



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
INGENIERÍA QUÍMICA– CATÁLISIS E INGENIERÍA DE REACCIONES

**“DESARROLLO DE NUEVOS CATALIZADORES  
NANOESTRUCTURADOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL”**

# **T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**DOCTORA EN INGENIERÍA**

**PRESENTA:**

HERNÁNDEZ HIPÓLITO PATRICIA

**TUTOR PRINCIPAL**

Dra. TATIANA E. KLIMOVA BERESTNEVA, FQ, UNAM.

**COMITÉ TUTOR**

Dr. PEDRO ROQUERO TEJEDA, FQ, UNAM.

Dr. JOSÉ FERNANDO BARRAGÁN AROCHE, FQ, UNAM.

MÉXICO, D. F.

FEBRERO 2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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. José Guadalupe Pérez Ramírez	Instituto de Física, UNAM.
<b>Secretario</b>	Dr. Rafael Herrera Nájera	Facultad de Química, UNAM
<b>1<sup>er</sup> Suplente</b>	Dr. José Manuel Saniger Blesa	CCADET, UNAM.
<b>2<sup>do</sup> Suplente</b>	Dr. José Merced Martínez Rosales	CIQI, UGTO.
<b>3<sup>er</sup> Suplente</b>	Dr. Pedro Roquero Tejeda	Facultad de Química, UNAM

Lugar donde se realizó la tesis:

**Laboratorio de Nanocatálisis (222), Edificio de Ingeniería Química,  
Conjunto E, Facultad de Química, UNAM.**

### **TUTOR DE TESIS:**

Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

---

**FIRMA**



## Agradecimientos



A la Dra. Tatiana Klimova por ser mi tutora desde hace varios años y brindarme las facilidades, consejos y conocimientos para desarrollarme profesionalmente.

A los miembros de mi Comité Tutorial: Dr. Pedro Roquero Tejeda y Dr. José Fernando Barragán Aroche por sus comentarios y guía durante la realización de todo el trabajo de doctorado.

A los miembros del jurado: Dr. Xim Bokhimi, Dr. Rafael Herrera Nájera, Dr. José Manuel Saniger Blesa y Dr. José Merced Martínez Rosales por las facilidades y comentarios para mejorar el presente trabajo.

Al CONACYT por la beca otorgada con número (CVU/Becario): **267789/221916**, para la realización de los estudios de doctorado.

Al CONACYT por el apoyo otorgado a través del Proyecto **220175**.

A la DGAPA-UNAM por el apoyo a través del Proyecto PAPIIT **IN-115012**: “Síntesis y modificación de nanotubos de titanio para su aplicación en catálisis”.

Al técnico Antonio Morales Espino del Instituto de Física por los análisis de DRX de polvos realizados.

A la Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero y al Dr. Luciano Antonio Gómez Cortés del Instituto de Física por los análisis de desorción de CO<sub>2</sub> a temperatura programada.

Al Dr. Luis Escobar Alarcón del Instituto de Investigaciones Nucleares por los análisis de espectroscopía Raman realizados.

A la Q. Rosa Isela del Villar por el análisis de las muestras por RMN de <sup>1</sup>H.

Al I. Q. Iván Puente Lee por los análisis de microscopía electrónica de barrido y transmisión.

A mis compañeros de doctorado del LNC: Arturo Mendoza, Rodrigo Ortega y Julio Morales, por las risas, el apoyo y los buenos momentos, gracias por estos años de aventura. Al Sr. José Epifanio por sus consejos y ayuda y al nuevo integrante del laboratorio Dr. Alberto Sandoval, muchas gracias.

Al selecto grupo “biodiesel” cuyo trabajo fue muy importante para lograr la realización de esta tesis: Montserrat García, Karen Montes, Nohemí Juárez y Bernabé Bustamente. Gracias por su invaluable amistad.

A los colegas que han pasado por el laboratorio a lo largo de estos cuatro años y con quienes ahora comparto una buena amistad: Alexander García, Óscar Vera, Flor Garrido, Karla Tejeda, Claudia Peñaloza, Karen Saavedra, René Durán, Miguel Calderón, Fernando Robles, Gustavo Gutiérrez, Alfredo Vizueth. Y a los nuevos niños: Víctor, Alejandro, Cristina, Mirna y Uriel y a tantos más de estancias cortas y servicio social que han sido importantes dentro del laboratorio y que hicieron que el trabajo diario fuera una actividad agradable.

A la Facultad de Química de la UNAM, por ser mi casa todos estos años y formarme profesionalmente.



## Dedicatorias



*Este trabajo de tesis está dedicado a la memoria de mi madre, quién fue una mujer ejemplar y honesta. Gracias mamá; por tus desvelos que fueron muchos y por los sueños en los que me incluiste. Te amo.*

*A la memoria de mi papá y hermano, quienes viven en mis pensamientos y son mi ejemplo de vida.*

*A Esteban por ser mi cómplice y amigo, por apoyarme siempre a pesar de las tormentas y creer ciegamente en mis sueños y locuras. Te amo mucho.*

*A mis hermanas: Juana, Luz, Vero, Norma y Bety por ser mis confidentes y el mejor apoyo que cualquiera pueda tener. Las quiero demasiado*

*A mis queridos sobrinos: Diana, Lizbeth, Armando y Antonio; por ser la luz de mi vida.*

*A la maestra Pilar de quien he aprendido el valor de la amistad y honestidad a pesar de todo. Gracias maestra, por sus palabras y consejos; de verdad no tengo forma de agradecerle todo lo que ha hecho por mí.*

*“Nunca consideres el estudio como una obligación, sino como una oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber”*

*Albert Einstein*

*”Algunas personas quieren que algo ocurra, otras sueñan con qué pasará, otras hacen que suceda”*

*Michael Jordan*



	Página
Resumen	10
Abstract	11
<b>Capítulo I</b>	
<b>Introducción general</b>	12
<b>Capítulo II</b>	
<b>Antecedentes</b>	19
Biocombustibles	20
Biodiesel	22
Esterificación	25
Transesterificación	26
Tipos de catálisis en la transesterificación	30
Catálisis alcalina homogénea	30
Catálisis alcalina heterogénea	31
Catalizadores nanoestructurados	33
Nanotubos de trititanato de sodio (STNT)	35
Hipótesis	46
Objetivos	47
<b>Capítulo III</b>	
<b>Evaluación de los nanotubos de trititanato de sodio (STNT) como catalizador básico en la producción de biodiesel</b>	48
Introducción	49
Procedimiento experimental	51
Resultados y discusión	55
Caracterización del STNT	55
Reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol	65
Conclusiones	70
Bibliografía	71
<b>Capítulo IV</b>	
<b>Estudio del efecto de la temperatura y cantidad de potasio durante la síntesis de catalizadores con base en nanotubos de trititanato de sodio para la producción de biodiesel</b>	75
Introducción	76
Procedimiento experimental	79
Resultados y discusión de la primera serie de catalizadores NaKTNT(T): efecto de la temperatura de síntesis.	85
Caracterización de los catalizadores NaKTNT(T)	85



---

	Reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol	97
	Resultados y discusión de la segunda serie de catalizadores NaK(%)TNT: efecto de la cantidad de potasio.	101
	Caracterización de los catalizadores NaK(%)TNT	101
	Reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol	13
	Conclusiones	115
	Bibliografía	116
<b>Capítulo V</b>	<b>Efecto del diámetro de poro del STNT en su comportamiento catalítico en la reacción de transesterificación</b>	119
	Introducción	120
	Procedimiento experimental	122
	Resultados y discusión	126
	Caracterización de los catalizadores STNT(D)	126
	Reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol	136
	Estudio cinético	137
	Conclusiones	143
	Bibliografía	144
<b>Capítulo VI</b>	<b>Conclusiones generales</b>	148
<b>Capítulo VII</b>	<b>Anexos</b>	150
	A Fundamentos teóricos de los métodos de caracterización	150
	B Estudio cinético	156
	C Cálculo del rendimiento de biodiesel	160
	Curriculum Vitae	163



Abreviatura	Significado	Por sus siglas en inglés
A	Factor preexponencial de Arrhenius	
AGL	Ácidos grasos libres	Free Fatty Acid
ASTM	Sociedad Americana de Prueba de Materiales	American Society for Testing Materials
BET	Brunauer-Emmett-Teller	
BJH	Barrett-Joyner-Halenda	
Ea	Energía de activación	
ECS	Comité Europeo para la Estandarización	European Comitte for Standarization
EIA	Administración de Información Energética de los Estados Unidos	Energy Information Administration
FAME	Ésteres metílicos de ácidos grasos	Fatty Acid Methyl Esters
FT-IR	Espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	Comité Conjunto de	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
NaKTNT(T)	Catalizador nanotubos de nanotubos trititanato de sodio con potasio a diferentes temperaturas	





NaK(%)TNT	Catalizador nanotubos de nanotubos trititanato con diferentes cantidades de potasio	
Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	Trititanato de sodio	
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrógeno	
RMN de <sup>1</sup> H	Resonancia magnética nuclear de protón	
SAED	Área seleccionada de difracción de electrones	Selected Area Electron Diffraction
SEM-EDX	Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos X de energía dispersiva	Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Microanalysis
SO <sub>x</sub>	Óxidos de azufre	
STNT	Nanotubos de trititanato de sodio	Sodium Trititanate Nanotubes
STNT(D)	Nanotubos de trititanato de sodio con diferente diámetro de poro	
TEM	Microscopía electrónica de transmisión	Transmission Electron Microscopy
TPD-CO <sub>2</sub>	Desorción de CO <sub>2</sub> a temperatura programada	CO <sub>2</sub> Temperature Programmed Desorption
USDA	Departamento de agricultura de Estados Unidos	United States Department of Agriculture
XRD	Difracción de rayos X de polvos	X-Ray Diffraction Powder



## PUBLICACIONES DERIVADAS DEL PRESENTE TRABAJO

1. **Patricia Hernández-Hipólito**, Nohemí Juárez-Flores, Elena Martínez-Klimova, Antonio Gómez-Cortés, Xim Bokhimi, Luis Escobar-Alarcón, Tatiana Klimova “*Novel heterogeneous basic catalysts for biodiesel production: Sodium titanate nanotubes doped with potassium*” *Catalysis Today* (2014) Article in press.
2. **Patricia Hernández-Hipólito**, Montserrat García-Castillejos, Elena Martínez-Klimova, Nohemí Juárez-Flores, Antonio Gómez-Cortés, Tatiana Klimova “*Biodiesel Production with Nanotubular Sodium Titanate as a Catalyst*” *Catalysis Today*, 220-222 (2014) 4 – 11.

## PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

1. XXIII INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS (IMRC 2014), Cancún, México, 17 – 21 de Agosto de 2014.
  - **Patricia Hernández-Hipólito** and Tatiana Klimova. “*BIODIESEL PRODUCTION USING SODIUM TITANATE DOPED WITH POTASSIUM AS A CATALYST*”.
  - **Patricia Hernández-Hipólito** and Tatiana Klimova. “*SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SODIUM TITANATE NANOTUBES DOPED WITH POTASSIUM*”.
2. XI SYMPOSIUM ON THE SCIENTIFIC BASES FOR THE PREPARATION OF HETEROGENEUS CATALYSTS (PREPA 11), Louvain, Bélgica, 6 al 10 de Julio de 2014. T. Klimova, **P. Hernández-Hipólito**, N. Juárez-Flores, E. Martínez-Klimova “*SODIUM AND POTASSIUM-CONTAINING NANOTUBULAR TITANATES FOR BIODIESEL SYNTHESIS*”.
3. INTERNATIONAL MEXICAN CONGRESS ON CHEMICAL REACTION ENGINEERING (IMCCRE 2014), Acapulco, Guerrero, México, 7 al 13 de Junio de 2014. **P. Hernández-Hipólito**, J. I. Bernabé Bustamante-García, T. Klimova “*KINETICS OF TRANSESTERIFICATION REACTION USING SODIUM TITANATE NANOTUBES AS A HETEROGENEOUS BASE CATALYST*”.



4. XXII INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS (IMRC 2013), Cancún, México, 11 – 15 de Agosto de 2013.
  - Nohemí Juárez-Flores, **Patricia Hernández-Hipólito** and Tatiana Klimova. “NOVEL HETEROGENEOUS BASE CATALYST FOR BIODIESEL PRODUCTION:  $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$  NANOTUBES”.
  - Nohemí Juárez-Flores, **Patricia Hernández-Hipólito** and Tatiana Klimova. “SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED  $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$  MATERIALS: EFFECT OF THE SYNTHESIS TEMPERATURE”.
5. 23<sup>RD</sup> NORTH AMERICAN MEETING (NAM 23), Kentucky, E. U. A., 2 – 7 de Junio de 2013. **Patricia Hernández-Hipólito**, Montserrat García-Castillejos, Nohemí Juárez-Flores and Tatiana Klimova. “NOVEL CATALYST FOR BIODIESEL PRODUCTION: SODIUM TITANATE NANOTUBES”.
6. INTERNATINAL SYMPOSIUM ON ADVANCES OF HYDROPROCESSING OF OIL FRACTIONS (ISAHOF 2013), Acapulco, Guerrero, México, 9 – 14 de Junio de 2013. **Patricia Hernández-Hipólito**, Montserrat García-Castillejos, Nohemí Juárez-Flores and Tatiana Klimova. “BIODIESEL PRODUCTION WITH NANOTUBULAR SODIUM TITANATE AS A CATALYST”.



En el presente trabajo se desarrollaron nuevos catalizadores nanoestructurados para la producción de biodiesel. Todos los materiales sinterizados se caracterizaron por fisorción de nitrógeno, difracción de rayos X de polvos, microscopía electrónica de barrido y de transmisión, espectroscopía Raman e infrarrojo y desorción de dióxido de carbono a temperatura programada. Para las muestras de biodiesel se determinó el rendimiento de metil ésteres mediante resonancia magnética nuclear de protón y se midió su viscosidad.

Primero se sintetizaron y caracterizaron los nanotubos de trititanato de sodio y al evaluar su actividad se encontró que este material funciona como catalizador en la reacción de transesterificación. Posteriormente los nanotubos sódicos se modificaron con potasio a diferentes temperaturas de síntesis. Los resultados obtenidos mostraron que la temperatura de síntesis óptima fue 140 °C y que la carga de potasio óptima fue 3.2 % en peso. Los materiales modificados presentaron mayor cantidad de sitios básicos fuertes y mejor actividad catalítica que su contraparte sódica usada como referencia. Finalmente, se realizó un estudio cinético considerando cinética de pseudo primer orden irreversible bajo condiciones de exceso de metanol. Se obtuvo energía de activación de 60 kJ/mol, para catalizadores con distinto diámetro de poro (3 y 5 nm), lo cual es prueba de que el mecanismo de la reacción es el mismo para ambos materiales.

Se puede concluir que los catalizadores heterogéneos desarrollados con base en trititanato de sodio pueden competir con el catalizador homogéneo convencional (hidróxido de sodio), en la reacción de transesterificación para producir biodiesel. Además, el uso del catalizador sólido tiene una serie de ventajas: operaciones de purificación sencillas, el catalizador se puede reutilizar y la energía de activación se encuentra dentro del intervalo reportado para la transesterificación de aceite de soya con diferentes catalizadores homogéneos.



In the present work, new nanostructured catalysts were developed for biodiesel production. All synthesized materials were characterized by nitrogen physisorption, powder X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, Raman and infrared spectroscopy and carbon dioxide desorption at programmed temperature. For obtained biodiesel samples, the yield of methyl esters was determined by proton nuclear magnetic resonance and the viscosity was measured.

First, sodium trititanate nanotubes were synthesized characterized and their activity was tested. It was found that this material acts as a catalyst in the transesterification reaction. Then, the sodium nanotubes were modified with potassium at different temperatures of the synthesis. The results showed that the optimal synthesis temperature was 140 °C and the optimum potassium loading was 3.2 weight %. These modified materials showed a larger amount of strong basic sites and higher catalytic activity than their sodium-containing counterpart used as a reference. Finally, a kinetic study was performed assuming irreversible pseudo first order kinetics under conditions of an excess of methanol. It was found that the activation energy was 60 kJ/mol for catalysts with different pore diameter (3 to 5 nm), which evidences that the reaction mechanism is the same for both materials.

It can be concluded that the developed heterogeneous catalysts based on sodium trititanate nanotubes can compete with the conventional homogeneous catalyst (sodium hydroxide) in the transesterification reaction to produce biodiesel. In addition, the use of the solid catalyst has a series of advantages: simple purification operations, the catalyst can be reused and the activation energy obtained is within the range reported for the Transesterification of soybean oil with different homogeneous catalysts.



## **Introducción general**

En los últimos años ha aumentado significativamente la preocupación por remediar los problemas relacionados con la calidad del aire, ya que ésta, además de ser afectada por factores climáticos y geográficos, tiene una relación directa con la cantidad de contaminantes emitidos a la atmósfera. Éstos, son generados principalmente por la quema de combustibles de origen fósil como gasolina y diesel. Lo anterior se suma al hecho de que las reservas de petróleo crudo probadas a nivel mundial para los próximos años son cada vez menores y de menor calidad [1, 2].

Los tres tipos de petróleo crudo que existen actualmente en México son: Olmeca con 0.8% en peso de azufre, Istmo con 1.3 % en peso de azufre y Maya con 3.3 % en peso de azufre. Además, de acuerdo con los estudios más recientes, se ha encontrado que la mayor parte del crudo mexicano corresponde a éste último; es decir, el más pesado y con mayor cantidad de azufre [3]. Una de las alternativas que se ha propuesto para dar solución a estos problemas, es el uso de biocombustibles, debido a que representan una fuente abundante de energía renovable y de fácil producción [3–6].

Los biocombustibles son a menudo mezclados en diversas proporciones que van desde un 5 hasta 10 % en los combustibles convencionales, esta acción proporciona una reducción útil, pero limitada en la emisión de gases tóxicos a la atmósfera producidos durante la combustión. En Europa, se ha implementado la legislación 1700/2003 la cual decreta las especificaciones de gasolinas, gasóleos, combustóleos y el uso de biocarburantes. Esta legislación se ha adaptado en diversos países con la finalidad de mejorar las condiciones ambientales de distintas regiones.



En este contexto, el biodiesel ha atraído la atención como una alternativa ambientalmente amigable en sustitución del diesel convencional, ya que presenta ventajas como: alta lubricidad, es biodegradable y no tóxico, por lo que no genera compuestos azufrados ni aromáticos en sus emisiones debido a su origen biológico [7, 8].

El biodiesel se define como una mezcla de ésteres alquilados provenientes de ácidos grasos (triglicéridos) presentes en los aceites vegetales y grasas animales y que puede ser empleado en motores diesel [10]. Existen varios métodos para su producción, el más común es mediante la reacción de transesterificación, en presencia de un catalizador básico. Los catalizadores más utilizados son los hidróxidos de sodio y potasio debido a su gran actividad, condiciones moderadas de reacción y bajo costo [11, 12]. Sin embargo, este proceso se realiza mediante catálisis homogénea y presenta varios pasos susceptibles de mejora; como la formación de jabones debido a la neutralización de ácidos grasos libres y la imposibilidad de reutilización del catalizador ya que no se recupera. Lo anterior es una gran desventaja, ya que incrementa el costo de producción del biodiesel además de conducir a otros problemas ambientales [13].

Por lo anterior, los equipos de investigación han centrado su atención en desarrollar nuevos catalizadores heterogéneos, que por un lado simplifiquen el proceso de purificación de los productos de la reacción de transesterificación, permitan la reutilización del catalizador, sean menos corrosivos que los catalizadores homogéneos debido a su naturaleza y mejoren la calidad de los ésteres producidos [14].

A la fecha se han reportado el uso de una amplia gama de catalizadores sólidos en la producción de biodiesel, entre los que se encuentran: complejos comerciales de plomo (IV) [15], sales dobles de Fe-Zn [16], zirconia tungstatada [17], fosfato de vanadilo [18], óxido de calcio activado [19], heteropoliácidos modificados con Cs [20], Pd/C [21], etc. En general la reacción de transesterificación se realiza en este caso en condiciones más severas (80-200°C)



en una autoclave [13]. Cabe mencionar que a la fecha la aplicación de materiales mesoporosos ordenados en la producción de biodiesel está limitada a materiales tipo SBA-1 y SBA-15 modificados con grupos amino o sulfo [14-16], y MCM-41 impregnado con KOH [17].

El desempeño de estos catalizadores heterogéneos aún no es favorable si se les compara con los catalizadores alcalinos homogéneos utilizados de manera comercial. Sin embargo, la búsqueda de acortar la diferencia entre ambos desempeños es hoy sujeto de investigación y motivo del presente trabajo.

Diversos materiales nanoestructurados con propiedades peculiares ya han dado lugar a un gran avance en distintos campos de la ciencia y la tecnología. Además, el descubrimiento de los nanotubos de carbono hizo crecer el interés por investigar profundamente nanoestructuras unidimensionales, tales como nanotubos, nanocables, nanobarras y nanocintas [21].

El dióxido de titanio ha atraído considerable atención y se ha investigado extensamente en las últimas décadas. Esto es debido a que posee una composición química peculiar y a sus múltiples aplicaciones en la purificación del medio ambiente y descomposición de contaminantes, fotocátalisis, celdas solares y baterías, así como en la producción y almacenamiento de energía [22]. Recientemente, numerosos materiales nanoestructurados basados en titania como lo son nanocables, nanotubos y nanobarras han sido sintetizados de forma exitosa. Los nanotubos de titania (TNT) en particular, han recibido gran atención debido a sus elevadas áreas superficiales específicas y sus estructuras en forma de tubo, las cuales aumentan el número de posibles sitios activos para la reacción, y así, mejoran las propiedades fotocatalíticas y la conversión en los efectos fotoeléctricos [23].

