



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS**  
**QUÍMICAS**

**Estudio del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  modificado químicamente con Cs como  
posible catalizador en la producción de biodiesel a partir  
de aceite de jatropha y como posible captor de  $\text{CO}_2$**

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRA EN CIENCIAS**

PRESENTA

**Q. DANIELA ALEJANDRA TORRES RODRÍGUEZ**

**TUTOR: DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA**  
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

MÉXICO, D.F. JULIO 2014



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**

<b>Presidente</b>	Dr. Manuel Jiménez Estrada	Instituto de Química, UNAM
<b>Vocal</b>	Dr. Modesto Javier Cruz Gómez	Facultad de Química, UNAM
<b>Vocal</b>	Dr. Jorge Luis Flores Moreno	UAM-Azcapotzalco
<b>Vocal</b>	Dra. Tatiana Klimova Berestneva	Facultad de Química, UNAM
<b>Secretario</b>	Dr. Gustavo Tavizón Alvarado	Facultad de Química, UNAM

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Laboratorios L-E-101 y 102 del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México. Se contó con el apoyo financiero de los proyectos SENER-CONACyT (150358) y PAPIIT-UNAM (IN-102313)

## **ASESOR DEL TEMA:**

Dr. Heriberto Pfeiffer Perea

---

## **SUSTENTANTE:**

Q. Daniela Alejandra Torres Rodríguez

---

Este trabajo fue presentado en la modalidad de cartel en el POLYMAT-SILQCOM 2013 bajo el título “*Study of different alkaline and earth alkaline ceramics as CO<sub>2</sub> captors and as catalytic materials for the biodiesel production*”.

---

## AGRADECIMIENTOS

- Primeramente, quiero agradecer a mi *alma mater*, la Universidad Nacional Autónoma de México, por brindarme mi formación profesional y la oportunidad de ser parte de esta gran comunidad.
  - Dr. Heriberto Pfeiffer, le agradezco enormemente haberme dado la oportunidad de trabajar nuevamente en su grupo de investigación. Gracias por sus valiosas enseñanzas y excelente tutoría, por motivarme a concluir esta etapa de mi formación y por sus amenas pláticas.
  - Agradezco al CONACyT por la beca otorgada durante mis estudios de maestría (No. Becario: 273445), apoyo que me permitió iniciar y culminar esta etapa de mi formación académica.
  - Quiero agradecer inmensamente a los miembros del H. Jurado por su atención y tiempo dedicado a la revisión del presente trabajo escrito, aportando sus valiosos conocimientos que permitieron enriquecer este proyecto.
  - Dra. Issis Romero, muchas gracias por la asesoría y los buenos consejos durante la realización experimental del proyecto de investigación, y por ser una gran persona con mucho talento con quien es un gusto trabajar.
  - Agradezco el apoyo técnico recibido por parte del Dr. Omar Novelo, la M. C. Adriana Tejeda y el M.C. Gerardo Cedillo, todos ellos del IIM-UNAM.
  
  - ❖ Agradezco a mis padres, Martha y Javier, y a mi hermano David, por todo su amor y apoyo; gracias a ustedes soy lo que soy, en realidad no hay palabras para expresar mi infinita gratitud. Lo único que les deseo en el mundo es lo mejor porque ustedes son lo mejor para mí, los amo.
  - ❖ Samuel Yafté, amor mío, gracias por ser el hombre más maravilloso sobre la faz de la tierra, por estar conmigo en las buenas y en las malas, simplemente eres mi persona favorita, aprendo mucho de ti y quiero seguir creciendo contigo el resto de mi vida, te adoro.
-



---

*Dedico este esfuerzo a Samuel y a mi familia.*

---

---

# ÍNDICE

<b>RESUMEN</b>	1
<b>CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES</b>	
1.1 Problemática ambiental	4
1.2 Combustibles alternativos	5
1.3 Síntesis de biodiesel	7
1.3.1 Sistemas homogéneos	9
1.3.1.1 Catálisis ácida	9
1.3.1.2 Catálisis básica	9
1.3.2 Sistemas heterogéneos	11
1.3.2.1 Catalizadores ácidos	11
1.3.2.2 Catalizadores básicos	12
1.3.3 Catálisis enzimática	14
1.3.4 Materias primas	14
1.3.4.1 <i>Jatropha curcas</i> L.	15
1.3.5 Purificación del biodiesel	17
1.4 Situación actual en México	18
1.5 Captura de dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	20
1.5.1 Tecnologías para la captura de CO <sub>2</sub>	21
1.5.1.1 Quimisorción de CO <sub>2</sub> en materiales sólidos	21
1.5.2 Captura de CO <sub>2</sub> por medio de materiales sólidos	22
1.5.2.1 Materiales cerámicos alcalinos	22
1.5.3 El metazirconato de sodio (Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> ) como captor de CO <sub>2</sub>	23
1.5.3.1 Mecanismo de reacción	24
1.5.3.2 Estudios del proceso de captura de CO <sub>2</sub> del Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	24
1.6 Hipótesis	26
1.7 Objetivos	26
1.7.1 Objetivo general	26
1.7.2 Objetivos particulares	27

---

---

## CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

2.1 Obtención de las muestras cerámicas	28
2.1.1 Reacción en estado sólido	28
2.1.2 Método de intercambio iónico	29
2.2 Obtención de biodiesel	31
2.2.1 Reacción de transesterificación	31
2.2.2 Procedimiento experimental	32
2.3 Técnicas de caracterización	34
2.3.1 Caracterización de sólidos	34
2.3.1.1 Difracción de rayos X (DRX)	34
2.3.1.1.1 Fundamento teórico	34
2.3.1.1.2 Difracción de rayos X de polvos	36
2.3.1.1.3 Procedimiento experimental	37
2.3.1.2 Microscopía electrónica de barrido	37
2.3.1.2.1 Fundamento teórico	37
2.3.1.2.2 Preparación de muestras	39
2.3.1.2.3 Procedimiento experimental	40
2.3.1.3 Adsorción-desorción de nitrógeno (N <sub>2</sub> )	40
2.3.1.3.1 Fundamento teórico	40
2.3.1.3.2 Área superficial específica	42
2.3.1.3.3 Procedimiento experimental	43
2.3.2 Caracterización de las muestras de biodiesel	43
2.3.2.1 Espectroscopia de infrarrojo	43
2.3.2.1.1 Fundamento teórico	43
2.3.2.1.2 Procedimiento experimental	45
2.3.2.2 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas	46
2.3.2.2.1 Fundamento teórico	46
2.3.2.2.1.1 Cromatografía de gases	46
2.3.2.2.1.2 Espectrometría de masas	47
2.3.2.2.1.3 Acoplamiento GC-MS	48
2.3.2.2.2 Procedimiento experimental	49

---

---

2.3.2.3 Resonancia magnética nuclear (RMN)	50
2.3.2.3.1 Fundamento teórico	50
2.3.2.3.2 Procedimiento experimental	53
2.4 Estudio de la capacidad de captura de CO <sub>2</sub> de las muestras cerámicas	53
2.4.1 Análisis termogravimétrico (ATG)	53
2.4.1.1 Fundamento teórico	53
2.4.1.2 Procedimiento experimental	55
2.5 Técnicas experimentales adicionales	56
2.5.1 Calorimetría diferencial de barrido	56
2.5.1.1 Fundamento teórico	56
2.5.1.2 Procedimiento experimental	57

## **CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

3.1 Caracterización del material cerámico	58
3.1.1 Difracción de rayos X	58
3.1.2 Microscopía electrónica de barrido	59
3.1.3 Adsorción-desorción de N <sub>2</sub>	62
3.2 Síntesis de biodiesel mediante catálisis básica heterogénea	63
3.2.1 Pruebas preliminares con aceite de soya	66
3.2.1.1 Porcentaje de catalizador (%p/p)	66
3.2.1.2 Tiempo de reacción	68
3.2.1.3 Relación molar metanol:aceite	70
3.2.1.4 Reutilización del catalizador	72
3.2.2 Reacción de transesterificación entre aceite de jatropha y metanol	75
3.2.2.1 Porcentaje de catalizador (%p/p)	76
3.2.2.2 Relación molar metanol:aceite	78
3.2.2.3 Tiempo de reacción	78
3.2.2.3 Temperatura de reacción	81
3.2.2.4 Análisis del biodiesel por GC-MS y RMN de <sup>1</sup> H	82
3.2.2.5 Mejores condiciones de reacción	88

---

---

3.3 Experimentos de captura de CO <sub>2</sub> sobre las muestras cerámicas	89
3.3.1 Análisis termogravimétrico dinámico	90
3.3.2 Análisis termogravimétrico isotérmico	91
3.3.2.1 Análisis termogravimétrico isotérmico del Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	91
3.3.2.2 Análisis termogravimétrico isotérmico del Cs-Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	92
3.3.2.3 Comparación de las isothermas de ambas muestras cerámicas	94
3.3.3 Caracterización después del proceso de captura	95
3.3.3.1 Difracción de rayos X	95
3.3.3.2 Adsorción-desorción de N <sub>2</sub>	96
3.3.3.3 Calorimetría diferencial de barrido	98
3.3.4 Análisis cinético de los termogramas isotérmicos de captura de CO <sub>2</sub>	100

## **CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

4.1 Conclusiones con respecto a la síntesis y caracterización del material cerámico	107
4.2 Conclusiones con respecto a la producción de biodiesel mediante catálisis básica heterogénea	108
4.2.1 Recomendaciones	109
4.3 Conclusiones con respecto a las propiedades de captura de CO <sub>2</sub>	110
4.3.1 Recomendaciones	112

## **REFERENCIAS**

113

<b>ANEXO 1.</b> Determinación experimental del índice de acidez de los aceites vegetales	122
--	-----

<b>ANEXO 2.</b> Espectros de masas experimentales de los ésteres metílicos presentes en el biodiesel	123
--	-----

<b>ANEXO 3.</b> Espectros de RMN de <sup>1</sup> H de compuestos puros en CDCl <sub>3</sub>	124
---	-----

---

## RESUMEN

El uso de combustibles actualmente es fundamental para llevar a cabo actividades cotidianas como transportarse, en la operación de una máquina, en la producción de alimentos y otras necesidades básicas. Por esta razón, en varias partes del mundo se pretende mejorar y/o generar nuevas técnicas para elaborar combustibles alternativos como el biodiesel y el bioetanol.

De acuerdo con la definición de la American Society for Testing and Materials (ASTM), el biodiesel está compuesto de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga, derivados de aceites vegetales o grasas animales. Es decir, un combustible alternativo hecho con grasas animales o aceites que se han sometido a un proceso químico (reacción de transesterificación).

Este combustible tiene propiedades similares a las del diesel producido a partir de petróleo crudo y puede ser utilizado directamente o como una mezcla con este último. Sus principales ventajas es que es fácilmente biodegradable, se puede utilizar sin modificar los motores existentes y produce menos emisiones de gases nocivos, tales como el dióxido de carbono.

Las emisiones de CO<sub>2</sub> asociadas a las actividades humanas se deben principalmente a la quema de combustibles fósiles y a diversos procesos químicos. El biodiesel sustituye a los derivados del petróleo, tiene un contenido energético equivalente al 88-95% del diesel fósil, con la ventaja ecológica ya que reduce las emisiones de gases que provocan el efecto invernadero. Por ejemplo, la combustión de biodiesel puro disminuye el monóxido de carbono (CO) en un 46.7%, las emisiones de partículas en un 66.7% y los hidrocarburos no quemados en un 45.2%. Además, no es tóxico, por lo que es útil para aplicaciones de transportación en entornos altamente sensibles, como los ecosistemas marinos y recintos mineros [9-12].

Sin embargo, el biodiesel es todavía más costoso que el combustible convencional debido a sus costos de producción. Por lo tanto, actualmente se busca la creación de un proceso continuo que pueda reducir el costo de producción y por lo tanto disminuir el costo global del biodiesel para que sea más competitivo.

Por otro lado, el aceite de jatropha es un aceite no comestible de fácil extracción que puede ser utilizado para producir biocombustibles baratos, sin afectar la producción de alimentos, cosa que sucede con otros aceites como el de maíz, soya, etc. Además, vale la pena mencionar que la jatropha puede producirse en tierras mucho más agrestes y no utilizables para la siembra de comestibles.

La producción de biocombustibles vía transesterificación se puede realizar por catálisis ácida o básica en sistemas homogéneos y heterogéneos. Los catalizadores homogéneos ácidos, como el  $H_2SO_4$ , son muy corrosivos y perjudiciales para el medioambiente, lo que obstaculiza su aplicación. Los sólidos con características superficiales de tipo ácido ofrecen ventajas tales como el reciclaje del catalizador; sin embargo, su utilización en procesos industriales es difícil debido a su actividad relativamente baja.

En general, los catalizadores básicos son más activos que los ácidos. Los catalizadores básicos homogéneos, tales como el NaOH y el KOH, se prefieren en la industria debido a su amplia disponibilidad y bajo costo, pero las preocupaciones medioambientales, la dificultad de regenerarlos y la formación de subproductos durante la reacción limitan su utilización. Las bases sólidas tienen actividades similares a los catalizadores básicos homogéneos, con la ventaja de que facilitan el proceso de separación y purificación, son selectivos y ambientalmente amigables, además de que pueden reutilizarse, por lo que se han convertido en una opción prometedora [23, 27, 29]

En el presente proyecto de investigación se propone el uso de zirconato de sodio ( $Na_2ZrO_3$ ), puro y modificado químicamente con cesio, como catalizador básico heterogéneo en la producción de biodiesel a partir de aceite de jatropha. El zirconato de sodio ha sido estudiado como captor de  $CO_2$  debido precisamente a sus características básicas, por lo cual se espera que tenga un buen funcionamiento como catalizador en la reacción de transesterificación entre aceite de jatropha y metanol.

En los últimos años, los esfuerzos en todo el mundo se han dedicado al desarrollo de nuevas tecnologías y procesos de captura y almacenamiento de  $CO_2$ , así como su posterior uso, además de mejorar la eficiencia de utilización de energía. Las tecnologías

basadas en procesos de sorción representan la mayor parte de estas actividades de investigación, y por lo general implican sólidos adsorbentes de CO<sub>2</sub>. A diferencia de los adsorbentes líquidos, los adsorbentes sólidos se pueden utilizar en un intervalo más amplio de temperatura, desde temperatura ambiente hasta 700 °C [64].

Por lo tanto, con la finalidad de complementar la investigación, se determinaron las propiedades de captura de CO<sub>2</sub> de las muestras cerámicas sintetizadas. Esta parte del proyecto es también de vital importancia debido a que se puede evaluar la versatilidad de los materiales y ampliar la gama de aplicaciones de los mismos.

El propósito de estudiar los materiales como posibles catalizadores básicos heterogéneos en la producción de biodiesel y como posibles captadores de CO<sub>2</sub> se centra en la disminución y almacenamiento del principal gas antropogénico de efecto invernadero, responsable del calentamiento global y el cambio climático, con lo cual se pretende aportar posibles soluciones a la problemática ambiental.

Este trabajo de tesis se llevó a cabo en los laboratorios E-L-101 y 102 del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, bajo la asesoría del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, y su origen es resultado de la motivación e interés surgidos al concluir la tesis de licenciatura.

El informe se encuentra dividido en cuatro capítulos. En el primero se aborda el marco teórico general y algunos conceptos utilizados posteriormente en el desarrollo de la investigación. Asimismo, se incluye el objetivo e hipótesis del proyecto. En el segundo capítulo se describe la metodología empleada en la síntesis del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> puro y dopado con Cs, la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel, así como una descripción de las técnicas experimentales utilizadas en el trabajo. El tercer capítulo presenta los resultados obtenidos así como la discusión de los mismos. Finalmente, en el cuarto capítulo se exponen las conclusiones del proyecto y algunas recomendaciones para futuras investigaciones.



## CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

Este primer capítulo tiene como finalidad describir la problemática que motivó el presente trabajo de tesis, así como mostrar un marco teórico general sobre la línea de investigación del proyecto que se desarrolló. Asimismo, al final del capítulo se presentan la hipótesis y los objetivos del trabajo de tesis.

### 1.1 Problemática ambiental

Desde el comienzo de la revolución industrial, el uso de combustibles se ha convertido en una parte esencial de la vida humana. En el mismo período de tiempo, la población en la tierra ha crecido de manera considerable. Como consecuencia de estos dos factores, entre otros, la contaminación en nuestro planeta ha aumentado en gran medida. Los combustibles fósiles a base de carbono representan el 80% de la energía primaria global. La combustión de estos materiales (carbón, petróleo y gas, entre otros) ha aumentado las cantidades de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en la atmósfera a niveles nunca antes vistos [1, 2]. La generación de electricidad, el transporte automotor y la industria convierten dichos combustibles en aproximadamente 24 Pg (24 \* 10<sup>12</sup> kg) de CO<sub>2</sub> por año que se libera a la atmósfera. La Figura 1.1 ilustra el flujo de carbono a través del sistema de energía desde combustibles fósiles para su eventual liberación a la atmósfera.

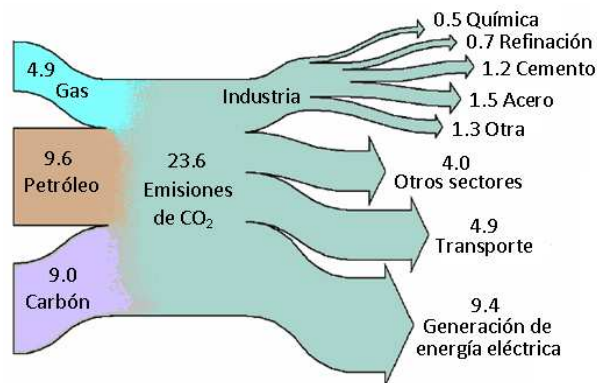


Figura 1.1. Emisiones globales de CO<sub>2</sub> desde combustibles fósiles en Pg. [2]

El dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) es el gas antropogénico de invernadero más abundante y los compuestos azufrados y nitrogenados presentes en los combustibles permiten la

formación y emisión de  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$ , que son tóxicos para la salud y el medio ambiente, puesto que ocasionan la lluvia ácida [3].

La creciente demanda de mayores suministros de fuentes de energía y las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) durante el procesamiento de los combustibles fósiles han obligado a buscar fuentes alternativas de combustible y a concientizar sobre el medio ambiente [3-6]. En México, el 72% de las emisiones de GEI producidas en 2002 (alrededor de 389 millones de toneladas de  $\text{CO}_2$ ) resultan de actividades asociadas con la producción, transformación, transporte y uso de energía [4, 5]. Más del 75% de la electricidad en nuestro país se genera a partir de combustibles fósiles.

El Protocolo de Kioto propone el uso de nuevos tipos de energía renovable, cambio de combustibles y medidas de eficiencia energética para mitigar el impacto ambiental. Por lo tanto, el desarrollo de nuevas tecnologías que ayuden a controlar, reducir o eliminar uno o más de los diferentes tipos de emisiones contaminantes es de vital importancia. [6-8].

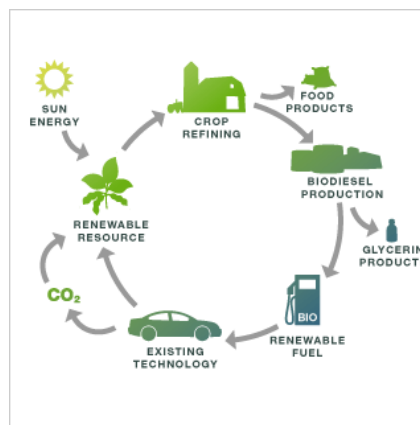
## **1.2 Combustibles alternativos**

El petróleo es una fuente de energía no renovable cada día más escaso y con costos más elevados, que además produce contaminación atmosférica debida a la emisión de GEI. Por lo tanto, se buscan alternativas para reemplazarlo total o parcialmente. Es importante desarrollar y mejorar tecnologías para producir combustibles con un bajo contenido de contaminantes de manera económica. La bioenergía se define como la energía que se obtiene de la biomasa, es decir, energía que se produce a partir de materiales orgánicos. Las tecnologías que se utilizan para producir bioenergéticos, en forma de calor, electricidad o combustibles para el transporte se enfocan principalmente en los biocombustibles. [6, 7].

El biodiesel es un biocombustible líquido que se obtiene a partir de lípidos naturales de cadena larga, como aceites vegetales o grasas animales, limpias o usadas (evitando así desechos que contaminan los mantos acuíferos y suelos), mediante una reacción de transesterificación [9-12]. Químicamente, el biodiesel es una mezcla de ésteres de metilo de ácidos grasos (FAME por sus siglas en inglés, Fatty Acid Methyl Ester) o ésteres de etilo de ácidos grasos (FAEE por sus siglas en inglés, Fatty Acid Ethyl Ester). El biodiesel sustituye a los derivados del petróleo como combustible limpio y renovable, tiene un

contenido energético equivalente al 88-95% del diesel fósil, con la ventaja ecológica ya que reduce las emisiones de gases que provocan el efecto invernadero. [5, 13, 14].

Dentro de las ventajas del biodiesel podemos citar que es derivado de la biomasa, renovable, no tóxico y biodegradable, no contiene azufre ni compuestos aromáticos, su contenido de oxígeno favorece su capacidad de combustión, tiene propiedades lubricantes en porcentajes de hasta 20% con diesel de origen fósil, funciona en motores diesel sin necesidad de modificaciones, favorece el ciclo cerrado del CO<sub>2</sub> (Figura 1.2), evita la producción de 2.5 toneladas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y sobre todo elimina, si se usa en los motores sólo biodiesel, las emisiones de azufre (SO<sub>x</sub>) del diesel, evitando así la lluvia ácida [5, 6, 13, 14, 15]. Sus desventajas son: pobre estabilidad a la oxidación (almacenaje), dificultad para fluir a bajas temperaturas e incompatibilidad con algunas máquinas diesel a proporciones altas [16].



*Figura 1.2. Ciclo cerrado del CO<sub>2</sub> con biodiesel.*

Este biocombustible puede mezclarse con diesel de petróleo en diferentes proporciones. Se utilizan notaciones abreviadas según el porcentaje por volumen de biodiesel en la mezcla con diesel de petróleo: B100 en caso de utilizar sólo biodiesel, u otras notaciones como B5, B15, B30 o B50, donde la numeración indica el porcentaje por volumen de biodiesel en la mezcla [17].

El biodiesel es un combustible oxigenado, por eso tiene una combustión completa en comparación con el diesel derivado del petróleo, produciendo menos gases contaminantes. Tiene un punto de inflamación relativamente alto que lo hace menos volátil que el diesel

del petróleo y es más seguro de transportar. Las propiedades del biodiesel varían según la materia prima a partir de la cual se le obtuvo, es por ello que las normas indican un intervalo admisible en el valor de las propiedades. El costo del biodiesel varía dependiendo de la reserva, el área geográfica, la variabilidad en la producción de cosecha de estación a estación, el precio del petróleo crudo y otros factores. El alto precio del biodiesel es en gran parte debido a la materia prima, al proceso de producción y a la calidad que se requiera de éste. Es ligeramente más pesado que el diesel, por ello rociar la mezcla de biodiesel en la parte de arriba del combustible diesel es la forma ordinaria en que se realiza el procedimiento de mezclado. No contiene nitrógeno, aromáticos o azufre y es característicamente bajo en monóxido de carbono, partículas, hollín y emisiones de hidrocarburos. En la Tabla 1.1 se presenta la comparación entre las propiedades del biodiesel y las del diesel derivado del petróleo. [18, 19]

*Tabla 1.1. Comparación de las propiedades del biodiesel y del diesel.*

Propiedad de combustible	Diesel	Biodiesel
Norma del combustible	ASTM D975	ASTM PS 121
Composición	C10-C21HC	C12-C22 FAME
Metil éster	-	95.5 - >98 %
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	30.4 - 58.5	27.9 - 72.1
Viscosidad cinemática (40 °C)	1.3 - 4.1	1.9 - 6.0
Gravedad específica (kg/L) (15.5 °C)	0.85	0.88
Agua (ppm peso)	161	0.05 % máx.
Carbono (% peso)	87	77
Hidrógeno (% peso)	13	12
Oxígeno (% peso)	0	11
Azufre (% peso)	0.05 máx.	0
Punto de ebullición (°C)	188 – 343	182 – 338
Punto de inflamación (°C)	60 – 80	100 – 170
Número de cetano	40 – 55	48 – 60
Temperatura de autoinflamación (°C)	316	-
Relación de aire/combustible	15	13.8

### 1.3 Síntesis de biodiesel

El método más común de producir biodiesel es vía una reacción de transesterificación de los triglicéridos presentes en los aceites vegetales y grasas de animales, usando un

catalizador homogéneo ácido o básico, con alcoholes de cadena corta para obtener biodiesel y glicerol (también llamado glicerina) como productos [20, 21]. En la Figura 1.3 se muestra la reacción general conocida como transesterificación. Cada molécula de triglicérido reacciona con 3 equivalentes de alcohol para producir glicerol y tres moléculas de éster de los correspondientes ácidos grasos [22].

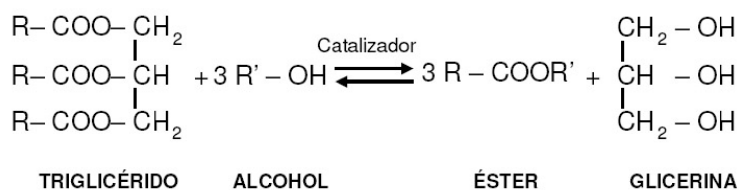


Figura 1.3 Reacción general de transesterificación.

La reacción de transesterificación consiste en reacciones reversibles consecutivas, como se observa en la Figura 1.4. El primer paso es la conversión de triglicéridos a diglicéridos, seguido por la conversión de diglicéridos a monoglicéridos y finalmente de monoglicéridos a glicerol produciendo una molécula de éster en cada paso [21, 23].

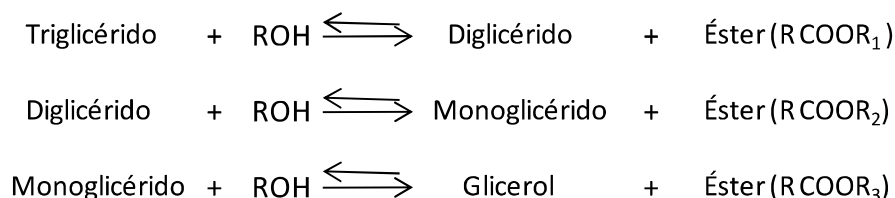


Figura 1.4. Reacciones reversibles consecutivas del proceso de transesterificación.

La reacción es reversible, por lo cual se utiliza exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia la producción de ésteres alquílicos. El metanol es el alcohol de mayor uso, por ser el de más bajo costo, además de que la reacción requiere menos tiempo y menor consumo de energía, en comparación con otros alcoholes empleados para este proceso, como etanol y propanol. La reacción de transesterificación puede ser catalizada por ácidos o bases en sistemas homogéneos y heterogéneos [23, 24].

### 1.3.1 Sistemas homogéneos

#### 1.3.1.1 Catálisis ácida

El proceso de transesterificación ácida es catalizado por ácidos de Brønsted. Entre los catalizadores ácidos que se ocupan comúnmente se encuentran el ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), el ácido sulfuroso ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) y el ácido clorhídrico anhidro ( $\text{HCl}$ ). A pesar de que se tiene la ventaja de que estos catalizadores no producen jabón (reacción de saponificación), son corrosivos y su uso conlleva a trabajar bajo condiciones extremas de temperatura (mayor a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) y presión, obteniendo aún así bajas conversiones, además de que son reacciones más lentas en comparación con la catálisis básica [25]. En la Figura 1.5 se muestra el mecanismo de transesterificación ácida.

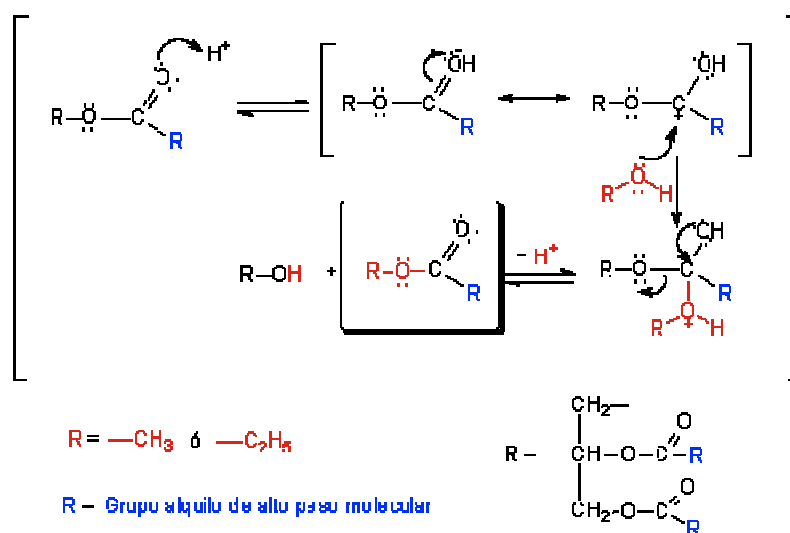


Figura 1.5. Mecanismo de transesterificación de un triglicérido catalizado por medio ácido.

#### 1.3.1.2 Catálisis básica

En general, los catalizadores básicos son más activos que los ácidos, alcanzando rendimientos superiores. Otras ventajas observadas al usar estos catalizadores son las temperaturas bajas y los tiempos cortos de reacción, la cual es 4000 veces más rápida que la catalizada por ácidos [26]. El NaOH y el KOH son comúnmente usados en la catálisis básica homogénea, los cuales se prefieren en la industria debido a su amplia disponibilidad

y bajo costo [23, 27]. En la Figura 1.6 se presenta el mecanismo de transesterificación básica.

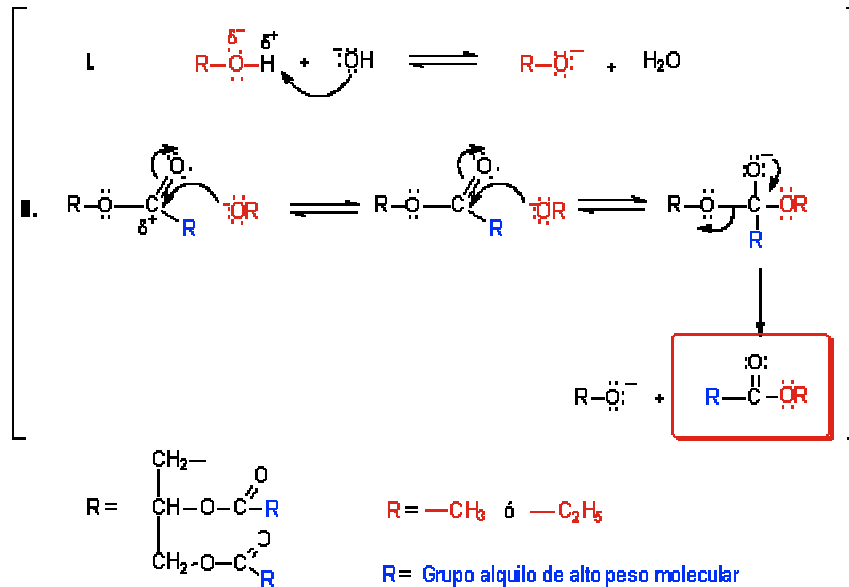


Figura 1.6. Mecanismo de transesterificación de un triglicérido catalizado por medio básico.

El inconveniente de estos catalizadores básicos homogéneos es que ocasionalmente parte de estos termina en los productos, principalmente en el biodiesel. En Europa se está controlando la cantidad de sosa y potasa presente en el biodiesel, debido a algunos problemas que produce en los motores diesel la presencia de residuos de estos.

Entre otras desventajas se encuentran la dificultad en la separación de los productos, problemas de corrosión, catalizadores no reciclables después de la reacción, se presenta la saponificación como reacción de competencia, así como la formación de emulsiones y altos costos de operación [9-12].

Por otra parte, el glicerol recuperado también contiene impurezas del aceite, fracciones mínimas del catalizador y restos del alcohol utilizado, así como presencia de sales y jabones. Con el objeto de venderlo en el mercado debe ser refinado para llegar a la calidad del glicerol técnico o, con una posterior destilación, a la del glicerol medicinal

(99.8%). De tal forma que el proceso de purificación de glicerol representa un costo adicional.

Por lo tanto, por razones ambientales y económicas existe un interés creciente en la posibilidad de reemplazar las bases homogéneas por catalizadores sólidos heterogéneos [21, 23, 28, 29].

### **1.3.2 Sistemas heterogéneos**

Los catalizadores sólidos utilizados en sistemas heterogéneos tienen la ventaja de ser ambientalmente amigables puesto que no son corrosivos y es posible reutilizarlos. Además, estos materiales se pueden eliminar con menor problema del seno de reacción, facilitan la separación de los productos, se obtiene una mayor selectividad y el tiempo de vida útil del catalizador es mayor [23]. Cuando se emplean catalizadores sólidos, aún siendo básicos, no se produce jabón debido a que no poseen en su estructura el anión hidroxilo que promueve la reacción de saponificación.

Los ácidos sólidos ofrecen ventajas tales como el reciclaje del catalizador, sin embargo, su utilización en procesos industriales es difícil debido a su actividad relativamente baja. Las bases sólidas tienen actividades similares a los catalizadores básicos homogéneos; diversos factores como los parámetros texturales, humectabilidad y características de adsorción, influyen fuertemente en sus propiedades catalíticas. [27]

El catalizador básico heterogéneo puede sintetizarse por diferentes técnicas de preparación (estado sólido, sol-gel, coprecipitación, etc.), de esta manera se puede modificar el área superficial o adicionar metales alcalinos y/o alcalinotérreos para preparar mezclas y/o soluciones solidas y así mejorar la actividad catalítica.

#### **1.3.2.1 Catalizadores ácidos**

Dentro de los catalizadores ácidos heterogéneos que han sido empleados en la síntesis de biodiesel se pueden mencionar los siguientes [30, 31]:

- *Zirconia sulfatada* ( $SO_4^{2-}/ZrO_2$ ): Debido a su gran fuerza ácida la zirconia sulfatada es una buena opción para las reacciones de transesterificación. Sin embargo, se desactiva con facilidad por la susceptibilidad de las especies de sulfato a lixiviar.



- *Óxido de estaño sulfatado* ( $SO_4^{2-}/SnO_2$ ): Presenta una actividad superior a la zirconia sulfatada a temperaturas menores de 150° C, debido a su mayor fuerza ácida. No obstante, es difícil de preparar, por lo que por el momento no constituye una opción económicamente viable.
- *Resinas de intercambio iónico*: Presentan buena conversión a biodiesel, pero sus desventajas residen en su limitada resistencia a altas temperaturas, se desactivan con facilidad y la regeneración de las mismas no es sencilla.
- *Zeolitas*: A pesar de que se alcanza una buena producción de biodiesel, el uso de zeolitas no está recomendado debido a los impedimentos difusionales que se generan en los microporos, derivando en una pérdida de actividad del catalizador.

### 1.3.2.2 Catalizadores básicos

Una variedad de sólidos básicos que incluye zeolitas modificadas, hidrotalcitas [32-34], carbonatos ( $Na_2CO_3$  y  $CaCO_3$ ), óxidos alcalinotérreos ( $MgO$ ,  $CaO$ ,  $BaO$  y  $SrO$ ) [34-38], metales alcalinos soportados en alúmina ( $\gamma-Al_2O_3$ ), óxido de calcio ( $CaO$ ) y óxido de magnesio ( $MgO$ ) [34, 39-43], así como algunos cerámicos a base de litio ( $Li_4SiO_4$  y  $Li_2SiO_3$ ) [44, 45], han sido probados como catalizadores en la síntesis de biodiesel.

