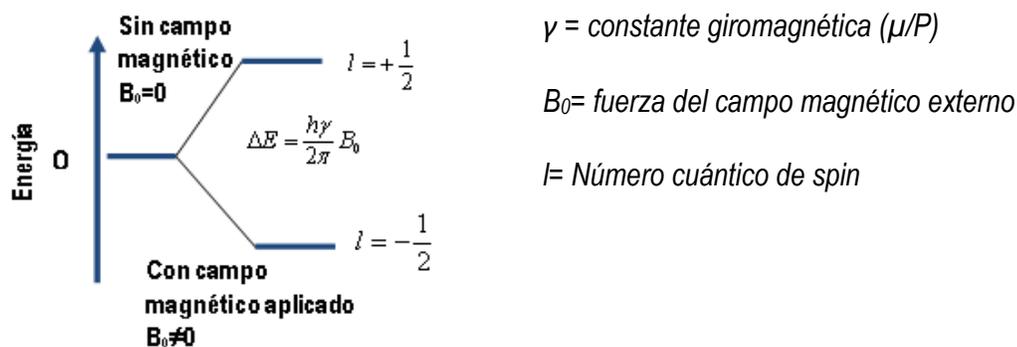


Figura 8.5. Niveles de energía para un núcleo con $I = \frac{1}{2}$.

De acuerdo a la teoría, todos los átomos de un mismo tipo en una molécula deberían resonar en la misma frecuencia, pero éste no es el caso. El efecto mencionado se debe a que los electrones en la molécula tienen pequeños campos eléctricos asociados y éstos tienden a oponerse al campo externo y generan un efecto de “apantallamiento” al núcleo de la fuerza total del campo magnético aplicado. El fenómeno anterior es la causa de que la posición de las señales de RMN en relación con una frecuencia (desplazamiento químico) dependerá del entorno electrónico de cada núcleo [80].

ANEXO C

TARJETAS JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies)

En esta sección se presentan las tarjetas JCPDS empleadas para la identificación de las especies cristalinas en los difractogramas de DRX.

1. Tarjeta JCPDS 21-1272 TiO₂ Titanium Oxide Anatase, International Centre for Diffraction Data, 2003

21-1272		Wavelength= 1.54056 *									
TiO ₂		d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Titanium Oxide		3.52	100	1	0	1	.8966	4	2	1	9
		2.431	10	1	0	3	.8890	2	2	2	8
		2.378	20	0	0	4	.8819	<2	4	1	3
Anatase, syn		2.332	10	1	1	2	.8793	2	4	0	4
Rad.: λ: Filter: d-sp:		1.8920	35	2	0	0	.8464	2	4	2	0
Cut off: Int.: l/lcor.: 3.3		1.6999	20	1	0	5	.8308	<2	3	2	7
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 82 (1969)		1.6665	20	2	1	1	.8268	4	4	1	5
		1.4930	4	2	1	3	.8102	2	3	0	9
		1.4808	14	2	0	4	.7974	4	4	2	4
		1.3641	6	1	1	6	.7928	2	0	0	12
		1.3378	6	2	2	0					
Sys.: Tetragonal S.G.: I4 ₁ /amd (141)		1.2795	<2	1	0	7					
a: 3.7852 b: c: 9.5139 A: C: 2.5134		1.2649	10	2	1	5					
α: β: γ: Z: 4 mp:		1.2509	4	3	0	1					
Ref: Ibid.		1.1894	<2	0	0	8					
		1.1725	2	3	0	3					
		1.1664	6	2	2	4					
		1.1608	4	3	1	2					
Dx: 3.893 Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 74(.0116, 35)		1.0600	2	2	1	7					
		1.0517	4	3	0	5					
		1.0436	4	3	2	1					
Color: Colorless		1.0182	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. 02 Ti type. PSC: t112. Validated by calculated pattern. See ICSD 9852 (PDF 71-1166). Mwt: 79.90. Volume[CD]: 136.31.		1.0070	2	2	0	8					
		.9967	2	3	2	3					
		.9555	4	3	1	6					
		.9464	4	4	0	0					
		.9246	<2	3	0	7					
		.9192	2	3	2	5					
		.9138	2	4	1	1					