Existen diversas rutas para la síntesis de nanotubos de titania, las cuales incluyen el método de síntesis basados en plantilla, el método de sol-gel, deposición electroforética y el método hidrotérmico o por tratamiento químico. Sin





embargo, estos métodos, a excepción del método hidrotérmico, o bien no son adecuados para la producción a gran escala o no son capaces de producir nanotubos de muy bajas dimensiones, bien separados y cristalizados [24]. Los nanotubos de titania sintetizados por medio del tratamiento hidrotérmico (siendo éste un método relativamente simple) han demostrado una buena formación cristalina y la creación de una estructura pura en un solo paso. La fabricación de nanotubos de titania mediante esta vía, consiste en hacer reaccionar óxido de titanio con una disolución alcalina concentrada [24].

En el presente trabajo se desarrollaron nuevos catalizadores nanoestructurados con base en nanotubos de titania para la producción de biodiesel, los resultados obtenidos se dividieron en 3 capítulos.

En el capítulo III se sintetizaron y caracterizaron los nanotubos de trititanato de sodio (STNT), los cuales se evaluaron como catalizador en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol. En la evaluación catalítica, se estudió la influencia de factores como: cantidad de catalizador, relación molar metanol:aceite, tiempo y temperatura de reacción sobre el rendimiento de biodiesel. Se obtuvieron rendimientos altos (97-100 %) con el catalizador STNT a 8 horas de reacción a temperatura de ebullición del metanol, con 1-2 % en peso de catalizador y con relación molar metanol:aceite de 40:1. Además, se encontró que el catalizador STNT no requiere pre-tratamiento térmico a altas temperaturas (activación) para llevar a cabo la reacción de transesterificación. El reuso del mismo catalizador 3 veces presentó una disminución de aproximadamente 10% en la actividad catalítica. Los resultados más importantes de esta sección se encuentran publicados en el trabajo P. Hernández-Hipólito y col. [25].

En el capítulo IV, los nanotubos de trititanato de sodio se modificaron con potasio y se probaron como catalizadores para la producción de biodiesel. El potasio se agregó a los nanotubos con el fin de aumentar su basicidad y, por consiguiente, mejorar su actividad en la reacción de transesterificación. La



temperatura de síntesis y la relación molar NaOH:KOH fueron variadas, a fin de definir las mejores condiciones experimentales que dieran lugar a mejores sólidos con morfología nanotubular y carga de potasio. Los resultados obtenidos mostraron que la temperatura de síntesis óptima fue 140 °C. A esta temperatura, se obtuvieron nanotubos de trititanato de sodio con 1.5 % en peso de potasio cuando se utilizó la solución alcalina de síntesis con relación molar NaOH:KOH 9:1. En este caso, la proporción de sodio y potasio en el material sintetizado fue similar al usado en la síntesis. Un aumento en la proporción de 20 y 30 % en mol en la solución NaOH:KOH, permitió la obtención de nanotubos de titanato de sodio con mayor carga de potasio (3.2 y 3.3 % en peso). Como se esperaba, los nanotubos de trititanato de sodio modificados con potasio presentaron cantidad más alta de sitios básicos de fuerza media y alta que su contraparte con puro sodio (STNT) usada como referencia. Su actividad catalítica en la reacción de transesterificación también fue mayor que la muestra de referencia STNT. Los mejores resultados se obtuvieron con las muestras con 3.2 y 3.3 % en peso de potasio. La conversión de aceite de soya a metil ésteres obtenida con estos catalizadores a 80 °C y 1 h de reacción fue alrededor de 94-96 %. Los resultados más importantes de esta sección se encuentran publicados en el trabajo P. Hernández-Hipólito y col. [26].

Finalmente, en el capítulo V se estudió la influencia del cambio en la morfología del catalizador (diámetro de poro) sobre los parámetros cinéticos de la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol. Con los datos de actividad se realizó un estudio cinético considerando cinética de pseudo primer orden irreversible para la concentración de triglicéridos bajo condiciones de exceso de metanol. Se obtuvo que el valor de la energía de activación fue de 60 kJ mol<sup>-1</sup>, tanto para el catalizador STNT(3) (de 3 nm de diámetro) como para el STNT(5) (5 nm de diámetro), esto es prueba de que al modificar la morfología del catalizador, el mecanismo por el que procede la reacción es el mismo. Con respecto al biodiesel obtenido con ambos catalizadores, las muestras con



rendimientos superiores al 97 % cumplen con las especificaciones la norma ASTM D6751.

### **Bibliografía**

- [1] D. Laforgia, V. Ardit. *Bioresour. Technol.* 51 (1995) 53-59.
- [2] H. J. Kim, B. S. Kang, M. J. Kim, Y. M. Park, D. K. Kim, J. S. Lee, K. Y. Lee. *Catal. Today* 93-95 (2004) 315-320.
- [3] H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda. *J. Biosci. Bioeng.* 92 (2001) 405-416.
- [4] P.T. Vasudevan, B. Fu. *Waste Biomass Valor* 1 (2010) 47-63.
- [5] Y. Kuwahara, K. Tsuji, T. Ohmichi, T. Kamegawa, K. Moria, H. Yamashita. *Catal. Sci. Tech.*, 2 (2012) 1842-1851.
- [6] I. M. Atadashi, M. K. Aroua, A. Abdul Azis. *Renew. Energy.*, 36 (2011) 437-443.
- [7] F. Ma, M. H. Hana. *Bioresour. Technol.* 70 (1999) 1-15.
- [8] A. C, Pinto, L. L. N. Guarieiro, M. J. C. Rezende, N. M. Ribeiro, E. A. Torres, W. A. Lopes, P. A. de Pereira, J. B. de Andrade. *J. Braz. Chem. Soc.* 16 (2005) 1313 – 1330.
- [9] <http://www.imp.mx/petroleos/?imp=tipos>,
- [10] Standard specification for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels. Report no. D6751-08, ASTM 2008.
- [11] T. Issariyakul, A. K. Dalai. *Renew. Sust. Ener. Rev.* 31 (2014) 446-471.
- [12] Y. Dennis, C. Leung, X. Wu, M. K. H. Leung. *Appl. Energy* 87 (2010) 1083-1095.
- [13] J. M. Encinar, J. F. González, E. Sabio, M. J. Ramiro. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 2927-2391.
- [14] T. Eevera, K. Rajendran, S. Saradha, *Renew. Energy.* 34 (2009) 762-765.
- [15] D.A.C. Ferreira, M.R Meneghetti, S.M.P. Meneghetti, C.R. Wolf. *Appl. Catal. A: General* 317 (2007) 58-61.



- [16] P.S. Sreepersanth, R. Srinivasa, D. Srinivas, P. Ratnasamy. *Appl. Catal. A: General* 314 (2006) 148-159.
- [17] D.E. López, K. Suwannakarn, D.A. Bruce, J.G. Goodwin. *J. Catal.* 247 (2007) 43-50.
- [18] M. Di Serio, M. Cozzolino, R. Tesser, P. Patrono, F. Pinzari, B. Bonelli, E. Santacesaria. *Appl. Catal. A: General* 320 (2007) 1-7.
- [19] M. López Granados, M.D. Zafra Poves, D. Martín Alonso, R. Mariscal, F. Cabello Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, J.L.G. Fierro. *Appl. Catal. B: Environmental* 73 (2007) 317-326.
- [20] K. Narasimharao, D.R. Brown, A.F. Lee, A.D. Newman, P.F. Siril, S.J. Tavener, K. Wilson. *J. Catal.* 248 (2007) 226-234.
- [21] M. Snare, I. Kubickova, P. Maki-Arvela, K. Eranen, J. Warna, D.Yu. Murzin. *Chem. Eng. J.*, 134 (2007) 29-34.
- [22] W. F. Jiang, Y. F. Zhang, Y. S. Wang, L. Xu, A. J. Li. *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 1662-1665.
- [23] C.L. Wong, Y. N. Tan, A. R. Mohamed. *J. Env. Management* 92 (2011) 1669-1680.
- [24] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. *Langmuir* 14 (1998) 3160-3163.
- [25] P. Hernández-Hipólito, M. García-Castillejos, E. Martínez-Klimova, N. Juárez-Flores, A. Gómez-Cortés, T. Klimova. *Catal. Today*, 220-222 (2014) 4-11.
- [26] P. Hernández-Hipólito, N. Juárez-Flores, E. Martínez-Klimova, A. Gómez-Cortés, Xim Bokhimi, L. Escobar-Alarcón, T. Klimova. *Catal. Today* (2014) Article in press



## Antecedentes

### **Problemática**

La calidad del aire, además de ser afectada por factores climáticos y geográficos, tiene una relación directa con la cantidad de contaminantes emitidos a la atmósfera, los cuales son generados, entre otros factores, por la quema de hidrocarburos que provienen principalmente del sector transporte. Esto se debe a que la mayoría de los vehículos automotrices usan como combustibles gasolina y diesel producidos a partir del petróleo, cuya combustión genera diversos óxidos de nitrógeno y azufre ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ) [1].

Los  $\text{SO}_x$ , además de contribuir a la generación de lluvia ácida, ocasionan un fuerte ataque químico en la bomba inyectora, válvula de escape, colector de gases de escape, turbina, y sobre todo en los motores de turbo-inyección de los automóviles [2]. Por estas razones existe la tendencia mundial a reducir la cantidad total de azufre en los combustibles.

Debido a que las reservas del petróleo en el mundo se están acabando, además de los problemas ambientales ya mencionados, surge la necesidad de desarrollar nuevos combustibles alternativos que puedan ser usados en los vehículos actuales sin modificarlos significativamente. En este sentido, los biocombustibles se han posicionado como una solución viable a esta problemática [3].



### **Biocombustibles**

Aunque se denomina como biocombustible a todo aquel combustible de origen biológico que no se ha fosilizado [4], la definición más común los denomina como combustibles renovables por su origen biológico y que son obtenidos a partir de restos orgánicos o de materia renovable [5,6].

El origen de los biocombustibles puede ubicarse a finales del siglo XIX, cuando su finalidad principal era ser empleados como calefacción, para cocinar y otras necesidades. Debido a la evolución de la tecnología, en los últimos años su producción se enfocó en la comercialización, ya que se ha desarrollado un mercado estructurado disponible para su comercio. Actualmente, los biocombustibles están siendo utilizados para las necesidades básicas de energía: en forma de mezclas o como sustitutos para las fuentes de combustible tradicionales provenientes de petróleo [4].