El zirconato de sodio ( $Na_2ZrO_3$ ) es un material cerámico que ha sido probado como captor de  $CO_2$  a altas temperaturas, debido a su alto carácter básico (similar al de los hidróxidos), a su estructura cristalina laminar y a su estabilidad térmica. En un trabajo reciente se ha estudiado también como catalizador en la reacción de transesterificación entre aceite de soya y metanol, reportando resultados favorables. En este estudio se obtuvo un rendimiento máximo de hasta 98.3% y una capacidad de reutilización de hasta 4 ciclos con rendimientos de 84% [46, 47]. De esta manera, se ha ampliado su gama de aplicaciones.

En la Tabla 1.2 se muestran diferentes materiales sólidos que se han utilizado como catalizadores básicos heterogéneos en la síntesis de biodiesel. Es importante notar el alto porcentaje de conversión así como la pequeña cantidad de catalizador requerida,

comprobando que estos sólidos son excelentes catalizadores de la reacción de transesterificación.

Tabla 1.2. Catalizadores básicos heterogéneos usados en la producción de biodiesel [47].

Catalizador	Preparación del catalizador	Materia prima	Condiciones de operación	Conversión
CaO	Sintetizado a 100 °C	Aceite de girasol	T= 60 °C, t= 100 min, alcohol:aceite= 13:1, cantidad de catalizador= 3 %	94%
CaO	Tratamiento con carbonato de amonio y sintetizado a 900 °C	Aceite de jatropha	T= 70 °C, t= 150 min, alcohol:aceite= 9:1, cantidad de catalizador= 1.5 %	93 % E <sub>a</sub> = 18.96 kcal/mol
Li/CaO	Impregnado con 1.5 % en peso de litio y calentado a 120 °C por 24 horas	Aceite de semilla de algodón con 15 % en peso de humedad	T= 65 °C, t= 150 min, alcohol:aceite= 12:1, cantidad de catalizador= 5 %	> 99 %
Li/CaO	Impregnado con 1.7 % en peso de litio y calentado a 120 °C por 24 horas	Aceite de karanja con 3.4 % en peso de ácidos grasos libres	T= 65 °C, t= 60 min, alcohol:aceite= 12:1, cantidad de catalizador= 5 %	> 99 %
Li/CaO	Impregnado con 1.7 % en peso de litio y calentado a 120 °C por 24 horas	Aceite de jatropha con 8.3 % en peso de ácidos grasos libres	T= 65 °C, t= 120 min, alcohol:aceite= 12:1, cantidad de catalizador= 5 %	> 99 %
Li/MgO	Li/Mg con una proporción molar de 0.08 y calcinado a 550 °C por 10 h. con un flujo de helio	Aceite de soya	T= 60 °C, t= 120 min, alcohol:aceite= 12:1, cantidad de catalizador= 9 %	93.90%
Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	Li/Si con una relación molar de 4 y calcinado a 900 °C por 4 horas	Aceite de soya	T= 66 °C, t= 120 min, alcohol:aceite= 18:1, cantidad de catalizador= 6 %	98 % E <sub>a</sub> = 79.1 kcal/mol
Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	Sintetizado a 900 °C por 4 horas	Aceite de soya	T= 65 °C, t= 180 min, alcohol:aceite= 30:1, cantidad de catalizador= 3 %	98.3 % E <sub>a</sub> = 13.95 kcal/mol

### 1.3.3 Catálisis enzimática

Cabe mencionar que otra alternativa de catálisis es el empleo de enzimas denominadas lipasas. Algunas de las lipasas más utilizadas en estudios de producción de biodiesel son la *Candida*, *Penicillium* y las *Pseudomonas*. La transesterificación enzimática de aceites refinados o reutilizados es insensible al contenido de agua y ácidos grasos libres, presenta alta conversión, requiere menos etapas, consume menos energía (menor temperatura de reacción) y genera menos agua de desecho [48]. El subproducto, glicerol, puede ser fácilmente removido sin ningún proceso complejo y los ácidos grasos libres contenidos en el residuo del aceite y las grasas pueden convertirse completamente a metil ésteres. Sin embargo, el costo de producción de un catalizador enzimático es regularmente mayor que el de uno ácido o básico [25].

### 1.3.4 Materias primas

El biodiesel puede producirse a partir de una gran variedad de cultivos oleaginosos, de grasas animales y de aceites y grasas recicladas. Entre algunas semillas que se emplean como insumo para la obtención de este biocombustible se encuentran: la semilla de colza, soya, jatropha, girasol, y cártamo. También se emplea sebo de animal y en otros casos aceite reciclado [49].

Los aceites puros están constituidos por tres tipos de ácidos grasos: saturados, monoinsaturados y poliinsaturados. En la Tabla 1.3 se muestran los principales ácidos grasos presentes en aceites vegetales [50]. Hay diferentes semillas de plantas en México que presentan grandes beneficios por las propiedades que poseen, en especial por los porcentajes de ácidos grasos que forman su estructura, mismos que se convierten en ésteres alquílicos durante el proceso de transesterificación en la producción de biodiesel [49].

Existen variedad de cultivos oleaginosos con características favorables que les permiten adaptarse a climas como el de nuestro país. Una especie caracterizada por su gran eficiencia y productividad en el trópico húmedo y subhúmedo, así como la gran superficie que la puede alojar en nuestro país y que hoy no necesariamente es tierra de cultivo, es la

palma africana (*Elaeis guineensis jacq*). Otra es la *Jatropha curcas L.*, también conocida como piñón o piñoncillo, que presenta adaptación a condiciones difíciles de suelo y clima, además de la capacidad que posee de mejorar los suelos. El frijol de soya o soya (*Glicina Max*) en su producción de temporal, podría, en el futuro próximo cultivarse en amplias superficies hoy prácticamente marginales. [49]

Tabla 1.3. Principales ácidos grasos presentes en aceites vegetales.

Ácidos Grasos	Carbonos y dobles enlaces	Estructura química (= denota los dobles enlaces)
Caprílico	C <sub>8</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH
Cáprico	C <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH
Láurico	C <sub>12</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH
Mirístico	C <sub>14</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH
Palmítico	C <sub>16:0</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH
Palmitoleico	C <sub>16:1</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
Estearico	C <sub>18:0</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH
Oleico	C <sub>18:1</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
Linoleico	C <sub>18:2</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
Linolénico	C <sub>18:3</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
Araquídico	C <sub>20:0</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COOH
Beénico	C <sub>22:0</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> COOH

La producción de biodiesel a partir de semillas que también son para consumo humano, puede representar un problema y un conflicto de intereses, por lo que se plantea el uso de semillas que por su naturaleza no son aptas para el consumo humano y que además éstas no abarquen los terrenos de cultivo convencionales [51]. En este sentido, una buena alternativa es producirlo a partir de aceites combustibles usados, o bien, a partir de aceites no comestibles, como el de la *Jatropha curcas L.*

#### 1.3.4.1 *Jatropha curcas L.*

La planta de *Jatropha curcas L.* pertenece a la familia de las Euphorbiaceae, nativa de México y Centroamérica, pero es ampliamente cultivada en Centroamérica, África y Asia. Es resistente a la sequía y crece en suelos pobres y arenosos, en climas tropicales y semitropicales, es un arbusto-árbol que llega a medir de 1 a 8 metros. Se ha utilizado en

medicina tradicional y también como cerca viva, protegiendo de la erosión Su cultivo requiere de tecnología simple y comparativamente un modesto capital de inversión [52].



Figura 1.7. Imagen de la planta *Jatropha curcas L.*

En México no hay conocimientos ni experiencia sobre la *J. curcas L.* cultivada, en tal virtud, se analizan las experiencias de otros países, principalmente Nicaragua, en donde ya existen las plantaciones y la agroindustria. La planta empieza a producir desde el primer año, aunque con rendimientos moderados y estos se incrementan durante los primeros 5 años, luego se estabilizan, con vida útil que puede alcanzar hasta 50 años.

Se consideró una vida útil de 24 años con 21 años de producción comercial. El rendimiento por hectárea, ya estabilizado es de 5 toneladas de semilla seca por hectárea, de los cuales aproximadamente de 1.8 a 2 toneladas son de aceite y 3.25 toneladas son de torta residual rica en proteína (57%, comparada con el 45% de la harina de soya) que puede ser vendida como alimento para ganado [49]. En los 24 años de vida útil de la *J. curcas L.*, se cosechan 102.34 toneladas de semilla seca por hectárea, con una población de 1,111 plantas por hectárea, según se expresa en la Tabla 1.4. En la práctica, una tonelada de semilla seca, produce 349 kilogramos de aceite más 651 kilogramos de torta residual. Los 349 kilogramos de aceite producirán 436 litros de biodiesel.

Tabla 1.4. Producción de semilla seca, torta ganadera proteica, aceite y biodiesel, por año, por hectárea.

Año	Semilla (ton/h)	Torta (kg/ha)	Aceite (kg/h)	Biodiesel (litros/ha)
3	3.34	2,174	1,166	1,456
4	4	2,604	1,396	1,744
5	5	3,255	1,745	2,180
6-24	90	58,590	31,410	39,240
<b>Totales</b>	102.34	66,623	35,717	44,620

Las semillas de *J. curcas* de México contienen entre 55 y 60% de aceite que puede ser convertido a biodiesel mediante transesterificación. La alta conversión del aceite de jatropha a biodiesel ha sido claramente demostrada por diversos investigadores. Las propiedades fisicoquímicas del biodiesel obtenido cumplen con los estándares internacionales europeos. En México, existen variedades denominadas como no tóxicas pues no presentan los ésteres de forbol, responsables de la toxicidad, por lo que su empleo en la alimentación humana y/o animal es posible. Asimismo, la cáscara del fruto, puede ser utilizada para la producción de biogás [52].

### 1.3.5 Purificación del biodiesel

Un método para purificar el biodiesel es el uso de agua destilada para remover jabón, algunos catalizadores, metanol y otros contaminantes. También, se pueden agregar ácidos para llevar a cabo la neutralización y la descomposición de jabón formado, eliminando contaminantes como catalizador, metanol y glicerol libre.

El método de membranas de separación tiene ciertas ventajas sobre los procesos convencionales, como la minimización del costo de capital y otros costos relacionados con la producción, y proporcionar alta área específica de transferencia de masa. Estos equipos se hacen generalmente de membranas cerámicas microporosas inorgánicas y tienen una gran cantidad de aplicaciones en biotecnología. Estas membranas han logrado mantener la esperanza en su uso para biocombustibles. Algunos de los dispositivos más eficaces para la separación y purificación del biodiesel incluyen reactor de membrana y membrana

cerámica de separación [53].

Cabe mencionar que en este proyecto de tesis no se realizó la purificación de ambos productos. Es importante destacar que muchos de los problemas mencionados con respecto a la separación y purificación del biodiesel son causados por el uso principalmente de catalizadores homogéneos.

#### **1.4 Situación actual en México**

En México, existe un rezago importante en la generación de conocimientos que ayuden a minimizar la contaminación ambiental, y en la producción de tecnologías ambientalmente amigables, en particular, en la producción de biodiesel.

Si comparamos la producción de biodiesel de otros países, inclusive con América Latina, México está por debajo de los esquemas mundiales actuales. Estados Unidos de América, Canadá, Australia, Colombia, China, India, Tailandia y la Unión Europea, han establecido metas de largo plazo para la introducción de biocombustibles. La Unión Europea ha establecido una meta de producción de biocombustibles para el transporte de 10% para el 2020. Los países líderes en la producción de biodiesel durante 2008 fueron Alemania con 2.2 mil millones de litros, Estados Unidos de América con 2.0 mil millones de litros, Francia con 1.6 mil millones, Argentina y Brasil con 1.2 mil millones de litros y Tailandia con 0.4 mil millones de litros [5, 7, 8, 13]. En este contexto, México se sitúa muy por debajo de estos estándares y no ha implementado procesos de producción eficientes. Aún se centra en la generación de políticas ambientales (Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos, DOF 01-02-2008) con pruebas preliminares de lubricidad de las gasolinas al mezclar el biodiesel con el diesel convencional [5, 7]. La diversificación de fuentes primarias de energía favorece la seguridad energética al disminuir nuestra dependencia en una sola fuente de energía.

El negocio del biodiesel en México está siendo frenado no solo por el gobierno sino también por empresas que, si bien están interesadas en producir B100 (biodiesel 100%), ante el nulo apoyo del gobierno federal, se limitan porque las inversiones iniciales son muy

grandes para poder obtener mayores cantidades del biocombustible. Tal es el caso del Grupo Energéticos, una empresa regiomontana de las pocas que apostaron a la investigación y a la producción de biocombustibles, que destinó 70 millones de pesos para transformar una planta que producía biodiesel en dos unidades de producción, una de combustible para flama abierta y otra de asfalto [54].

El precio del biodiesel por litro es alto, se vende a un precio promedio de \$16 pesos (1.2 US\$) por litro, en comparación con el diesel obtenido del petróleo que se vende actualmente a \$12.32 pesos (0.93 US\$) en nuestro país [55]. Todavía falta mucho para que México pueda compararse con otros países que producen biodiesel a nivel industrial y que lo venden a precios más competitivos. Sin embargo, es hora de hacer algo al respecto teniendo en cuenta que cada vez se tienen menos reservas de petróleo y que las normas en cuestión ambiental son cada vez más rigurosas con respecto a las emisiones que cada empresa otorga al medio ambiente.

Una limitante para que las empresas decidan invertir en la producción de biodiesel es que se obtiene glicerina y para que ésta aporte ganancias se tiene que llevar un proceso extra de purificación y separación del biodiesel. El mercado de la glicerina es muy limitado (industria cosmética y farmacéutico). Algunos métodos de purificación y separación de los productos obtenidos son tan costosos que representan entre en 60 y el 80% del costo de todo el proceso [53,56].

Si la separación y purificación del biodiesel no se lleva a cabo de la manera correcta esta mezcla puede causar problemas graves para los motores diesel como el taponamiento de filtros, choque en los inyectores, más depósitos de carbono, el desgaste excesivo del motor, el golpeteo del motor, el espesamiento y la gelificación del aceite lubricante. La mayoría de los investigadores están de acuerdo en que la producción del biodiesel altamente puro (B100) puede ser viable si se emplea un proceso adecuado para su separación y purificación [53]. Existen diferentes procesos para separar el biodiesel del glicerol, tomando en cuenta que tienen diferentes densidades (0.88 g/mL y 1.05 g/mL o más, respectivamente), como la centrifugación [57].



Es necesario tomar medidas que generen nuevas posibilidades de desarrollar tecnologías que favorezcan tanto la economía energética como la ambiental en México [5]. Por lo tanto, la producción de biodiesel empleando catalizadores sólidos heterogéneos a partir de aceites vegetales no comestibles, tal como el aceite de jatropha, que es de fácil extracción, y/o aceites comestibles reutilizados, sin afectar la producción de alimentos, es una solución viable para contribuir al desarrollo del sector energético nacional.

### **1.5 Captura de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)**

Ante el problema que representa el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), el gas de efecto invernadero que se libera en mayor abundancia por actividades humanas, es necesario buscar soluciones rápidas para disminuir su concentración. Hoy en día, el controlar su producción y sus emisiones se ha vuelto el centro de atención para el ámbito científico e industrial [58]. La utilización de biodiesel es una alternativa prometedora para poner fin a la dependencia de los combustibles fósiles y disminuir la emisión de gases contaminantes en la atmósfera, incluido el CO<sub>2</sub>. Sin embargo, aún se requiere desarrollar un proceso económicamente más competitivo para la síntesis de biodiesel a nivel industrial. Otra opción viable en materia ambiental para reducir la contaminación atmosférica, es mediante la implementación de tecnologías para la captura de CO<sub>2</sub>, complementaria a la producción de energías limpias.

En los últimos años se ha propuesto que el CO<sub>2</sub> puede ser capturado, separado, almacenado y reformado en otros compuestos de forma segura para reducir o eliminar su acumulación en la atmósfera [1, 59-61]. Sin embargo, se presentan dos tipos de los problemas. 1) Los combustibles son generalmente quemados en presencia de aire natural, que proporciona el oxígeno necesario para la reacción de combustión. Sin embargo, como consecuencia de ello, mezclas de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, entre muchos otros gases, se producen en los flujos de combustión. Estos dos compuestos tienen tamaños similares por lo que su separación no es fácil [62]. 2) Los gases de combustión se producen a altas temperaturas. Por lo tanto, en muchos tratamientos, los gases de combustión tienen que ser enfriados antes de que se pueda llevar a cabo la captura de CO<sub>2</sub> [62,63]. En este contexto varias propuestas han sido publicadas en los últimos años [59].

Mientras que algunos proponen métodos tecnológicos que implican la captura de CO<sub>2</sub> directamente del aire, la mayor parte de las investigaciones se centra en la separación de CO<sub>2</sub> del gas de escape en las instalaciones de conversión de combustibles fósiles. Un método eficaz de captura de CO<sub>2</sub> mejoraría en gran medida el almacenamiento de carbono consiguiendo disminuir el impacto ambiental ocasionado por las emisiones globales de CO<sub>2</sub> [57, 62, 63]. El CO<sub>2</sub> obtenido a partir de los gases de combustión puede ser utilizado en la producción de diversos productos tales como bebidas, urea y carbonato de sodio [59].

### **1.5.1 Tecnologías para la captura de CO<sub>2</sub>**

Existe una variedad de tecnologías que ayudan a lograr la captura y separación de CO<sub>2</sub>. Estas tecnologías se combinan a menudo como una posible propuesta a gran escala en sistemas industriales. La continua investigación puede ser capaz de mejorar la eficiencia y el costo de estas corrientes tecnológicas o habilitar enfoques totalmente nuevos. [59]

Entre todas estas tecnologías se pueden mencionar el uso de disolventes químicos, los sistemas membranales y los procesos de sorción (fisisorción y quimisorción). [59, 66]. En este trabajo, se describe el proceso de quimisorción, el cual es el mecanismo aplicado en el material de estudio.

#### **1.5.1.1 Quimisorción de CO<sub>2</sub> en materiales sólidos**

En el proceso de quimisorción, las moléculas de CO<sub>2</sub> pueden integrarse químicamente a la superficie de algunos materiales formando nuevos enlaces químicos, por lo que la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica que en fase gaseosa. Se trata de una interacción más fuerte que la fisisorción, y a diferencia de esta última, la quimisorción es específica [67].

Los quimisorbentes a menudo están compuestos de una capa de superficie activa soportada sobre un sustrato inerte. Los sistemas propuestos utilizan pequeñas partículas con el fin de proporcionar un área de gran superficie. La reacción química puede ser revertida cambiando las condiciones, dando como resultado la liberación de CO<sub>2</sub> puro. [59]

El mecanismo general de quimisorción se explica mediante dos etapas: 1) Inicialmente, las moléculas de CO<sub>2</sub> reaccionan en la superficie del material formando una capa de diferente composición. 2) Una vez formada la capa externa, la captura de CO<sub>2</sub> depende de procesos difusivos de los átomos del quimisorbente, del interior a la superficie del material a través de dicha capa, para reaccionar con el CO<sub>2</sub> y así continuar con la captura a través del volumen de los materiales quimisorbentes [68]. Este proceso de difusión es la etapa determinante y puede ocurrir a través de vacancias generadas debido a altas temperaturas.

### **1.5.2 Captura de CO<sub>2</sub> por medio de materiales sólidos**

Una gran variedad de materiales han sido estudiados para la captura de CO<sub>2</sub>, tales como zeolitas, materiales orgánicos, minerales, polímeros, óxidos y cerámicos, entre otros [68-73]. Estos materiales presentan ciertas ventajas y desventajas. Por ejemplo, las zeolitas son relativamente estables a altas temperaturas, pero su capacidad de captura de CO<sub>2</sub> es muy baja, y en muchos casos, es necesario el uso de altas presiones. Las aminas y las membranas poliméricas pueden capturar buenas cantidades de CO<sub>2</sub>, aunque en ambos casos los gases de combustión tienen que ser enfriados a temperaturas inferiores a 200 °C, ya que de lo contrario dichos materiales se descomponen. De esta manera, para encontrar tecnologías nuevas y más eficaces para la captura y separación de CO<sub>2</sub>, los nuevos materiales deben cubrir los siguientes aspectos [74-76]:

1. Alta selectividad y capacidad de sorción de CO<sub>2</sub> a elevadas temperaturas.
2. Adecuada cinética de sorción/desorción de CO<sub>2</sub>.
3. Buenas propiedades térmicas y mecánicas.
4. Ser reutilizables.

#### **1.5.2.1 Materiales cerámicos alcalinos**

Existen diferentes materiales cerámicos alcalinos que parecen cubrir las propiedades ideales de un captor de CO<sub>2</sub>, tales como zirconatos, silicatos, aluminatos y cupratos de litio y sodio, entre otros [68]. El primer reporte hecho sobre captura de CO<sub>2</sub> en un cerámico alcalino fue

---

hecho por Nakagawa y Ohashi [77], quienes reportaron un nuevo método de captura utilizando metazirconato de litio ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ) a altas temperaturas. La captura tiene lugar debido a la reacción entre el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y el  $\text{CO}_2$  formando carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) y óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ). Además de la capacidad de quimisorción selectiva, el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  tiene como ventajas su alta estabilidad térmica y pequeños cambios volumétricos. El material muestra buena capacidad de captura a temperaturas por encima de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . A temperaturas por encima de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  la reacción es reversible, de tal forma que el dióxido de carbono capturado puede ser desorbido y el material es regenerado [78].

### 1.5.3 El metazirconato de sodio ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ) como captor de $\text{CO}_2$

Otro zirconato alcalino que ha sido estudiado como posible captor de  $\text{CO}_2$  es el metazirconato de sodio ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ), comúnmente llamado como zirconato de sodio. Distintas investigaciones realizadas indican que éste presenta mejores características para la captura de  $\text{CO}_2$  que su análogo de litio ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ). El primer trabajo que reporta resultados de captura de  $\text{CO}_2$  de este cerámico fue presentado por López-Ortiz y colaboradores [79].

En general, el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  es capaz de capturar incluso a temperatura ambiente. Para un material cerámico de este tipo existen dos procesos de quimisorción, el superficial y en el volumen; mientras que para el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  son indistinguibles, pueden ser diferenciados cuando se trabaja con  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . La captura se da a través de la siguiente reacción:

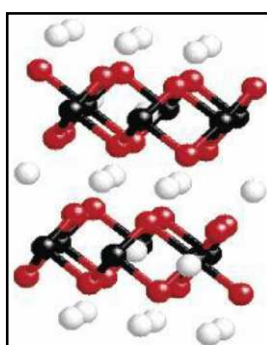
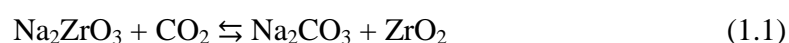


Figura 1.8. Representación de la estructura de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . Na (blanco), O (rojo) y Zr (negro).

Como se observa en la Figura 1.8, el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  tiene una estructura cristalina de tipo laminar, donde los átomos de sodio se encuentran localizados entre las capas de  $(\text{ZrO}_3)^{2-}$ . Su estructura corresponde a un arreglo monoclinico siendo sus parámetros de red:  $a=11.127\text{Å}$ ,  $b=9.749\text{Å}$ ,  $c=5.623\text{Å}$  y  $\beta=99.983^\circ$  [80, 81].

### 1.5.3.1 Mecanismo de reacción

La captura de  $\text{CO}_2$  ocurre químicamente a través de una reacción ácido-base mediante el mecanismo general de quimisorción descrito anteriormente; el dióxido de carbono es una molécula ácida ya que es el anhídrido del ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), mientras que el metal alcalino tiene propiedades básicas puesto que al reaccionar con el agua forma el hidróxido correspondiente. La Figura 1.9 representa lo ocurrido en el mecanismo micrométrico, así como en el atómico [68].

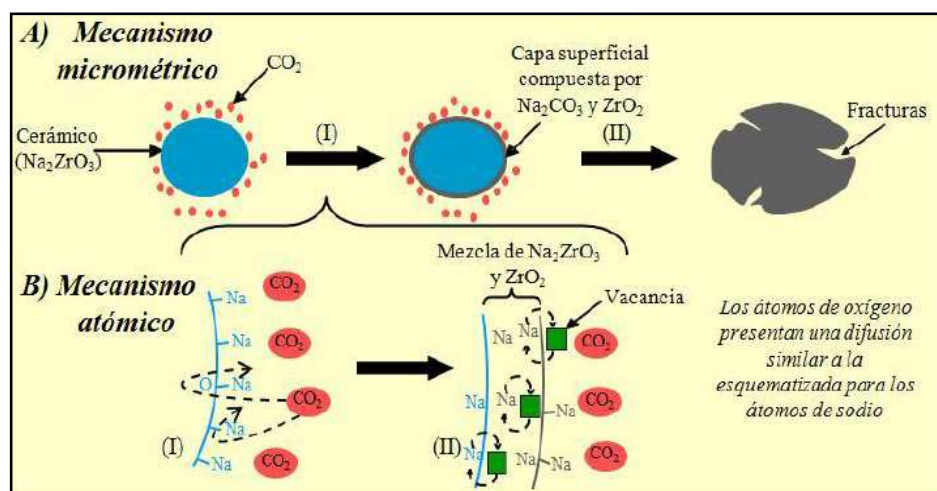


Figura 1.9. Mecanismo micrométrico y atómico del proceso de quimisorción de  $\text{CO}_2$  del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .

### 1.5.3.2 Estudios del proceso de captura de $\text{CO}_2$ del $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$

Entre los trabajos reportados que hacen referencia al  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y su proceso de captura de  $\text{CO}_2$ , se encuentra el realizado por Martínez de la Cruz y Pfeiffer [82], donde se estudiaron las propiedades microestructurales en función de la temperatura para el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  durante el

proceso de quimisorción. Se observó que a  $T \leq 550^\circ\text{C}$  la capa externa compuesta por  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  contiene mesoporos, que según la clasificación IUPAC, están definidos para poros con diámetro entre 2 y 50 nm [99]. La presencia de este tipo de poros en la capa externa permite que la difusión de  $\text{CO}_2$  ocurra, y consecuentemente, la reacción continúe. En cambio, a temperaturas mayores de  $550^\circ\text{C}$ , esta capa externa sinteriza y la porosidad desaparece. En este caso, la difusión de  $\text{CO}_2$  a través de la capa externa ya no se encuentra habilitada. A partir de ese momento, la quimisorción es controlada por la difusión iónica del sodio a través de los cristales de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Algunos trabajos han reportado la síntesis de diferentes soluciones sólidas tales como  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{ZrO}_3$  y  $\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x\text{ZrO}_3$ , entre otras [83, 84]. En general, todas estas soluciones sólidas mejoran diferentes propiedades de la reacción de quimisorción de  $\text{CO}_2$ , tales como el rango de temperatura, algunos parámetros cinéticos y eficiencia, entre otros; por supuesto, todas estas mejoras son en comparación con el respectivo cerámico alcalino puro.

Sandoval-Díaz y Pfeiffer [85] estudiaron la preparación de soluciones sólidas del tipo  $\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{ZrO}_3$ , así como su efecto sobre la captura de  $\text{CO}_2$ . Los resultados mostraron que el límite de solubilidad de potasio en el zirconato de sodio es igual a 0.2 ( $\text{Na}_{1.8}\text{K}_{0.2}\text{ZrO}_3$ ). En cuanto al proceso de captura, las soluciones sólidas presentaron alta capacidad de sorción, probando que la adición de potasio incrementa la cinética de quimisorción y la difusión.

Algunas investigaciones [78, 86] han probado que la velocidad de captura de  $\text{CO}_2$  puede ser mejorada significativamente estableciendo mezclas eutécticas de carbonatos alcalinos con una temperatura de fusión por debajo de la temperatura en que se da el proceso de sorción; esto se logra dopando el material inicial con mezclas de carbonatos binarios o terciarios. El beneficio añadido por la capa de carbonato fundido fue detallado por Xiong, Ida y Lin en su artículo sobre la cinética de absorción de  $\text{CO}_2$  con adición de mezclas de carbonatos [87, 88]. Ellos reportaron que la adición de carbonato de potasio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) sobre  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  acelera la velocidad de captura de  $\text{CO}_2$  como resultado de la formación de fases eutécticas de carbonatos binarios de Li/K. La menor temperatura de fusión ( $490^\circ\text{C}$ ) para el sistema binario (comparada con la temperatura de fusión de  $730^\circ\text{C}$

para el carbonato de litio) fue reportada como la razón para que la velocidad de sorción del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  sea mejorada.

Estos resultados sobre el proceso de sorción de  $\text{CO}_2$  utilizando  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  son muy interesantes, lo que motiva a hacer un estudio del comportamiento de este material dopado con Cs como captor de  $\text{CO}_2$ .

## 1.6 Hipótesis

En este trabajo de tesis se plantean dos hipótesis en torno al zirconato de sodio puro y modificado químicamente con cesio:

- El  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  es un material con propiedades básicas que ha sido ampliamente estudiado como posible captor de  $\text{CO}_2$ . En ese sentido, al evaluar sus propiedades de quimisorción de  $\text{CO}_2$ , se espera una mejora en la cinética y en su capacidad de captura al ser dopado con Cs, elemento que confiere mayor basicidad.
- Debido a sus propiedades básicas, se propone también al  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  como un catalizador básico heterogéneo en la reacción de transesterificación entre aceite de jatropha y metanol para producir biodiesel, además de modificar químicamente el catalizador adicionando cesio (Cs), con lo cual se espera mejorar su actividad catalítica.

## 1.7 Objetivos

### 1.7.1 Objetivos generales

- Estudiar el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  modificado químicamente con Cs como posible catalizador básico heterogéneo en la reacción de transesterificación de aceite de jatropha utilizando metanol para la producción de biodiesel.
- Llevar a cabo la evaluación de las propiedades de quimisorción de  $\text{CO}_2$  del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  modificado químicamente con Cs.

### 1.7.2 Objetivos particulares

- Efectuar la síntesis y caracterización estructural (fases cristalinas), microestructural (forma y tamaño de partícula) y textural (área superficial, porosidad, etc.) de los materiales cerámicos ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$ ) por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y adsorción-desorción de nitrógeno.
- Llevar a cabo la reacción de transesterificación entre aceite de jatropha y metanol mediante catálisis básica heterogénea, modificando las siguientes condiciones de reacción: porcentaje de catalizador, tiempo, temperatura, y relación metanol:aceite, con la finalidad de optimizar la reacción.
- Caracterizar el biodiesel obtenido por espectroscopia de infrarrojo (ATR-FTIR), resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS).
- Mediante experimentos dinámicos e isotérmicos de análisis termogravimétrico, determinar la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  de las muestras cerámicas.
- Caracterizar los materiales luego del proceso de quimisorción por difracción de rayos X, adsorción-desorción de nitrógeno y mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) determinar temperaturas de fusión.
- Realizar el análisis cinético de los termogramas isotérmicos de sorción de  $\text{CO}_2$  de las muestras cerámicas.

La finalidad de estudiar dicho material como posible catalizador básico heterogéneo en la producción de biodiesel y como posible captor de  $\text{CO}_2$  se centra en la disminución y almacenamiento del principal gas antropogénico de efecto invernadero, responsable del calentamiento global y el cambio climático. De esta manera, también se pretende evaluar la versatilidad de los materiales y ampliar su gama de aplicaciones.



## CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

En este segundo capítulo se describe la metodología empleada para llevar a cabo la síntesis de las muestras cerámicas de zirconato de sodio, el cual se estudia como posible catalizador en la producción de biodiesel y como posible captor de CO<sub>2</sub>. De igual manera, se describe experimentalmente la reacción de transesterificación mediante catálisis básica para obtener biodiesel. Finalmente, se presenta una descripción de las técnicas utilizadas para caracterizar los cerámicos y evaluar sus propiedades de captura de CO<sub>2</sub>, así como las técnicas utilizadas para la caracterización del biodiesel formado en la reacción de transesterificación.

### 2.1 Obtención de las muestras cerámicas

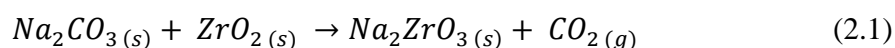
En el presente trabajo de tesis se utilizaron dos materiales, el zirconato de sodio puro (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>) y el zirconato de sodio dopado con cesio (Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>). Ambos compuestos fueron estudiados como posibles catalizadores básicos para la reacción de producción de biodiesel y como posibles captosres de CO<sub>2</sub>.

#### 2.1.1 Reacción en estado sólido

La forma más común y sencilla de preparar sólidos cerámicos es mediante la reacción en estado sólido o método cerámico, que consiste en calentar dos sólidos no volátiles que reaccionan para formar el producto requerido. El procedimiento consiste en tomar cantidades estequiométricas de los sólidos reactivos, molerlos para dar partículas uniformes de tamaño pequeño y someterlos a un calentamiento térmico por algunas horas.

Las reacciones en estado sólido sólo pueden tomar lugar en la interfase entre dos sólidos, una vez que la capa superficial ha reaccionado, la reacción continúa con los reactivos difundiendo desde su volumen hacia la superficie. Las altas temperaturas utilizadas permiten que la difusión a través del sólido sea más rápida que la que se daría a temperatura ambiente. En conclusión, la difusión es el paso limitante de la reacción, por lo que es importante que los materiales de partida sean debidamente molidos hasta tamaños de partícula pequeños y bien mezclados, maximizando el área de contacto y minimizando la distancia que los reactivos tienen que difundir [89].

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  puro mediante el método cerámico a partir de carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Caledon, 99.5% de pureza) y óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ , Sigma-Aldrich, 99.99% de pureza), de acuerdo con la reacción 2.1. Se pesaron las cantidades necesarias de cada uno de los reactivos (3.8464 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y 4.1074 g de  $\text{ZrO}_2$ ), se mezclaron y se molieron manualmente en un mortero de ágata; posteriormente, se transfirió la mezcla a un crisol de alúmina y se sometió a un tratamiento térmico a 850 °C por 6 horas, utilizando una rampa de calentamiento de 5 °C/min, dentro de una mufla eléctrica (Figura 2.1). Se utilizó un exceso de 10% en peso del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  debido a la tendencia del sodio metálico a sublimar ( $\Delta H_{\text{sublimación}} \text{ del Na} = 108 \text{ kJ/mol}$ ).



*Figura 2.1. Mufla Barnstead Thermolyne 4800 utilizada en la síntesis de las muestras cerámicas.*

### 2.1.2 Método de intercambio iónico

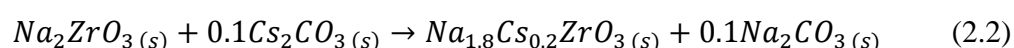
El intercambio iónico más conocido es el que se lleva a cabo en medio acuoso y se ha estudiado extensamente en zeolitas, micas, fosfatos ácidos y algunas resinas. En estos materiales, la facilidad con que se realiza el intercambio iónico se debe a la presencia de canales interconectados o capas con la dimensión adecuada para permitir el transporte de ion. La movilidad iónica en los sólidos sigue un mecanismo similar. El intercambio entre cationes se puede llevar a cabo fácilmente a temperatura ambiente en soluciones acuosas o a la temperatura de una sal fundida.

El intercambio iónico en sólidos inorgánicos es un fenómeno general que no sólo se restringe a conductores iónicos rápidos, se sabe que puede ocurrir aún a coeficientes de difusión tan bajos como  $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s, a temperaturas por debajo de la temperatura de sinterización de los sólidos. No se requieren grandes concentraciones de sitios vacantes para el intercambio iónico, éste ocurre con rapidez considerable aún en sólidos estequiométricos.

Existe una variedad de óxidos metálicos mixtos que presentan intercambio iónico en solución a temperatura ambiente o a las condiciones de temperatura dentro de una sal fundida para producir fases isoestructurales al óxido inicial, fases conocidas o fases nuevas con estructura diferente y fases metaestables que no podrían obtenerse por métodos convencionales.