8. Anexos

2. Tarjeta JCPDS 31-1329 Na₂Ti₃O₇ Sodium Titanium Oxide, International Centre for Diffraction Data, 2003.

31-1329		Wavelength= 1.54056										*
Na ₂ Ti ₃ O ₇		d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l	
Sodium Titanium Oxide												
		8.95	7	1	0	0	2.282	1	3	0	3	
		8.40	100	0	0	1	2.274	<1	1	1	3	
		6.84	4	1	0	1	2.251	1	2	1	2	
		5.59	30	1	0	1	2.236	2	4	0	0	
		4.47	7	2	0	0	2.172	2	3	1	1	
		4.189	2	0	0	2	2.158	1	2	1	3	
Rad.: CuKα1 λ: 1.54056 Filter: Mono d-sp:		4.130	5	1	0	2	2.105	3	1	1	3	
Cut off: Int.: Diffract. 1/ICor.:		3.652	2	2	0	1	2.097	4	0	0	4	
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 16, 69 (1979)		3.535	1	1	0	2	2.064	35	2	0	4	
		3.464	35	0	1	1	2.060	40	4	0	1	
		3.422	5	2	0	2	1.956	6	3	1	3	
Sys.: Monoclinic S.G.: P2 ₁ /m (11)		3.142	18	1	1	1	1.927	2	4	1	0	
a: 9.1279 b: 3.8032 c: 8.5621 A: 2.4001 C: 2.2513		3.005	7	3	0	0	1.922	1	3	1	2	
α: β: 101.60 γ: Z: 2 mp:		2.982	20	3	0	0	1.901	20	0	2	0	
Ref: Ibid.		2.897	6	2	1	0	1.861	2	3	0	3	
		2.856	7	2	1	1	1.855	3	0	2	1	
		2.817	8	0	1	2	1.826	2	4	0	2	
		2.799	12	1	1	2	1.815	10	2	1	4	
Dx: 3.441 Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 95(.0087 . 36)		2.791	7	2	0	2	1.811	7	4	1	1	
		2.699	5	3	0	2	1.799	2	1	2	1	
Color: Colorless		2.645	8	3	0	1	1.767	1	2	0	4	
Pattern at 25 C. The sample was prepared by dry heating Na ₂ C O ₃		2.635	9	2	1	1	1.733	1	4	1	3	
+ Ti O ₂ (anatase) at 1250 C. Since Na evaporated, NaOH plus		2.618	16	2	0	3	1.727	<1	1	2	2	
moisture was added to make a paste. The sample was then		2.588	7	1	1	2	1.712	1	1	0	5	
heated for 45 minutes at 1000 C and then reheated for 17 hours		2.543	6	2	1	2	1.681	1	5	0	1	
at 950 C after correcting with Ti O ₂ . Tungsten used as an internal		2.527	6	1	0	3	1.671	1	3	1	3	
stand. PSC: mP24. To replace 14-85. Plus 2 reflections to 1.3347.		2.358	3	3	1	1	1.666	3	5	0	3	
Mwt: 301.68. Volume[CD]: 291.16.		2.346	4	3	1	0	1.645	7	5	1	1	

d(A)	Int	h	k	l
1.611	2	5	1	2
1.607	3	3	2	1
1.603	5	3	2	0
1.596	2	4	0	3
1.579	1	1	2	3
1.561	5	1	1	5
1.541	6	2	1	5
1.537	6	5	1	1
1.519	4	1	2	3
1.502	2	6	0	2
1.493	1	4	0	5
1.490	1	6	0	0
1.475	4	2	0	5
1.472	6	4	1	3
1.441	6	6	0	3
1.425	2	1	0	6
1.411	5	5	1	4
1.398	14	0	0	6
1.396	14	4	2	1
1.387	1	6	1	0
1.375	6	2	1	5
1.363	2	1	2	4
1.350	1	3	0	5



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

3. Tarjeta JCPDS 73-1398 Na₂Ti₆O₁₃ Sodium Titanium Oxide International Centre for Diffraction Data, 2003

73-1398		Wavelength= 1.54060										C		
Na ₂ Ti ₆ O ₁₃		d(A)										d(A)		
Sodium Titanium Oxide														
Rad.: CuKα1	λ: 1.54060	Filter:	d-sp: Calculated											
Cut off: 17.7		Int.: Calculated		I/ cor.: 1.93										
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)														
Ref: Andersson, S., Wadsley, A.D., Acta Crystallogr., 15, 194 (1962)														
Sys.: Monoclinic			S.G.: C2/m (12)											
a: 15.131(2)	b: 3.745(2)	c: 9.159(2)	A: 4.0403		C: 2.4457									
α:	β: 99.300(5)	γ:	Z: 2		mp:									
Ref: Ibid.														
Dx: 3.510		Dm: 3.480												
Peak height intensity, R-factor: 0.159, PSC: mc42, See PDF 14-277, Mwt: 541.37, Volume[CD]: 512.18.														