Existen diversas formas de clasificar a los biocombustibles. A continuación se presentan los tres tipos de biocombustible de acuerdo a la materia prima de la que provienen [6]:

*Biocombustibles de primera generación:* se les denomina así ya que se producen a partir de materia prima de procedencia agrícola. Las principales fuentes son la caña de azúcar, los granos de maíz y diversos aceites de semillas de: girasol, soya, palma, ricino, colza, etc. [7]. También pueden utilizarse grasas animales, aceites de desecho doméstico y desperdicios sólidos orgánicos. Poseen ventajas como facilidad de procesamiento y bajas o nulas emisiones de gases de efecto invernadero. Sin embargo, se considera que debido a su producción, hay una competencia de los recursos que deberían destinarse al sector alimenticio hacia el sector energético [8].



*Biocombustibles de segunda generación:* se producen a partir de residuos agrícolas o forestales compuestos por celulosa, por ejemplo la paja de trigo, el aserrín, el bagazo de la caña de azúcar, los tallos y las hojas del maíz. Tienen la ventaja de que la energía producida es mayor con respecto a los biocombustibles de primera generación, también el hecho de que al disponer de más materias primas no comestibles no habrá competencia con el sector alimenticio, pueden ser generados en terrenos no agrícolas. Una de las desventajas que presentan estos biocombustibles es que no hay una gran disminución en las emisiones de gases de efecto invernadero durante el procesamiento de insumos, comparado con los de primera generación [9,10].

*Biocombustibles de tercera generación:* La materia prima son vegetales no alimenticios de crecimiento rápido y de alta densidad energética denominados “cultivos energéticos”. Algunos de estos insumos son los pastos perennes, árboles y plantas de crecimiento rápido y las algas verdes y verde-azules. Dentro de las ventajas que presenta, son la toma de CO<sub>2</sub> para la producción de los insumos y un balance positivo en la emisión de gases de efecto invernadero. Su desventaja es el uso de tierras de cultivo para sembrar las plantas destinadas al sector energético.

Otra clasificación de los biocombustibles es de acuerdo a su aspecto físico, el cual puede ser sólido, líquido o gas. De éstos, el 90% del uso de biocombustibles lo constituyen los líquidos y dentro de esta categoría los más importantes son el biodiesel y el bioetanol.

El bioetanol corresponde a un destilado líquido producido de la fermentación de los azúcares de plantas como: caña de azúcar, maíz, remolacha, yuca, trigo, sorgo, etc. Puede ser usado como combustible en forma pura en vehículos adaptados especialmente o mezclado con gasolina. Las mezclas con gasolina de hasta un 10 % de bioetanol no requieren de modificaciones a los motores y se les conoce como E10 [11,12].



Estados Unidos es el principal productor y consumidor mundial de bioetanol de acuerdo a estimaciones del USDA (United States Department of Agriculture); ya que en el ciclo 2006-2007 el 20% de la cosecha de maíz de este país tuvo como destino el procesamiento en las plantas de etanol. En Brasil (segundo productor mundial de bioetanol) se espera un crecimiento significativo de la utilización de caña de azúcar para la producción de bioetanol, impulsada por el crecimiento proyectado de la flota de vehículos Flex-Fuel [13].

Aunque el bioetanol ofrece numerosas ventajas frente a los combustibles que se utilizan actualmente, su utilización implicaría realizar cambios drásticos en la estructura del motor para un correcto funcionamiento. Por su parte el biodiesel puede ser utilizado en los motores de diesel ya existentes, por lo cual representa una de las alternativas más prometedoras para la sustitución gradual del petróleo como fuente energética.

### ***Biodiesel***

El término “biodiesel” etimológicamente significa cualquier combustible para motores diesel proveniente de la biomasa. La definición propuesta por la American Society for Testing Material (ASTM) lo describe como una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de fuentes renovables tales como aceites vegetales o grasas animales, y que puede ser empleado en motores diesel, este combustible se denomina B100 [14]. Físicamente, es un líquido que tiene un color que puede ir desde un tono amarillo hasta uno oscuro, el cual depende de la materia prima de origen, es prácticamente inmiscible en agua y sus propiedades son similares a las del diesel, por lo que se pueden mezclar con diesel de petróleo en cualquier proporción sin ningún inconveniente. El biodiesel debe cumplir con especificaciones establecidas con el fin de asegurar su calidad y correcto funcionamiento [14].





Las organizaciones ASTM en Estados Unidos y el ECS (Comité Europeo para la Estandarización) son las encargadas de regular la producción y uso del biodiesel. En la **Tabla 2.1** se presentan las especificaciones para el biodiesel de acuerdo con estas dos instituciones.

**Tabla 2.1** Especificaciones del biodiesel de acuerdo con las normas ASTM D6751 y EN14214.

Propiedad	Estados Unidos	Europa
	ASTM D6751-08	ECS 14214
	[14]	[15]
Agua y sedimentos (vol. %máx)	0.05	0.05
Viscosidad cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	1.9-6.0	3.5-5.0
Número mínimo de cetano	47	51
Número de acidez (mg KOH/g, máx)	0.50	0.50
Residuos de carbón (% wt, máx)	0.05	0.03
Total de glicerina libre (% wt, máx)	0.24	0.25
Contenido mínimo de ésteres (% wt)	-	96.5
Valor yodo (g I <sub>2</sub> /100g, máx)	-	120
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	-	860-900

Las propiedades más importantes del biodiesel (viscosidad, número de cetano y contenido de ésteres) están relacionadas directamente con los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) que lo constituyen. Diversas investigaciones han buscado la manera de relacionar las propiedades y la composición, mediante el estudio de compuestos puros o mezclas de compuestos puros para simular las características del biodiesel y así determinar las propiedades del biodiesel obtenido [16]. De las propiedades anteriores, la viscosidad es el parámetro que se emplea para medir su



calidad. Ésta es una propiedad reológica de los líquidos y se entiende como la resistencia que ofrecen éstos a fluir, debido a la fricción interna de un fluido sobre otro [17]. Sin embargo, para ser utilizado el biodiesel debe cumplir todos los requisitos necesarios para combustibles minerales de automoción.

Las propiedades descritas en la tabla anterior le dan al biodiesel una serie de ventajas y desventajas cuando se le compara con el diesel, en la **Tabla 2.2** se presentan las principales [18-21].

**Tabla 2.2** Ventajas y desventajas del biodiesel en comparación con diesel.

Ventajas	Desventajas
Alta lubricidad lo que extiende la vida útil de los motores.	Incompatibilidad a bajas temperaturas: posee malas propiedades a bajas temperaturas Su punto de congelación (PC), punto de nube (PN) y su punto de obstrucción de filtros fríos (POFF) son superiores o muy superiores, dificultando su uso en invierno o en lugares con temperaturas bajas durante la mayor parte del año.
Los ésteres derivados de AGL tienen números de cetano (NC) mayores que el diesel.	Tiene viscosidad mayor lo que puede causar problemas de pérdidas de flujo a través de los filtros e inyectores.
Producen combustiones más eficaces; lo cual: mejora el rendimiento de la combustión, disminuye la cantidad de partículas emitidas: CO y HC sin quemar y diluye el contenido de aromáticos reduciendo las partículas.	Las emisiones NO <sub>x</sub> aumentan debido al incremento de presión y temperatura en la cámara de combustión.
Se degrada de 4 a 5 veces más rápido que el diesel de petróleo.	Al ser un mejor solvente ataca toda pieza construida a partir de caucho o goma, por ejemplo las mangueras y juntas del motor.
Es más seguro de transportar y almacenar, ya que tiene un punto de inflamación elevado [3].	
Puede usarse puro o mezclarse en cualquier proporción con diesel sin necesidad de modificar significativamente el motor.	
Reduce casi en 100% las emisiones de SO <sub>x</sub> .	



### **Procesos de producción de biodiesel**

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

#### **Esterificación:**

Es la reacción que ocurre entre un ácido graso libre (AGL) y un alcohol en presencia de un catalizador ácido (en condiciones anhidras) para producir biodiesel. Para llevarla a cabo se utiliza como materia prima aceite con alto contenido de ácidos grasos libres [22].

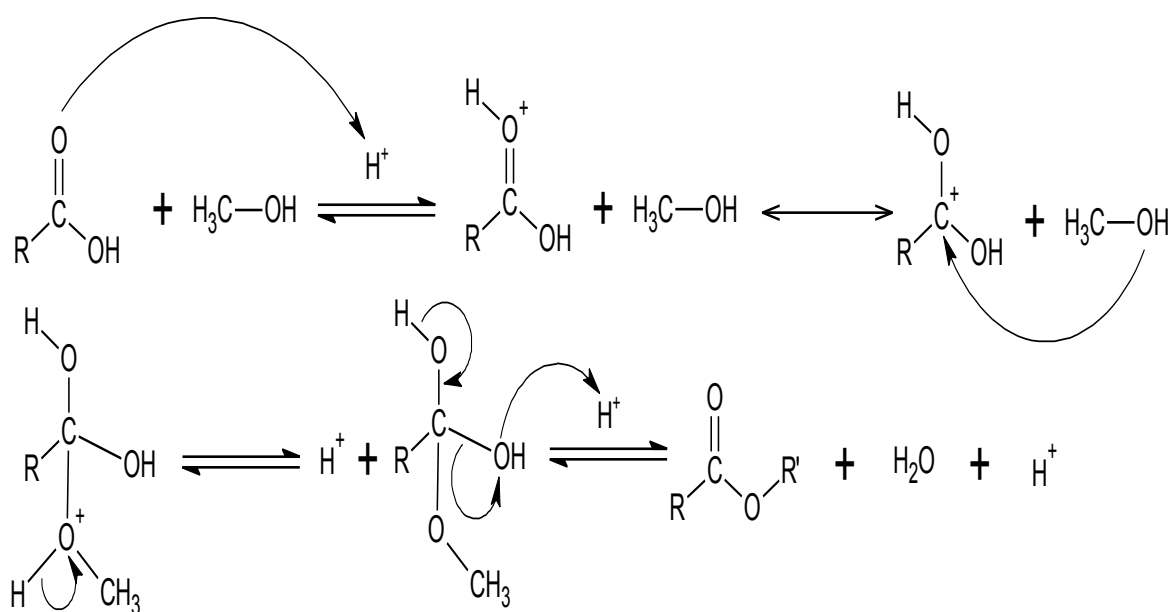
El catalizador más empleado en este proceso es el ácido sulfúrico concentrado, lo que permite trabajar a temperaturas bajas y disminuir el tiempo de reacción [23]. En la práctica, tiene varios inconvenientes, como el hecho de que el alcohol puede sufrir reacciones de eliminación formando olefinas, esterificación con el propio ácido sulfúrico o de formación del éter y el ácido orgánico que puede sufrir decarboxilación [24]. En la **Figura 2.1** se presenta el esquema general de la reacción de esterificación, en él se observa que un mol de ácido graso reacciona con un mol de alcohol en presencia del catalizador ácido para producir un mol de éster y un mol de agua.