El método experimental es sencillo, el óxido inicial (normalmente en forma de pastilla para facilitar el manejo) se coloca en un crisol se añade una sal que contenga el catión que se quiere introducir en cantidad suficiente para cubrir el óxido y se introduce en el horno a una temperatura ligeramente superior al punto de fusión de la sal, hasta alcanzar el equilibrio. Una vez terminada esta etapa se lava con agua para eliminar la sal sobrante [90]

En el caso particular de este trabajo, se decidió preparar el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> dopado con Cs a partir del compuesto puro, intentando llevar a cabo un intercambio iónico parcial, de acuerdo con la reacción 2.2, para formar así una solución sólida. Se tomaron 2 gramos de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> puro que se colocaron en un crisol de alúmina; posteriormente, se pesó la cantidad correspondiente al 10% en peso de carbonato de cesio (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich, 99.995% de pureza). Como se trataba de una cantidad pequeña, el Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se disolvió en un poco de agua y se adicionó al crisol que contenía el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> tratando de que éste se humedeciera completamente. Se sometió a un tratamiento térmico a 650 °C por 5 horas, utilizando una rampa de calentamiento de 5 °C/min. La temperatura de fusión del Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> es de 610 °C (funde con descomposición).



En la Tabla 2.1 se resumen los valores teóricos del porcentaje en peso y porcentaje atómico del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  puro, así como del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  dopado con Cs ( $\text{Na}_{1.8}\text{Cs}_{0.2}\text{ZrO}_3$ ) de acuerdo con la reacción 2.2. Por tanto, teóricamente el porcentaje de Cs en la muestra dopada es de 12.83%.

Tabla 2.1. Valores teóricos del porcentaje en peso y porcentaje atómico de los elementos del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  puro y del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  dopado con Cs ( $\text{Na}_{1.8}\text{Cs}_{0.2}\text{ZrO}_3$ ).

Elemento	$\text{Na}_2\text{ZrO}_3$		$\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$	
	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
Na	24.83	33.33	19.98	30.00
Zr	49.25	16.67	44.03	16.67
O	25.92	50.00	23.17	50.00
Cs	-	-	12.83	3.33

## 2.2 Obtención de biodiesel

### 2.2.1 Reacción de transesterificación

La transesterificación es un proceso químico mediante el cual un aceite vegetal o una grasa animal se hace reaccionar con un alcohol, que puede ser metanol o etanol, para producir una mezcla de metil- o etil-ésteres. Esta mezcla de ésteres grasos constituye lo que se conoce como biodiesel. En la Figura 2.2 se presenta la reacción típica de transesterificación de aceites para la obtención de biodiesel utilizando metanol. La producción de biodiesel se puede realizar tanto por catálisis ácida como básica [9-12].

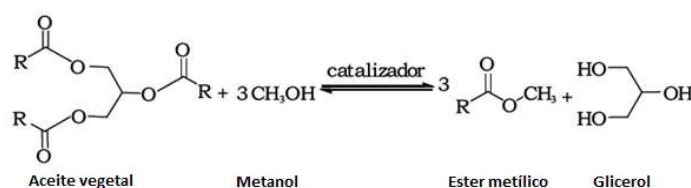


Figura 2.2. Reacción de transesterificación de un aceite vegetal.

En la presente investigación se propone el uso del zirconato de sodio ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ) como catalizar básico, puro y dopado con cesio. Este material ha sido estudiado como captor de  $\text{CO}_2$  precisamente debido a sus características básicas [79-88], por lo cual se

espera que tenga un buen funcionamiento como catalizador en la reacción de transesterificación del aceite de jatropha para la producción de biodiesel.

### 2.2.2 Procedimiento experimental

Se efectuaron diferentes reacciones de transesterificación utilizando cada una de las muestras de catalizador básico variando el tiempo, la temperatura, el porcentaje de catalizador y la relación aceite:metanol, con la finalidad de determinar las mejores condiciones de la reacción de transesterificación. Cabe mencionar que inicialmente se utilizó aceite puro de soja comestible marca Nutrioli® para realizar pruebas preliminares, puesto que en el grupo de investigación se cuenta con un estudio previo empleando este aceite [46, 47]; posteriormente, se efectuó el estudio utilizando aceite de jatropha industrial adquirido en Jatropha México [91].

En la Figura 2.3 se representa el sistema experimental montado para efectuar cada una de las reacciones. Primeramente, se introduce el catalizador previamente pesado en el matraz de reacción, posteriormente la cantidad de aceite requerido y finalmente el volumen de metanol anhidro (MeOH 99.8%, Sigma-Aldrich) extraído cuidadosamente con ayuda de una jeringa para que éste no entre en contacto con el medio ambiente. La mezcla de reacción se calienta a reflujo bajo agitación magnética manteniendo la temperatura constante durante un tiempo determinado.

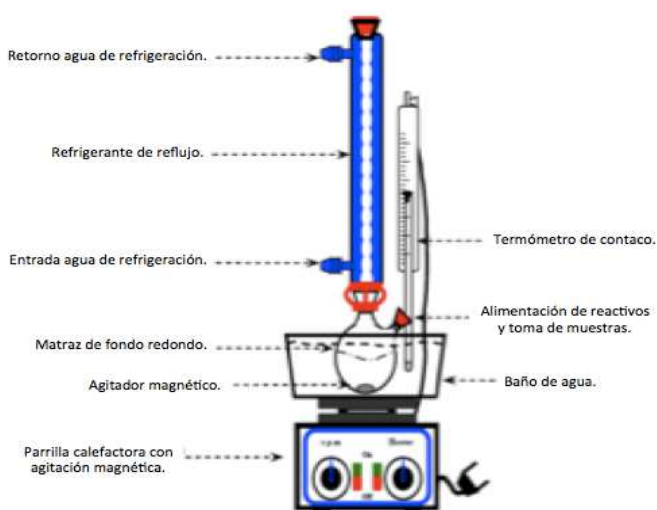


Figura 2.3. Sistema experimental de reacción.

Una vez concluida la reacción se procede a separar las fases líquidas (biodiesel y glicerol) del catalizador mediante decantación; en algunas ocasiones es necesario utilizar una centrífuga para sedimentar completamente el catalizador y poder llevar a cabo la separación. Debido a que el biodiesel y el glicerol son inmiscibles y presentan diferentes densidades, 0.88 y 1.26 g/mL respectivamente, estos logran separarse mediante un embudo de separación (Figura 2.4), o bien, extrayendo el biodiesel que se encuentra en la parte superior con ayuda de una pipeta Pasteur. Una vez separada la fase biodiesel se lleva a cabo su caracterización.



Figura 2.4. Imágenes de la mezcla de reacción (izquierda) y separación de las fases líquidas con un embudo de separación (derecha).

En la Tabla 2.2 se presentan algunas propiedades físicas de los reactivos y productos de la reacción de transesterificación.

Tabla 2.2. Propiedades físicas de los reactivos y productos.

Propiedades físicas	Reactivos			Productos	
	Aceite de soya	Aceite de jatropha	Metanol	Biodiesel ASTM D975	Glicerol
Estado de agregación	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido
Apariencia	Amarillo claro	Amarillo claro	Incoloro	Varía entre amarillo y rojizo (depende de la materia prima usada)	Incoloro (purificado)
Peso molecular (g/mol)	874	866.13	32.04	292.2	92.09
Densidad (g/mL) a 25 °C	0.92	0.92	0.79	0.88	1.26
Punto de fusión (°C)	-16	-5	-97.8	_____	18
Punto de ebullición (°C)	_____	_____	64.7	190 - 340	290
Punto de ignición (°C)	363	340	473	120 - 170	392

La reutilización del catalizador fue considerada al tratarse de un compuesto sólido. Cuando se logra separar adecuadamente éste de los productos se puede llevar a cabo una serie de ciclos utilizando el mismo catalizador en nuevas reacciones de transesterificación. De esta manera se puede evaluar en mayor medida la efectividad del material utilizado y definir si puede ser competitivo con respecto a los catalizadores homogéneos actualmente utilizados en la producción de biodiesel.

## 2.3 Técnicas de caracterización

### 2.3.1 Caracterización de sólidos

La caracterización de un sólido describe las características de su composición, estructura y microestructura, que son significativas para la reproducción de la síntesis y para el estudio de sus propiedades y aplicaciones.

En este estudio las muestras de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  puro y dopado se caracterizaron mediante las siguientes técnicas:

- ⊙ **Difracción de Rayos X (DRX)**. Identificación de las fases presentes y obtención de información estructural.
- ⊙ **Microscopia electrónica de barrido (MEB)**. Obtención de información morfológica, mapeo y determinación de tamaño de partícula.
- ⊙ **Adsorción-desorción de  $\text{N}_2$** . Determinación de las propiedades texturales (área superficial y porosidad).

#### 2.3.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

##### 2.3.1.1.1 Fundamento teórico

Los rayos X se definen como una radiación electromagnética producida por el choque de un haz de electrones contra los átomos de un obstáculo, generalmente un metal. Se originan durante las transiciones electrónicas en los orbitales más internos de los átomos. De acuerdo con la longitud de onda, los rayos X se clasifican en el intervalo de  $10^{-5}$  a  $100 \text{ \AA}$ .

para fines experimentales en difracción de rayos X, valores entre 0.5 y 2.5 Å son suficientes.

La difracción se produce cuando una onda pasa a través de una serie de obstáculos espaciados regularmente, los cuales son capaces de dispersarla, estos espacios son comparables en magnitud a la longitud de onda de los rayos X. Una red cristalina es una estructura periódica tridimensional, en donde las distancias interatómicas son de aproximadamente 1-3 Å. Así, debemos esperar, y ciertamente se encuentran, patrones de difracción cuando los rayos X de 1-3 Å de longitud de onda aproximadamente, pasan a través de los cristales [92].

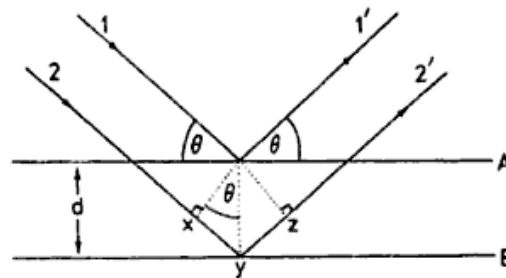


Figura 2.5. Difracción de rayos X por los planos de un cristal [90].

El enfoque de difracción de Brägg consiste en representar a los cristales constituidos por familias de planos atómicos que actúan como espejos semitransparentes (Figura 2.5). Algunos de los rayos X son reflejados por los planos con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, pero el resto son transmitidos para ser posteriormente reflejados por planos subsecuentes. La ley de Brägg se define mediante la siguiente ecuación

$$2d \cdot \text{sen}\theta = n\lambda \quad (2.3)$$

donde  $n = 1, 2, 3$ , etc. Sin embargo, se acostumbra establecer  $n=1$ . Cuando se cumple la ley de Brägg, los rayos difractados están en fase y ocurre una interferencia constructiva [90].



### 2.3.1.1.2 Difracción de rayos X de polvos

La difracción de rayos X de polvos es el método general y sus aplicaciones son variadas, por ejemplo, la identificación de sustancias cristalinas, así como el análisis cuantitativo de éstas, el estudio de soluciones sólidas metálicas, determinación del tamaño de cristal, determinación de coeficientes de dilatación térmica, entre otros. Este método también se utiliza para aplicaciones cristalográficas, como son la asignación de índices de Miller a las reflexiones y la determinación de los parámetros de red, que conducen a la resolución de la estructura cristalina.

Para estudios de difracción de rayos X mediante el método de polvos, la muestra cristalina se pulveriza hasta obtener un polvo fino homogéneo. De esta manera, el número de cristales diminutos están orientados en todas las direcciones posibles; por tanto, cuando un haz de rayos X monocromático atraviesa el material, se puede esperar que un número significativo de cristales estén orientados de tal manera que se cumpla la condición de Bragg para la reflexión de todos los espaciados interplanares posibles.

El difractómetro Bragg-Bretano es un aparato utilizado para determinar los ángulos en que ocurre difracción en muestras policristalinas. En la Figura 2.6 se esquematiza dicho difractómetro [93].

El patrón de difracción de rayos X de una sustancia policristalina depende de la forma y tamaño de la celda unitaria en la red cristalina; por lo anterior, se produce un patrón de difracción característico y particular para cada compuesto cristalino. La identificación de especies a partir de su patrón de difracción de polvo cristalino se basa en la posición de los máximos (en términos de  $d$ ,  $\theta$  ó  $2\theta$ ) y de sus intensidades relativas. Cuando se obtienen datos experimentales de buena calidad, la identificación de compuestos cristalinos a través del archivo de patrones de difracción JCPDS-ICDD es casi inmediata [90, 92].

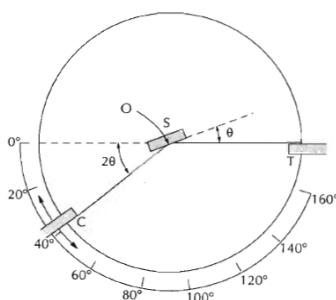


Figura 2.6. Esquema de un difractómetro de rayos X [93].

### 2.3.1.1.3 Procedimiento experimental

Los materiales cerámicos obtenidos fueron caracterizados por DRX de polvos utilizando un difractómetro Bruker AXS D8 Advance acoplado a un tubo de rayos X con ánodo de cobre ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) (Figura 2.7).



Figura 2.7. Difractómetro Bruker AXS D8 Advance.

### 2.3.1.2 Microscopía electrónica de barrido

#### 2.3.1.2.1 Fundamento teórico

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB o SEM por sus siglas en inglés) es una técnica que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. Las principales utilidades del microscopio electrónico de barrido son la alta resolución ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras [94].

En un microscopio electrónico de barrido se hace un rastreo programado sobre la superficie de un sólido con un haz de electrones de alta energía y como consecuencia se producen diversos tipos de señales. Mediante movimientos rápidos del haz, la superficie entera de la muestra puede ser irradiada. El haz de electrones se genera mediante un cañón de electrones. El sistema consiste en un filamento generalmente de tungsteno con un diámetro de 0.1 mm, el cual se mantiene a un potencial de 1 a 50 kV respecto al ánodo colocado en el cañón.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, como el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), el detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BSEI (Backscattered Electron Image), y el detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas [94-96]. La Figura 2.8 muestra el esquema general de un MEB.

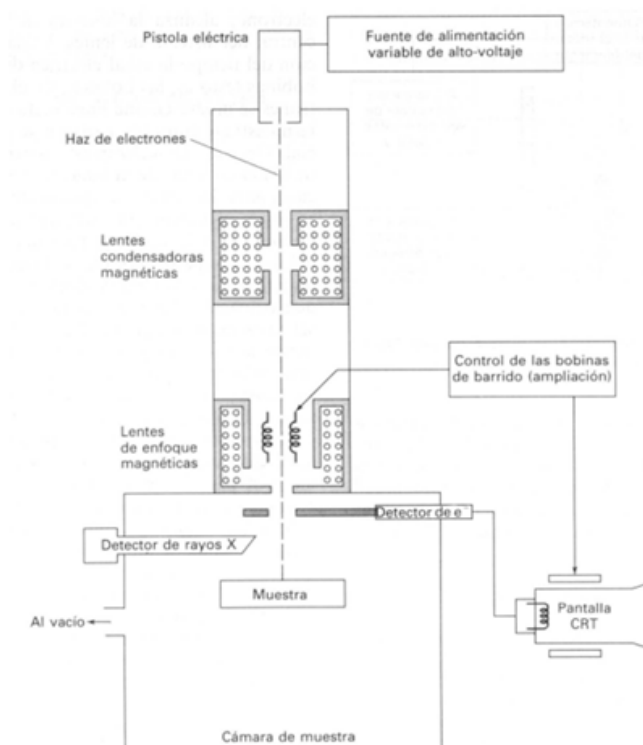


Figura 2.8. Esquema de un microscopio electrónico de barrido. [95]

Los electrones secundarios son los que se utilizan para la formación de la imagen en un SEM [95]. La emisión de electrones secundarios hacia el exterior del sólido se produce en una región de pocos nanómetros de espesor desde la superficie, lo que permite una resolución hasta del orden de 2-5 nm.

Al excitar la muestra con el haz de electrones se producen rayos X. La energía de la radiación es característica del átomo que la emite, por lo que analizando adecuadamente la energía de los fotones emitidos por la muestra es posible conocer la composición de la misma. Se analiza la composición promedio de toda el área barrida por el haz de electrones o, sincronizando el barrido con la detección de rayos X, se realiza un mapa de composición. Así, la obtención de rayos X característicos, como resultado de la interacción de los electrones con la materia, permite una de las aplicaciones más importantes en los microscopios electrónicos, que es analizar la composición de la muestra “in situ”, es decir a la vez que observamos su imagen real a nivel puntual [94-96].

Las muestras que conducen la electricidad son las más fáciles de estudiar, la circulación de los electrones minimiza los problemas asociados con la generación de carga. Además, las muestras que son buenas conductoras de la electricidad son también buenas conductoras del calor, lo que minimiza la probabilidad de su degradación térmica y cerámica. Desafortunadamente, muchas muestras no son conductoras. Por ello, se han desarrollado una gran variedad de técnicas que permiten obtener imágenes MEB de muestras no conductoras; de entre ellas, las más comunes implican el recubrimiento de la superficie de la muestra con una película metálica delgada [95].

#### **2.3.1.2.2 Preparación de muestras**

La muestra para ser analizada en un microscopio de barrido puede ser relativamente grande, desde unos milímetros hasta varios centímetros. La superficie de observación debe llenar condiciones de limpieza excepcionales [97]. Éstas deben estar convenientemente adheridas a un soporte especial, para ello se suele emplear una cinta de carbono con doble cara adhesiva. Una vez colocada la muestra, si no es conductora en la mayoría de los casos será

necesario recubrirla con una capa conductora de aproximadamente 1-100 nm de espesor de elementos como C, Al, Au, Au-Pd, entre otros, para asegurar una buena observación. [95]

### **2.3.1.2.3 Procedimiento experimental**

Las imágenes de MEB fueron obtenidas mediante un equipo JEOL JSM-7600F con cañón de emisión de campo (Figura 2.9), que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales, (0.02 - 5 kV); esto ayuda a minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico. Por lo tanto, no fue necesario recubrir las muestras.



*Figura 2.9. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7600F.*

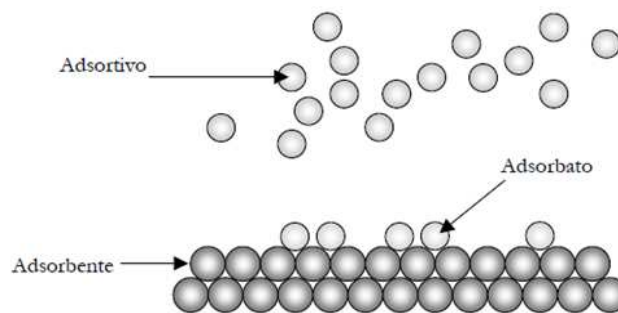
### **2.3.1.3 Adsorción-desorción de nitrógeno (N<sub>2</sub>)**

#### **2.3.1.3.1 Fundamento teórico**

El término adsorción fue introducido por Kaiser en 1881 para connotar la condensación de gases sobre superficies libres, a diferencia de la absorción gaseosa en donde las moléculas del gas penetran dentro del sólido. La adsorción (estrictamente, adsorción física) ha sido definida por la IUPAC como el enriquecimiento de uno o más componentes en una interfase. En 1909, McBain propuso el término sorción para abarcar tres tipos de fenómenos: la adsorción sobre las superficies, la absorción dentro del sólido y la condensación capilar que ocurre en el interior de los poros. Sin embargo, la palabra

adsorción es frecuentemente utilizada para denotar indistintamente la condensación capilar y la adsorción en superficies.

El material adsorbido por el sólido (el adsorbente) es llamado adsorbato, para distinguirlo del adsorativo, término que se le da al material en la fase gas que es capaz de ser adsorbido (Figura 2.10) [98].



*Figura 2.10. Esquema que ilustra la diferencia entre el adsorbente, el adsorbato y el adsorativo [98].*

La cantidad de gas adsorbido por una determinada muestra es proporcional a la masa  $m$  de la muestra, y depende de la temperatura  $T$ , la presión  $p$  de vapor y de la naturaleza del sólido y del gas. Las isothermas de adsorción no presentan la misma forma, éstas son altamente dependientes de la naturaleza del adsorbente. Por lo tanto, la forma de la isoterma de adsorción puede proporcionar información acerca de los procesos que tienen lugar en la interfase sólido-adsorbato. La mayoría de las isothermas, resultantes de una adsorción física, se agrupan convenientemente en seis clases según la clasificación de la IUPAC (Figura 2.11) [98, 99].

Con respecto a sólidos porosos, la clasificación de poros que actualmente se admite, como más general, es la sugerida por la IUPAC, que señala tres grupos [99]:

- Microporos, con diámetros inferiores a 2 nm.
- Mesoporos, con diámetros comprendidos entre 2 y 50 nm.
- Macroporos, con diámetros superiores a 50 nm.

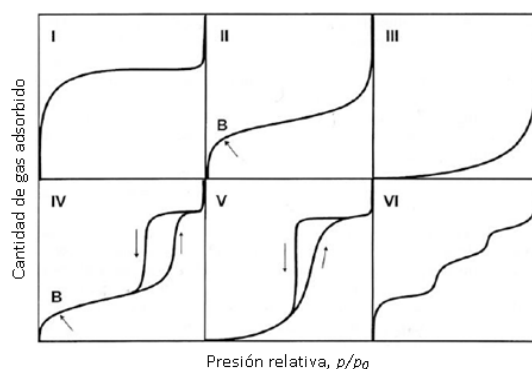


Figura 2.11. Los seis tipos de isothermas de adsorción (fisisorción) según la clasificación de la IUPAC [98].

### 2.3.1.3.2 Área superficial específica

El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de la velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. Entre más dividido se encuentre el material, mayor será el área de superficie expuesta, y por tanto, será mucho más reactivo. La mayoría de los materiales tienen superficies bastante irregulares. Estas irregularidades van desde escala atómica hasta grietas, rendijas o poros relativamente grandes.

El método básico para medir área superficial implica la determinación de la cantidad de un gas inerte, normalmente nitrógeno ( $N_2$  como adsorbato, a 77 K), requerido para formar una capa con un espesor monomolecular sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica. El área de la muestra se calcula luego utilizando el área conocida a ser ocupada por cada molécula de nitrógeno en esas condiciones.

Clásicamente, las mediciones necesarias son llevadas a cabo utilizando una muestra evacuada encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido al cual se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que la compone, y en consecuencia el número de moléculas de adsorbato. Un cálculo directo proporciona luego

el área superficial de la muestra. El método de adsorción de BET es el más utilizado para la determinación del área superficial de materiales porosos [100].

### 2.3.1.3.3 Procedimiento experimental

Para determinar las propiedades texturales, las muestras se sometieron a un tratamiento de desgasificación por vacío en un equipo Belprep II vac, Bel Japan, Inc. (Figura 2.12, derecha). El análisis superficial se llevó a cabo mediante la técnica de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> utilizando un equipo Belsorp II mini, Bel Japan, Inc. (Figura 2.12, izquierda).



*Figura 2.12. Equipo Belsorp II mini, Bel Japan, Inc. (izquierda) y equipo Belprep II vac, Bel Japan, Inc. (derecha)*

## 2.3.2 Caracterización de las muestras de biodiesel

El biodiesel obtenido como producto principal de la reacción de transesterificación se caracterizó mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, así como por espectroscopia infrarroja y resonancia magnética nuclear de líquidos. Estos estudios en conjunto permiten determinar la calidad del producto formado (composición, pureza, grado de insaturación, etc.).

### 2.3.2.1 Espectroscopia de infrarrojo

#### 2.3.2.1.1 Fundamento teórico

La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12800 y 10 cm<sup>-1</sup>, que corresponden a longitudes de onda de 0.78 a



1000  $\mu\text{m}$ . Para fines prácticos se suele trabajar con el número de onda. Cuando aumenta el número de onda se tiene mayor frecuencia y por lo tanto mayor energía. El infrarrojo se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano; en la Tabla 2.3 se muestran los límites aproximados de cada una de ellas.

*Tabla 2.3. Regiones del espectro de infrarrojo [95].*

<b>Región</b>	<b>Intervalo de longitud de onda (<math>\lambda</math>), <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>Intervalo de número de onda (<math>\tilde{\nu}</math>), <math>\text{cm}^{-1}</math></b>	<b>Intervalo de frecuencias (<math>\nu</math>), Hz</b>
Cercano	0.78 a 2.5	12800 a 4000	$3.8 \times 10^{14}$ a $1.2 \times 10^{14}$
Medio	2.5 a 50	4000 a 200	$1.2 \times 10^{14}$ a $6.0 \times 10^{12}$
Lejano	50 a 1000	200 a 10	$6.0 \times 10^{12}$ a $3.0 \times 10^{11}$
La más utilizada	2.5 a 15	4000 a 670	$1.2 \times 10^{14}$ a $2.0 \times 10^{13}$

La región espectral del infrarrojo medio se aplica fundamentalmente a la determinación cualitativa de especies moleculares. Las mediciones experimentales se hacen en un margen comprendido entre  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  [95].

Cada átomo que constituye una molécula está desplazándose permanentemente, uno con respecto al otro, sobre una cierta distancia que oscila continuamente alrededor de un valor que le es propio, llamada longitud de enlace. Cada enlace químico, entonces, dentro de una molécula, está vibrando a una frecuencia determinada que le es característica, correspondiente a su nivel de energía, es decir, la frecuencia de las vibraciones se asocia con un tipo particular de enlace. Las moléculas que poseen más de un tipo de enlace, presentan diferentes vibraciones, llevando a absorciones en el infrarrojo a frecuencias características que pueden relacionarse a grupos químicos, generando cada una de estas vibraciones bandas específicas en un espectro de infrarrojo [101].

Para medir una muestra, un rayo de luz infrarroja la atraviesa, y se registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto se logra escaneando la muestra con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo, o usando un equipo de transformada de Fourier (FTIR) para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se traza un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual indica a que longitudes de onda la muestra absorbe en el IR, y permite

una interpretación de que enlaces están presentes. Con los equipos de FTIR se tiene mayor exactitud y precisión, se obtienen espectros en un breve espacio de tiempo y con mayor calidad. Sin embargo, el IR no suele ser suficiente para identificar sustancias. Se suele completar con RMN y espectrometría de masas, entre otras [95, 101].

### 2.3.2.1.2 Procedimiento experimental

Los espectros de infrarrojo de las muestras se obtuvieron mediante un espectrómetro Bruker FT-IR ALPHA-Platinum (Figura 2.13), en un intervalo de barrido comprendido entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ , con el objetivo de identificar los grupos funcionales. Se utilizó la técnica de FTIR con Reflectancia Total Atenuada (ATR, por sus siglas en inglés Attenuated Total Reflection).

La técnica ATR-FTIR se produce cuando la radiación infrarroja entra en un cristal transmisor y de alto índice de refracción. El cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo del analito. La ventaja radica en que suele requerir nula o poca preparación de la muestra, pero la condición inexcusable es que exista un buen contacto entre la muestra y el elemento de reflexión interna (cristal). Si la muestra es sólida es conveniente hacer presión contra el cristal. Los líquidos, las muestras en polvo y las películas flexibles no requieren preparación; los sólidos cristalinos deben ser triturados previamente. Esto se traduce en un ahorro de tiempo, menor coste económico y mayor fiabilidad de los resultados, ya que al no manipularse la muestra esta no se contamina [102, 103].

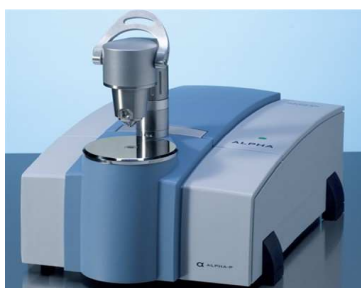


Figura 2.13. Espectrómetro Bruker FT-IR ALPHA-Platinum.

### **2.3.2.2 Cromatografía de gases y espectrometría de masas**

#### **2.3.2.2.1 Fundamento teórico**

##### **2.3.2.2.1.1 Cromatografía de gases**

Entre los métodos de separación más utilizados, se encuentran los cromatográficos, cuyo principio común es un fluido (fase móvil) que circula a través de una fase estacionaria líquida o sólida [95]. El primer trabajo en el que se hace pasar una fase móvil gaseosa a través de una columna data de 1951. Esta técnica, descrita por Martin y James en 1952, es en la actualidad un método ampliamente utilizado para la separación de los componentes volátiles y semivolátiles de una muestra. La combinación de altas resoluciones, sensibilidad y tiempos de análisis cortos la ha convertido una técnica de rutina usada en la mayoría de los laboratorios químicos.

A menudo la cromatografía de gases se emplea para confirmar la presencia o ausencia de un compuesto en una muestra determinada. Esto se lleva a cabo por comparación del cromatograma de la sustancia pura con el de la muestra, siempre que las condiciones para la obtención de ambos sean idénticas. Una de las dificultades de esta comparación es que puede haber diferentes compuestos que presenten el mismo comportamiento cromatográfico bajo condiciones idénticas, lo que llevaría a identificaciones erróneas. En consecuencia, las mejores técnicas de análisis cualitativo son aquellas que combinan la capacidad de separación de la cromatografía con la capacidad de la identificación de técnicas como la espectrometría de masas (técnicas acopladas).

Por otra parte, también se utiliza la cromatografía de gases para establecer la cantidad de componentes individuales presentes en una muestra, empleando curvas de calibración de los correspondientes patrones. A tal efecto, se pueden emplear diferentes detectores basados generalmente en la medida de una determinada propiedad física de los componentes a analizar. Algunos de ellos son universales, mientras que otros resultan más selectivos y responden únicamente a algunos de los componentes de una mezcla.

En cromatografía de gases, la muestra se volatiliza y se inyecta en una columna dentro de un horno con programación de temperatura. En esta etapa, los distintos

componentes de la muestra pasan a través de la fase estacionaria que se encuentra fijada dentro de la columna. Actualmente, las más empleadas son las columnas capilares. Dentro de la columna se hace pasar un flujo de gas inerte que funge como la fase móvil, generalmente He. La velocidad de migración de cada componente, y en consecuencia su tiempo de retención en la columna, será función de su distribución entre la fase móvil y la fase estacionaria. Cada soluto presente en la muestra tiene una diferente afinidad hacia la fase estacionaria, lo que permite su separación: los componentes fuertemente retenidos por esta fase se moverán lentamente en la fase móvil, mientras que los débilmente retenidos lo harán rápidamente. Un factor clave en este equilibrio es la presión de vapor de los compuestos, en general, a mayor presión de vapor, menor tiempo de retención en la columna. Como consecuencia de esta diferencia de movilidad, los diversos componentes de la muestra se separan en bandas que pueden analizarse tanto cualitativa como cuantitativamente mediante el empleo de los detectores seleccionados.

Existen tres técnicas básicas de inyección de muestras (líquidas o gaseosas) en columnas capilares: split, split-less y on-column. Las dos primeras consisten en inyectar y vaporizar la muestra en una cámara de vaporización. El sistema split desvía la mayor parte de la muestra fuera del sistema cromatográfico y envía sólo una pequeña fracción a la columna. El método split-less dirige toda la muestra a la columna, por lo que resulta más adecuado para el análisis de trazas o de componentes muy volátiles. La inyección on-column se lleva a cabo en frío, eliminando la etapa de vaporización que podría producir la descomposición de los compuestos termolábiles. [104]

#### **2.3.2.2.1.2 Espectrometría de masas**

La espectrometría de masas (MS, por sus siglas en inglés), es uno de los métodos de análisis más empleados en la determinación estructural de compuestos orgánicos, y se fundamenta en la fragmentación de los enlaces de una molécula expuesta a un bombardeo electrónico [95]. Sus principales cualidades son: 1) Capacidad de identificación de forma prácticamente inequívoca, ya que proporciona información estructural a través de un espectro característico de cada molécula. 2) Permite cuantificar la concentración de las sustancias. 3) Suministra información isotópica. 4) Gran sensibilidad. 5) Es una técnica rápida.

Dentro del espectrómetro de masas, se procede a la ionización de la muestra mediante diferentes métodos. El sistema de ionización más frecuente es el de impacto electrónico que bombardea las moléculas con electrones de una cierta energía, capaces de provocar la emisión estimulada de un electrón de las moléculas y así ionizarlas. Además de moléculas ionizadas o iones moleculares ( $M^+$ ) también se forman iones fragmento debido a la descomposición de los iones moleculares con exceso de energía. El tipo y proporción relativa de cada uno de estos fragmentos es característico de las moléculas analizadas y de las condiciones del proceso de ionización. Una vez ionizadas las moléculas, se aceleran y se conducen hacia el sistema colector mediante campos eléctricos o magnéticos. La velocidad alcanzada por cada ion será dependiente de su masa. La detección consecutiva de los iones formados a partir de las moléculas de la muestra, suponiendo que se trate de una sustancia pura, produce el espectro de masas de la sustancia, que es diferente para cada compuesto químico y que constituye una identificación prácticamente inequívoca del compuesto analizado. El espectro de masas experimental puede compararse con los espectros de una colección o librería y proceder a su identificación, o bien, puede estudiarse para averiguar la naturaleza de la molécula que le dio origen [104].

#### **2.3.2.2.1.3 Acoplamiento GC-MS**

La cromatografía de gases tiene la cualidad de conseguir la separación de los componentes individuales de una mezcla compleja con alto poder resolutivo. Pero una vez separados, detectados, e incluso cuantificados todos los componentes individuales de una muestra problema, no puede dar, en sentido riguroso, información estructural, ya que cualquier columna cromatográfica no es en principio un instrumento analítico, sino tan solo un medio de separación física. El único dato de que se dispone para la identificación de cada componente es el tiempo de retención de sus correspondientes picos cromatográficos. Este dato no es suficiente para una identificación inequívoca, sobre todo cuando analizamos muestras con un número elevado de componentes, como es frecuente en cromatografía de gases capilar.

Por otra parte, la espectrometría de masas requiere de muestras puras, teniendo la capacidad de identificar de manera casi inequívoca cualquier compuesto puro; de lo contrario, si se desea analizar una mezcla sin separar previamente sus componentes, la

interpretación del espectro de masas es extremadamente complejo debido a la superposición de los espectros particulares de cada componente.

La asociación de las dos técnicas, GC y MS da lugar a una técnica combinada GC-MS que permite la separación e identificación de los componentes de una mezcla, de esta forma, las limitaciones inherentes a cada técnica quedan reducidas considerablemente. [102, 103]. Utilizando como detector un espectrómetro de masas, acoplado a la salida del cromatógrafo, es posible obtener la información estructural para cada componente de la mezcla original previamente inyectada en el cromatógrafo, a medida que éstos son eluidos en serie de la columna cromatográfica [105].

Cada uno de los componentes de la mezcla problema se registra en forma de pico cromatográfico y se identifica mediante su respectivo espectro de masas. En este proceso, el espectrómetro de masas, además de proporcionar los espectros, actúa como detector cromatográfico al registrar la corriente iónica total generada en la fuente iónica, cuya representación gráfica constituye el cromatograma o TIC (Total Ion Current). En efecto, la corriente iónica generada por todos los iones da lugar a un pico gaussiano de área proporcional a la concentración del compuesto detectado.

En principio, se trata de dos técnicas que trabajan en fase gaseosa y necesitan una muy pequeña cantidad de muestra para su análisis, por lo que son muy compatibles [104]. Es por esto que el acoplamiento de cromatografía de gases con la espectrometría de masas, donde se combina el gran poder separador de un cromatógrafo gaseoso con el potente método de identificación de un espectrómetro de masas, es reconocido en el mundo por sus grandes posibilidades de identificación, y se utiliza ampliamente en el análisis cuantitativo de mezclas complejas de compuestos orgánicos, fluidos biológicos, muestras de alimentos, clínicas, bioquímicas y farmacéuticas, entre otras [105].