d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l		
1.8665		8	0	0	1.4914	23	10	0	2	1.2526	5	12	0	2	1.0961	2	7	1	6		
1.8328	3	0	2	1	1.4882	21	7	1	3	1.2439	5	12	0	0	1.0961	1	3	4			
1.8328		8	0	2	1.4847	23	3	1	5	1.2439	1	1	3	0	1.0951	3	10	2	4		
1.8262		6	0	4	1.4826	10	4	0	6	1.2379	1	11	1	1	1.0926	2	3	1	8		
1.8262	21	6	0	4	1.4611	30	9	1	1	1.2346	1	1	3	1	1.0913	1	2	0	8		
1.8162	25	2	2	0	1.4536	2	6	2	1	1.2303	10	6	0	7	1.0913	1	1	8			
1.8079		8	4	0	4	1.4432	2	2	2	4	1.2303	10	3	1	7	1.0893	1	8	0	6	
1.8079	8	7	1	2	1.4432	2	9	1	3	1.2108	11	3	3	0	1.0893		12	0	3		
1.7943	18	2	2	1	1.4418	2	0	2	4	1.2063	13	12	0	1							
1.7825		2	6	0	3	1.4363	6	10	0	1	1.2063		3	3	1						
1.7721	13	8	0	1	1.4324	28	10	0	3	1.2025	14	8	2	4							
1.7675	25	7	1	1	1.4324	2	2	0	6	1.2025		1	1	7							
1.7675		2	2	2	1	1.4201	2	4	2	3	1.1952	4	1	3	2						
1.7371	93	5	1	4	1.4112	21	1	1	6	1.1952	4	6	2	4							
1.7245	4	3	1	4	1.4013	24	3	1	6	1.1939	4	3	3	1							
1.7156	1	6	0	3	1.3941	65	6	2	3	1.1914	4	11	1	4							
1.7086	4	2	2	2	1.3941	4	2	2	4	1.1860	12	4	2	5							
1.6954	15	2	0	5	1.3809	58	6	2	2	1.1825	7	2	2	6							
1.6880	3	7	1	3	1.3779	43	9	1	2	1.1812	3	9	1	4							
1.6737	2	4	2	0	1.3617	3	6	0	5	1.1812	3	3	3	2							
1.6675	3	4	2	1	1.3555	6	9	1	4	1.1737	27	0	2	6							
1.6627	2	2	2	2	1.3492	18	10	0	4	1.1737		12	0	4							
1.6361	112	7	1	2	1.3492	10	5	1	5	1.1666	14	10	2	0							
1.6361		8	0	2	1.3456	10	5	1	6	1.1666		10	2	2							
1.6248	3	4	2	1	1.3435	7	7	1	4	1.1635	8	4	0	7							
1.6184	12	3	1	5	1.3368	2	8	0	4	1.1623	11	10	0	4							
1.6079	3	4	2	2	1.3300	7	8	2	1	1.1623	11	4	2	6							
1.5936	5	1	1	5	1.3219	2	8	2	0	1.1582	3	3	3	2							
1.5903	6	0	2	3	1.3098	2	8	2	2	1.1582	3	9	1	6							
1.5903		6	0	5	1.3074	9	6	2	4	1.1553	5	1	3	3							
1.5832	57	2	2	3	1.3074	9	2	2	5	1.1526	3	8	0	7							
1.5689	19	8	0	4	1.3006	3	4	2	4	1.1526	3	5	3	0							
1.5433	68	7	1	4	1.3006		0	2	5	1.1457	4	3	1	7							
1.5337	78	4	2	2	1.2959	14	3	1	6	1.1444	2	1	3	3							
1.5337	78	4	0	5	1.2871	6	8	2	1	1.1396	5	10	2	1							
1.5291	47	5	1	4	1.2871	4	0	7		1.1396		3	3	3							
1.5291		2	2	3	1.2801	39	9	1	3	1.1377	18	2	2	6							
1.5257	9	5	1	5	1.2801	11	1	2		1.1377	18	7	1	7							
1.5257		2	0	6	1.2762	21	8	0	6	1.1304	1	8	2	5							
1.5169	11	9	1	0	1.2762	11	1	0		1.1263	1	11	1	5							
1.5130	8	10	0	1	1.2649	1	8	2	3	1.1158	1	11	1	3							
1.5103	8	4	2	3	1.2593	1	10	0	3	1.1123	2	12	0	5							
1.5064	60	9	1	2	1.2593	7	1	6		1.1070	12	13	1	2							
1.5064		0	0	6	1.2567	9	9	1	5	1.1012	3	6	2	5							
1.4998	21	6	2	1	1.2567	2	2	5		1.0989	4	5	3	3							
1.4962	12	6	2	0	1.2551	3	10	0	5	1.0989		13	1	0							