**Figura 2.1** Esquema general de la reacción de esterificación de un ácido graso con alcohol en presencia de un catalizador ácido.



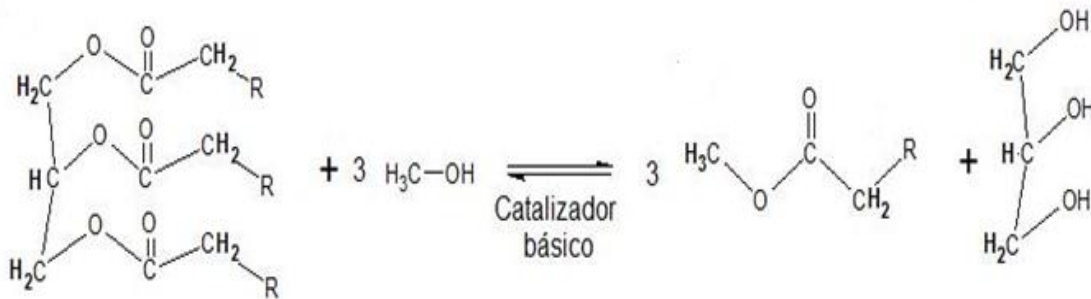
Se trata de una reacción reversible y es necesario conocer las condiciones adecuadas para desplazar el equilibrio hacia la formación de productos. En la **Figura 2.2** se presenta el mecanismo de la reacción de esterificación de un ácido graso con metanol, en ella se observa que el catalizador ácido protona el grupo carboxilo en el ácido graso, que posteriormente reacciona directamente con un alcohol para producir un intermediario tetraédrico; del cual finalmente se regenera el catalizador y se produce una molécula de éster y una de agua.



**Figura 2.2** Mecanismo para la reacción de esterificación de un ácido graso con metanol en presencia de un catalizador ácido.

### Transesterificación

Es el método más común de producción de biodiesel y también es llamado alcoholólisis en presencia de un catalizador. Esta reacción es reversible y está limitada por el equilibrio. El tipo de materia prima y alcohol usado en la reacción afectan la calidad y costo de producción. Alcoholes de cadena larga aumentan la viscosidad. En la **Figura 2.3** se muestra el esquema de reacción de la transesterificación.



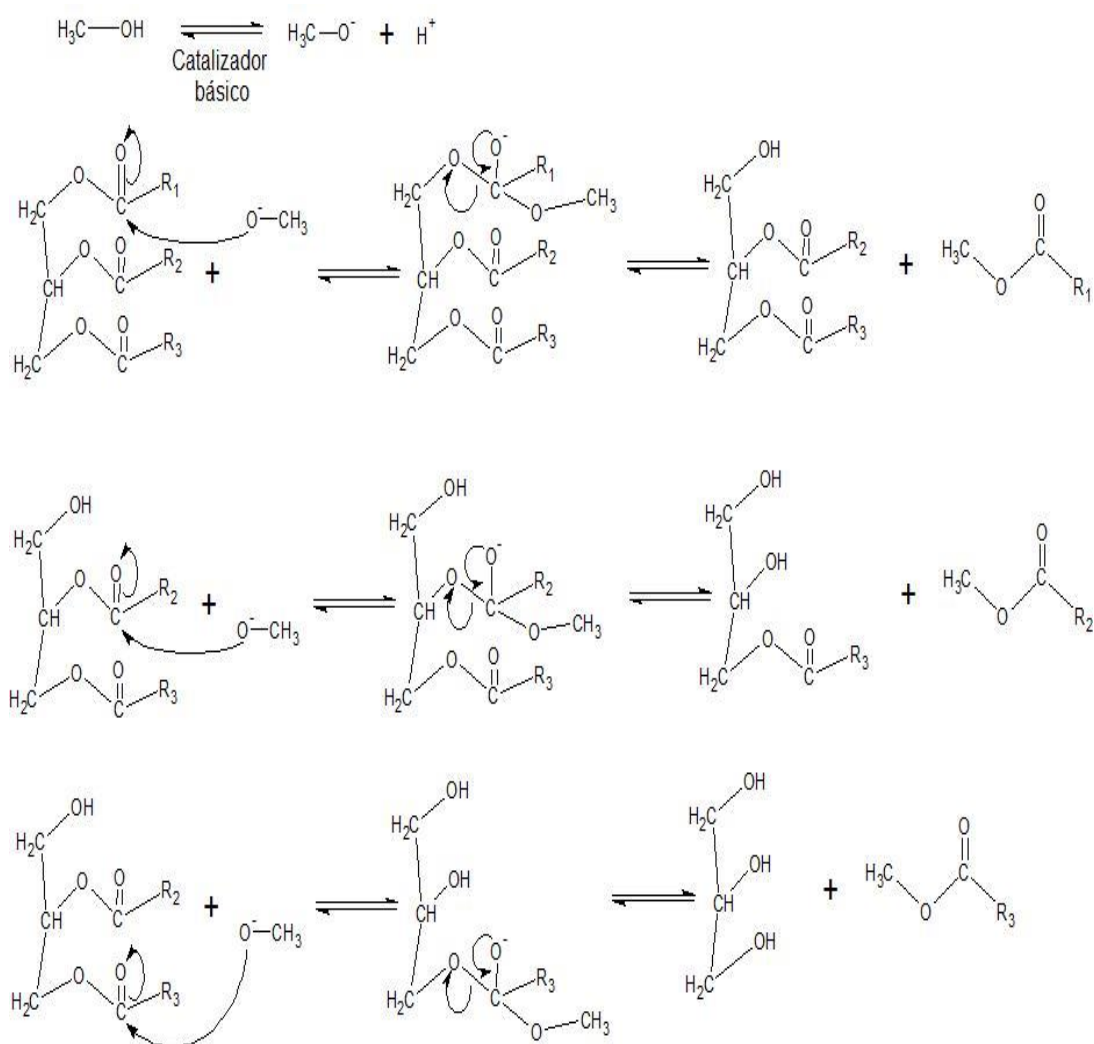
**Figura 2.3** Esquema general de la reacción de transesterificación con metanol.

Estequiométricamente, se requieren 3 moles de alcohol por cada mol de triglicérido, aunque en la práctica se emplea exceso de alcohol para desplazar el equilibrio de la reacción. Los alcoholes más utilizados son el metanol y el etanol, debido a su bajo costo y a que los ésteres producidos con éstos son más ligeros [25].

La reacción de transesterificación a pesar de ser un proceso muy utilizado a nivel industrial presenta algunos inconvenientes, como que se requiere materia prima de alta calidad, ya que si el aceite o grasa contiene más de 4% de AGL, se requiere realizar un pretratamiento mediante un proceso de esterificación ácida para eliminarlos. También, durante la reacción se requiere agitación continua para minimizar los problemas de transferencia de masa entre las fases para mezclar el aceite o la grasa con el alcohol y el catalizador, así como incrementar la temperatura para que se lleve a cabo la reacción. Otro es que en ocasiones se forman emulsiones durante el curso de la reacción, que posteriormente causan dificultades al separar y purificar el biodiesel. Debido a que la temperatura de ebullición del metanol es de aproximadamente 64.7 °C, a presión atmosférica es recomendable llevar a cabo la reacción a temperaturas más altas [25].



En la **Figura 2.4** se muestra el mecanismo de reacción para la transesterificación entre un triglicérido y metanol en presencia de un catalizador alcalino, en el cual se observa que la transesterificación es una secuencia de 3 reacciones reversibles consecutivas donde el triglicérido se transforma sucesivamente a diglicérido, monoglicérido y finalmente a glicerina y en cada una de las cuales se produce una molécula de metil éster. La glicerina también suele ser recuperada y utilizada debido a sus diversas aplicaciones industriales.



**Figura 2.4** Mecanismo para la reacción de transesterificación de un triglicérido con metanol en presencia de un catalizador básico.



En mecanismos como el de la transesterificación que se llevan a cabo en presencia de catalizador existen factores que deben ser controlados ya que afectan el rendimiento de la reacción [26-29]. En este caso de producción de biodiesel, algunos de ellos se enlistan a continuación:

*Cantidad de alcohol:* es un factor muy importante, se usa un exceso de alcohol para asegurar que las grasas se conviertan completamente a ésteres, ya que se desplaza el equilibrio hacia la formación de productos por tratarse de una reacción reversible. Además de que mejora la calidad del producto final.

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

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

*Cantidad de catalizador:* Conforme aumenta la concentración del catalizador, la conversión de triglicéridos y el rendimiento del biodiesel lo hacen también. Esto es porque una cantidad insuficiente de catalizador provoca una transformación incompleta de los triglicéridos en ésteres, pero una cantidad excesiva provoca que los triglicéridos reaccionen para formar jabones [30].



### ***Tipos de catálisis en transesterificación***

Además de los factores mencionados anteriormente, el rendimiento en la reacción de transesterificación también se ve afectado por el tipo de catálisis que se utilice para realizarla. La catálisis se puede clasificar en dos tipos dependiendo de la naturaleza del catalizador: ácida o básica. La catálisis ácida tiene la ventaja de que se pueden procesar materias primas con altos contenidos de AGL; así que no es necesarios que sea de alta pureza; sin embargo, para alcanzar rendimientos altos se requieren tiempos de reacción largos.

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

Por ello, la catálisis básica trabaja de manera óptima con aceites vegetales de alta calidad y baja acidez, que por tanto son más costosos que los aceites de desecho. Ya que para utilizar aceites de rehúso con altas cantidades de AGL, se necesitaría un paso adicional de desadificación o pre-esterificación [30]. Dado que la catálisis básica es la más utilizada, en el presente trabajo de investigación se trabajó con este tipo de catálisis. A su vez, la catálisis básica se divide en dos tipos de acuerdo a la fase en la que se encuentren tanto del catalizador como las materias primas: homogénea, heterogénea. Cada una de ellas posee una serie de ventajas y desventajas, las principales se presentan a continuación.

#### **Catálisis Básica Homogénea:**

La mayoría de las plantas comerciales productoras de biodiesel que existen en la actualidad, utilizan catálisis homogénea básica; debido a los altos rendimientos que se obtienen con ésta (>95 %) bajo condiciones moderadas de temperatura y presión (temperatura ambiente y presión atmosférica en la mayoría de los casos). A





pesar de esto, este proceso es susceptible de mejoras debido a las dificultades que presenta en la etapa de recuperación de productos debido a la formación de emulsiones y al hecho de que debido a que el catalizador se encuentra en fase líquida no se puede recuperar para su posible reutilización; esto se suma al hecho de que se generan aguas residuales con pH elevado, que son nocivas para el medio ambiente. Los catalizadores más empleados en la catálisis básica homogénea son los hidróxidos y metóxidos de sodio y potasio ya que son baratos y poseen una alta basicidad.