#### **2.3.2.2.2 Procedimiento experimental**

Las muestras de biodiesel fueron caracterizadas mediante un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas marca SHIMADZU modelo GCMS-QP2010 (Figura 2.14). Las muestras se diluyeron en etanol absoluto (EtOH  $\geq$  99.5%, Sigma-Aldrich) en proporción 1:1. Se utilizó helio como gas portador a 0.9 mL/min, una columna capilar de

---

sílice fundida Rtx-2330 (biscianopropil cianopropilfenil polisiloxano) de 30 m de longitud, 0.25 mm de diámetro interno y 0.20  $\mu\text{m}$  de espesor de película. La temperatura del horno se programó de 100 a 250  $^{\circ}\text{C}$  a una velocidad de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , la del puerto de inyección de muestra a 270  $^{\circ}\text{C}$  y la del detector a 275  $^{\circ}\text{C}$ . El volumen inyectado fue de 1  $\mu\text{L}$ , se empleó la técnica de inyección split con una relación de 200:1. El tiempo inicial fue de 4 min. Para obtener los espectros de masas se detectaron los iones de relación masa/carga a partir de 150. Todas las determinaciones se realizaron por duplicado para verificar la repetibilidad de los resultados. Entre cada muestra diferente se efectuaron dos inyecciones de metanol anhidro (de 2 y 1  $\mu\text{L}$ ) para limpieza de la columna.



Figura 2.14. Gases-Masas marca SHIMADZU modelo GCMS-QP2010.

### 2.3.2.3 Resonancia magnética nuclear (RMN)

#### 2.3.2.3.1 Fundamento teórico

El átomo consta de un núcleo rodeado por una densidad electrónica. Estos electrones tienen dos componentes de momento angular, el orbital (movimiento alrededor del núcleo) y el intrínseco (espín). Éste último es el que se entiende como giro sobre sí mismo. El movimiento orbital de las cargas dentro del núcleo genera un campo magnético.

La técnica de RMN es útil sólo para aquellos núcleos que posean momento magnético diferente de cero. Si se aplica un campo magnético  $B_0$ , la interacción de éste con los núcleos móviles con carga positiva hará que cada uno de éstos empiece a rotar con un movimiento precesional, que es el movimiento que describe un cono de giro (Figura 2.15).

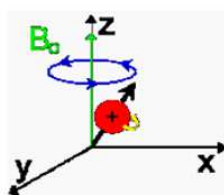


Figura 2.15. Movimiento precesional de un núcleo.

En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético, tal como se muestra en la Figura 2.16, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín  $\alpha$ , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín  $\beta$ . Existen más núcleos en el estado de espín  $\alpha$  que en el  $\beta$ , pero aunque la diferencia de población no es enorme sí es suficiente para establecer las bases de la espectroscopia de RMN.

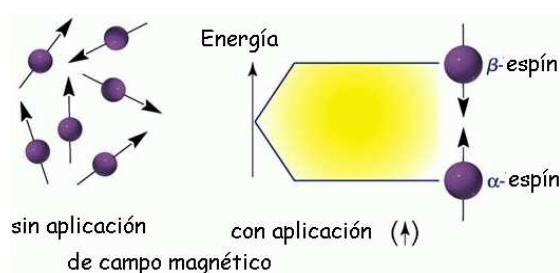


Figura 2.16. Espines nucleares en ausencia y en presencia de un campo magnético externo.

La diferencia de energía entre los dos estados de espín,  $\alpha$  y  $\beta$ , depende de la magnitud del campo magnético aplicado  $B_0$ . Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín. La desigualdad de núcleos entre los dos estados de espín se traduce en una magnetización neta, con un valor de  $M$  (Figura 2.17). La dirección y el sentido de este vector de magnetización son los mismos que los de  $B_0$  y serán constantes con respecto al tiempo (siempre que  $B_0$  permanezca también constante) [106, 107].



Esta configuración con  $M$  alineado paralelamente al campo magnético es la configuración de equilibrio de los núcleos. Es la configuración de mínima energía, a la que los núcleos retornarán naturalmente después de cualquier perturbación.

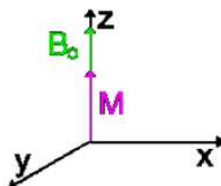


Figura 2.17. Magnetización neta resultante.

Si se aplica un pulso de radiofrecuencia (RF) con la misma frecuencia que la de precesión de los núcleos ( $\omega_0$ ) se provoca una diferencia energética entre los dos estados permisibles de energía del sistema. Un núcleo irradiado cambiará desde la orientación de baja energía hacia la de alta energía, y al mismo tiempo, un núcleo del nivel de alta energía, cambiará su orientación para ubicarse en la dirección de baja energía. Este proceso se denomina resonancia. Esta frecuencia se conoce como frecuencia de resonancia. Durante este proceso de resonancia, los núcleos absorben energía y pasan a un estado de excitación. Al cesar el pulso de RF, los núcleos previamente excitados tienden a regresar a su situación original, liberando la energía previamente absorbida.

La generación del espectro de resonancia se basa en recoger las ondas de RF procedentes de la estimulación de la materia sometida a la acción de un campo electromagnético. La energía liberada por los núcleos (que tiene la misma frecuencia que la del pulso de RF recibido), al volver al estado de equilibrio, es captada por un receptor y analizada por un ordenador que la transforma en el espectro de resonancia para su posterior interpretación [106].

La RMN es una de las técnicas más utilizadas en investigaciones estructurales de compuestos químicos en fase condensada. Los sistemas de espines nucleares presentan características singulares que los predestinan para el estudio de las moléculas debido a que los núcleos atómicos empleados como sensores se encuentran perfectamente localizados y

pueden proporcionar información sobre la situación de su entorno inmediato, haciendo así posible una exploración detallada de las moléculas [108].

### 2.3.2.3.2 Procedimiento experimental

En esta investigación se empleó RMN de  $^1\text{H}$  puesto que es la técnica más poderosa para la determinación estructural de compuestos orgánicos en fase líquida. Los espectros se obtuvieron en un equipo marca Bruker modelo 400 UltraShield (Figura 2.18).



Figura 2.18. Equipo de RMN Bruker 400 UltraShield.

## 2.4 Estudio de la capacidad de captura de $\text{CO}_2$ de las muestras cerámicas

Asimismo, considerando la problemática ambiental, como trabajo complementario al estudio de las propiedades catalíticas de las muestras de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  en la producción de biodiesel, se planteó determinar también sus propiedades de captura de  $\text{CO}_2$  mediante análisis termogravimétrico.

### 2.4.1 Análisis Termogravimétrico (ATG)

#### 2.4.1.1 Fundamento teórico

La termogravimetría (TG) o análisis termogravimétrico (ATG) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se le somete a un cambio de temperatura (proceso dinámico) o a una temperatura constante por un periodo de tiempo (isoterma), en una atmósfera controlada.

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva) y un microprocesador/microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos. Existe la opción de añadir un sistema para cambiar el gas de purga en las aplicaciones en las que este gas debe cambiarse durante el experimento [95]. En la Figura 2.19 se ilustra el esquema general de la instrumentación de un equipo de análisis termogravimétrico.

Los principales tipos de curvas obtenidas en un análisis termogravimétrico, que se denominan termogramas o curvas termogravimétricas, se muestran en la Figura 2.20, y se describen a continuación [109]:

- *Tipo (i)*. La muestra no sufre descomposición o algún otro tipo de proceso que se asocie a una pérdida de peso. En todo caso, se llevan a cabo procesos como transiciones de fase, fusión y/o polimerización.
- *Tipo (ii)*. Este tipo de curva corresponde a una pérdida de masa acelerada de forma inicial, y normalmente está asociada a pérdidas de agua por deshidratación o desorción de gases/vapores adsorbidos sobre la superficie de las muestras.
- *Tipo (iii)*. Representa la descomposición de la muestra en un proceso simple. La curva se utiliza para definir los límites de estabilidad, determinar la estequiometría e investigar la cinética de las reacciones.
- *Tipo (iv)*. Se indica una descomposición multietapa con productos intermedios relativamente estables. Se definen los límites de estabilidad del reactante y productos intermedios y la estequiometría de la reacción.
- *Tipo (v)*. También indica una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables, y poca información se obtiene de la estequiometría de la reacción.
- *Tipo (vi)*. Se observa una ganancia de masa como consecuencia de una reacción de la muestra con la atmósfera que la rodea.
- *Tipo (vii)*. Indica la formación de un producto correspondiente a la reacción de la muestra con la atmósfera y su posterior descomposición a temperaturas más elevadas.

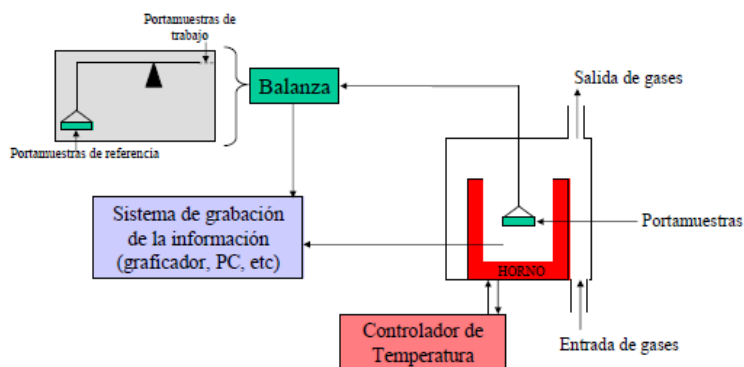


Figura 2.19. Esquema general de un equipo de análisis térmico.

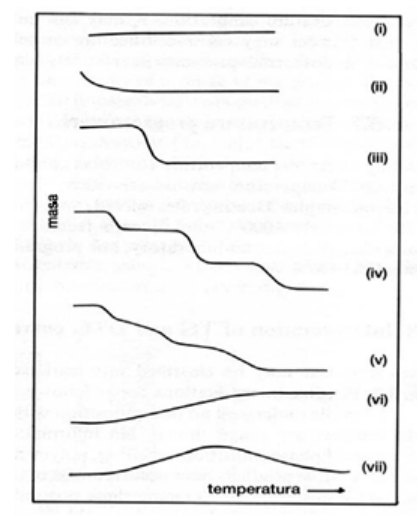


Figura 2.20. Principales tipos de curvas termogravimétricas obtenidas en un ATG [109].

### 2.4.1.2 Procedimiento experimental

Se efectuaron diferentes experimentos dinámicos e isotérmicos de captura de CO<sub>2</sub> en una termobalanza TA Instruments modelo Q500HR (Figura 2.21). Las variables experimentales fueron temperatura y tiempo, utilizando como gas de arrastre CO<sub>2</sub>, empleando siempre un flujo de 60 mL/min. En primera instancia, se obtuvieron curvas de absorción variando la temperatura desde 30 a 800 °C. Posteriormente, se realizaron diversos experimentos isotérmicos a diferentes temperaturas, entre 200 y 600 °C, durante 3 horas.



*Figura 2.21. Termobalanza TA Instruments modelo Q500HR.*

## **2.5 Técnicas experimentales adicionales**

### **2.5.1 Calorimetría diferencial de barrido**

#### **2.5.1.1 Fundamento teórico**

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés), es una técnica experimental dinámica que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas.

La calorimetría diferencial de barrido se ha revelado como una técnica importante en el campo de la Ciencia de Materiales debido a su elevado grado de sensibilidad y a su rápida velocidad de análisis. Por otra parte, es bien sabido que el conocimiento de la estabilidad térmica de un material, así como la completa caracterización de sus transiciones, es de primordial interés en los materiales con potenciales aplicaciones industriales.

En la técnica experimental DSC se dispone de dos cápsulas. Una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra está generalmente vacía y es la llamada cápsula de referencia. Se usan calefactores individuales para cada cápsula y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta cualquier diferencia, los calefactores individuales se corregirán de tal manera que la temperatura se mantendrá igual en ambas cápsulas. Es decir, cuando tiene lugar un proceso exotérmico o

endotérmico, el instrumento compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas. Como regla general, puede decirse que todas las transformaciones o reacciones donde se produce un cambio de energía, pueden medirse por DSC. Entre las diversas utilidades de la técnica de DSC podemos destacar las siguientes:

- Medidas de capacidad calorífica aparente (fenómenos de relajación estructural).
- Determinación de temperaturas características de transformación o de transición tales como: transición vítrea, transición ferro-paramagnética, cristalización, transformaciones polimórficas, fusión, ebullición, sublimación, descomposición, isomerización, etc.
- Estabilidad térmica de los materiales.
- Cinética de cristalización de los materiales.

Para identificar el tipo de transformación que tiene lugar a una determinada temperatura, es preciso acudir, la mayor parte de las veces, a técnicas experimentales complementarias que nos permitan ratificar la validez de las conclusiones extraídas de las curvas de DSC. [110]

### 2.5.1.2 Procedimiento experimental

Para complementar los resultados obtenidos luego de los experimentos de captura de CO<sub>2</sub>, se obtuvieron curvas DSC de muestras tratadas isotérmicamente de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> puro y dopado con Cs, con la finalidad de determinar temperaturas de fusión. Estos experimentos se llevaron a cabo en un equipo Pressure Calorimeter (P-DSC) de Instruments Specialist Incorporated (Figura 2.22). Se efectuó un barrido de temperatura desde 30 a 600 °C a una velocidad de 10 °C/min en atmósfera inerte de N<sub>2</sub>.

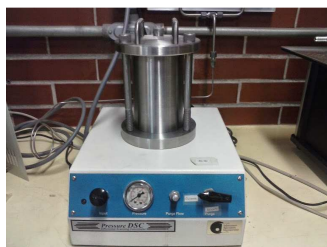


Figura 2.22. Equipo Pressure DSC de Instruments Specialist Incorporated.

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en la caracterización estructural y microestructural del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  puro y dopado con Cs, material que en este trabajo de tesis se estudió como posible catalizador heterogéneo básico en la producción de biodiesel y como posible captor de  $\text{CO}_2$ . De igual manera, se presentan los resultados y el análisis con respecto a la reacción de transesterificación entre aceite de jatropha y metanol para formar biodiesel mediante catálisis básica empleando las muestras cerámicas sintetizadas, así como los resultados de los experimentos preliminares que se efectuaron utilizando aceite de soya, el cual ya se había empleado en un trabajo previo. Asimismo, se presentan y se discuten los resultados obtenidos del proceso de captura de  $\text{CO}_2$  por dichas muestras.

### 3.1 Caracterización del material cerámico

#### 3.1.1 Difracción de rayos X

En la Figura 3.1 se presentan los patrones de difracción de rayos X de polvos de las muestras de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  puro y dopado con Cs (~10% en peso). A partir de este momento se referirá a la muestra pura únicamente como  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y a la muestra modificada con Cs como Cs- $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . El patrón de difracción de rayos X de ambas muestras presenta una fase mayoritaria que coincide con la tarjeta 35-0770 de la base de datos JCPDS (por sus siglas en inglés, Joint Compounds Powder Diffraction Standards) correspondiente a  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  con estructura cristalina monoclinica.

Asimismo, se detectaron reflexiones que coinciden con otras dos fases: la primera correspondiente a  $\text{ZrO}_2$  (tarjeta 37-1484 de la base de datos JCPDS), y la segunda correspondiente a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (tarjeta 37-0451 de la base de datos JCPDS). Estas dos fases se detectaron en mayor medida en la muestra de Cs- $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , sobre todo el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . La presencia de estas fases ( $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) se debe al proceso de carbonatación, puesto que el zirconato de sodio es capaz de capturar  $\text{CO}_2$  en superficie a temperatura ambiente, tal como se ha reportando previamente [80, 81].

Con los resultados obtenidos, se puede afirmar que la cantidad de Cs utilizado no altera la estructura cristalina monoclinica del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , y no es significativo, al menos para el nivel de detección de la técnica de difracción de rayos X.

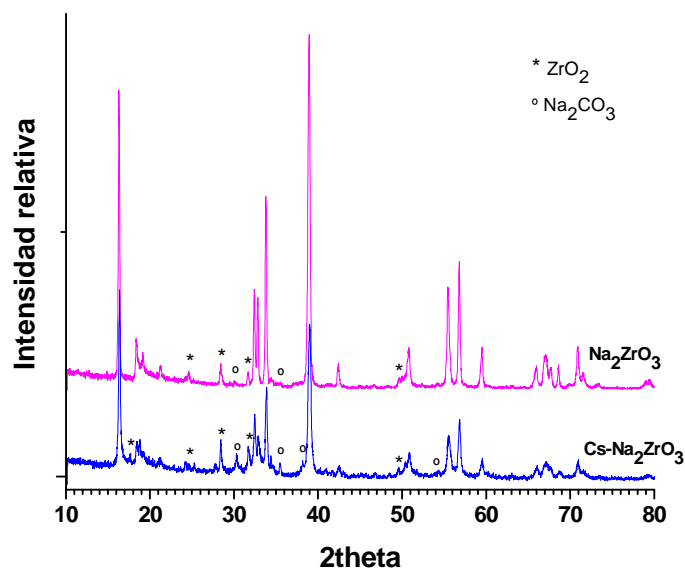


Figura 3.1. Patrones de difracción de rayos X de las muestras de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$ .

### 3.1.2 Microscopía electrónica de barrido

Con la finalidad de conocer la morfología y el tamaño de partícula de las muestras cerámicas se obtuvieron imágenes por microscopía electrónica de barrido (MEB). En la Figura 3.2 se presentan las imágenes del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y la Figura 3.3 ilustra las imágenes del  $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$ .

El análisis efectuado por MEB no muestra diferencias morfológicas muy significativas entre ambas muestras, las partículas presentan una forma poliédrica, están altamente conglomeradas y forman aglomerados de mayor tamaño. El tamaño promedio de partícula de la muestra de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  es de aproximadamente  $1 \mu\text{m}$ , mientras que en el caso de la muestra de  $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$  el tamaño de partícula es menor, aproximadamente  $0.5 \mu\text{m}$ .



Se observa cierta homogeneidad en las muestras en cuanto a la morfología y al tamaño de partícula; las ampliaciones permiten visualizar su textura dando la impresión de ser completamente lisas. Asimismo, por el uso de electrones retrodispersados, se observan contrastes debido a la presencia de otras fases que se encuentran en menor proporción en las muestras ( $ZrO_2$  y  $Na_2ZrO_3$ ).

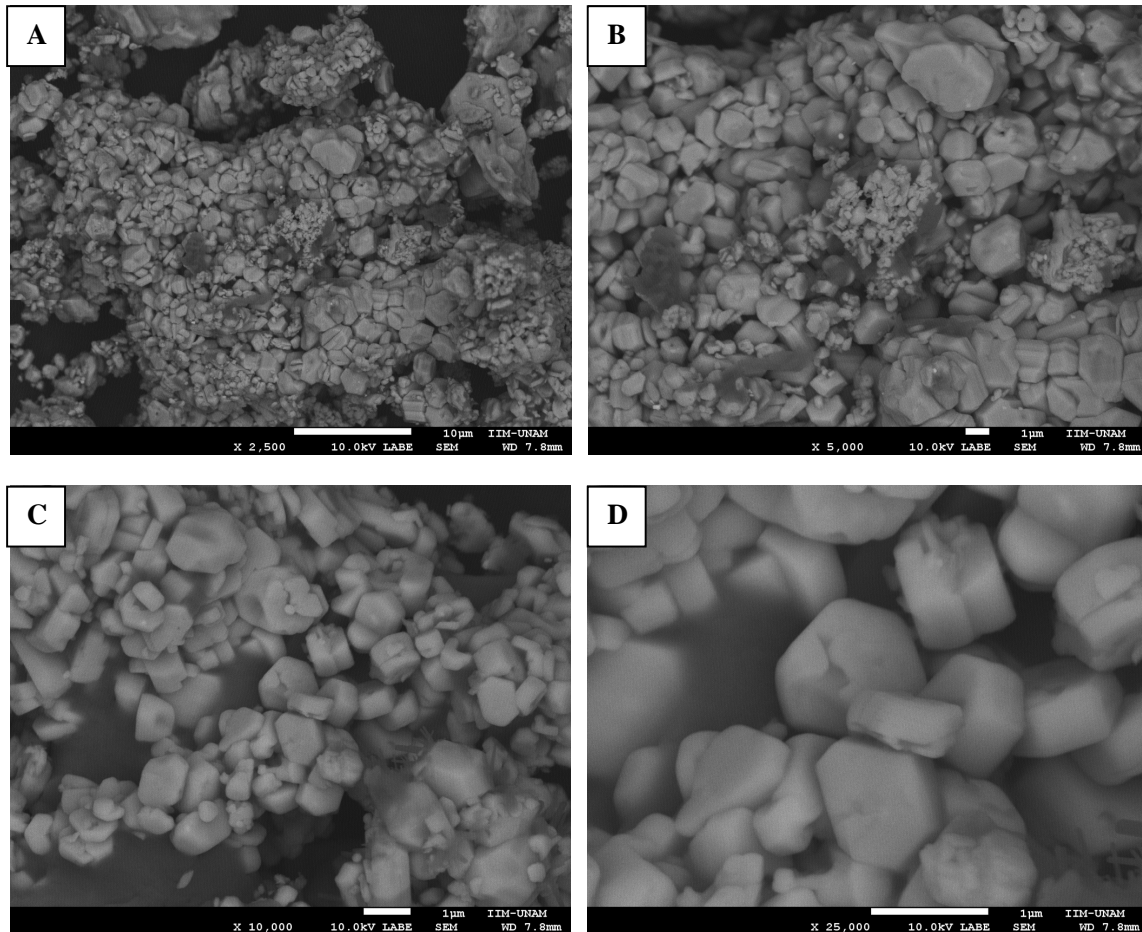


Figura 3.2. Imágenes obtenidas por electrones retrodispersados mediante MEB de la muestra de  $Na_2ZrO_3$  a (A) 2,500x, (B) 5,000x, (C) 10,000x y (D) 25,000x.

Para el caso del  $Cs-Na_2ZrO_3$ , se efectuó un mapeo químico por dispersión de rayos X (Figura 3.4), con la finalidad de observar la distribución de los elementos químicos en el material, principalmente del Cs, observándose que éste se encuentra bien distribuido en la muestra. Se llevó a cabo también el análisis elemental de las dos muestras (Figuras 3.5), el cual es congruente con la composición teórica mencionada en el Capítulo 2 (Tabla 2.1).

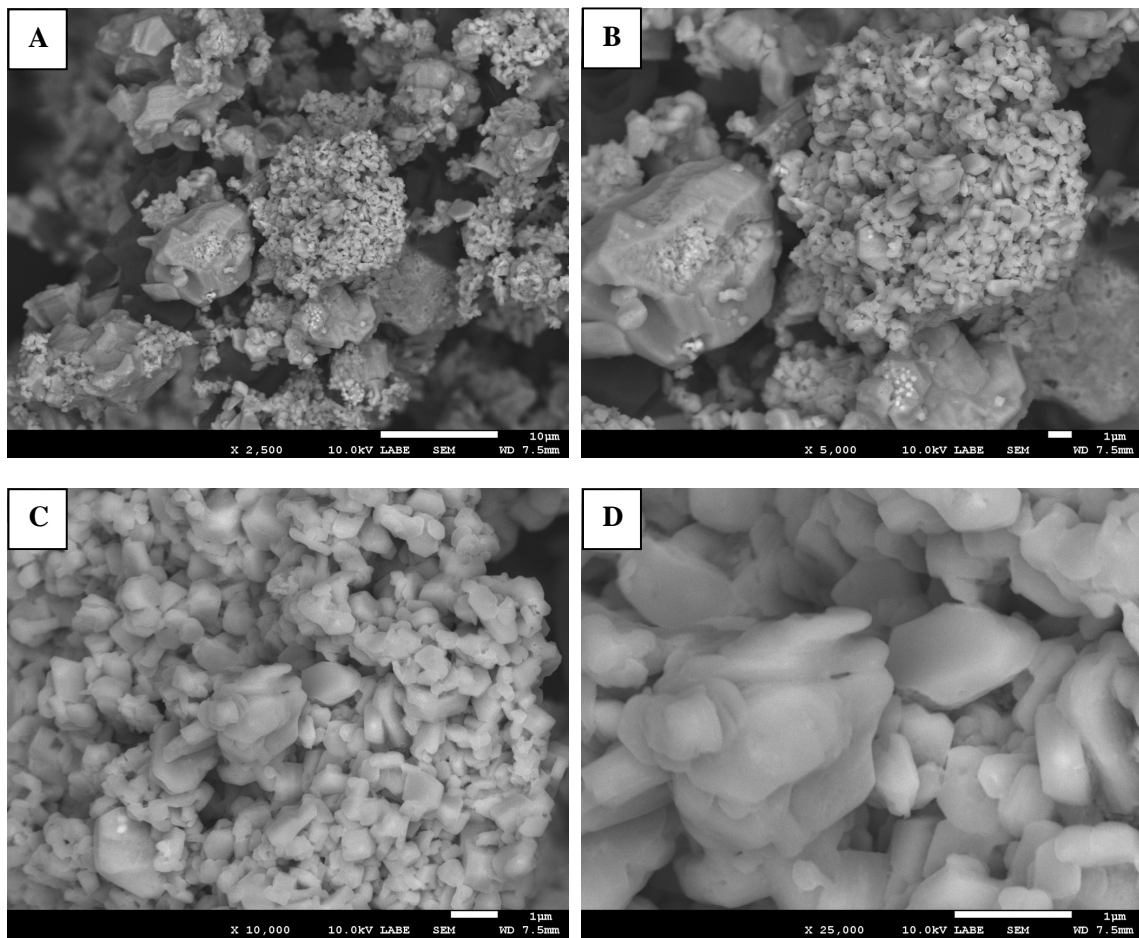


Figura 3.3. Imágenes obtenidas por electrones retrodispersados mediante MEB de la muestra de  $Cs-Na_2ZrO_3$  a (A) 2,500x, (B) 5,000x, (C) 10,000x y (D) 25,000x.

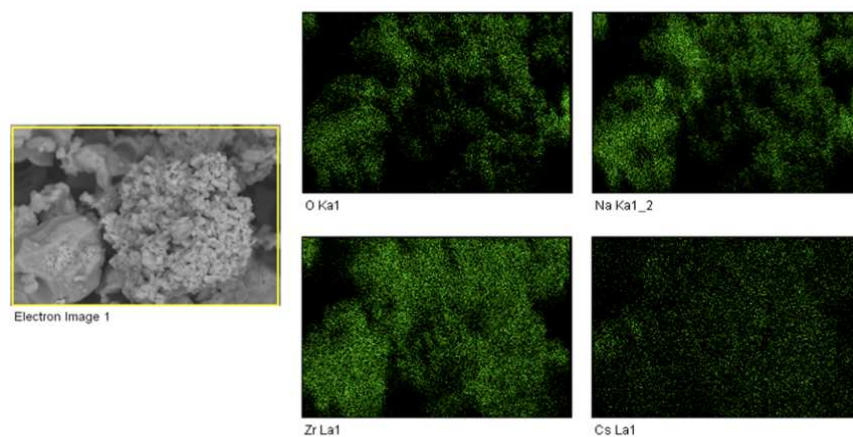
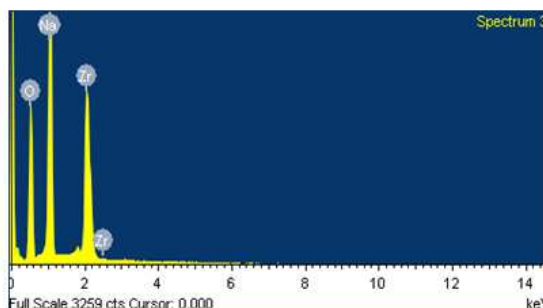


Figura 3.5. Mapeo de elementos químicos de la muestra de  $Cs-Na_2ZrO_3$ .

**Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>**

Element	Weight%	Atomic%
O K	28.71	54.81
Na K	22.43	30.20
Zr L	48.86	14.99
Totals	100.00	



**Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>**

Element	Weight%	Atomic%
O K	23.05	50.94
Na K	20.77	29.97
Zr L	42.82	15.51
Cs L	13.36	3.58
Totals	100.00	

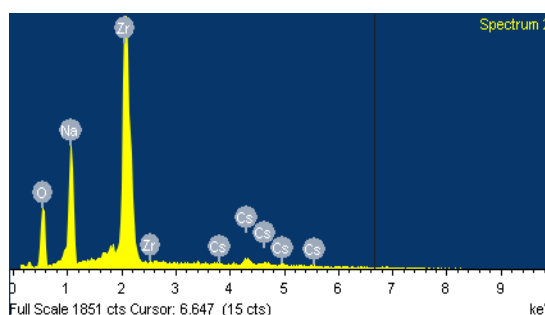


Figura 3.4. Análisis elemental del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> (arriba) y del Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> (abajo).

**3.1.3 Adsorción-desorción de N<sub>2</sub>**

La Figura 3.6 ilustra que, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, las muestras tienen una isoterma de adsorción-desorción de tipo II, comportamiento característico de materiales densos. En ambos casos el estudio queda perfectamente definido mediante el método BET, mismo que se utilizó para determinar el área superficial. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 3.1, en cada caso se efectuó la determinación por duplicado. El parámetro C (menor a 100) denota que la interacción entre las moléculas del gas y el sólido es débil [98-100]. Como es posible observar, el Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> posee un valor de área superficial

ligeramente mayor que el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . Asimismo, la isoterma del  $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$  presenta un ciclo de histéresis (curvas de adsorción y desorción que no coinciden), que si bien es estrecho, puede indicar la presencia de algunos mesoporos en la muestra. En principio, estos cambios texturales pueden ser significativos en la catálisis y en la captura de  $\text{CO}_2$ .

Tabla 3.1. Valores obtenidos de área superficial de las dos muestras cerámicas, así como tamaño y volumen de poro del  $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$ .

Muestra	$a_{s, \text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$		C	
$\text{Na}_2\text{ZrO}_3$	1.62	$1.650 \pm 0.030$	6.75	$5.96 \pm 0.79$
	1.68		5.17	
$\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$	2.22	$2.215 \pm 0.005$	10.28	$8.90 \pm 1.38$
	2.21		7.52	

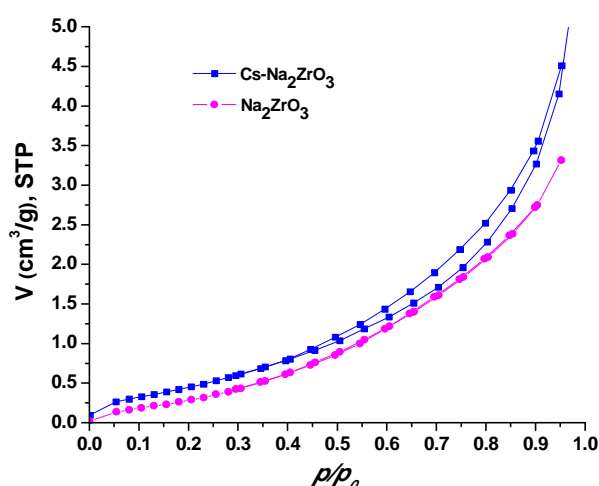


Figura 3.6. Isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  de las muestras de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$ .

### 3.2 Síntesis de biodiesel mediante catálisis básica heterogénea

Con la finalidad de determinar las mejores condiciones de la reacción de transesterificación entre aceite de jatropha y metanol para la producción de biodiesel, mediante catálisis básica

heterogénea, se efectuaron los diferentes experimentos en sistemas que cumplen con la función de un reactor por lotes, el cual se describió previamente en la sección 2.2.2.

De la misma forma en que se caracterizaron las muestras de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$ , se analizaron mediante ATR-FTIR muestras de los reactivos, así como una muestra de glicerol puro, para identificar su presencia en el producto (biodiesel y glicerol). Los espectros de IR se muestran en la Figura 3.7.

El espectro ATR-FTIR característico del metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) se identifica rápidamente, debido a la presencia de grupo funcional O-H, cuya vibración de tensión se observa entre  $3200$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$  con una banda ancha característica de este grupo. Entre  $2850$  y  $2975\text{ cm}^{-1}$  se muestra la vibración de tensión C-H, mientras que entre  $1375$  y  $1470\text{ cm}^{-1}$  se muestra la vibración de flexión C-H, ambas correspondientes al grupo metilo ( $-\text{CH}_3$ ). En  $1050\text{ cm}^{-1}$  se identifica la vibración de tensión C-O de un alcohol primario.

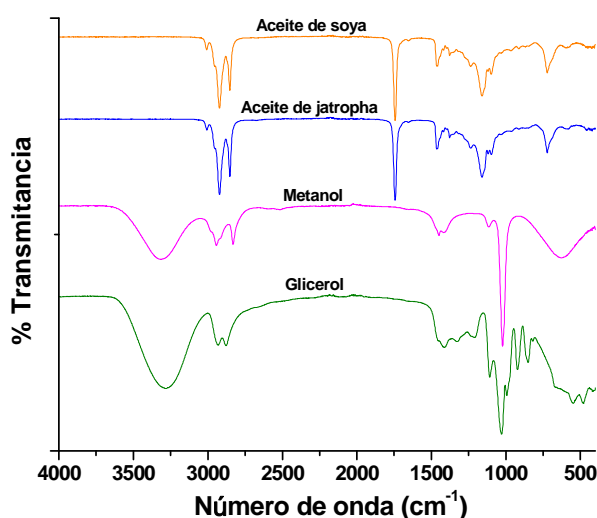


Figura 3.7. Espectros ATR-FTIR de los reactivos y del subproducto glicerol.

Se puede observar que los espectros ATR-FTIR de ambos aceites son muy similares ya que su composición es muy parecida. Las bandas que se encuentran entre  $2850$  y  $2975\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de tensión C-H y las que se encuentran entre  $1375$  y  $1470\text{ cm}^{-1}$  pertenecen a las vibraciones de flexión C-H, de los grupos metilo ( $-\text{CH}_3$ ) y metileno ( $-\text{CH}_2-$ ). La banda intensa en  $1700\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de estiramiento

C=O del grupo carbonilo. Entre 1000 y 1300  $\text{cm}^{-1}$  se muestran las vibraciones C-C. Finalmente, la banda entre 720 y 750  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración esquelética de una cadena larga de metilenos ( $-(\text{CH}_2)_n-$ ), característica en el aceite.

El espectro ATR-FTIR del glicerol muestra vibraciones semejantes a las del metanol al tratarse también de un alcohol, sin embargo, los espectros son claramente diferenciables, sobre todo debajo de 1500  $\text{cm}^{-1}$  debido a vibraciones C-C, así como a la vibración de tensión C-O que es diferente en alcoholes primarios (1050  $\text{cm}^{-1}$ ) y secundarios (1100  $\text{cm}^{-1}$ ). Entre 3200 y 3500  $\text{cm}^{-1}$  se muestra la banda ancha característica de la vibración de tensión O-H, cabe mencionar que es más intensa que en el caso del metanol puesto que el glicerol tiene tres grupos hidroxilo, dos unidos a un carbono primario y uno a un carbono secundario.

En la Figura 3.8 se muestra el espectro FTIR teórico del biodiesel [111], el cual es muy parecido al del aceite puro, puesto que presenta básicamente las mismas vibraciones debido a los grupos funcionales, diferenciándose la banda de 1050  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de tensión C-O del grupo funcional éster. Este espectro se asimila a los espectros de biodiesel experimentales obtenidos en este proyecto, como se verá después.