### **Catálisis Básica Heterogénea:**

El uso de catálisis básica heterogénea para la transesterificación de triglicéridos se ha considerado como la forma principal para reducir el costo de producción del biodiesel a nivel industrial, debido a que el uso de catalizadores heterogéneos elimina los problemas asociados con la catálisis homogénea ya que simplifica las operaciones de recuperación y elimina las corrientes de desecho. Los catalizadores básicos sólidos tienen varias ventajas: su naturaleza menos corrosiva, conllevan operaciones más seguras y amigables con el ambiente, y se pueden recuperar fácilmente de la mezcla de reacción lo que abre la posibilidad de su reutilización. Por estas razones, en los últimos años varios grupos de investigación han enfocado sus esfuerzos en la búsqueda de diversos materiales con propiedades adecuadas para ser utilizados como catalizadores heterogéneos en este proceso. En la **Tabla 2.3**, se presenta una lista de catalizadores sólidos utilizados para la reacción de transesterificación, así como la materia prima utilizada y el rendimiento obtenido con cada uno. Los catalizadores que se presentan en la **Tabla 2.3** son óxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos debido a su bajo costo, o son sales o hidróxidos de estos metales soportados en diferentes materiales. Como se observa en algunos casos se obtienen rendimientos del 100 % a tiempos cortos de reacción. Todos estos catalizadores parecen ser una buena opción para sustituir al catalizador homogéneo convencional, ya que tienen la ventaja de que se pueden recuperar fácilmente de la mezcla de reacción; sin embargo, la mayoría de



éstos requieren pre-tratamiento térmico para activarlos antes de la reacción, lo que conlleva a gastos de energía adicionales.

**Tabla 2.3** Actividad de catalizadores básicos comúnmente usados en la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel [22, 26, 37-45].

Catalizador	Materia Prima	Rendimiento (%)	Tiempo (h)
MgO	Aceite de soya	99	0.17
	Aceite de soya	98	1
	Aceite de girasol	100	0.17
	Jatropha curcas	93	2.5
CaO	Aceite de soya	93	3
	Tributirato	95	2
	Aceite de girasol	93	1.5
	Tributirato	100	0.17
Li-CaO	Aceite de canola	94.9	1
Na, K, Li-BaO	Aceite de canola	97.5	4
MgO-CaO	Tributirato	60	3
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO	Aceite de soya	94.3	1
Na-Li-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aceite de soya	99	2
Li-ZnO	Aceite de soya	96.3	3
Kf/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aceite de soya	99	3
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aceite de palma	95	3
KOH/MgO	Aceite de soya	95.4	7 a 9
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /MgO	Aceite de soya	93	2
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /CaO	Aceite de soya	100	3
KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aceite de girasol	87.4	7
KOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aceite de palma	90	2
KNO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aceite de canola	87	7
CaZrO <sub>3</sub>	Jatropha curcas	89	10
Mg-Al			6
Hidrocalcitas	Aceite de soya	96	
SrO	Aceite de soya	95	0.5

Todos los catalizadores de tabla fueron evaluados en la reacción de transesterificación con metanol y la cantidad de catalizador utilizada fue de 1 -10 % en peso de catalizador.



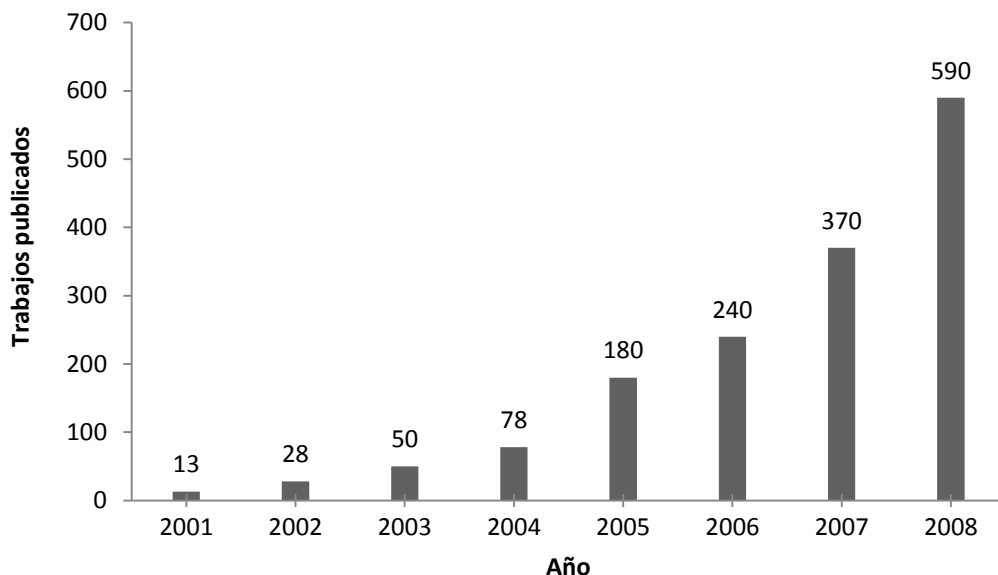
También se puede observar que la investigación para producir biodiesel utilizando catalizadores con base en materiales nanoestructurados, es un área que no se ha desarrollado y de la cual se pueden investigar distintos catalizadores que permitan aprovechar las excelentes propiedades de éstos en el área de producción de biocombustibles.

### **Catalizadores nanoestructurados**

Con el reciente advenimiento de la nanotecnología; la investigación y el desarrollo de materiales nanoestructurados han ganado importancia sin precedentes. Se han descubierto, a gran velocidad nuevos materiales y nuevas aplicaciones en catálisis. Simultáneamente, está surgiendo la innovación de nuevos instrumentos para la fabricación, manipulación, caracterización y evaluación de estos materiales. Se conoce como nanomateriales a aquellos materiales en los cuales al menos una de sus dimensiones es menor a 100 nm [46].

Estos materiales han tenido un auge muy importante en áreas como: medicina, farmacia, ingeniería química, ingeniería ambiental, entre otras. La nanotecnología ofrece el potencial para diseñar, sintetizar y controlar características de estos materiales a escala nanométrica. De esta forma, en el área de catálisis heterogénea, la nanotecnología puede ayudar a diseñar un catalizador ideal con propiedades adecuadas, en donde se tenga control de la formación de sitios activos, para obtener materiales altamente activos y selectivos en determinados procesos [46-48].

En este trabajo se utilizó de un material nanoestructurado con base en dióxido de titanio, como los son los nanotubos de trititanato de sodio, ya que los trabajos publicados a cerca de la aplicación de estos materiales han tenido un crecimiento significativo, como se muestra en la **Figura 2.5**.



**Figura 2.5** Número de publicaciones anuales acerca de nanotubos de  $TiO_2$ .

El hecho de que el  $TiO_2$  haya tenido diversas aplicaciones en distintas investigaciones en los últimos años, es debido a sus propiedades fotocatalíticas y por ser un material semiconductor. También se ha implementado su uso en aeronáutica, celdas solares, fotocátalisis heterogénea, generación de hidrogeno e incluso como soporte de algunos catalizadores usados en catálisis ambiental [49].

El óxido de titanio existe comúnmente en tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brookita. Cada una presenta propiedades diferentes, siendo la fase anatasa es la que tiene mayor aplicación. A pesar de las diversas propiedades y aplicaciones del  $TiO_2$ , su principal desventaja es que posee área superficial baja ( $<100 \text{ m}^2/\text{g}$ ) lo que limita su aplicación en catálisis. Por esta razón diversos trabajos de investigación se han dedicado precisamente a la obtención de un material de área superficial elevada que sea capaz de aprovechar las propiedades que ofrece el óxido de titanio, controlando su tamaño de partícula, morfología y fase cristalina para mejorar substancialmente sus propiedades catalíticas.



La forma más sencilla de modificar la estructura y propiedades texturales del  $\text{TiO}_2$  es convirtiéndolo en nanotubos, los cuales son materiales estratégicos para aplicaciones en los que se involucran fenómenos de adsorción (como en catálisis) ya que incrementan el área de contacto al exponer su superficie interna, superficie externa, superficie en los vértices y superficie en las regiones interlaminares que componen las paredes.

### ***Nanotubos de trititanato de sodio (STNT)***

Recientemente se han reportado técnicas para la síntesis de  $\text{TiO}_2$  con morfología nanotubular. Los métodos desarrollados para la fabricación de nanotubos comprenden desde métodos asistidos con plantillas, proceso sol-gel, oxidación anódica electroquímica y tratamiento hidrotérmico [51, 52].

*Síntesis mediante plantilla:* este método utiliza las propiedades morfológicas perfectamente conocidas de los materiales empleados como plantillas para construir materiales con morfología similar. Una desventaja de esta ruta de síntesis es que en la mayoría de los casos, los materiales que son empleados como plantillas, se tienen que destruir después de la síntesis con lo que se incrementa el costo de producción [52].

Algunos materiales han sido usados como plantillas en la elaboración de nanotubos, estos incluyen desde el uso de diversos compuestos orgánicos, tales como precipitados de sales de platino y también se emplea la alúmina. Con ésta última su superficie interna de los poros cilíndricos se utiliza para la deposición de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  de diversos precursores. Después de remover la alúmina, el diámetro externo de los STNT corresponde al diámetro de poro de la alúmina, el diámetro interno y espesor de pared dependen de las condiciones de síntesis [52].

*Síntesis electroquímica anodización de Ti:* En 2001 Grimes y colaboradores [53] reportaron la preparación de nanotubos en matrices organizadas mediante la



anodización directa de hojas de titanio en una solución electrolítica de  $\text{H}_2\text{O}$ -HF a temperatura ambiente. Los STNT fueron orientados en la misma dirección perpendicular de la superficie del electrodo, formando una película continua.

Con esta ruta de síntesis se pueden obtener matrices de arreglos de tubos que tienen una estructura cristalina uniforme. Algunos de los electrolitos empleados en la síntesis de STNT son;  $\text{NH}_4\text{F}$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , HF en una mezcla de dimetil sulfoxido-etanol, fosfato, acetato,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -NaF. Con este método, la morfología que se obtiene para los nanomateriales es un espesor de película (o longitud de los tubos) de 300 nm, diámetro interno promedio de 90 nm. Debido a las características obtenidas mediante esta ruta de síntesis, estos materiales tienen aplicación fotocatalítica [52].

### **Tratamiento hidrotérmico**

En 1998 Kasuga y colaboradores [54] fueron los primeros en reportar el método de preparación de STNT, sin la necesidad de emplear plantillas. El tratamiento hidrotérmico consiste en la reacción de  $\text{TiO}_2$ , con una solución concentrada de NaOH (10 M) en un reactor batch de polytetrafluoretileno a temperaturas moderadas (90-170 °C). Después del tratamiento hidrotérmico prosigue un lavado con agua y HCl 0.1 M y una etapa de secado, para remover la mayor cantidad de agua presente en las nanoestructuras sintetizadas.