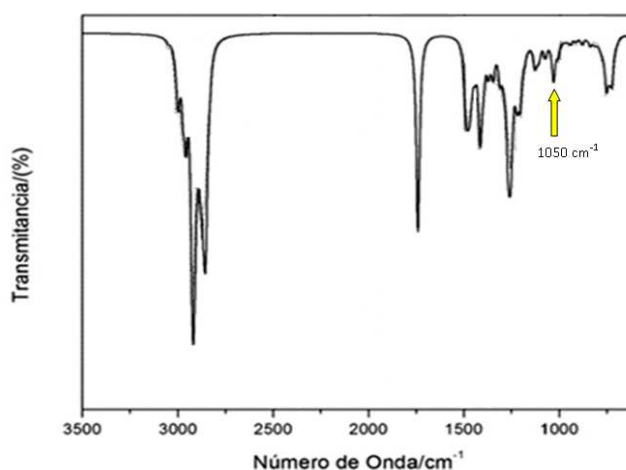


Figura 3.8. Espectro FTIR teórico del biodiesel [111].

En la Tabla 3.2 se muestra el porcentaje de ácidos grasos que componen los aceites vegetales utilizados en este trabajo de tesis, para tener una referencia con respecto a la



composición del biodiesel producido. También se incluye el porcentaje de acidez experimental que se determinó mediante una titulación ácido-base (Anexo 1).

*Tabla 3.2. Porcentaje de ácidos grasos presentes en los aceites de soya y jatropha [50].*

Ácidos grasos	Aceite de Soya	Aceite de Jatropha
C 14:0 Mirístico	< 0.5	0.5-1.4
C 16:0 Palmítico	7-11	12-17
C 16:1 Palmitoléico	< 0.5	---
C 18:0 Esteárico	2-6	5-9.5
C 18:1 Oléico	22-34	37-63
C 18:2 Linoléico	43-65	19-41
C 18:3 Linolénico	5-11	---
C 20:0 Araquídico	---	0.3
% Acidez (experimental)	0.046	1.103

### 3.2.1 Pruebas preliminares con aceite de soya

Se ha publicado un estudio previo sobre la reacción de transesterificación entre aceite de soya y metanol para producir biodiesel utilizando  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  como catalizador, obteniendo resultados favorables [46, 47]. En ese sentido, se decidió llevar a cabo algunas pruebas preliminares utilizando aceite de soya comestible marca Nutrioli® con la finalidad de conocer el efecto de la adición de Cs en el catalizador.

#### 3.2.1.1 Porcentaje de catalizador (%p/p)

Inicialmente, trabajando con la muestra de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , se llevaron a cabo diferentes reacciones variando el porcentaje de catalizador de 0.5 a 3%, utilizando una relación molar metanol:aceite de 15:1 (9 mL de aceite y 6 mL de metanol), una temperatura de 65 °C y un tiempo de 1 hora. La masa de la fase biodiesel obtenida en cada caso se indica en la Tabla 3.3. El biodiesel producido a partir de aceite de soya presenta una coloración rosada.

Tabla 3.3. Masa obtenida de la fase biodiesel variando el porcentaje de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  con relación metanol:aceite de 15:1 a 65 °C en 1 hora de reacción.

% Catalizador (%p/p)	Masa de la fase biodiesel (g)	Densidad (g/mL)
0.5	3.2479	0.84
1	3.5755	0.86
1.5	3.1666	0.86
3	2.8731	0.86

Estas muestras de biodiesel se analizaron por ATR-FTIR. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 3.9. Se puede observar que utilizando 1% de catalizador hay un mayor grado de pureza en el biodiesel puesto que se reduce la banda característica del grupo  $-\text{OH}$ . Asimismo, en la Tabla 3.3 se muestra que con ese porcentaje de catalizador se obtiene mayor cantidad de la fase biodiesel.

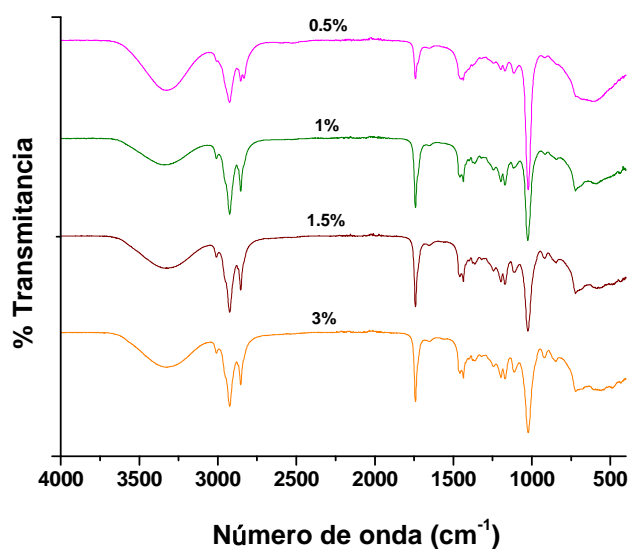


Figura 3.9. Comparación de los espectros ATR-FTIR de biodiesel variando el porcentaje de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  con relación metanol:aceite de 15:1 a 65 °C en 1 hora de reacción.



El hecho de que al aumentar el porcentaje de catalizador disminuye la cantidad obtenida de la fase biodiesel puede relacionarse con problemas de difusión externa debido a la inmiscibilidad de los reactivos. Cabe mencionar que en el trabajo previo reportado [46, 47], se encuentra que el porcentaje óptimo de catalizador es de 3%, lo cual se explica debido a que el área superficial es un poco menor puesto que se ocuparon diferentes condiciones de síntesis del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .

### 3.2.1.2 Tiempo de reacción

Utilizando 1% de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , se llevaron a cabo diferentes reacciones variando el tiempo de reacción, empleando una relación metanol:aceite de 15:1 y una temperatura de 65 °C. La masa de la fase biodiesel obtenida en cada caso se presenta en la Tabla 3.4, mientras que los espectros de ATR-FTIR se muestran en la Figura 3.10. Se obtiene mayor cantidad de la fase biodiesel con 1 hora de reacción; sin embargo, no se observan diferencias significativas con respecto a la pureza del biodiesel, puesto que en todos los casos se sigue observando la vibración característica del grupo hidroxilo de metanol con intensidad semejante. Se aprecia que al aumentar el tiempo de reacción disminuye la cantidad obtenida de la fase biodiesel, lo cual de nueva cuenta puede estar relacionado con problemas de difusión externa debido a la inmiscibilidad de los reactivos.

*Tabla 3.4. Masa obtenida de la fase biodiesel variando el tiempo con 1% de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , relación metanol:aceite de 15:1 a 65 °C.*

Tiempo (h)	Masa de la fase biodiesel (g)	Densidad (g/mL)
1	3.5755	0.86
1.5	2.9824	0.86
2	1.2792	0.86

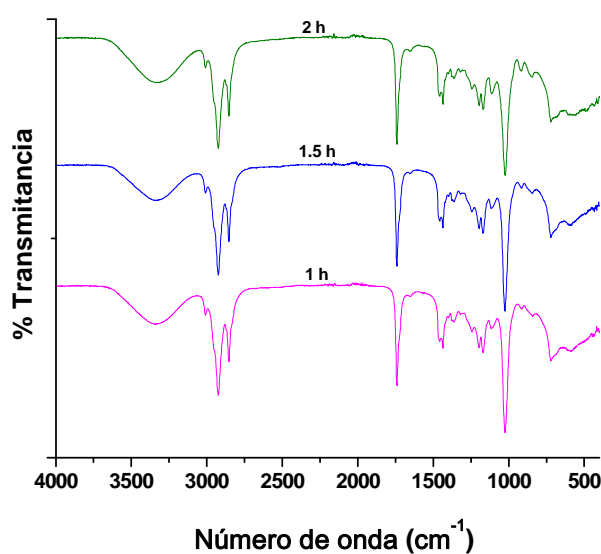


Figura 3.10. Comparación de los espectros ATR-FTIR de biodiesel variando el tiempo con 1% de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , relación metanol:aceite de 15:1 a 65 °C.

Al realizar los experimentos con  $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$  se observó una mejora en la cinética de la reacción puesto que incluso en los primeros minutos ya se observaba la formación de biodiesel en el seno de la reacción. De igual manera se utilizó 1% de muestra bajo las mismas condiciones de temperatura y relación metanol:aceite, a 15 y a 30 minutos de reacción. La masa de la fase biodiesel obtenida en cada caso se presenta en la Tabla 3.5, mientras que los espectros de ATR-FTIR se muestran en la Figura 3.11. A 15 minutos de reacción se obtiene ligeramente mayor cantidad de la fase biodiesel; mientras que la banda característica del grupo  $-\text{OH}$ , correspondiente a metanol, es un tanto menos intensa a 30 minutos. Lo que es importante destacar es que la presencia de Cs en el catalizador reduce significativamente el tiempo de reacción, comparado también con otros trabajos previos reportados en la literatura.

Tabla 3.5. Masa obtenida de la fase biodiesel a dos diferentes tiempos con 1% de Cs- $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , relación metanol:aceite de 15:1 a 65 °C.

Tiempo (min)	Masa de la fase biodiesel (g)	Densidad (g/mL)
15	3.6019	0.86
30	3.2764	0.86

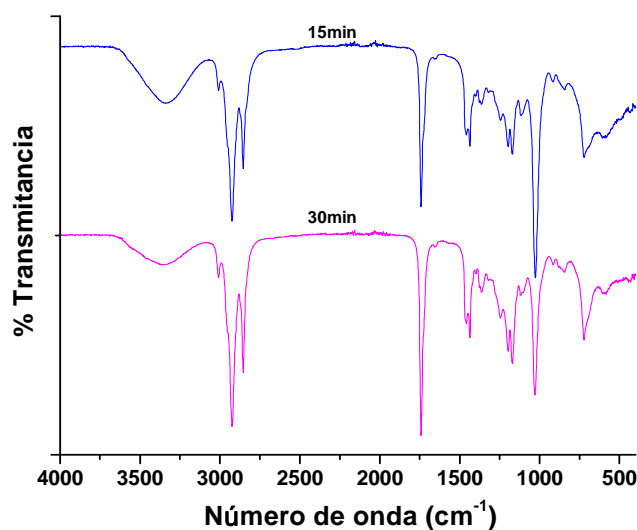


Figura 3.11. Comparación de los espectros ATR-FTIR de biodiesel a dos diferentes tiempos con 1% de Cs- $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , relación metanol:aceite de 15:1 a 65 °C.

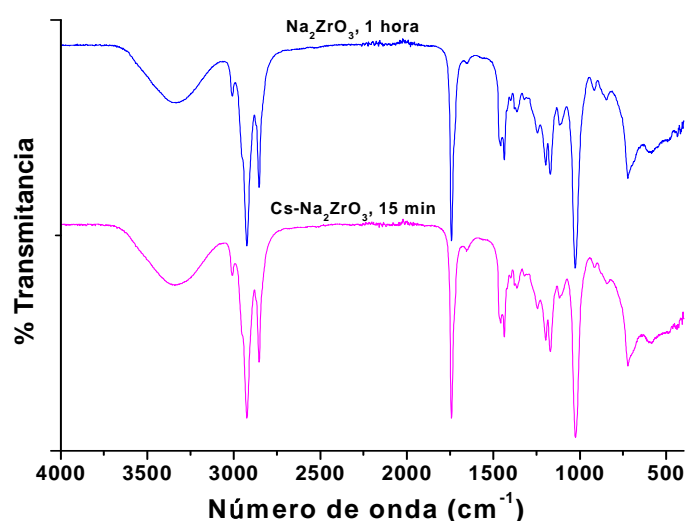
### 3.2.1.3 Relación molar metanol:aceite

Se efectuaron reacciones utilizando 1% de catalizador a 65 °C, para el caso del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  un tiempo de 1 hora, mientras que para el Cs- $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  un tiempo de 15 minutos, pero esta vez modificando la relación metanol:aceite a 30:1 (6 mL de aceite y 8 mL de metanol), con la finalidad de observar si se consigue desplazar más la reacción y obtener mayor cantidad de la fase biodiesel (similar a la masa del aceite). En la Tabla 3.6 se presentan las masas obtenidas de la fase biodiesel, mientras que la Figura 3.12 ilustra los espectros de ATR-FTIR adquiridos en cada caso. Se produce un evidente aumento en la cantidad de la fase

biodiesel, ya que se logra desplazar en mayor medida la reacción hacia la formación de productos. Se observa metanol no reaccionante en el producto debido al exceso utilizado.

*Tabla 3.6. Masa obtenida de la fase biodiesel utilizando 1% de catalizador con relación metanol:aceite de 30:1 a 65 °C.*

Catalizador	Tiempo (min)	Masa de la fase biodiesel (g)	Densidad (g/mL)
Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	60	5.2981	0.86
Cs-Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	15	5.5453	0.86



*Figura 3.12. Comparación de los espectros ATR-FTIR de biodiesel utilizando 1% de catalizador con relación metanol:aceite de 30:1 a 65 °C.*

Estas muestras también se analizaron por GC-MS. Los cromatogramas obtenidos en cada caso se ilustran en Figura 3.13. Se detectaron cinco picos correspondientes a cinco ésteres metílicos diferentes que se separaron de la mezcla de biodiesel. Se logró la identificación de los ésteres a través de sus espectros de masas y gracias a que se conoce la composición del aceite de soya (es decir, los ácidos grasos de los que provienen), lo cual se resume en la Tabla 3.7. Es de notar que la intensidad de los picos coincide con la abundancia de los ácidos grasos presentes en el aceite de soya.

Tabla 3.7. Identificación de los ésteres metílicos presentes en la mezcla de biodiesel mediante sus espectros de masas.

Tiempo de retención (min)	Ion Molecular (m/Z)	Compuesto	Estructura Química
5.05	270	Metil-éster del ácido palmítico	
5.73	298	Metil-éster del ácido esteárico	
5.92	296	Metil-éster del ácido oléico	
6.20	294	Metil-éster del ácido linoléico	
6.51	292	Metil-éster del ácido linoléico	

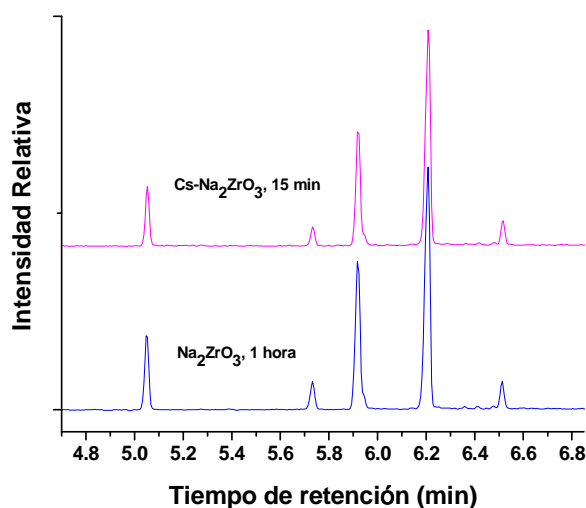


Figura 3.13. Cromatogramas de biodiesel producido a partir de aceite de soja utilizando 1% de catalizador, relación metanol:aceite de 30:1 a 65 °C.

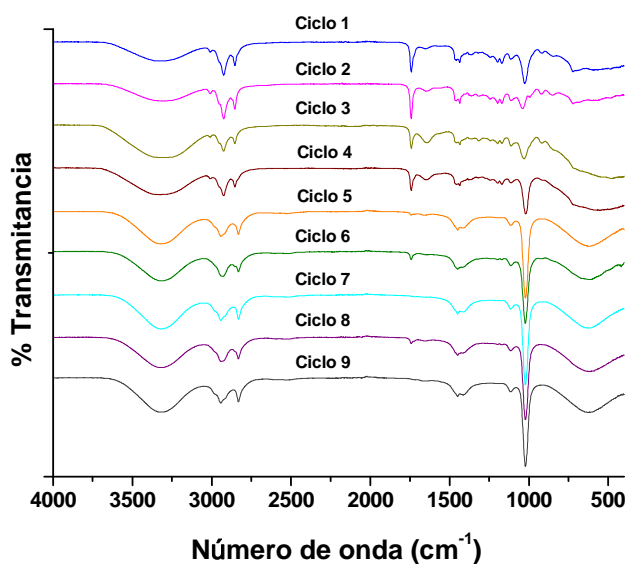
### 3.2.1.4 Reutilización del catalizador

Se consideró el reciclaje del catalizador debido a que se trata de un compuesto sólido y se facilita su separación. Debido a la ventaja que ofrece la presencia del Cs en el catalizador en la cinética de la reacción, se estudió la posibilidad de reutilizar el Cs- $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  sin ningún tratamiento previo, únicamente después de sedimentar el catalizador, retirar las fases líquidas del matraz de reacción y dejar secar en la campana de extracción, con la finalidad de simplificar el proceso y conocer si conserva su actividad catalítica. En la Tabla 3.8 se

presenta la masa de la fase biodiesel obtenida en cada ciclo, utilizando 1% de catalizador, una relación metanol:aceite de 30:1 a 65 °C en un tiempo de 15 minutos. La Figura 3.14 muestra los espectros de ATR-FTIR y la Figura 3.15 los cromatogramas obtenidos.

*Tabla 3.8. Masa obtenida de la fase biodiesel en cada ciclo utilizando 1% de Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, relación metanol:aceite 30:1 a 65 °C en un tiempo de 15 minutos.*

Cs-Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	Masa de la fase biodiesel (g)	Densidad (g/mL)
Ciclo 1	5.5453	0.86
Ciclo 2	5.3906	0.85
Ciclo 3	5.4965	0.84
Ciclo 4	5.404	0.85
Ciclo 5	5.4528	0.84
Ciclo 6	5.4276	0.85
Ciclo 7	5.5157	0.83
Ciclo 8	5.5091	0.82
Ciclo 9	5.3336	0.81



*Figura 3.14. Espectros ATR-FTIR de los ciclos utilizando 1% de Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, relación metanol:aceite 30:1 a 65 °C en un tiempo de 15 minutos.*

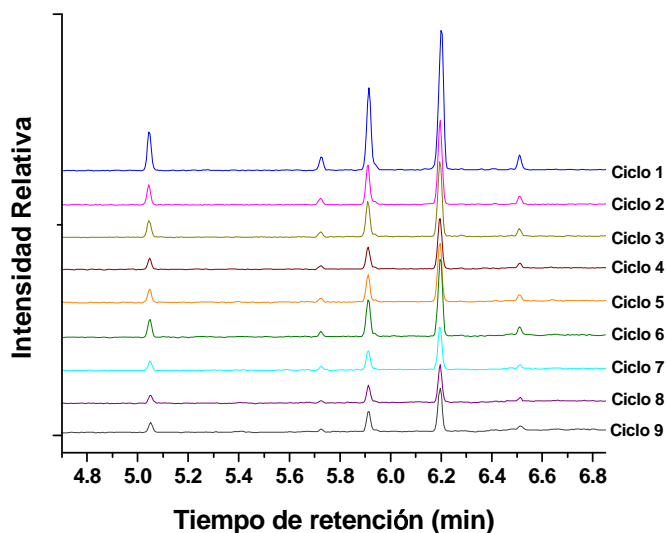


Figura 3.15. Cromatogramas de los ciclos utilizando 1% de  $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$ , relación metanol:aceite 30:1 a 65 °C en un tiempo de 15 minutos.

Se puede apreciar en los espectros de ATR-FTIR que a medida que aumenta el ciclo se reduce la intensidad de las bandas correspondientes al biodiesel y hay más metanol no reaccionante en el producto, de hecho, se apreció también una disminución en la coloración rosada del biodiesel así como en la densidad. En todos los cromatogramas se siguen observando los picos de los ésteres metílicos, los cuales también van reduciendo su intensidad a medida que aumenta el ciclo. Sin embargo, pese a que disminuye la actividad del catalizador se sigue formando la mezcla de biodiesel, así que en principio es posible su reciclaje si se logra conservar la actividad catalítica. En ese sentido, se podría recomendar llevar a cabo un tratamiento térmico y/o un lavado antes de reutilizar el catalizador para eliminar el material orgánico adsorbido (Figura 3.16), con la finalidad de que mantenga su actividad catalítica.

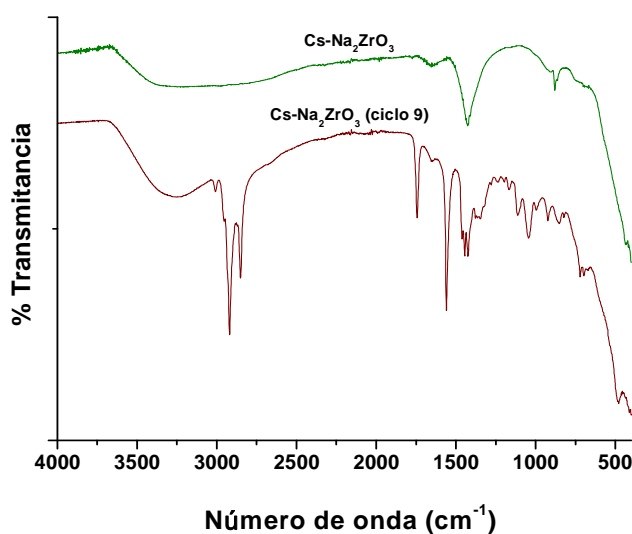


Figura 3.16. Comparación de los espectros ATR-FTIR de la muestra de  $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$  original y después del ciclo 9.

El objetivo de llevar a cabo estos experimentos preliminares con aceite de soya consistió en visualizar el efecto del Cs en el catalizador de una manera principalmente cualitativa, no pretendiendo reproducir los resultados obtenidos en el trabajo previo puesto que se utilizaron diferentes condiciones de síntesis del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , lo que modificó sus propiedades texturales y por lo tanto su actividad catalítica. La ventaja principal observada con respecto a la adición de Cs es una mejora en la cinética de la reacción ya que se observó la formación de biodiesel a tiempos significativamente más cortos. Asimismo, en este estudio se propone utilizar aceite de jatropha como materia prima para producir biodiesel, un aceite vegetal no comestible con la ventaja de que la jatropha puede ser cultivada en zonas agrestes no aptas para el cultivo de especies alimenticias, por lo que, en principio, no se interfiere en la producción de alimentos.

### 3.2.2 Reacción de transesterificación entre aceite de jatropha y metanol

Una vez realizadas las pruebas preliminares con aceite de soya para tener un referente con respecto a la adición de Cs, se efectuaron diferentes reacciones de transesterificación entre



aceite de jatropha y metanol utilizando como catalizador básico heterogéneo el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y el  $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$ , con la finalidad de encontrar las mejores condiciones de reacción.

### 3.2.2.1 Porcentaje de catalizador (%p/p)

Inicialmente, trabajando con la muestra de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , se llevaron a cabo diferentes reacciones variando el porcentaje de catalizador, utilizando una relación metanol:aceite de 30:1 (6 mL de aceite y 8 mL de metanol), una temperatura de 65 °C y un tiempo de 1 hora. La masa de la fase biodiesel obtenida en cada caso se indica en la Tabla 3.9. El biodiesel obtenido a partir de aceite de jatropha presenta una coloración amarilla.

*Tabla 3.9. Masa obtenida de la fase biodiesel variando el porcentaje de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  con relación metanol:aceite de 30:1 a 65 °C en 1 hora de reacción.*

% Catalizador (%p/p)	Masa de la fase biodiesel (g)	Densidad (g/mL)
1	-	-
2	5.6073	0.83
3	5.6491	0.86

Estas muestras de biodiesel se analizaron por ATR-FTIR. Los espectros obtenidos se ilustran en la Figura 3.17. Es evidente que utilizando 3% de catalizador hay una mayor conversión puesto que se intensifican en gran medida las bandas correspondientes al biodiesel. Al utilizar 2% de catalizador, prácticamente ya no se puede apreciar la formación de biodiesel en el espectro. Con 1% ni siquiera se produjo cambio de coloración y se observa básicamente el espectro del metanol, por lo que bajo esas condiciones no se llevó a cabo la reacción.

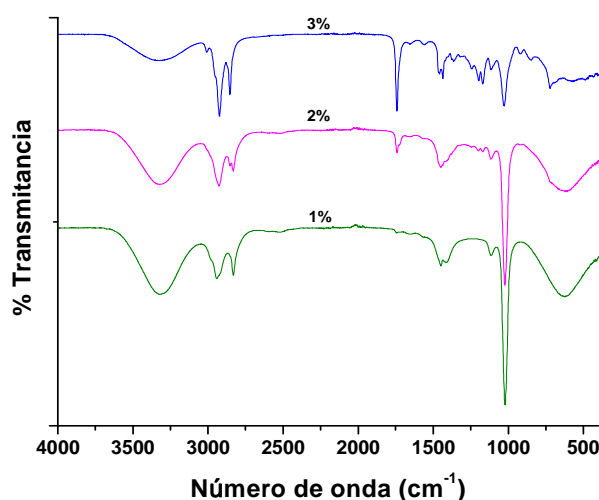


Figura 3.17. Comparación de los espectros ATR-FTIR de biodiesel variando el porcentaje de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  con relación metanol:aceite de 30:1 a 65 °C en 1 hora de reacción.

Con la finalidad de poder incrementar la conversión se aumentó el tiempo de reacción a 3 horas utilizando 3% de catalizador, una relación metanol:aceite de 30:1 y una temperatura de 65 °C. En este caso se obtuvo una masa de la fase biodiesel de 4.9819 g ( $\rho=0.86$  g/mL), menor que a 1 hora de reacción. En la Figura 3.18 se presenta la comparación de este espectro de ATR-FTIR con el obtenido a 1 hora de reacción. Con ambos tiempos de reacción se sigue observando la banda característica del metanol con intensidad semejante.

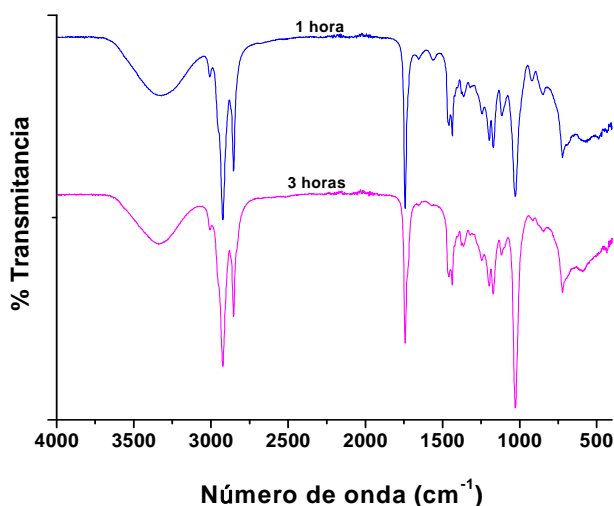


Figura 3.18. Comparación de los espectros ATR-FTIR de biodiesel a 1 y 3 horas de reacción utilizando 3% de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , relación metanol:aceite de 30:1 y 65 °C.

### 3.2.2.2 Relación molar metanol:aceite

Con la finalidad de obtener mayor grado de pureza, se decidió disminuir la relación metanol:aceite a 15:1 (9 mL de aceite y 6 mL de metanol). Se efectuó la reacción utilizando 3% de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  a 65 °C durante 3 horas. La Figura 3.19 ilustra los espectros de ATR-FTIR variando la relación metanol:aceite. Se observa un evidente aumento en la pureza del biodiesel usando una relación 15:1, ya que se reduce significativamente la banda característica del metanol al disminuir el exceso. En este caso, la masa de la fase biodiesel fue de 7.3244 ( $\rho=0.88$  g/mL) y la densidad se encuentra dentro del intervalo aceptado por la norma ASTM D1298 ( $0.875 \leq \rho \leq 0.900$  g/mL), teniendo además como ventaja la disminución de costos de operación al reducir la cantidad de metanol a la mitad.

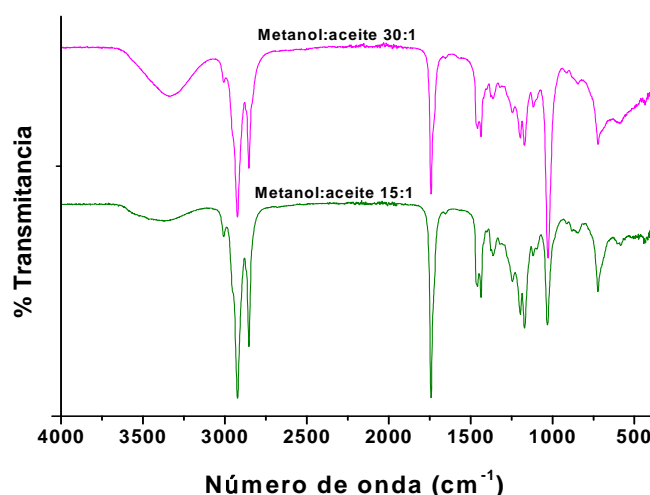


Figura 3.19. Comparación de los espectros ATR-FTIR de biodiesel con relación metanol:aceite de 30:1 y de 15:1 utilizando 3% de catalizador a 65 °C durante 3 horas.

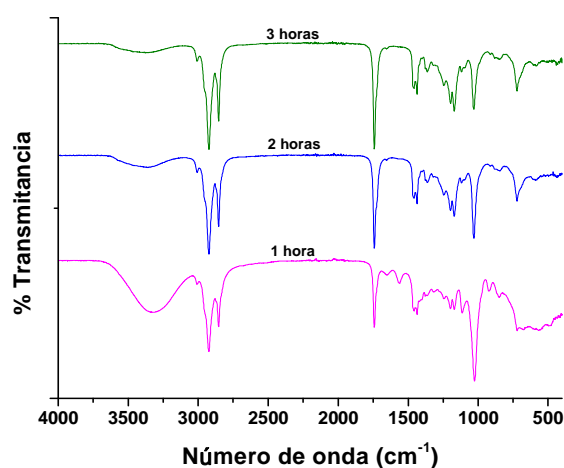
### 3.2.2.3 Tiempo de reacción

Se llevaron a cabo diferentes reacciones variando el tiempo de reacción, empleando 3% de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , una relación metanol:aceite de 15:1 y una temperatura de 65 °C. La masa de la fase biodiesel obtenida en cada caso se presenta en la Tabla 3.10, mientras que los espectros de ATR-FTIR se ilustran en la Figura 3.20. Aparentemente, con un tiempo de 1 hora se obtiene menor conversión ya que la intensidad de las bandas producidas por el

biodiesel es menor con respecto a los otros tiempos. Con 2 horas de reacción se obtiene biodiesel con alto grado de pureza, similar al obtenido con 3 horas, disminuyendo casi en su totalidad la señal característica del metanol, además de que la densidad se encuentra dentro del intervalo aceptado por la norma ASTM D1298 ( $0.875 \leq \rho \leq 0.900$  g/mL). Asimismo, se obtiene mayor cantidad de la fase biodiesel con 2 horas de reacción.

*Tabla 3.10. Masa obtenida de la fase biodiesel variando el tiempo con 3% de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , relación metanol:aceite de 15:1 a 65 °C.*

Tiempo (h)	Masa de la fase biodiesel (g)	Densidad (g/mL)
1	5.6135	0.85
2	7.5902	0.88
3	7.3244	0.88



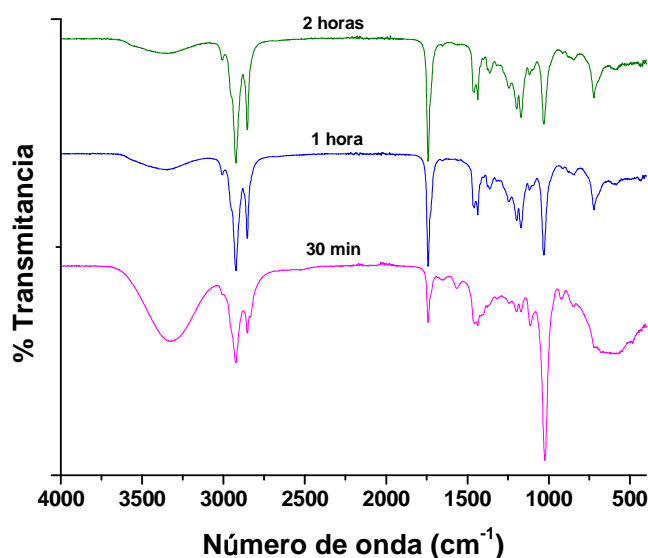
*Figura 3.20. Comparación de los espectros ATR-FTIR de biodiesel variando el tiempo con 3% de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , relación metanol:aceite de 15:1 a 65 °C.*

Al igual que ocurrió con aceite de soja, empleando  $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$  como catalizador, nuevamente se observó la producción de biodiesel en menor tiempo de reacción con aceite de jatropha. Se llevaron a cabo diferentes reacciones utilizando 3% de catalizador, relación metanol:aceite de 15:1 y 65 °C a diferentes tiempos. La masa de la fase biodiesel obtenida

en cada caso se presenta en la Tabla 3.11, mientras que los espectros de ATR-FTIR se ilustran en la Figura 3.21.

*Tabla 3.11. Masa obtenida de la fase biodiesel a diferentes tiempos con 3% de Cs- $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , relación metanol:aceite de 15:1 a 65 °C.*

Tiempo (h)	Masa de la fase biodiesel (g)	Densidad (g/mL)
0.5	5.5839	0.85
1	7.5177	0.88
2	7.4238	0.88



*Figura 3.21. Comparación de los espectros ATR-FTIR de biodiesel a diferentes tiempos con 3% de Cs- $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , relación metanol:aceite de 15:1 a 65 °C.*

Con un tiempo de 30 minutos se obtiene menor conversión ya que la intensidad de las bandas producidas por el biodiesel es menor con respecto a los otros tiempos. Es posible notar que con 1 hora de reacción ya se obtiene biodiesel con alto grado de pureza, similar al obtenido con 2 horas, disminuyendo casi en su totalidad la señal característica del metanol, además de que la densidad se encuentra dentro del intervalo aceptado por la norma ASTM

D1298 ( $0.875 \leq \rho \leq 0.900$  g/mL). Se obtiene ligeramente mayor cantidad de la fase biodiesel con 1 hora de reacción. Por lo tanto, la presencia de Cs en el catalizador reduce de forma importante el tiempo de reacción.

### 3.2.2.3 Temperatura de reacción

Conociendo las ventajas que ofrece el Cs en la cinética de la reacción, se llevaron a cabo experimentos a diferentes temperaturas utilizando 3% de Cs- $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , relación metanol:aceite de 15:1 a 65 °C durante 2 horas, con el objetivo de conocer el efecto de la temperatura en la conversión. Durante los experimentos anteriores se trabajó con una temperatura de 65 °C debido a que se emplearon condiciones iniciales similares a las del estudio previo realizado con aceite de soya usando zirconato de sodio como catalizador [46, 47]. Como la temperatura es importante en la producción de biodiesel, se efectuaron reacciones a una temperatura menor (45 °C) y a una temperatura mayor (85 °C).

En la Tabla 3.12 se presentan las masas de la fase biodiesel obtenidas a las diferentes temperaturas, mientras que la Figura 3.22 ilustra la comparación de los espectros de ATR-FTIR. En los tres casos se obtienen cantidades muy parecidas de la fase biodiesel, siendo ligeramente mayor la obtenida a 65 °C. Asimismo, presentan un grado de pureza similar, ya que con las tres temperaturas se observa la señal de metanol en el producto con intensidad parecida. En los tres casos, la densidad del producto se encuentra dentro del intervalo aceptado por la norma ASTM D1298 ( $0.875 \leq \rho \leq 0.900$  g/mL). El hecho de que no ocurran grandes modificaciones con la temperatura en la cantidad obtenida de la fase biodiesel, puede estar relacionado nuevamente con problemas de difusión externa debido a la inmiscibilidad de los reactivos. Sin embargo, es importante señalar que es posible llevar a cabo la reacción incluso a 45 °C, obteniendo buena cantidad de la fase biodiesel y buen grado de pureza, lo cual implica menor gasto energético y disminución de costos de operación.

Tabla 3.12. Masa obtenida de la fase biodiesel a diferentes temperaturas con 3% de Cs- $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , relación metanol:aceite de 15:1 durante 2 horas.