Con estas condiciones de síntesis se obtienen STNT con características morfológicas de diámetro interno de alrededor de 5 nm, diámetro externo 8 nm, longitud promedio de 100 nm. Diversos grupos de investigación han tratado de modificar las condiciones de síntesis con la finalidad de elucidar el mecanismo de formación de estas estructuras nanotubulares, la composición, o bien, mejorar las características morfológicas de los STNT obtenidas empleando las condiciones descritas por Kasuga y col. [55]. Estudios más recientes mostraron que las



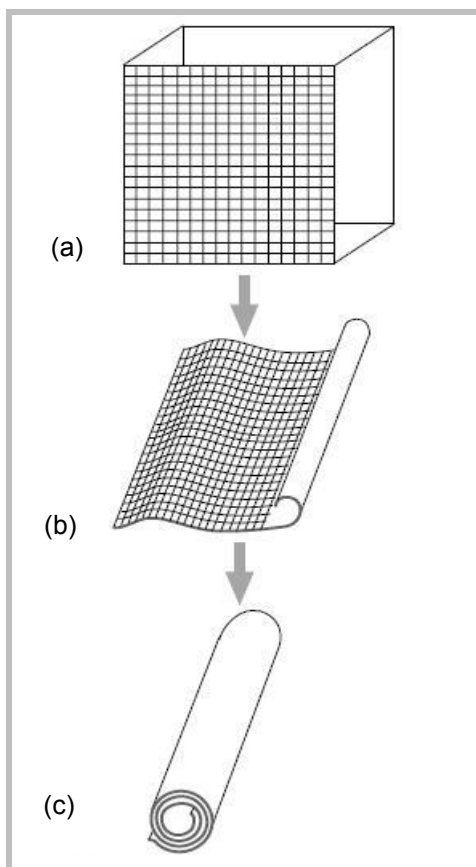
propiedades estructurales de STNT se pueden modificar variando las condiciones de síntesis.

Actualmente, el método hidrotérmico es ampliamente usado en la producción de STNT, debido a las múltiples ventajas: es económico, fácil de operar, tiene una alta reactividad, bajo requerimiento energético, es amigable con el ambiente y relativamente simple de operar. Consta de tres etapas principales durante el proceso de fabricación: (a) generación de los STNT alcalinos (b) lavado con HCl, (c) secado de las estructuras [56]. El estudio de Kasuga concluyó que el proceso de lavado con ácido es crítico para la formación de los STNT [56, 57].

Du et al. [58] modificaron el tratamiento hidrotérmico, obteniendo nanotubos a 130 °C, sin lavar con agua y ácido clorhídrico y concluyeron que los STNT no fueron de  $TiO_2$ , sino de  $H_2Ti_3O_7$ . Sun y Li [59] siguieron una ruta de síntesis similar y concluyeron que el proceso de lavado ayuda a la formación de STNT y determinaron que su composición no es solo  $TiO_2$  sino  $Na_xH_{2-x}Ti_3O_7$  ( $x=0.75$ ). Aún después de muchos estudios, la forma en que se lleva a cabo el mecanismo de formación de los nanotubos no se conoce con certeza.

Al respecto se han propuesto diversas teorías para explicarlo, las más aceptadas por algunos grupos de investigación son las siguientes:

Yuan y Su [60] propusieron que la estructura cristalina de  $TiO_2$  representada por  $TiO_6$  tridimensional se modifica durante la síntesis hidrotérmica. Los enlaces  $Ti-O-Ti$  se rompen y se producen láminas de titanato, las hojas de titanato se desprenden en nano hojas y estas posteriormente se enrollan formando nanotubos. Los iones de  $Na^+$  son intercambiados y eliminados después del lavado con ácido y agua desionizada [60]. El esquema propuesto se presenta en la **Figura 2.6**.



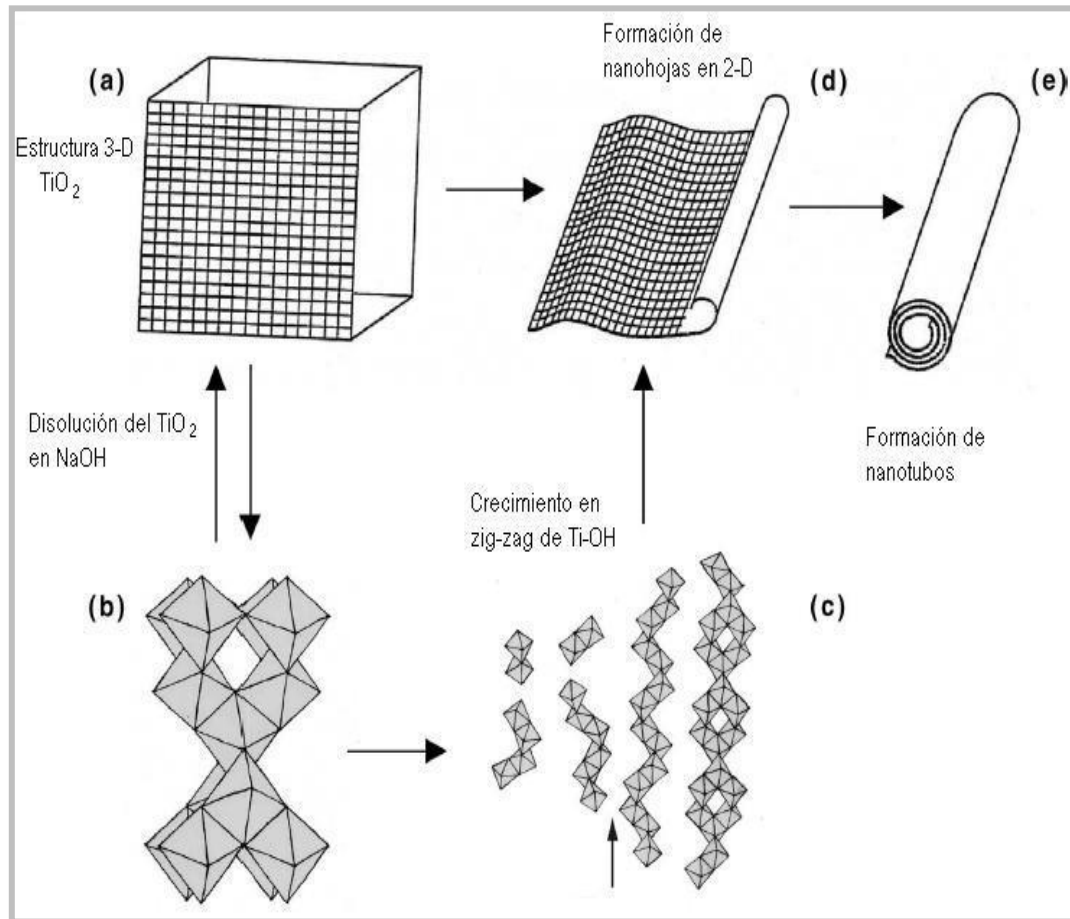
**Figura 2.6** Esquema de formación de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  (a) estructura 3-D del  $\text{TiO}_6$ , (b) formación de nanohojas, (c) formación de nanotubos.

Otro mecanismo, que es el más aceptado actualmente fue propuesto por Wang y sus colaboradores [57]. Este mecanismo propone que inicialmente la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  es disuelta por el  $\text{NaOH}$ , posteriormente los enlaces de  $\text{Ti-O-Ti}$  comienzan a re-ensamblarse formando puentes entre los grupos hidroxilo y los iones  $\text{Ti}$ , dando como resultado una estructura en zig-zag. Esto produce un crecimiento en una sola dirección. Lateralmente ocurre la formación y crecimiento de puentes entre los  $\text{Ti}$  del centro en otra dirección. Este proceso origina la formación de hojas cristalinas bidimensionales. En el tratamiento a altas temperaturas, el número de enlaces insaturados al final de la hoja se incrementa, para saturar estos enlaces finales y reducir la relación superficie:volumen, las



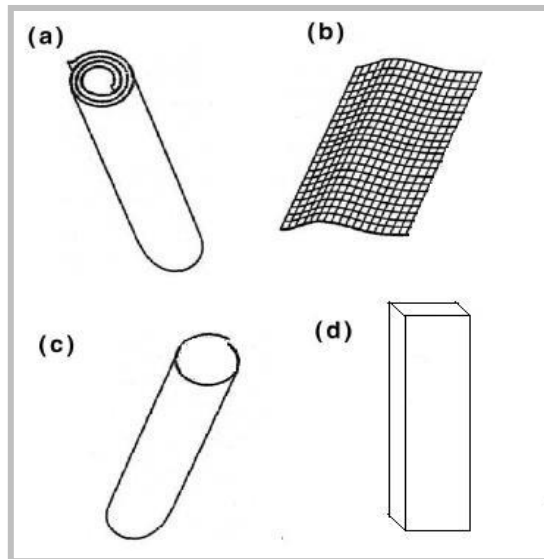


hojas se enrollan, disminuyendo la energía total. En la **Figura 2.7** se muestra el proceso de formación de los STNT descrito anteriormente [57].



**Figura 2.7** Descripción gráfica del proceso de formación de TNT propuesto por Wang et al. [57] (a) Estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$ , (b) Ruptura de los enlaces y formación de nuevos enlaces por puentes de  $\text{Ti-OH}$ , (c) Crecimiento de la estructura en dos dimensiones en zig-zag, (d) Formación y enrollamiento de las nanofojas, (e) Nanotubo.

Modificando una o varias de las etapas descritas en los mecanismos anteriores, cambian las propiedades y morfología de los nanotubos obtenidos. En la **Figura 2.8** se muestra cuatro diferentes morfologías de titanatos, que pueden ser observados durante la síntesis de STNT mediante el tratamiento hidrotérmico.



**Figura 2.8.** Morfologías de nanopartículas obtenidas empleando tratamiento hidrotérmico: (a) Nanotubos, (b) Nanofojas (c) Nanorodillos y (d) Nanofibras.

Los nanotubos (**Figura 2.8 a**) tienen una geometría que se distingue por ser cilindros con una cavidad hueca en el centro a lo largo del tubo. La relación longitud/diámetro de los tubos usualmente es grande. Las paredes de los STNT son siempre multicapas y el número de capas varía de 2 hasta 10.

Los TNT pueden ser producidos por el pliegue de nanofojas (**Figura 2.8 b**). Hay dos tipos de nanofojas: nanofojas con una sola capa, las cuales son aisladas y planas o bien nanofojas con múltiples capas, las cuales se encuentran enlazadas. Ambos tipos de nanofojas son muy delgadas y pueden ser encontradas en forma plana o curvada. Las dimensiones de las nanofojas son menores a 10 nm de espesor y más de 100 nm de longitud. Esta morfología se presenta usualmente en la etapa de preparación o como pequeñas impurezas en el producto final [53].