Temperatura (°C)	Masa de la fase biodiesel (g)	Densidad (g/mL)
45	7.3544	0.88
65	7.4238	0.88
85	7.2818	0.88

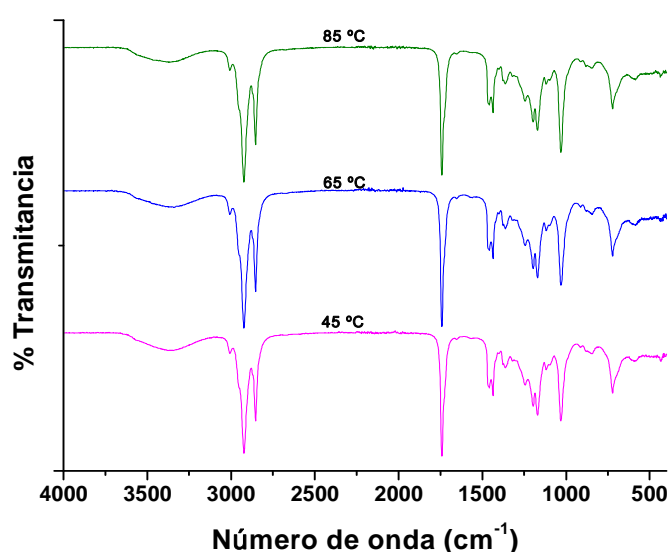
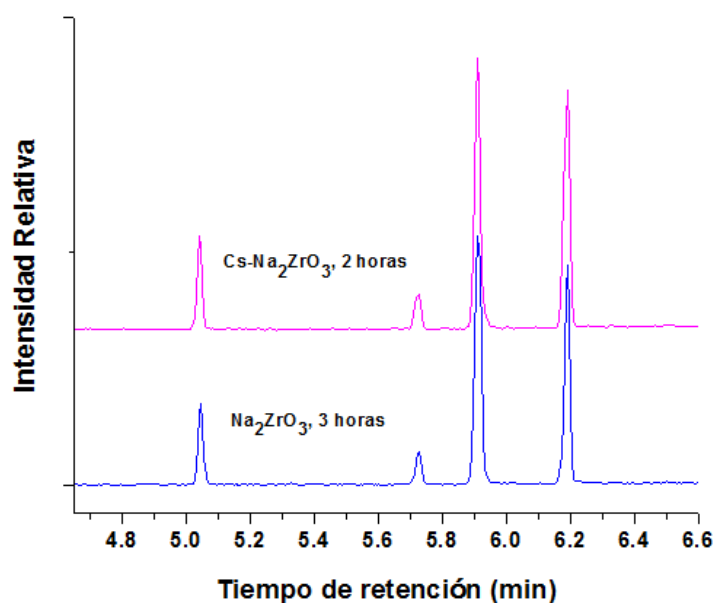


Figura 3.22. Comparación de los espectros ATR-FTIR de biodiesel a diferentes temperaturas con 3% de Cs- $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , relación metanol:aceite de 15:1 durante 2 horas.

### 3.2.2.4 Análisis del biodiesel por GC-MS y RMN de $^1\text{H}$

Se analizaron muestras de biodiesel producido a partir de aceite de jatropha mediante GC-MS y RMN de  $^1\text{H}$ . Las Figuras 3.23, 3.24 y 3.25 presentan cromatogramas experimentales obtenidos, mientras que las Figuras 3.26 y 3.27 muestran los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de las muestras de biodiesel sintetizadas utilizando 3% de catalizador, relación metanol:aceite de 15:1 a 65 °C con  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y Cs- $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  a tiempos de 3 y 2 horas, respectivamente.

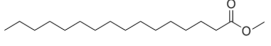
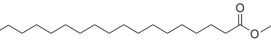
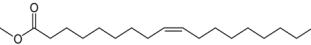
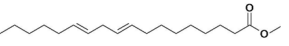
Mediante cromatografía de gases se detectaron cuatro picos correspondientes a cuatro ésteres metílicos diferentes que se separaron de la mezcla de biodiesel. Se logró la identificación de los ésteres a través de sus espectros de masas y gracias a que se conoce la composición del aceite de jatropha (es decir, los ácidos grasos de los que provienen), lo cual se resume en la Tabla 3.13. Es de notar que la intensidad de los picos coincide con la abundancia de los ácidos grasos presentes en el aceite de jatropha. Al igual que en el caso del biodiesel de soya, al comparar los ésteres metílicos saturados, el tiempo de retención es mayor a medida que incrementa la masa molecular, debido a que la elución es más lenta al aumentar la cadena alifática. Sin embargo, si se comparan los ésteres metílicos con el mismo número de carbonos y diferente grado de insaturación, conforme aumenta el número de insaturaciones el tiempo de retención es mayor puesto que los electrones  $\pi$  de los dobles enlaces interactúan electrostáticamente más fuerte con la fase estacionaria y por lo tanto tardan más tiempo en salir de la columna. Los espectros de masas obtenidos experimentalmente de todos los ésteres metílicos se presentan en el Anexo 2.



*Figura 3.23. Cromatogramas de biodiesel producido a partir de aceite de jatropha utilizando 3% de catalizador, relación metanol:aceite de 15:1 a 65 °C.*



Tabla 3.13. Identificación de los ésteres metílicos presentes en la mezcla de biodiesel a través de sus espectros de masas.

Tiempo de retención (min)	Ion Molecular (m/Z)	Compuesto	Estructura Química
5.05	270	Metil-éster del ácido palmítico	
5.73	298	Metil-éster del ácido esteárico	
5.92	296	Metil-éster del ácido oléico	
6.20	294	Metil-éster del ácido linoléico	

En la Figura 3.24 se muestran cromatogramas de biodiesel sintetizado a diferentes tiempos utilizando como catalizador Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Es posible observar que con 30 minutos de reacción la intensidad de los picos es menor ya que el biodiesel se encuentra en más baja concentración debido a que a ese tiempo queda mayor cantidad de metanol no reaccionante, mientras que a 1 y 2 horas de reacción los picos tienen prácticamente la misma intensidad, lo cual es consistente con los resultados previos.

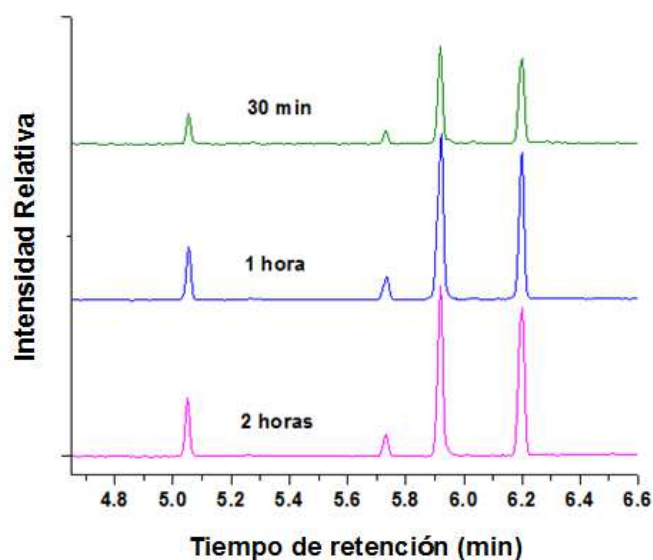
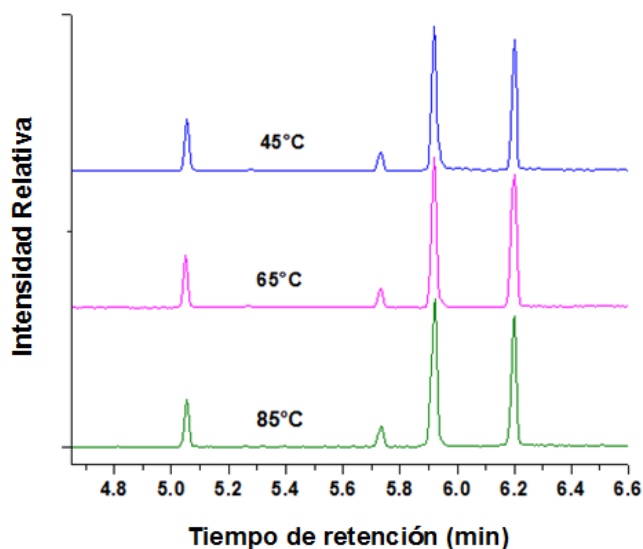


Figura 3.24. Cromatogramas de biodiesel producido a partir de aceite de jatropha a diferentes tiempos utilizando 3% de Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, relación metanol:aceite de 15:1 y 65 °C.

En la Figura 3.25 se muestran cromatogramas de biodiesel sintetizado a diferentes temperaturas utilizando como catalizador  $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$ . No se observan diferencias significativas con respecto a la intensidad de los picos cromatográficos, lo cual es consistente con los espectros de ATR-FTIR y con las masas obtenidas de la fase biodiesel, puesto que en los tres casos la calidad del producto es similar.



*Figura 3.25. Cromatogramas de biodiesel producido a partir de aceite de jatropha a diferentes temperaturas utilizando 3% de  $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$ , relación metanol:aceite de 15:1 durante 2 horas.*

En las Figuras 3.26 y 3.27 se muestran los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de muestras de biodiesel sintetizadas con ambos catalizadores. Cualitativamente, no se observan diferencias muy significativas entre los dos espectros ya que presentan el mismo tipo de señales. Al tratarse de una mezcla de ésteres es de esperar varios tipos de señales en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del biodiesel por los diferentes tipos de protón que existen. Para llevar a cabo el análisis se consiguieron, de la literatura, los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos individuales puros que conforman la mezcla de biodiesel producido a partir de aceite de jatropha (Anexo 3). En la Tabla 3.14 se presentan todos los tipos de protón relacionados con su desplazamiento químico y con los compuesto(s) de los que provienen. De antemano se menciona que además de las señales producidas por los ésteres metílicos se

observa una señal perteneciente al metanol no reaccionante, que corresponde a los protones del grupo metilo (3.42 ppm); en este caso no se observa la señal del protón del grupo hidroxilo del metanol puesto que se intercambia por deuterio. La señal en 7.24 ppm corresponde al disolvente que se utilizó para obtener los espectros, el cual fue cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ).

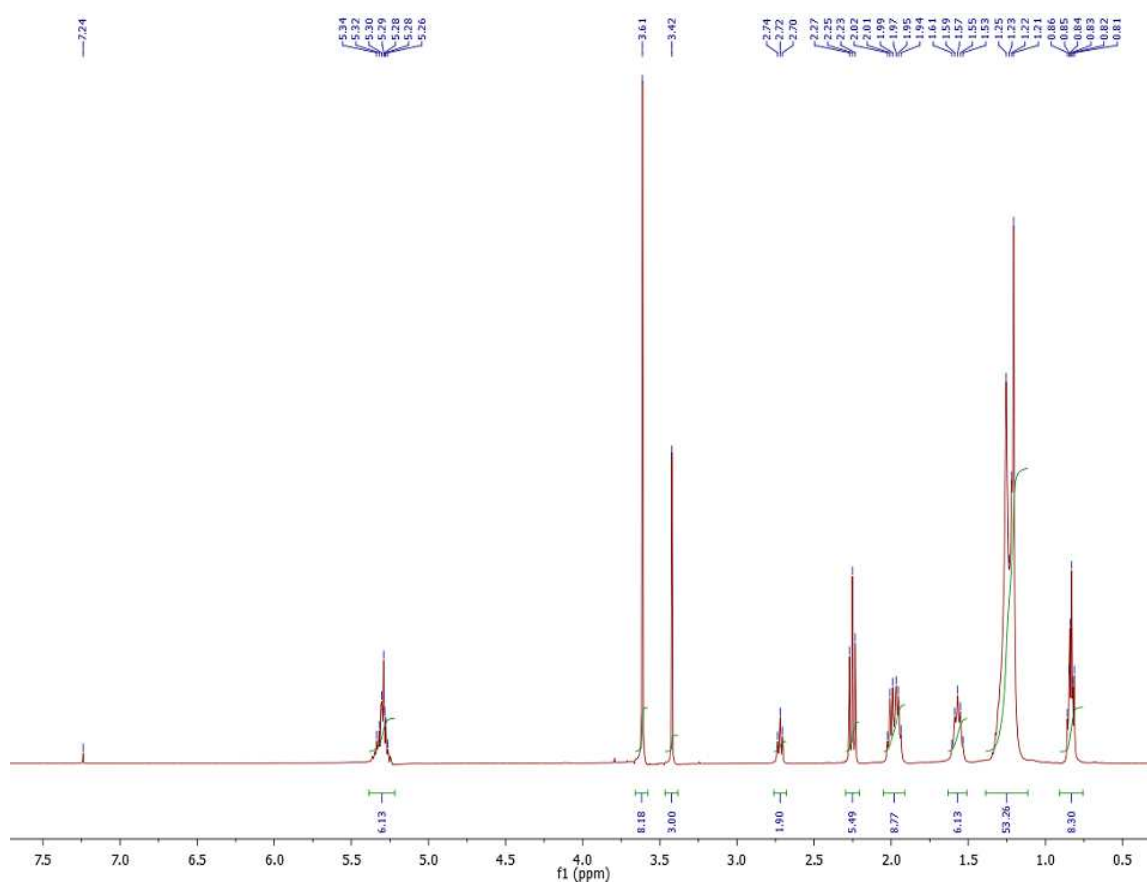


Figura 3.26. Espectro RMN de  $^1\text{H}$  de biodiesel obtenido a partir de aceite de jatropha utilizando 3% de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , relación metanol:aceite de 15:1 a  $65^\circ\text{C}$  por 3 horas.

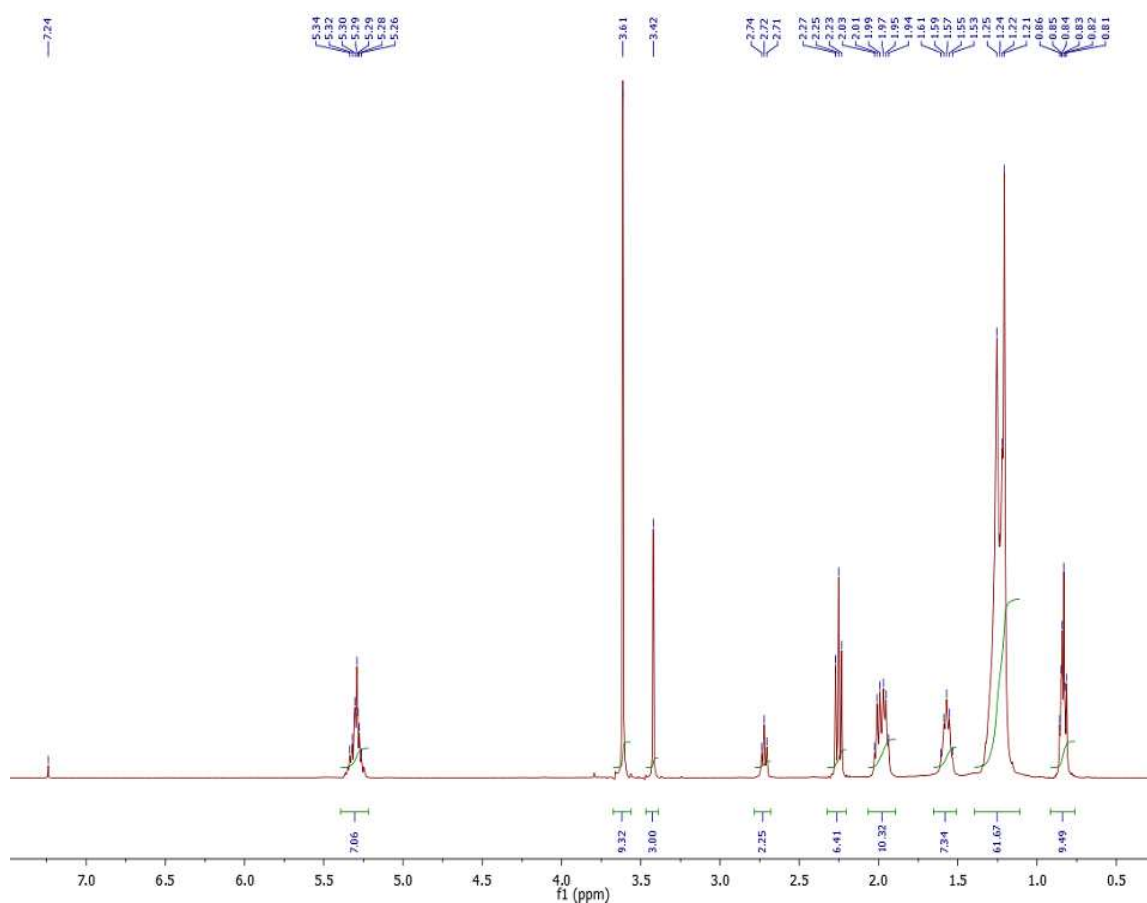


Figura 3.27. Espectro RMN de  $^1\text{H}$  de biodiesel obtenido a partir de aceite de *jatropha* utilizando 3% de  $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$ , relación metanol:aceite de 15:1 a 65 °C por 2 horas.

Cualitativamente, se puede apreciar que la señal de los protones del grupo metilo del metanol es ligeramente menos intensa en la muestra catalizada por el  $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$ , por lo que en este caso se tiene mayor grado de pureza.

Cuantitativamente, lo anterior se puede corroborar mediante el valor de las integraciones de todas las señales, puesto que la diferencia y la relación entre las integrales de las otras señales con respecto a la de la señal del metanol, es mayor en el biodiesel producido utilizando  $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$  como catalizador.

En algunas investigaciones han estudiado y monitoreado la conversión del aceite de *jatropha* a biodiesel mediante RMN de  $^1\text{H}$ . Dichas fuentes reportan señales entre 4.1 y 4.3

para este aceite. A medida que aumenta la conversión estas señales disminuyen hasta desaparecer, mientras que la señal de 3.6 ppm perteneciente a los protones de metil-éster aumenta [46, 115, 116]. En este trabajo de tesis, al observar ambos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , se puede afirmar entonces que para estas dos condiciones, se produce una conversión total puesto que ya no se observan las señales correspondientes al aceite de jatropha.

Tabla 3.14. Identificación de los diferentes tipos de protón.

Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de protón	Compuesto(s)
0.81-0.86	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{R}-\text{COO}-\text{CH}_3$	Los cuatro ésteres metílicos.
1.21-1.25	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_3$	Los cuatro ésteres metílicos.
1.53-1.61	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_3$	Los cuatro ésteres metílicos.
1.94-2.03	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH})-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}-\text{CH}_3$	Metil-oleato y metil-linoleato.
2.23-2.27	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_3$	Los cuatro ésteres metílicos.
2.70-2.74	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{CH}=\text{CH})-\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH})-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}-\text{CH}_3$	Metil-linoleato.
3.42	$\text{CH}_3-\text{OH}$	Metanol.
3.61	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{R}-\text{COO}-\text{CH}_3$	Los cuatro ésteres metílicos.
5.26-5.34	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{R}-(\text{CH}=\text{CH})-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}-\text{CH}_3$	Metil-oleato y metil-linoleato.
7.24	$\text{CHCl}_3$	Cloroformo.

### 3.2.2.5 Mejores condiciones de reacción

En este trabajo de tesis se determinó que las mejores condiciones encontradas para llevar a cabo la reacción de transesterificación entre aceite de jatropha y metanol mediante catálisis básica heterogénea utilizando  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$ , con la finalidad de obtener biodiesel, son las presentadas en la Tabla 3.15.

Es de notar la ventaja de la adición de Cs en el zirconato de sodio, éste al ser un elemento que confiere mayor basicidad al catalizador (lo cual se caracterizó mediante los experimentos dinámicos de captura de  $\text{CO}_2$  que se analizarán más adelante), mejora de manera importante la cinética de la reacción, reduciendo el tiempo de síntesis.

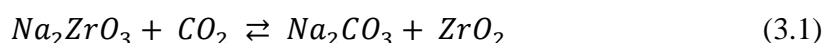
Tabla 3.15. Mejores condiciones de la reacción de transesterificación entre aceite de *jatropha* y metanol en la producción de biodiesel.

Catalizador	Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	Cs-Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>
% Catalizador (%p/p)	3%	3%
Relación molar metanol:aceite	15:1	15:1
Temperatura	65 °C	65 °C
Tiempo	2 horas	1 hora
% Conversión	100%	100%
Densidad	0.88 g/mL	0.88 g/mL

Cabe mencionar que también se encontró la posibilidad de efectuar la reacción a una temperatura de 45 °C, obteniendo buena cantidad de la fase biodiesel y pureza similar a la de 65 °C, además de que la densidad se encuentra dentro del intervalo aceptado por la norma ASTM D1298 ( $\rho=0.88$  g/mL); en este caso se utilizó 3% de Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, relación metanol:aceite de 15:1, durante 2 horas de reacción. La reducción de tiempo y/o temperatura de reacción es de gran importancia para desarrollar un proceso de síntesis más competitivo a nivel industrial.

### 3.3 Experimentos de captura de CO<sub>2</sub> sobre las muestras cerámicas

Es importante recordar que la reacción química llevada a cabo durante el proceso de captura o quimisorción de CO<sub>2</sub> con zirconato de sodio es la siguiente:



Conociendo la estequiometría 1:1 y las masas molares de los reactivos (185.2 g/mol para Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y 44 g/mol para CO<sub>2</sub>), es posible determinar la eficiencia máxima que puede alcanzar la reacción. Este valor teórico, expresado en incremento porcentual en peso del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, es igual a 23.7% y representa la cantidad máxima de CO<sub>2</sub> que puede ser capturado [113].

### 3.3.1 Análisis termogravimétrico dinámico

Para llevar a cabo la evaluación de las propiedades de captura de CO<sub>2</sub> de ambas muestras, Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, inicialmente se llevaron a cabo experimentos dinámicos en una termobalanza. Se utilizó una rampa de calentamiento de 5 °C/min de 30 a 900 °C bajo un flujo de CO<sub>2</sub> de 60 mL/min. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.28.

Cualitativamente, los dos termogramas presentan comportamientos similares en un amplio intervalo de captura. Es posible observar un primer proceso que ocurre entre 30 y 300 °C aproximadamente, en el que se tiene ganancia en peso y que se asocia al proceso de quimisorción superficial (zona 1). Posteriormente, entre 250 y 350 °C aproximadamente, existe una reducción parcial en la cantidad de CO<sub>2</sub> capturado (zona 2), lo cual puede atribuirse a que la capa superficial de las muestras se ha llenado completamente (por lo que la reacción en superficie no puede continuar) y/o a procesos de desorción por equilibrio, produciendo la disminución en la cantidad de CO<sub>2</sub> capturado. Finalmente, a temperaturas mayores de 350 °C aparece un segundo proceso de captura asociado al proceso de quimisorción controlado por procesos difusivos (zona 3).

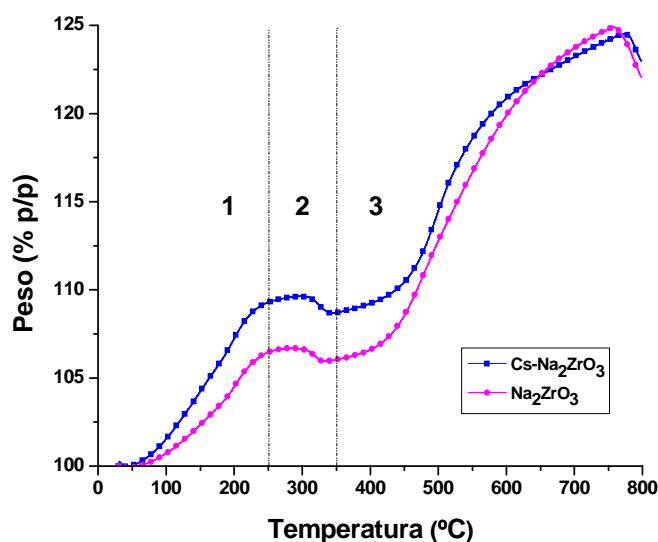


Figura 3.28. Comparación de los termogramas dinámicos de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y de Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

A pesar de ser éste un análisis cualitativo, en la zona 1 se aprecia que la reacción ocurre con mayor velocidad utilizando la muestra de Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, debido a que la

pendiente en el Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> es más grande, lo cual indica que esta muestra tiene mayor carácter básico, ya que favorece la quimisorción en superficie. Análogamente, en la zona 2 la desorción es ligeramente más pronunciada para esta muestra. Finalmente, en la zona 3 se observa que los procesos difusivos tienen mayor importancia en el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> puesto que los termogramas llegan a cruzarse a una temperatura de aproximadamente 650 °C.

Con base en estos resultados se efectuaron distintos experimentos isotérmicos con el fin de conocer y comparar cuantitativamente el proceso de captura de las dos muestras.

### **3.3.2 Análisis termogravimétrico isotérmico**

Una vez conocido el comportamiento dinámico de las muestras en el proceso de captura de CO<sub>2</sub>, se obtuvieron termogramas isotérmicos a las siguientes temperaturas: 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550 y 600 °C. En cada temperatura se utilizó un flujo de CO<sub>2</sub> de 60 mL/min durante 180 minutos, empleando las dos muestras cerámicas.

#### **3.3.2.1 Análisis termogravimétrico isotérmico del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>**

Los termogramas isotérmicos obtenidos con la muestra de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> se presentan en la Figura 3.29. En primer lugar, los tratamientos entre 200 y 400 °C muestran comportamientos exponenciales, donde el equilibrio no fue alcanzado después de transcurrir los 180 minutos, obteniendo en este intervalo de temperatura un máximo de captura de 14.3% a 400 °C. Es importante destacar que a 250 y 300 °C es menor la captura con respecto a 200 °C, lo cual puede deberse a procesos de desorción, tal cual se describió en el termograma dinámico (Figura 3.28).

Posteriormente, se tiene un comportamiento exponencial similar en la muestra tratada a 450 °C, con un incremento en la cantidad de CO<sub>2</sub> capturado con respecto a las anteriores, correspondiente a 18.2% en peso. Esta captura puede atribuirse a la formación de mesoporos debido a la agregación de partículas muy pequeñas en el material, producto de la carbonatación superficial del cerámico, permitiendo mayor difusión del CO<sub>2</sub>, tal como se reportó en una investigación previa [82], hecho que posteriormente se corrobora en este



trabajo de tesis. Asimismo, a partir de esta temperatura se alcanza un equilibrio aparente en la quimisorción, puesto que al aumentar la temperatura también incrementa la velocidad del proceso, requiriendo menor tiempo para llegar a su capacidad máxima. A 600 °C los procesos difusivos se encuentran más activados, por lo tanto, son más significativos, lográndose la mayor cinética de captura y el máximo de quimisorción observado en la muestra de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , correspondiente al 20.4% en peso, alcanzando así una eficiencia del 86%, puesto que se conoce que la eficiencia máxima corresponde a una ganancia del 23.7% en peso.

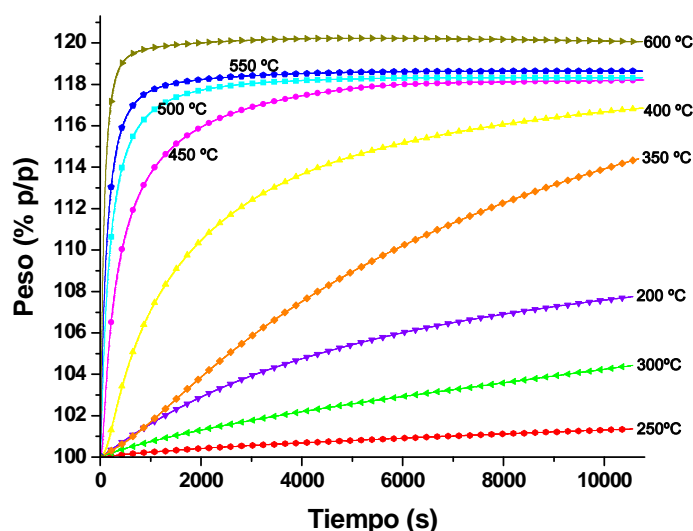


Figura 3.29. Termogramas isotérmicos de la muestra de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  a diferentes temperaturas bajo atmósfera de  $\text{CO}_2$ .

### 3.3.2.2 Análisis termogravimétrico isotérmico del $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$

Los termogramas isotérmicos obtenidos con la muestra de  $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$  se presentan en la Figura 3.30. Cualitativamente, estos termogramas muestran grandes variaciones con respecto a los del  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . Los tratamientos entre 200 y 350 °C muestran comportamientos exponenciales, donde el equilibrio no fue alcanzado después de transcurrir los 180 minutos, obteniendo en este intervalo de temperatura un máximo de captura de 7.3% a 350 °C. Una diferencia importante es que en este caso únicamente a 250 °C se tiene una menor captura con respecto a 200 °C, observándose ligeramente mayor ganancia de peso a 300 °C, por lo que se vuelve a activar el proceso de quimisorción con mayor facilidad.

A 400 °C se presenta un incremento en la cantidad de CO<sub>2</sub> capturado, correspondiente a 9.8% en peso, que de hecho, es la capacidad máxima observada con la muestra de Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, con una eficiencia del 41.4%. Esta captura máxima observada a 400 °C puede ser atribuida a la formación de mesoporos [82], y/o a la fusión parcial de las fases eutécticas (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) en superficie [86-88], permitiendo mayor difusión del CO<sub>2</sub>. Asimismo, a partir de esta temperatura se alcanza un equilibrio aparente en la quimisorción, puesto que al aumentar la temperatura también incrementa la velocidad del proceso, requiriendo menor tiempo para llegar a su capacidad máxima. Sin embargo, se observa un comportamiento diferente con respecto a la ganancia de peso, ya que ésta disminuye a temperaturas superiores a 400 °C. Este comportamiento atípico a altas temperaturas con la muestra de Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, puede atribuirse a que la nueva capa externa de ZrO<sub>2</sub> y Cs-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sinteriza a menor temperatura debido a las fases eutécticas, provocando que la mesoporosidad adquirida desaparezca; en ese momento la captura depende únicamente de los procesos difusivos intercrystalinos. Otra diferencia es que a 500, 550 y 600 °C se obtienen máximos de captura a tiempos muy cortos, pero a medida que avanza el tiempo la muestra comienza a desorber, lo cual puede deberse también a la sinterización y a la pérdida de mesoporosidad, disminuyendo los procesos difusivos y facilitando el equilibrio de sorción/desorción.

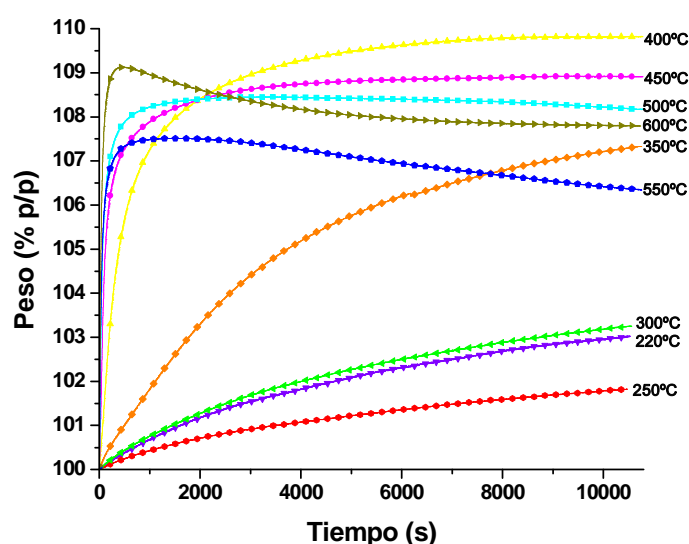


Figura 3.30. Termogramas isotérmicos de la muestra de Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> a diferentes temperaturas bajo atmósfera de CO<sub>2</sub>.

Las diferencias observadas se deben evidentemente a la presencia de Cs en la muestra, que si bien favorece la cinética de la reacción en superficie por ser un ion que confiere mayor basicidad, tal parece que dificulta los procesos difusivos, disminuyendo así la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a tiempos largos, ya que el valor máximo observado en la muestra de Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> es notablemente inferior al de la muestra de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

### 3.3.2.3 Comparación de los termogramas isotérmicos de ambas muestras cerámicas

En la Figura 3.31 se presenta la comparación de los termogramas isotérmicos obtenidos a diferentes temperaturas con las dos muestras cerámicas.

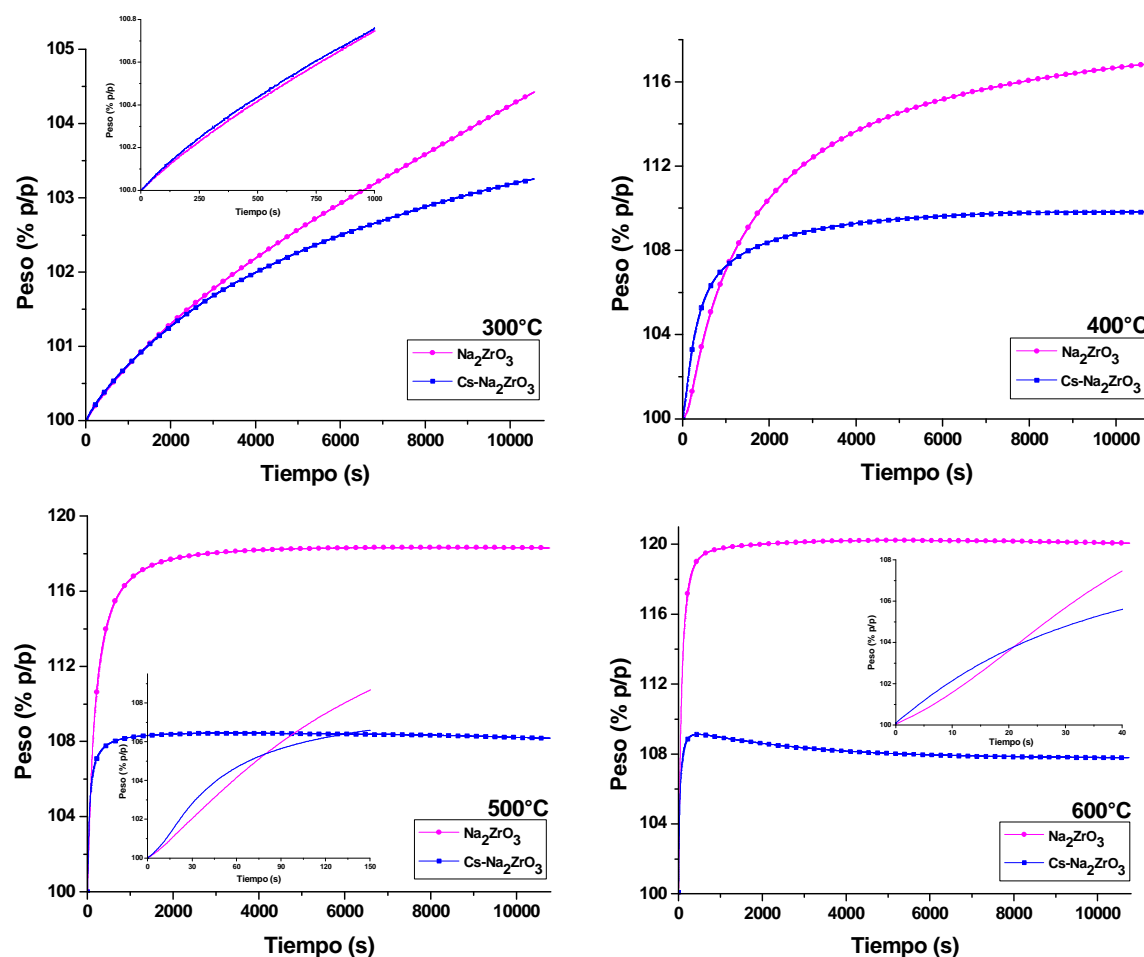


Figura 3.31. Comparación de los termogramas isotérmicos de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> a 300, 400, 500 y 600 °C. Con la finalidad de apreciar mejor la tendencia encontrada, los recuadros internos muestran una sección de las curvas a tiempos cortos: a 300 °C los primeros 1000 s, a 500 °C los primeros 150 s, mientras que a 600 °C los primeros 40 s.

En todos los casos se puede apreciar que la muestra de Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> a tiempos cortos captura mayor cantidad de CO<sub>2</sub>, por lo que la cinética de quimisorción superficial se ve favorecida con la presencia de Cs en el compuesto, tal como se mencionó previamente. Sin embargo, a tiempos largos, el proceso de captura se ve limitado, posiblemente debido a que el Cs dificulta los procesos difusivos al ser un catión de mayor tamaño, o bien, a que favorece la sinterización, impidiendo que continúe la quimisorción de CO<sub>2</sub>. Con la finalidad de determinar la causa de dicho comportamiento, se llevaron a cabo diferentes estudios tomando como ejemplo los productos de los experimentos isotérmicos efectuados a 500 °C bajo atmósfera de CO<sub>2</sub> con el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y el Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

### **3.3.3 Caracterización después del proceso de captura**

Con el fin de efectuar un análisis comparativo, se realizaron estudios mediante difracción de rayos X, adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y calorimetría diferencial de barrido (DSC) en las muestras tratadas isotérmicamente a 500 °C bajo atmósfera de CO<sub>2</sub>. Se eligió esta temperatura por ser aquella en la que las muestras capturaron dióxido de carbono con valores cercanos al máximo de quimisorción.

#### **3.3.3.1 Difracción de rayos X**

En la Figura 3.32 se presentan los patrones de difracción de rayos X de los productos resultantes de la captura de CO<sub>2</sub> en las dos muestras tratadas isotérmicamente a 500 °C, en los cuales no se observan diferencias a nivel estructural.

En los dos casos se detectaron tres fases, la primera correspondiente a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (tarjeta 37-0451 de la base de datos JCPDS), la segunda correspondiente a ZrO<sub>2</sub> (tarjeta 37-1484 de la base de datos JCPDS), y la tercera correspondiente a un óxido mixto de zirconio y sodio ((ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.92</sub>(Na<sub>2</sub>O)<sub>0.04</sub>, tarjeta 01-089-7708 de la base de datos JCPDS). La formación de estas fases se debe al proceso de quimisorción de CO<sub>2</sub> (ver reacción 3.1).

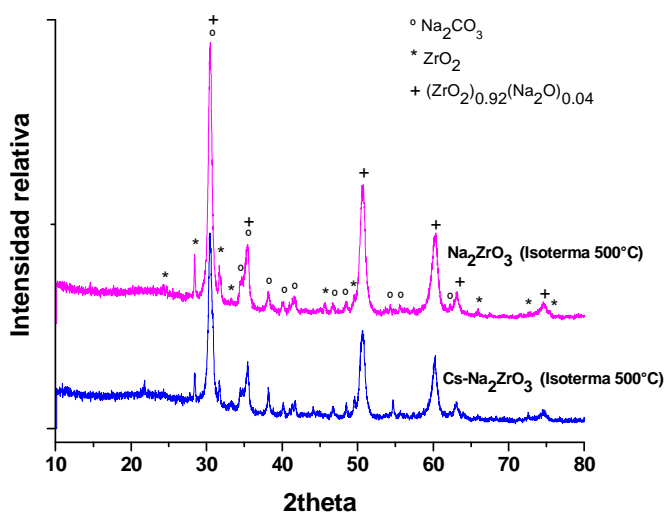


Figura 3.32. Patrones de difracción de rayos X de las muestras de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$  tratadas isotérmicamente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  bajo atmósfera de  $\text{CO}_2$ .

### 3.3.3.2 Adsorción-desorción de $\text{N}_2$

Para llevar a cabo estas determinaciones, las muestras tratadas isotérmicamente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  fueron sometidas previamente a un tratamiento de desgasificación, tal como las muestras originales. La Figura 3.33 ilustra que, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  tiene una isoterma de adsorción-desorción de tipo II, mientras que la del  $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$  es de tipo IV, comportamientos característicos de materiales densos y mesoporosos, respectivamente. En ambos casos, al tratarse de una muestra densa y de una mesoporosa, el estudio queda perfectamente definido mediante el método BET, mismo que se utilizó para determinar el área superficial [98-100].

El  $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$  tratado isotérmicamente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  presenta un ciclo de histéresis más pronunciado que la muestra original, el cual es de tipo H3, característico de materiales con estructura laminar y poros flexibles. Se observa también en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  tratado isotérmicamente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  un ciclo de histéresis, que si bien es estrecho, puede indicar la presencia de algunos mesoporos en la muestra, además de que en este caso el valor del parámetro C (mayor a 100) indica una interacción fuerte entre las moléculas del gas y el sólido. Por lo tanto, con el propósito de extender el análisis de las muestras tratadas

isotérmicamente para intentar comprender mejor su comportamiento, se decidió calcular el volumen y la distribución de tamaño de poro mediante el método BJH [98-100].

La Tabla 3.16 presenta los valores obtenidos en cada caso, presentando también con fines comparativos los valores de las muestras originales.

Tabla 3.16. Valores texturales de las muestras originales de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$  y después de ser tratadas isotérmicamente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  bajo atmósfera de  $\text{CO}_2$ .

Muestra	$a_s, \text{BET} (\text{m}^2/\text{g})$	C	$r_{p, \text{BJH}} (\text{nm})$	$V_{p, \text{BJH}} (\text{cm}^3/\text{g})$
$\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ (Muestra original)	1.650	5.96	-	-
$\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ (Isoterma $500\text{ }^\circ\text{C}$ )	0.537	121.14	2.10	0.0098
$\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$ (Muestra original)	2.215	8.90	-	-
$\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$ (Isoterma $500\text{ }^\circ\text{C}$ )	12.726	14.58	1.64	0.0633

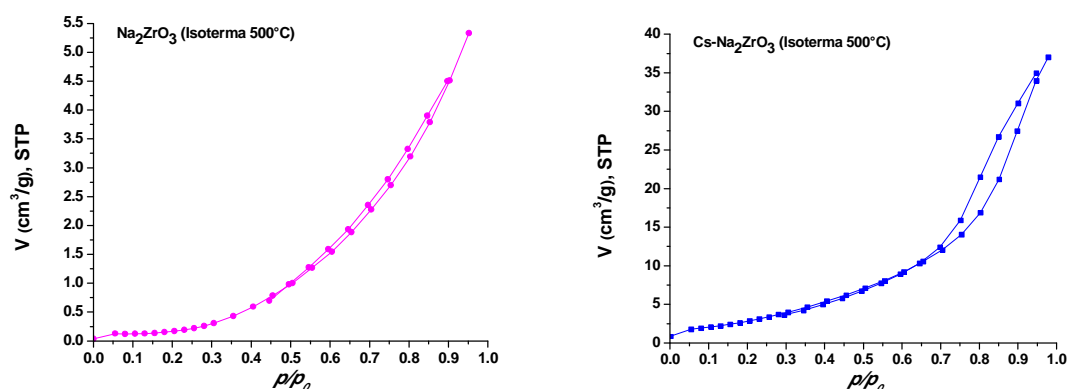


Figura 3.33. Isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  de las muestras de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$  tratadas isotérmicamente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  bajo atmósfera de  $\text{CO}_2$ .

De acuerdo con lo anterior, la muestra de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  después de ser tratada isotérmicamente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  presenta algunos mesoporos, los cuales permiten que la difusión de  $\text{CO}_2$  ocurra con mayor facilidad, y consecuentemente, la reacción de quimisorción continúe, tal como se publicó en un trabajo previo [82], sin importar que haya disminuido el área superficial debido a la formación de esta porosidad.

Sin embargo, en el caso de la muestra de  $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$  después de ser tratada isotérmicamente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , aunque presenta mayor área superficial y volumen total de poro, la difusión de  $\text{CO}_2$  puede verse reducida por la disminución del tamaño promedio de poro; recordando también que la presencia de Cs, un ion de mayor tamaño, podría dificultar los procesos difusivos intercrystalinos (lo cual es posible estudiar mediante conductividad iónica). Todo esto aunado a que el equilibrio sorción/desorción ya se encuentra activado a esta temperatura debido a la formación de fases eutécticas del tipo  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Cs}_2\text{CO}_3$  que producen una sinterización más rápida.

### 3.3.3.3 Calorimetría diferencial de barrido

Debido a que en la literatura no se encontró un diagrama de fases de  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Cs}_2\text{CO}_3$ , con el fin de conocer la temperatura a la cual los materiales funden y la energía que consumen durante el proceso, se efectuaron estudios por calorimetría diferencial de barrido con las muestras de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$  carbonatadas a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Las curvas DSC obtenidas se muestran en la Figura 3.34. Cabe mencionar que la temperatura de fusión del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  es de  $851\text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que la del  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  es de  $610\text{ }^\circ\text{C}$ .

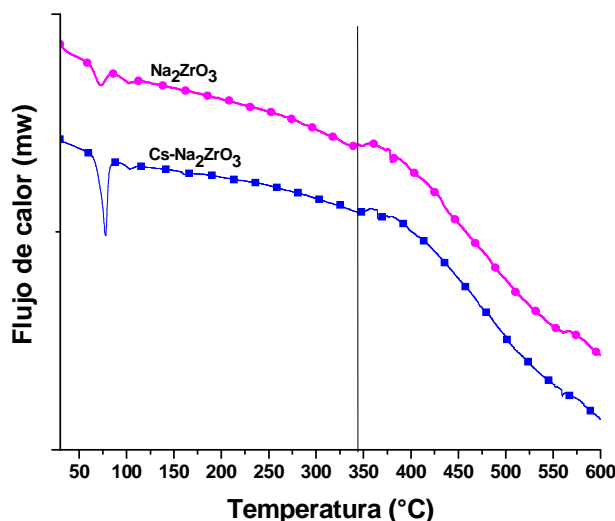


Figura 3.34. Curvas DSC de las muestras de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$  tratadas isotérmicamente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  bajo atmosfera de  $\text{CO}_2$ .

Se aprecian picos endotérmicos correspondientes a diferentes procesos: deshidratación, deshidroxilación y fusión. El área de estos picos representa la cantidad de calor necesaria para que el proceso correspondiente se lleve a cabo a una temperatura determinada. En primer lugar, se observa un pico endotérmico alrededor de 80 °C que corresponde a la deshidratación de las muestras, el cual es más notorio en el Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, por lo que éste es más higroscópico. Posteriormente, se tiene un segundo pico endotérmico a 120 °C aproximadamente, correspondiente a la deshidroxilación de las muestras, o bien, a la pérdida de moléculas de agua intercrystalinas, las cuales requieren una mayor cantidad de energía para ser desplazadas que aquellas moléculas de agua superficiales que fueron eliminadas a 80 °C.

Finalmente, se observa un tercer pico endotérmico correspondiente a la fusión de las muestras. La utilización del software Infinity Pro Thermal Analysis sobre los datos obtenidos permite conocer la temperatura a la cual este proceso comienza, así como la cantidad de energía requerida para que dicho proceso se lleve a cabo. La temperatura a la cual el proceso inicia no es significativa y la transición de fase es reversible; conforme la temperatura avanza, este cambio de fase se completa gradualmente hasta llegar a un punto en el que deja de ser reversible y es prácticamente el mismo para las dos muestras analizadas. La línea trazada sobre el gráfico representa dicho punto y corresponde a una temperatura de aproximadamente 340 °C.

En la Tabla 3.17 se presenta la cantidad de energía requerida para que se lleve a cabo el proceso de fusión en cada muestra. Analizando dichos resultados, la presencia de Cs disminuye esta cantidad de energía de 27.82 a 18.41 kJ/kg, razón por la que se observa una mayor cinética a tiempos cortos para la reacción en superficie. A 500 °C, tratamiento isotérmico al que fueron sometidas las muestras, ya ha sido alcanzada la temperatura a la cual la fusión deja de ser reversible (~ 340 °C), por lo que en el caso de la muestra de Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, los carbonatos líquidos forman mezclas eutécticas satisfactoriamente (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) y contribuyen a que se presente una mejor difusión del CO<sub>2</sub> en la capa superficial, comportamiento que ha sido previamente reportado en este tipo de material [113, 114].



Tabla 3.17. Energía necesaria para que el proceso de fusión sea efectuado satisfactoriamente en las muestras de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$  carbonatadas a 500 °C.

Muestra	Energía (kJ/kg)
$\text{Na}_2\text{ZrO}_3$	27.82
$\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$	18.41

### 3.3.4 Análisis cinético de los termogramas isotérmicos de captura de $\text{CO}_2$

Con el objetivo de efectuar un análisis cinético detallado, se realizaron cálculos matemáticos ajustando los termogramas isotérmicos obtenidos al modelo de la doble exponencial, el cual se muestra en la ecuación 3.2.

$$y = A \exp^{-k_1 x} + B \exp^{-k_2 x} + C \quad (3.2)$$

Donde  $y$  es el porcentaje de ganancia de peso,  $x$  es el tiempo,  $A$ ,  $B$  y  $C$  son factores pre-exponenciales y  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes cinéticas para cada proceso que se lleva a cabo durante la captura: quimisorción superficial y quimisorción controlada por procesos difusivos. Este modelo es un ajuste que indica que la cinética de la reacción involucra un doble proceso, comportamiento que concuerda con este trabajo de tesis así como con investigaciones anteriores [81, 113, 114], proponiendo que inicialmente ocurre el proceso de captura de  $\text{CO}_2$  en la superficie del material, y posteriormente, una vez saturada la capa externa, continúa el proceso de quimisorción debido a la difusión del ion alcalino a través de la capa externa formada.

No obstante, se observó que a altas temperaturas ocurre la desorción a tiempos largos, por lo que algunos termogramas isotérmicos se ajustaron mejor al modelo de la triple exponencial que considera los tres procesos identificados (quimisorción superficial, difusión y desorción), cuya expresión se presenta en la ecuación 3.3, agregando solamente un término ( $D \exp^{-k_3 x}$ ) con respecto al modelo de la doble exponencial, donde la  $k_3$  es la constante cinética del proceso de desorción [113, 114].

$$y = Aexp^{-k_1x} + Bexp^{-k_2x} + Dexp^{-k_3x} + C \quad (3.3)$$

En las Figuras 3.35 y 3.36 se presentan los ajustes matemáticos sobre los datos experimentales de los termogramas isotérmicos obtenidos durante el proceso de captura de CO<sub>2</sub>, utilizando principalmente el modelo de la doble exponencial, y en algunos casos puntuales el modelo de la triple exponencial (mismos que se analizarán a la postre con mayor detenimiento). La primera de estas figuras corresponde al conjunto de datos de los experimentos isotérmicos efectuados con la muestra de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, mientras que la segunda corresponde a los de la muestra de Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

En la Tabla 3.18 se resumen los resultados de los ajustes matemáticos efectuados, incluyendo únicamente los dos procesos involucrados en la quimisorción de CO<sub>2</sub>, es decir, la reacción en superficie y la mediada por los procesos difusivos intercrystalinos. Se muestran los valores de las constantes de velocidad  $k_1$  y  $k_2$  calculadas a diferentes temperaturas de análisis, los factores pre-exponenciales A, B y C, así como los coeficientes de correlación. Se puede afirmar que en todos los casos se adquirieron buenos ajustes, los cuales son de gran importancia para verificar las tendencias cinéticas explicadas previamente al presentarse el conjunto de termogramas isotérmicos.

*Tabla 3.18. Factores pre-exponenciales A, B y C, constantes cinéticas  $k_1$  y  $k_2$  para la quimisorción de CO<sub>2</sub> del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y del Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> a diferentes temperaturas de análisis, así como los coeficientes de correlación de los ajustes realizados. Se utilizó el modelo de la doble exponencial, salvo en los dos termogramas isotérmicos a 600 °C y en el de 500 °C del Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, los cuales se ajustaron al modelo de la triple exponencial.*

Muestra	Temperatura	A	B	C	$k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	200 °C	-2.46915	-7.61935	110.04916	0.00041	0.00011	0.99980
	300 °C	-0.35759	-8.38911	108.74367	0.00018	0.00009	0.99971
	400 °C	-8.58214	-9.78387	117.65211	0.00110	0.00023	0.99980
	500 °C	-13.57311	-4.80648	118.30699	0.00576	0.00105	0.99951
	600 °C	-18.32161	-1.98451	119.82330	0.01220	0.00124	0.99820
Cs-Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	200 °C	-0.52206	-3.51279	104.03414	0.00084	0.00012	0.99986
	300 °C	-0.84951	-3.69087	104.57507	0.00079	0.00017	0.99997
	400 °C	-6.44146	-3.69739	109.85880	0.00322	0.00047	0.99978
	500 °C	-7.09345	-1.60808	107.55528	0.01653	0.00153	0.99576
	600 °C	-6.35770	-2.97381	107.76764	0.03272	0.00209	0.99984

Analizando los valores de la Tabla 3.18, podemos observar que en todos los casos la  $k_1$  es mayor que la  $k_2$ , lo que significa que el proceso de difusión es el paso limitante de la captura total de CO<sub>2</sub>. Como se había observado anteriormente en el análisis cualitativo, existen similitudes en el comportamiento de los termogramas isotérmicos obtenidos con las dos muestras, lo cual se corrobora cuantitativamente.

Primeramente, se aprecia que la constante cinética asociada a la quimisorción en superficie ( $k_1$ ) incrementa su magnitud a mayor temperatura, con la excepción del valor a 300 °C donde se observa una pequeña disminución en ambos casos (siendo más notable en el caso del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>), lo que probablemente se deba a una reducción en el área disponible para la captura, así como al efecto de la desorción por equilibrio, lo cual se observó en los termogramas dinámicos entre 250 y 350 °C. Para las temperaturas de 500, 600 y 700 °C, el valor de la constante se incrementa sucesivamente. Asimismo, la muestra de Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> presenta constantes cinéticas  $k_1$  mayores para una misma temperatura que la muestra de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, lo que comprueba que la adición de Cs acelera la cinética de este primer proceso de captura a nivel superficial.

En el caso de la constante cinética asociada a los procesos difusivos ( $k_2$ ), se manifiesta un aumento en función de la temperatura, a excepción del termograma isotérmico obtenido a 300 °C de la muestra de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. De igual manera, las constantes cinéticas  $k_2$  del Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> son mayores que las del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> para una misma temperatura, sin embargo, en este caso el incremento no es tan significativo como en el proceso en superficie ( $k_1$ ).

Previamente, se había manejado la idea de un equilibrio de sorción/desorción para explicar el descenso en el valor porcentual de captura de CO<sub>2</sub> en los experimentos isotérmicos a altas temperaturas, por lo que algunas termogramas fueron examinadas más a fondo y, en particular, aquellos obtenidos a 600 °C, así como el obtenido a 500 °C únicamente con la muestra de Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, presentaron diferente tendencia. Inicialmente, se observa un incremento de peso, que se divide en dos procesos, igual al observado para todos los termogramas isotérmicos y que corresponde a aquel que fue ajustado al modelo de

la doble exponencial. Posteriormente, se aprecia una disminución de peso correspondiente a la desorción de CO<sub>2</sub>, por lo que los termogramas obtenidos a las temperaturas arriba mencionadas se ajustaron al modelo de la triple exponencial.

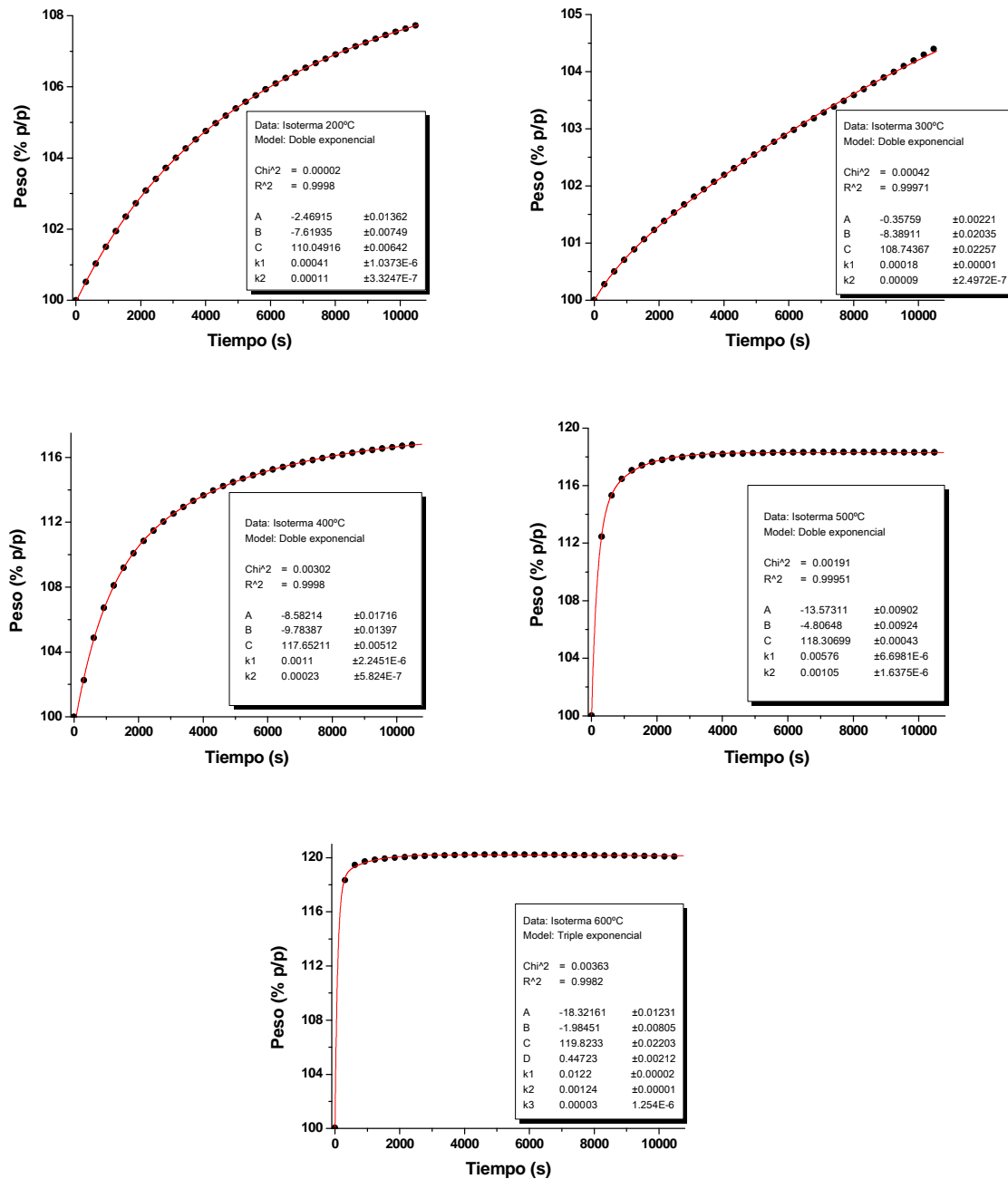


Figura 3.35. Ajustes matemáticos de los termogramas isotérmicos del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Los símbolos corresponden a los datos experimentales y las líneas de color rojo a los ajustes matemáticos.

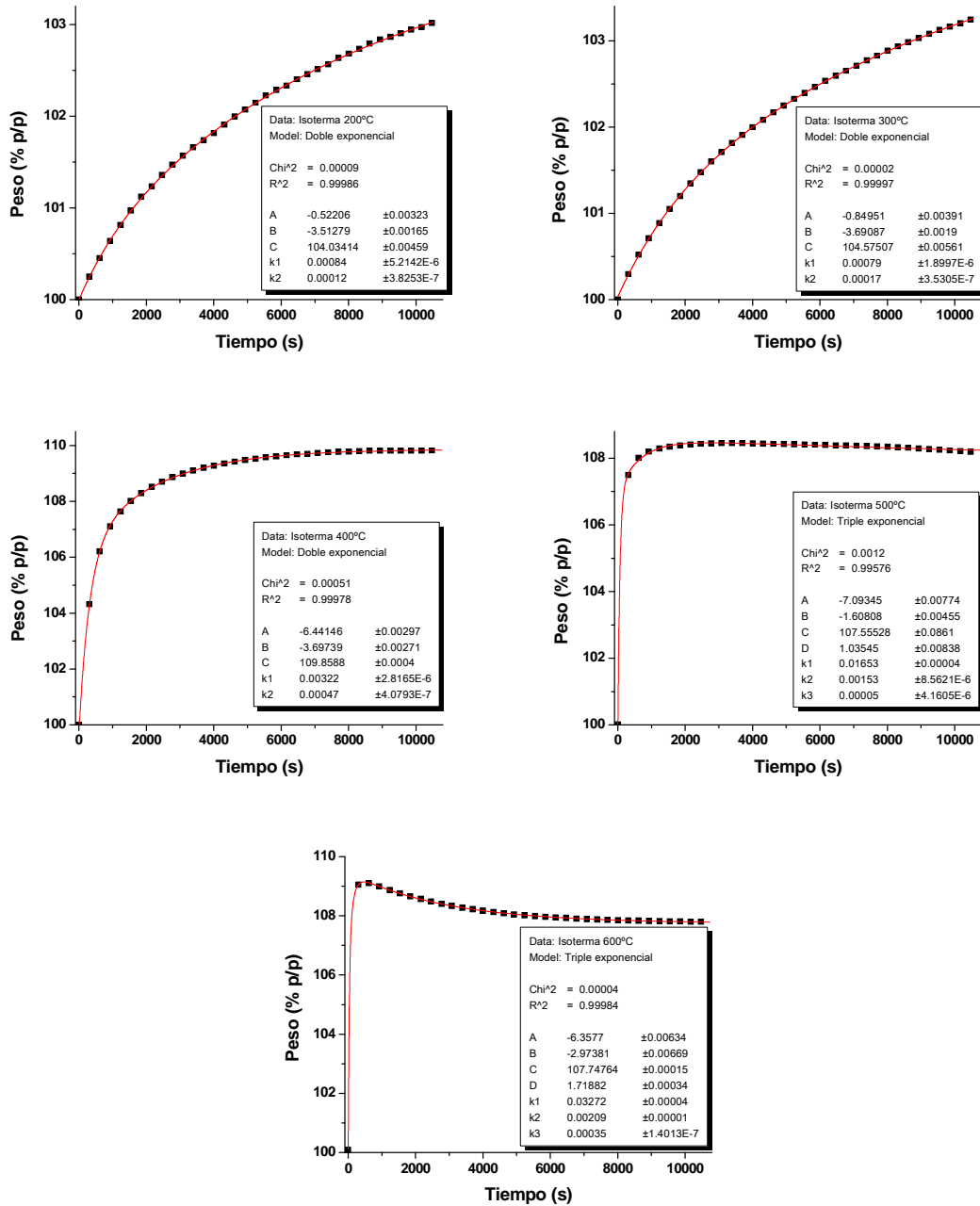


Figura 3.36. Ajustes matemáticos de los termogramas isotérmicos del  $Cs-Na_2ZrO_3$ . Los símbolos corresponden a los datos experimentales y las líneas de color rojo a los ajustes matemáticos.

En el caso del termograma obtenido a 600 °C con la muestra de Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, el proceso de desorción es muy evidente, observando una pérdida de peso de aproximadamente 1.25% con una  $k_3$  igual a 0.00035 s<sup>-1</sup>. La Figura 3.37 representa un acercamiento a la zona donde el proceso desortivo es notorio en las muestras de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> tratadas isotérmicamente a 600 °C y 500 °C, respectivamente. Los resultados obtenidos del ajuste matemático sobre estos termogramas isotérmicos, que describen el proceso de desorción, se resumen en la Tabla 3.19. Aunque el valor de la constante cinética de desorción ( $k_3$ ) es realmente pequeño en comparación con la  $k_1$  y la  $k_2$ , es capaz de afectar la captura total de CO<sub>2</sub> puesto que limita los procesos de sorción, sobre todo en el caso del tratamiento isotérmico a 600 °C en la muestra de Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

Tabla 3.19. Factores pre-exponenciales  $D$  y constantes cinéticas  $k_3$  de los procesos desortivos de la muestra de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> a 600 °C y de la muestra de Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> a 500 y 600 °C, así como la pérdida de peso aproximada en cada caso.

Muestra	Temperatura	D	$k_3$ (s <sup>-1</sup> )	Pérdida de peso
Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	600 °C	0.44723	0.00003	0.17%
Cs-Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	500 °C	1.03545	0.00005	0.28%
	600 °C	1.71882	0.00035	1.25%

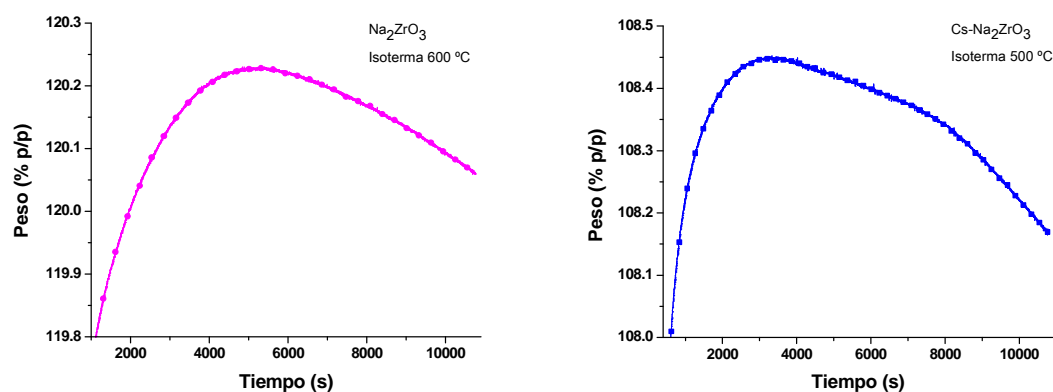


Figura 3.37. Acercamiento de las isotermas de sorción del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> a 600 °C (izquierda) y del Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> a 500 °C (derecha). En ambos casos se observa el proceso de desorción.

Por tanto, al finalizar el estudio de las propiedades de captura de CO<sub>2</sub> de las muestras cerámicas de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y de Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, es posible afirmar, con los experimentos efectuados, los resultados en conjunto y el análisis de los mismos, que si bien, la presencia del Cs en el zirconato de sodio aumenta la cinética del proceso de quimisorción, la capacidad de captura se ve limitada por un efecto de sinterizado exaltado por la formación de fases eutécticas, favoreciendo además la desorción a altas temperaturas, por lo que disminuye la captura total de CO<sub>2</sub>.

## CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este capítulo se exponen las conclusiones a las cuales se llegaron al término del presente trabajo de tesis, donde los principales objetivos consistían en: 1) estudiar las propiedades catalíticas del zirconato de sodio modificado químicamente con cesio en la producción de biodiesel; y 2) evaluar las propiedades de captura de CO<sub>2</sub> de dicho material. Asimismo, se describen algunos posibles aspectos que pueden ser abordados posteriormente en futuras investigaciones sobre este tipo de aplicaciones de los materiales cerámicos, las cuales se centran en la disminución del principal gas de invernadero producido por actividades humanas, el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

### 4.1 Conclusiones con respecto a la síntesis y caracterización del material cerámico

El análisis de DRX corroboró la presencia de la fase esperada en cada una de las muestras sintetizadas (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>). Los dos patrones de difracción de rayos X presentan una fase predominante que corresponde a Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> con estructura cristalina monoclinica. La cantidad de Cs empleada no altera la estructura cristalina del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y no es significativa, al menos para el nivel de detección alcanzado por esta técnica.

Las imágenes obtenidas por MEB no muestran diferencias morfológicas muy significativas entre las muestras de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, con un tamaño de partícula de 1 y 0.5 μm respectivamente, las cuales presentan una forma poliédrica y están altamente conglomeradas formando partículas de mayor tamaño. En el caso del Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, el mapeo químico por dispersión de rayos X muestra que el Cs se encuentra bien distribuido en todo el compuesto.

El análisis superficial efectuado por adsorción-desorción de N<sub>2</sub> sugiere que los materiales cerámicos, Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, son densos. La muestra de Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> tiene ligeramente mayor área superficial que la muestra de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, con valores de 2.215 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> y 1.650 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, respectivamente, los cuales se calcularon utilizando el método BET.



## 4.2 Conclusiones con respecto a la producción de biodiesel mediante catálisis básica heterogénea

Las variables involucradas en la producción de biodiesel en este trabajo de tesis fueron las siguientes: porcentaje de catalizador (%p/p), tiempo de reacción, relación molar metanol:aceite y temperatura. Las muestras de biodiesel se caracterizaron por ATR-FTIR, MS-GS y RMN de  $^1\text{H}$ , técnicas que permitieron analizar su composición y naturaleza a nivel estructural, además del grado de pureza del producto obtenido.

Las pruebas preliminares con aceite de soya, así como el estudio efectuado utilizando aceite de jatropha y metanol para la síntesis de biodiesel, indican que la presencia de Cs en el catalizador aumenta su actividad catalítica al incrementar su carácter básico, puesto que se encontró que reduce significativamente el tiempo de reacción, lo cual es favorable en la disminución de gasto energético y por lo tanto en los costos de producción.

Las mejores condiciones de reacción encontradas utilizando la muestra de Cs- $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  fueron 1 hora de reacción, 3% del catalizador, relación metanol:aceite de 15:1 a 65 °C. El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  no revela la presencia de aceite, por lo que se considera una conversión total. Con la muestra de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  se obtuvo la conversión total a 2 horas de reacción bajo las mismas condiciones. Asimismo, se encontró la posibilidad de efectuar la reacción a una temperatura de 45 °C con el Cs- $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , obteniendo buena cantidad de la fase biodiesel; en este caso se utilizó 3% de Cs- $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , relación metanol:aceite de 15:1, durante 2 horas de reacción.

En los tres casos anteriores, el biodiesel producido presentó un buen grado de pureza, además de que la densidad se encuentra dentro del intervalo aceptado por la norma ASTM D1298 ( $0.875 \leq \rho \leq 0.900 \text{ g/mL}$ ). La reducción de tiempo y/o temperatura de reacción es de gran importancia para desarrollar un proceso de síntesis más competitivo a nivel industrial.

Al efectuar las pruebas preliminares con aceite de soya utilizando la muestra de Cs- $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , se observó que reutilizar el catalizador sin tratamiento previo sí produce biodiesel durante numerosos ciclos. Sin embargo, la actividad catalítica va disminuyendo paulatinamente. Por lo que es recomendable llevar a cabo un tratamiento térmico y/o un lavado antes de reutilizar el catalizador para eliminar el material orgánico adsorbido, con la

finalidad de que mantenga su actividad catalítica.

Con los resultados obtenidos, se puede establecer que el zirconato de sodio modificado químicamente con cesio puede llegar a funcionar como un excelente catalizador básico heterogéneo en la producción de biodiesel a partir de aceite de jatropha y metanol, Las principales ventajas de este material como catalizador se enuncian a continuación:

- Por tratarse de un sistema heterogéneo, éste puede eliminarse del seno de reacción con mayor facilidad en comparación con catalizadores ácidos y básicos homogéneos comúnmente utilizados en la producción de biodiesel.
- La separación del catalizador de los productos obtenidos en la reacción de transesterificación, biodiesel y glicerol (fases líquidas), se efectúa de manera sencilla por decantación, por lo que éste no contamina el biodiesel.
- Se evita la reacción de saponificación con la que produce jabón, por lo que es un catalizador más selectivo.
- Es amigable ambientalmente puesto que se trata de un material no corrosivo, además de que es posible reutilizarlo en la producción del biodiesel.
- En este trabajo de tesis el tiempo de reacción se redujo ampliamente, así como el porcentaje de catalizador empleado, comparado con otros catalizadores básicos heterogéneos reportados previamente.
- Todo esto aunado a los tiempos cortos y temperaturas bajas de reacción, así como al hecho de que la relación aceite:metanol no es tan elevada como en muchos otros sistemas.

Cabe recordar que el aceite de jatropha no es comestible debido a su toxicidad, cuya planta puede crecer en zonas agrestes no aptas para cultivos alimenticios, por lo que no interfiere con la producción de alimentos, convirtiéndose en una materia prima atractiva para la producción de biodiesel a nivel industrial.

#### **4.2.1 Recomendaciones**

Debido a sus características prometedoras, es importante seguir estudiando este tipo de materiales cerámicos en la catálisis básica heterogénea para la síntesis de biodiesel, con la finalidad de ampliar este campo de investigación.

Utilizar otros métodos de preparación del catalizador para modificar sus propiedades texturales, de tal manera que se aumente el área superficial y/o la porosidad, puede mejorar la actividad catalítica del mismo. De igual manera, sería de gran interés estudiar el efecto de cambiar la naturaleza del elemento dopante, así como preparar compuestos con diferentes proporciones de éste, para establecer la composición a la cual se obtienen los mejores resultados con respecto a la conversión durante la reacción de transesterificación. Otra propuesta consiste en el empleo de diferentes aceites, principalmente aceites quemados y reutilizados, lo cual sería una gran ventaja en materia ambiental al disminuir los desechos y la contaminación del agua.

Asimismo, es posible estudiar más a fondo la composición del biodiesel sintetizado mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, permitiendo esta técnica no sólo efectuar una caracterización cualitativa, sino también llevar a cabo la cuantificación de los diferentes ésteres metílicos presentes en el biodiesel formado mediante una curva de calibración a partir de un estándar.

Finalmente, sería muy interesante llevar a cabo un estudio que implique la transformación química del glicerol formado durante la reacción de transesterificación a otros productos de valor agregado, complementando el proceso y efectuando así una investigación más íntegra y sostenible.

Por lo tanto, se tiene una amplia variedad de investigaciones que podrían ser llevadas a cabo a futuro con este tipo de materiales como posibles catalizadores básicos heterogéneos en la producción de biodiesel.

### **4.3 Conclusiones con respecto a las propiedades de captura de CO<sub>2</sub>**

La capacidad de captura se evaluó dinámicamente de 30 a 900 °C para las dos muestras cerámicas, Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Cualitativamente, ambas muestras presentan comportamientos similares y no se observan grandes diferencias en la capacidad total de captura. Lo ventajoso de este estudio es que permite distinguir tres zonas y cada una de ellas se debe a procesos distintos. En la primera zona se observa un incremento de peso

causado por la quimisorción en la superficie de los materiales. La segunda zona presenta una ligera disminución en la cantidad de CO<sub>2</sub> capturado, debido a equilibrios de sorción/desorción, ya que se limita la reacción en la capa superficial al llenarse del producto de la misma reacción. Por último, en la tercera zona se aprecia nuevamente un aumento de peso provocado por la aparición de un segundo proceso de quimisorción, controlado por distintos procesos difusivos.

Los experimentos isotérmicos permitieron conocer cuantitativamente la capacidad de captura de los cerámicos sintetizados y dichos estudios fueron realizados entre 200 y 600 °C. Para la muestra de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> la máxima capacidad de captura se presentó a 600 °C, con un aumento del 20.4% en peso, alcanzando así una eficiencia del 86%; mientras que para la muestra de Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> el máximo se presentó a 400 °C, con un aumento del 9.8% en peso correspondiente a un eficiencia del 41.4%. Esta disminución en la temperatura de la máxima capacidad de captura se debe a que a 400 °C se forman gotas puntuales de la mezcla de carbonatos (fase eutéctica Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), debido al descenso en el punto de fusión, favoreciendo la difusión del CO<sub>2</sub> en la capa superficial. Además, la presencia de Cs aumenta la velocidad de quimisorción en superficie. Con la muestra de Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, se observa que la ganancia de peso disminuye a temperaturas superiores a 400 °C, puesto que la sinterización se lleva a cabo con mayor rapidez, con lo que la mesoporosidad adquirida va desapareciendo y la reacción se encuentra limitada a los procesos difusivos intercrystalinos. También es posible notar que a 500, 550 y 600 °C se obtienen máximos de captura a tiempos muy cortos pero a medida que avanza el tiempo la muestra comienza a desorber, lo cual indica que la presencia de Cs activa la desorción de CO<sub>2</sub> a más bajas temperaturas.

El análisis textural por el método de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> luego del proceso de captura de CO<sub>2</sub>, permitió conocer que la muestra de Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, originalmente no porosa, después de ser tratada isotérmicamente a 500 °C ya presenta algunos mesoporos, los cuales permiten mayor difusión del CO<sub>2</sub> y por lo tanto favorecen la reacción de quimisorción. No obstante, en el caso de la muestra de Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> al ser tratada isotérmicamente a 500 °C, el tamaño promedio de poro es menor, lo que puede reducir la difusión del CO<sub>2</sub> y limitar el

proceso de captura. Estos resultados corroboran la explicación previamente dada en los experimentos isotérmicos de captura de CO<sub>2</sub>.

Con respecto al análisis cinético, los ajustes matemáticos efectuados sobre los datos obtenidos de los termogramas isotérmicos, expusieron que el proceso de difusión es el paso limitante en la reacción. También se puede observar que la constante de velocidad asociada a la quimisorción superficial ( $k_1$ ), en general, es directamente proporcional a la temperatura, y en todos los casos, para una misma temperatura, ésta fue mayor utilizando Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Además, se confirma que a altas temperaturas existen equilibrios de sorción/desorción, que de igual forma pueden ser ajustados matemáticamente, definiéndose a temperaturas más bajas en el caso del Cs-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

#### **4.3.1 Recomendaciones**

De acuerdo con los resultados obtenidos hasta el momento sería interesante preparar compuestos con diferentes proporciones del elemento dopante, y definir si alguna composición, además de aumentar la cinética de quimisorción superficial, favorece en mayor medida los procesos difusivos e impide la sinterización y la desorción, estableciendo así las condiciones a la que se obtienen los mejores resultados en cuanto a las propiedades de captura de CO<sub>2</sub>, con la finalidad de aportar posibles soluciones a la problemática ambiental.

Otra propuesta sería emplear diferentes métodos de síntesis del compuesto cerámico y mejorar sus propiedades texturales con la finalidad de obtener mayor capacidad de quimisorción. De igual manera, sería de gran interés estudiar el efecto de cambiar la naturaleza del elemento dopante.

---

**REFERENCIAS**

- [1] Schrag, D. P. “Confronting the Climate-Energy Challenge”. *Elements* 2007, 3, 171-178.
- [2] [http://gcep.stanford.edu/pdfs/assessments/carbon\\_capture\\_assessment.pdf](http://gcep.stanford.edu/pdfs/assessments/carbon_capture_assessment.pdf)
- [3] <http://www.who.int/topics/climate/es/>
- [4] <http://www.unep.org/sbci/pdfs/SBCI-Mexicoreport.pdf>
- [5] <http://www.sener.gob.mx/res/0/Prog%20Introd%20Bioen.pdf>
- [6] <http://www.semarnat.gob.mx/Pages/Inicio.aspx>. Agenda Ambiental de la Ciudad de México, Programa Sectorial del Medio Ambiente 2007-2012. Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal, SMA 2007.
- [7] Dufrey, A. “Estudio regional sobre economía de los biocombustibles 2010: temas clave para los países de América Latina y el Caribe”, 2010.
- [8] Eisentraut, A., “Sustainable production of second-generation biofuels. Potential and perspectives in major economies and developing countries”. International Energy Agency 2010, OECD/IEA.
- [9] Guo, P., *et al.* “Solid base catalysts for production of fatty acid methyl esters”. *Renewable Energy* 2013, 53, 377-383.
- [10] Sharma, Y. C., *et al.* “Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: a review”. *Fuel* 2011, 90, 1309-1324.
- [11] Kuwahara, Y., *et al.* “Transesterifications using a hydrocalumite synthesized from waste slag: an economical and ecological route for biofuel production”. *Catalysis Science Technology* 2012, 2, 1842-1851.
- [12] Atadashi, I. M., *et al.* “Biodiesel separation and purification: A review”. *Renewable Energy* 2011, 36, 437-443.
- [13] [http://www.rona.unep.org/documents/news/Renewables-GlobalStatusReport2010\\_pre-release\\_en\\_full.pdf](http://www.rona.unep.org/documents/news/Renewables-GlobalStatusReport2010_pre-release_en_full.pdf)
- [14] <http://www.theengineer.co.uk/Journals/2012/06/11/r/o/f/RenewableS-2012-GLOBAL-STATUS-REPORT.pdf>
- [15] Kawashima, A., *et al.* “Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production”. *Bioresource Technology* 2009, 100, 696-700.

- 
- [16] Lechón, Y., *et al.* “Análisis de Ciclo de Vida de Combustibles Alternativos para el Transporte”. CIEMAT, Ministerio de Medio Ambiente, España, 2006, 63-72.
- [17] Guarieiro, N., *et al.* “Metodología para quantificar o teor de biodiesel na mistura de biodiesel:diesel”. *Química Nova* 2008, 31, 421-426.
- [18] Blangino, A. E., *et al.* “Modelado y correlación de propiedades en biodiesel”. *Anales AFA* 2005, 16, 93-97.
- [19] [www.inia.org.uy/gros/cc-og/biocombustibles/r-lagrosa-prod-biodiesel/pdf](http://www.inia.org.uy/gros/cc-og/biocombustibles/r-lagrosa-prod-biodiesel/pdf)
- [20] Luque, R., *et al.* “Biodiesel as feasible petrol fuel replacement: a multidisciplinary overview”. *Energy & Environmental Science* 2010, 3, 1706-1721.
- [21] Berrios, M., *et al.* “Purification of biodiesel from used cooking oils”. *Applied Energy* 2011, 88, 3625-3631.
- [22] Morgenstern, M., *et al.* “Determination of the kinetics of biodiesel production using proton nuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^1\text{H}$  NMR)”. *Energy & Fuels* 2006, 20, 1350-1353.
- [23] Arzamendi, G., *et al.* “Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: Comparison with homogeneous NaOH”. *Chemical Engineering Journal* 2007, 134, 123–130.
- [24] Chalita R., C. O., *et al.* “Producción Experimental de Biodiesel a Partir de la Reacción de Transesterificación Catalítica del Aceite de Ricino”. Congreso Internacional de Materiales, Energía y Medio Ambiente (CIMEM), 2007. Barranquilla, Colombia, Universidad Autónoma del Caribe.
- [25] Demirbas, A. “Biodiesel a realistic fuel alternative for diesel engines”. SPRINGER, 2008. Cap. 5.
- [26] Ortiz, J. R., *et al.* “Obtención de biodiesel con aceite de maíz usado en frituras y metacaolinita como catalizador”. *Acta Universitaria* 2011, 21, 19-26.
- [27] Liu, F., *et al.* “Transesterification to Biodiesel with Superhydrophobic Porous Solid Base Catalysts”. *ChemSusChem* 2011, 4, 1059-1062.
- [28] Babajide, O., *et al.* “Novel zeolite Na-X synthesized from fly ash as a heterogeneous catalyst in biodiesel production”. *Catalysis Today* 2012, 190, 54– 60.
-

- 
- [29] Endalew, K., *et al.* “Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils”. *Biomass and Bioenergy* 2011, 35, 3787-3809.
- [30] Lotero, E., *et al.* “Synthesis of biodiesel via acid catalysis”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2005, 44, 5353–5363.
- [31] Kiss, A., *et al.* “The heterogeneous advantage: biodiesel by catalytic reactive distillation”. *Topics in Catalysis* 2006, 40, 1-4.
- [32] Sankaranarayanan, S., *et al.* “Transesterification of edible, non-edible and used cooking oils for biodiesel production using calcined layered double hydroxides as reusable base catalysts”. *Bioresource Technology* 2012, 109, 57–62.
- [33] Navajas, A., *et al.* “Synthesis of biodiesel from the methanolysis of sunflower oil using PURAL® Mg–Al hydrotalcites as catalyst precursors”. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010, 100, 299–309.
- [34] Singh Chouhan, A. P., *et al.* “Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2011, 15, 4378– 4399.
- [35] López Granados, M., *et al.* “Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide”. *Applied Catalysis B: Environmental* 2007, 73, 317-326.
- [36] Liu, X., *et al.* “Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst”. *Fuel* 2008, 87, 216–21.
- [37] Soares Días, A. P., *et al.* “Biodiesel production by soybean oil methanolysis over SrO/MgO catalysts. The relevance of the catalyst granulometry”. *Fuel Processing Technology* 2012, 102, 146–155.
- [38] Molaei, A. *et al.* “Transesterification of waste cooking oil to biodiesel using Ca and Zr mixed oxides as heterogeneous base catalysts”. *Fuel Processing Technology* 2012, 97, 45-51.
- [39] Kim, H-J., *et al.* “Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst”. *Catalysis Today* 2004, 93-95, 315-320.
- [40] Wen, Z., *et al.* “Synthesis of biodiesel from vegetable oil with methanol catalyzed by Li-doped magnesium oxide catalysts”. *Applied Energy* 2010, 87, 743–748.
-



- 
- [41] Watkins, R. S., *et al.* “Li–CaO catalysed tri-glyceride transesterification for biodiesel applications”. *Green Chemistry* 2004, 6, 335–340.
- [42] Ebiura, T., *et al.* “Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst”. *Applied Catalysis A: General* 2005, 283, 111-116.
- [43] Xie, W., *et al.* “Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil”. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2006, 255, 1-9.
- [44] Wang, J. X., *et al.* “Application of  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  as a heterogeneous catalyst in the production of biodiesel from soybean oil”. *Chinese Chemical Letters* 2011, 22, 1363-1366.
- [45] Wang, J. X., *et al.* “Production of biodiesel through transesterification of soybean oil using lithium orthosilicate solid catalyst”. *Fuel Processing Technology* 2012, 104, 167–173.
- [46] Santiago-Torres, N., *et al.* “Sodium zirconate ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ) as catalyst in the soybean oil transesterification reaction for the biodiesel production”. *Fuel Processing Technology* 2014, 120, 34–39.
- [47] Santiago Torres, N. “Uso y caracterización del zirconato de sodio ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ) como posible catalizador en la producción de biocombustibles”. Tesis de Licenciatura, México, 2013, Facultad de Química, UNAM.
- [48] Fjerbaek, L., *et al.* “A Review of the Current State of Biodiesel Production Using Enzymatic Transesterification”. *Biotechnology and Bioengineering* 2009, 102, 1298-1315.
- [49] [http://www.sener.gob.mx/res/PE\\_y\\_DT/pub/Biocombustibles\\_en\\_Mexico\\_Estudio\\_Completo.pdf](http://www.sener.gob.mx/res/PE_y_DT/pub/Biocombustibles_en_Mexico_Estudio_Completo.pdf)
- [50] <http://www.chempro.in/fattyacid.htm>
- [51] Kulkarni, M. G., *et al.* “Waste Cooking Oil - An Economical Source for Biodiesel: A Review”. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2006, 45, 2901–2913.
-

- 
- [52] [http://www.uaemex.mx/Red\\_Ambientales/docs/memorias/Extenso/CB/EO/CBO-18.pdf](http://www.uaemex.mx/Red_Ambientales/docs/memorias/Extenso/CB/EO/CBO-18.pdf)
- [53] Atadashi, I. M., *et al.* “Biodiesel separation and purification: A review”. *Renewable Energy* 2011, 36, 437-443.
- [54] <http://eleconomista.com.mx/estados/2011/07/18/fracasa-proyecto-biodiesel>
- [55] <http://www.cnnexpansion.com/negocios/2013/09/20/mexico-frito-en-biocombustibles>
- [56] Eliche-Quesada, D., *et al.* “Valorization of biodiesel production residues in making porous clay brick”. *Fuel Processing Technology* 2012, 103, 166–173.
- [57] Berrios, M., *et al.* “Purification of biodiesel from used cooking oils”. *Applied Energy* 2011, 88 (11) 3625-3631.
- [58] [http://www.wiley-vch.de/books/sample/3527324755\\_c01.pdf](http://www.wiley-vch.de/books/sample/3527324755_c01.pdf)
- [59] [http://gcep.stanford.edu/pdfs/assessments/carbon\\_capture\\_assessment.pdf](http://gcep.stanford.edu/pdfs/assessments/carbon_capture_assessment.pdf)
- [60] Busch, A., *et al.* “Carbon Dioxide Storage Potential of Shales”. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2008, 2, 297-308.
- [61] Leuning, R., *et al.* “Atmospheric monitoring and verification technologies for CO<sub>2</sub> geosequestration”. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2008, 2, 401-414.
- [62] Xiong, R., *et al.* “Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium doped lithium zirconate”. *Chemical Engineering Science* 2003, 58, 4377-4385.
- [63] Ida, J., *et al.* “Mechanism of high temperature CO<sub>2</sub> sorption on lithium zirconate”. *Environmental Science & Technology* 2003, 37, 1999-2004.
- [64] Wang, Q., *et al.* “CO<sub>2</sub> capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends”. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4, 42-55.
- [65] Choi, S., *et al.* “Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources”. *ChemSusChem* 2009, 2, 796-854.
- [66] D'Alessandro, D. M., *et al.* “Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials”. *Angewandte Chemie International Edition* 2010, 49, 6058-6082.
- [67] [http://ocw.uv.es/ciencias/3-2/tema\\_7\\_parte\\_1\\_ads\\_completa.pdf](http://ocw.uv.es/ciencias/3-2/tema_7_parte_1_ads_completa.pdf)
-

- 
- [68] Pfeiffer, H. "Advances on Alkaline Ceramics as Possible CO<sub>2</sub> Captors". *Advances in CO<sub>2</sub> Conversion and Utilization*. ACS Symposium Series, Vol. 1056. Chapter 15, 233-253, 2010.
- [69] Mosqueda, H. A., *et al.* "Chemical sorption of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) on lithium oxide (Li<sub>2</sub>O)". *Chemistry of Materials* 2006, 18, 2307-2310.
- [70] Romeo, L. M., *et al.* "Integration of power plant and amine scrubbing to reduce CO<sub>2</sub> capture costs". *Applied Thermal Engineering* 2008, 28, 1039-1046.
- [71] Ávalos-Rendón, T., *et al.* "Thermochemical Capture of Carbon Dioxide on Lithium Aluminates (LiAlO<sub>2</sub> and Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>): A New Option for the CO<sub>2</sub> Absorption". *Journal of Physical Chemistry A* 2009, 113, 6919-6923.
- [72] Rodríguez-Mosqueda, R., *et al.* "Thermokinetic Analysis of the CO<sub>2</sub> Chemisorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> by Using Different Gas Flow Rates and Particle Sizes". *Journal of Physical Chemistry A* 2010, 114, 4535-4541.
- [73] Zhao, Z., *et al.* "Adsorption of carbon dioxide on alkali-modified zeolite 13X adsorbents". *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2007, 1, 355-359.
- [74] Hutson, N. D., *et al.* "Structural effect on the high temperature adsorption of CO<sub>2</sub> on a synthetic hydrotalcite". *Chemistry of Materials* 2004, 16, 4135-4143.
- [75] Yong, Z., *et al.* "Adsorption of Carbon Dioxide at High Temperature - A Review". *Separation and Purification Technology* 2002, 26, 195-205.
- [76] Pfeiffer, H., *et al.* "Thermal stability and hightemperature carbon dioxide sorption on hexa-lithium zirconate (Li<sub>6</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)". *Chemistry of Materials* 2005, 17, 1704-1710.
- [77] Nakagawa, K. *et al.* "A Novel Method of CO<sub>2</sub> Capture from High Temperature Gases". *Journal of the Electrochemical Society* 1998, 145, 1344-6.
- [78] Nair, B. N., *et al.* "Lithium based ceramic materials and membranes for high temperatura CO<sub>2</sub> separation". *Progress in Materials Science* 2009, 54, 511-541.
- [79] López-Ortiz, A., *et al.* "Novel Carbon Dioxide Solid Acceptors Using Sodium Containing Oxides". *Separation and Purification Technology* 2004, 39, 3559-3572.
-

- 
- [80] Santillán-Reyes, G., *et al.* "Analysis of the CO<sub>2</sub> capture in sodium zirconate (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>). Effect of the water vapor addition". *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2011, 5, 1624-1629.
- [81] Alcérreca-Corte, I., *et al.* "CO<sub>2</sub> Absorption on Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>: A Kinetic Analysis of the Chemisorption and Diffusion Processes". *Journal of Physical Chemistry C* 2008, 112, 6520-6525.
- [82] Martínez-dlCruz, L., *et al.* "Microstructural Thermal Evolution of the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Phase Produced during a Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub> Chemisorption Process". *Journal of Physical Chemistry C* 2012, 116, 9675-9680.
- [83] Pfeiffer, H., *et al.* "Termal Behavior and CO<sub>2</sub> Absortion of Li<sub>2-x</sub>Na<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub> Solid Solutions". *Chemistry of Materials* 2007, 19, 922-926.
- [84] Pfeiffer, H., *et al.* "Lithium-sodium metazirconate solid solutions, Li<sub>2-x</sub>Na<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 2), a hierarchical architecture". *Chemistry of Materials* 2006, 18, 2642-2647.
- [85] Sandoval-Diaz, A., *et al.* "Effects of potassium doping on the composition, structure and carbon dioxide chemisorption of Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>". *Revista Mexicana de Física* 2008, 54, 65-68.
- [86] Fauth, D., *et al.* "Eutectic salt promoted lithium zirconate: Novel high temperature sorbent for CO<sub>2</sub> capture". *Fuel Processing Technology* 2005, 86, 1503-1521.
- [87] Xiong, R., *et al.* "Kinetics of Carbon Dioxide Sorption on Potassium-Doped Lithium Zirconate". *Chemical Engineering Science* 2003, 58, 4377-85.
- [88] Ida, J. *et al.* "Synthesis and CO<sub>2</sub> Sorption Properties of Pure and Modified Lithium Zirconate". *Separation and Purification Technology* 2004, 36, 41-51.
- [89] West, A.R. "Solid state chemistry and its applications". John Wiley & Sons, Chichester, 1984.
- [90] England, W. A., *et al.* "Ion-exchange reactions of mixed oxides". *Journal of Solid State Chemistry* 1983, 49, 289-299.
- [91] <http://jatropa.com.mx/blog/>
- [92] Albella, J. M., *et al.* "Introducción a la Ciencia de Materiales: Técnicas de preparación y caracterización". Textos Universitarios Vol. 20, C.S.I.C., Madrid 1993.
-

- 
- [93] Callister, W. D. "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales". Ed. Revérte, España, 1996.
- [94] Golstein, G. I., *et al.* "Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis". Plenum Press, Nueva York, 1992.
- [95] Skoog, D. A., *et al.* "Principios de Análisis Instrumental". Mc Graw Hill, Madrid, 2002.
- [96] Reimer, L. "Scanning Electron Microscopy". Springer-Verlag, Berlín, 1985.
- [97] Huanosta-Tera, A. "El abc de la formación de imágenes en un microscopio electrónico". *Revista Mexicana de Física* 2000, 46, 91-102.
- [98] <http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap3new.pdf>
- [99] Martín, J. M. "Adsorción física de gases y vapores por carbones". Universidad de Alicante, Secretariado de Publicaciones, España, 1990.
- [100] Fagerlund, G. "Determination of specific surface by the BET method". *Materials and Structures* 1973, 6, 239-245.
- [101] Steinfeld, J. "Molecules and radiation: An introduction to modern molecular spectroscopy". Segunda edición. MIT Press, Londres, 1989.
- [102] [http://www.cciqs.uaemex.mx/index.php?option=com\\_content&view=article&id=113&Itemid=96](http://www.cciqs.uaemex.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=113&Itemid=96)
- [103] Monsef Khoshhesab, Z. (2012). "Reflectance IR Spectroscopy, Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology", Prof. Theophanides Theophile (Ed.), ISBN: 978-953-51-0537-4, InTech.  
Disponible en: <http://www.intechopen.com/books/infrared-spectroscopy-materials-science-engineering-and-technology/fundamental-of-reflectance-ir-spectroscopy>
- [104] <http://upcommons.upc.edu/revistes/bitstream/2099/2733/1/5CROMGASES.pdf>
- [105] <http://ojs.uo.edu.cu/index.php/cq/article/viewFile/1932/1485>
- [106] <http://www.nib.fmed.edu.uy/Pebet.pdf>
- [107] <http://www.sinorg.uji.es/Docencia/FUNDQO/TEMA10FQO.pdf>
-

- 
- [108] [http://www.uam.es/otros/germn/images/01Historia\\_RMN.pdf](http://www.uam.es/otros/germn/images/01Historia_RMN.pdf)
- [109] <http://www.uco.es/~iq2sagrl/TranspATG.pdf>
- [110] Suriñach, S., *et al.* “La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales”. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 1992, 31, 11-17.
- [111] Castilho-Almeida, E. W., *et al.* “Estudio teórico e experimental de espectros infravermelho de ésteres de ácido graxo presentes na composição do biodiesel de soja”. *Química Nova* 2012, 35, 1752-1757.
- [112] [http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)
- [113] Sánchez Camacho, P. O. “Captura química de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en zirconato de sodio dopado con potasio (K-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>)”. Tesis de Licenciatura, México, 2012, Facultad de Química, UNAM.
- [114] Sánchez-Camacho, P., *et al.* “Thermokinetic and microstructural analyses of the CO<sub>2</sub> chemisorption on K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>”. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 2013, 3-4, 14-20.
- [115] Knothe, G., *et al.* “The Biodiesel Handbook”. AOCS Press, 2005
- [116] Gelbard, G., *et al.* “<sup>1</sup>H Nuclear Magnetic Resonance Determination of the Yield of the Transesterification of Rapeseed Oil with Methanol”. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 1995, 72, 1239-1241.

## ANEXO 1

### Determinación experimental del índice de acidez de los aceites vegetales

El índice de acidez de un aceite es el porcentaje de ácidos grasos libres que contiene. En los aceites de origen vegetal se expresa dicho porcentaje como si todos los ácidos libres fueran ácido oleico. La determinación de este valor consiste en la realización de una valoración ácido-base.

El procedimiento experimental efectuado en este trabajo de tesis fue el siguiente: Se tomaron 10 mL de aceite y se disolvieron en 20 mL de etanol en un matraz Erlenmeyer. Se añadió un poco de fenolftaleína que es un indicador incoloro en medio ácido. Se agitó vigorosamente para garantizar la solubilización de todos los ácidos grasos libres y una buena distribución del indicador antes de realizar la valoración. Se preparó una disolución de NaOH 0.05 M, misma que se vertió en una bureta. Se llevó a cabo la valoración dejando caer la disolución de NaOH gota a gota y agitando continuamente el contenido del Erlenmeyer hasta obtener una coloración rosa peramente apenas visible y se midió el volumen de NaOH consumido.

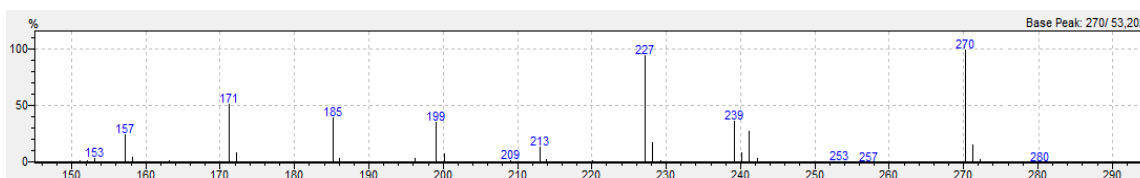
El índice de acidez se expresa en gramos de ácido oleico por cien gramos de aceite (% m/m), valor que se calculó directamente mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{ Acidez} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot PM_{\text{Ácido oleico}}}{\rho_{\text{aceite}} V_{\text{aceite}}} \times 100$$

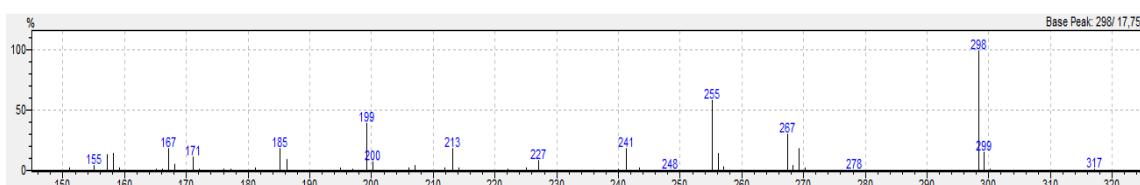
## ANEXO 2

## Espectros de masas experimentales de los ésteres metílicos presentes en el biodiesel

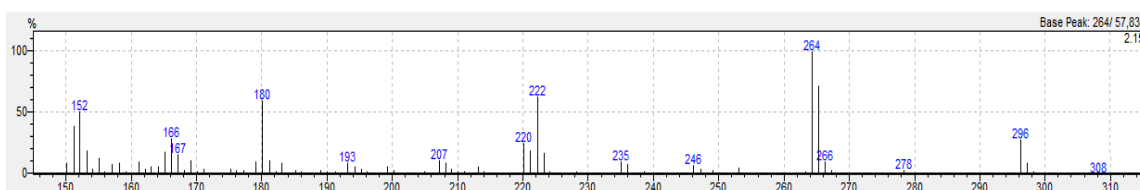
- Metil-palmitato (del ácido palmítico) / Soya y jatropha



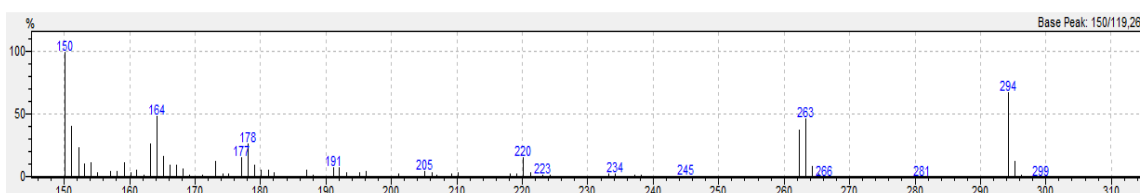
- Metil-estearato (del ácido esteárico) / Soya y jatropha



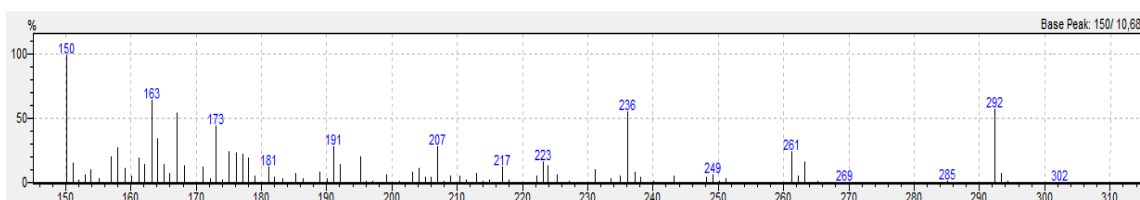
- Metil-oleato (del ácido oleico) / Soya y jatropha



- Metil-linoleato (del ácido linoleico) / Soya y jatropha



- Metil-linolenato (del ácido linolénico) / Soya

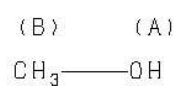
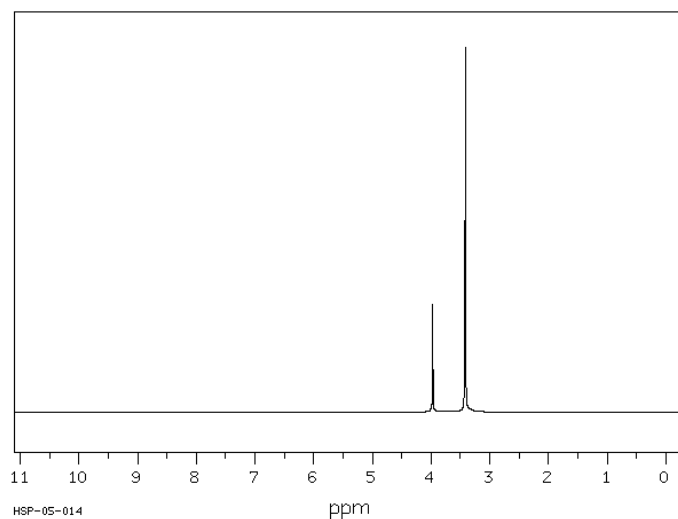




## ANEXO 3

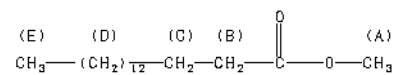
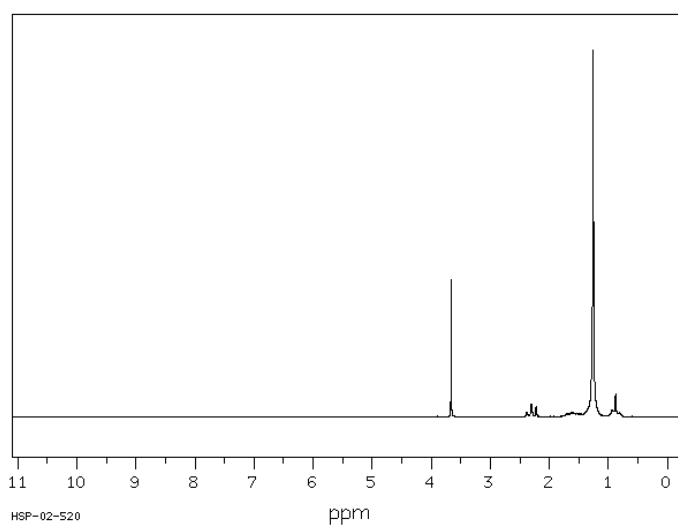
Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de compuestos puros en  $\text{CDCl}_3$  [112]

## • Metanol



Assign.	Shift (ppm)
A	3.97
B	3.417

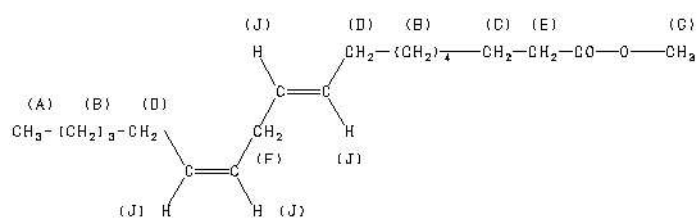
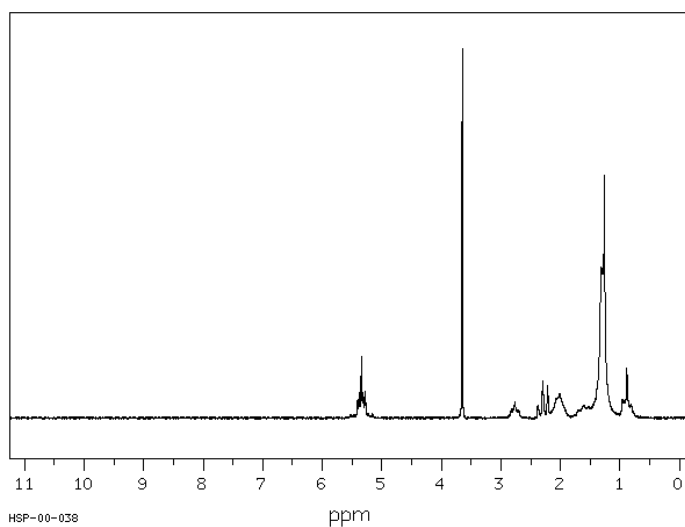
## • Metil-palmitato



Assign.	Shift (ppm)
A	3.662
B	2.29
C	1.62
D	1.26
E	0.88



- Metil-linoleato



Assign.	Shift(ppm)
A	0.89
B	1.10 to 1.49
C	1.61
D	1.87 to 2.17
E	2.28
F	2.77
G	3.649
J	5.26 to 5.43