Los nanorodillos o nanoalambres (**Figura 2.8 c**) son cilindros sólidos largos, con una base circular; los nanoalambres son más largos que los nanorodillos. Ambas estructuras no tiene morfología interna de capas, pero tienen una relación



longitud/diámetro similar a los nanotubos. Este tipo de morfología es encontrada en los tubos que son sometidos a tratamientos a altas temperaturas [61].

Las nanofibras son paralelepípedos sólidos, largos. Estas estructuras presentan una buena cristalinidad. Pueden ser encontradas en forma recta o curvada. Este tipo de estructuras son obtenidas durante el tratamiento hidrotérmico a altas temperaturas [61].

Murciano y colaboradores [62] encontraron que la longitud de los STNT es mayor a 1  $\mu\text{m}$  a 20 rpm. Este fenómeno se atribuyó a que se incrementa la transferencia de masa, facilitando la formación de nanohojas de titanato más grandes. El tamaño de partícula también puede ser afectado por la relación  $\text{TiO}_2/\text{NaOH}$  durante el tratamiento [63]. Existe una dependencia entre las propiedades morfológicas y las características de los STNT obtenidas, con las condiciones de tratamiento empleadas tales como; a) materia prima, b) pretratamiento c) temperatura de síntesis, d) post-tratamiento. Estos parámetros tienen injerencia en el tipo de estructura cristalina, el área superficial, y las características de los materiales sintetizados con el tratamiento hidrotérmico.

Por las excelentes propiedades básicas y texturales que poseen los nanotubos de trititanato de sodio, además del hecho de que hasta el momento no se han probado estos materiales como catalizadores heterogéneos en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol para producir biodiesel; los nanotubos de trititanato de sodio fueron elegidos como material para probar como catalizador en el presente trabajo de investigación.

### **Bibliografía**

- [1] F. Ma, M.A. Hanna. *Bioresource Techn.* 70 (1999) 1-15.
- [2] A.C. Pinto, L.L.N. Guarieiro, M.J.C. Rezende, N.M. Ribeiro, E. A. Torres, W.A. Lopes, P.A. de P. Pereira, J.B. de Andrade. *J. Braz. Chem. Soc.* 16 (2005) 1313-1330.



- [3] J. K. Rodríguez-Guerrero, M. F. Rubens, P. T. V. Rosa. *J. of Supercritical Fluids*, 83 (2013)124 – 132.
- [4] M. C. Michelena. *Los biocombustibles*. Ediciones Mundi-Prensa, 2ª. Ed (2008) 87-89.
- [5] K. Dutta, A. Daverey, J-G. Lin. *Renew. Energy* 69 (2014); 114-122.
- [6] S. N. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout, A. K. Dalai. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 14 (2010); 578-597.
- [7] M. J. Ramos, C. M. Fernández, A. Casas, L. Rodríguez, A. Pérez. *Bioresource Techn.* 100 (2009) 261-268.
- [8] A. Demirbas. *Appl. Energy* 86 (2009) S108-S117.
- [9] P. Felizardo, M.J. Neiva Correia, I. Raposo, J.F. Mendes, R. Berkemeier. *Waste Management* 26 (2006) 487–494.
- [10] R. S. Watkins, A.F. Lee, K. Wilson. *Green Chemistry* 6 (2004) 335–340.
- [11] R. Singh, A. Shukla. *Renew. Sust Energy Reviews* 32 (2014) 713-728.
- [12] J. C. López-Linares, I. Romero, C. Cara, E. Ruíz, M. Moya, E. Castro. *Fuel* (2014) 112-118.
- [13] F. Ganduglia. *Manual de Biocombustibles*. IICA (2009) 71-80.
- [14] American Society for Testing Materials (ASTM) Standard D6751-12. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels. ASTM, PA. West Conshohocken, 2012.
- [15] European Committee for Standardization. ECS 14214: automotive fuels- fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines- requirements and test methods. Report n. EN 14214:2008. Management –Center; (2008).
- [16] G. Knothe, J. Van Gerpen, J. Krahl, *The Biodiesel Handbook*, IL: AOCS Press (2005) 94-109.
- [17] I. G. Currie. *Fundamental Mechanics of Fluids*. Mc Graw-Hill, 2ª Edición (1993) 40-55.



- [18] L. Coniglio, J. A. P. Coutinho, J-Y. Clavier, F. Jolibert, J. Jose, I. Mokbel, D. Pillot, M-N. Pons, M. Segent, V. Tschamber. *Progress Energy Comb. Sci.* 43 (2014) 1-35.
- [19] A. Demirbas. *Prog. Energy Combust. Sci.* 31 (2005) 466-487.
- [20] X. Liu, H. He, Y. Whang, S. Zhu. *Catal. Commun.* 8 (2007) 1107-1111.
- [21] H. Li, W. Xie. *Catal Letter* 107 (2006) 25-30.
- [22] M. E. Borges, L. Díaz. *Renew. Sust. Energy Rev.* 16 (2012) 2839-2849.
- [23] M. Sultania, J. S. P. Rai, D. Srivastava, J. Hazard. *Mater.* 185 (2011) 1198-1204.
- [24] A. Pandey. *Handbook of Plant-Based Biofuels*, CRC Press, **1a Ed.** (2009).
- [25] I. B. Banković-Ilić, I. J. Stojković, O. S. Stamenković, V. B. Veljkovic, Y-T. Hung. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 32 (2014); 238–254.
- [26] X. Liu, H. He, Y. Wanj, S. Zhu, X. Piao. *Fuel* 87 (2008) 216-221.
- [27] P-L. Boey, G. P. Maniam, S. A. Hamid. *Bioresource Techn.* 100 (2009) 6362-6368.
- [28] R. S. Watkins, A. F. Lee, K. Wilson. *Green Chem.* 6 (2004) 335-340.
- [29] H. J. Kim, B. S. Kang, M. J. Kim, Y. M. Park, D. K. Kim, J. S. Lee, K. Y. Lee. *Catal. Today* 93-95 (2004) 315-320.
- [30] M. Fangrui, A. H. Milford. *Bioresource Techn.* 70 (1999).
- [31] D. Y. C. Leung, W. Xuan, M. K. H. Leung. *Appl. Energy.* 87 (2010) 1083-1095.
- [32] U. Rashid, F. Anwar. *Fuel* 87 (2008) 265-273.
- [33] U. Rashid, F. Anwar, G. Knothe. *Biomass Bioenergy* 32 (2008) 1202-1205.
- [34] N. Azcan, A. Danisman. *Fuel* 86 (2007) 2639-2644.
- [35] N. Dizge, C. Aydier, D. Y. Imer, M. Bayramoglu, A. Tanriseven, B. Keskinler. *Bioresourc. Technol.* 100 (2009)1983-1991.
- [36] N. Dizge, B. Keskinler. *Biomass Bioenergy* 32 (2008)1274-1278.
- [37] E. Li, V. Rudolph. *Energy Fuels* 22 (2008) 145–149.



- [38] T. V. Palligarnai, F. Boyi. Waste Biomass Valor 1 (2010) 47-63.
- [39] X. Liang, S. Gao, H. Wu, J. Yang. Fuel Process Technol. 90 (2009) 701-704.
- [40] C. S. MacLeod, A. P. Harvey, A. F. Lee, K. Wilson. Chem. Eng. 135 (2008) 63-70.
- [41] S. Yan, M. Kim, S. O. Salley, K. Y. S. Ng, Appl. Catal. A: Gen., 360 (2009) 163-170.
- [42] W. Xie, H. Peng, L. Chen, Appl. Catal. A: Gen. 300 (2006)67–74.
- [43] Y.C. Sharma, B. Singh, J. Korstad, Fuel 90 (2011) 1390-1324.
- [44] Y. Shimada, Y. Watanabe, A. Sugihara, Y. Tominaga. J. Mol. Catal B: Enzym. 17 (2002) 133-142.
- [45] M. Di Serio, M. Cozzolino, R. Tesser, P. Patrono, F. Pinzari, B. Bonelli. Appl. Catal. A: Gen. 320 (2007) 1-7.
- [46] S. Mozia, E. Borowiak-Palen, J. Przepiórski, B. Grzmił, T. Tsumura, M. Toyoda, J. Grzechulska-Damszel, A.W.Morawski. J. Phys. Solids 71 (2010) 263-272.
- [47] T. A. Dorling, R. L. Moss. J. Catal. 5 (1966) 111-115.
- [48] H-H. Ou, S.-L. Lo. Sep. Purif. Technol. 58 (2007) 179-191.
- [49] F. Membrives, M. J. Santillan, S. Clavisjo, S. Moreno, N. Bertani. *Obtención de nanoestructuras por síntesis hidrotermal*. Departamento de Materiales, Universidad Nacional de Cuyo.
- [50] J. A. Toledo, A. Chavez, M. A. Cortes, F. Alvarez. *Nanostructured titanium oxide material and method of obtained same*. Patente, (2004).
- [51] O. U. Hsin-Hung, L. Shang-Lien. Sep. and Purif. Technol. 58 (2007) 179-191.
- [52] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, F. C. Walsh, Advance Mater. 18 (2006) 2807-2824.
- [53] D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu, R. S. Singh, Z. Chen, E. C. Dickey. J Mater. Res. 16 (2001) 3331-3334.



- 
- [54] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. *Langmuir* 14 (1998) 3160-3163.
- [55] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Advance Mater.* 11 (1999) 1307-1311.
- [56] C. L. Wong, Y. N. Tan, A. R. Mohamed. *J. Environl Management*, 92 (2011) 1669-1680.
- [57] W. Wang, O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes. *J. Mater. Res.* 19 (2004) 417-422.
- [58] G. H. Du, Q. Chen, R. C. Che, Z. Y. Yuan, L. M. Peng. *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3702-3704.
- [59] X. Sun, Y. Li, *Chem Europ. J* 9 (2003) 2229-2238.
- [60] Z. Y. Yuan, B. L. Su. *Colloids Surf. A.* 241 (2004) 173-183.
- [61] Y. Lan, X. P. Gao, H. Y. Zhu, Z. F. Zheng. T. F. Yan, Wu, S. P. Ringer, D. Y. Song. *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1310-1318.
- [62] L. Torrente-Murciano, A. A. Lapkin, D. Chadwick. *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 6484-6489.
- [63] J. G. Yu, H. G. Yu. *Mater. Chem. and Phys.* 100 (2006) 507-512.



Los materiales nanoestructurados tienen ventajas en comparación con los soportes y catalizadores tradicionales, debido a sus propiedades morfológicas y texturales únicas. Además es posible ajustar las propiedades básicas de estos materiales mediante la incorporación de diferentes componentes durante la síntesis del material o mediante un tratamiento post-sintético. Estas ventajas se pueden aprovechar para la obtención de catalizadores básicos altamente efectivos para la producción de biodiesel.

Entre los materiales nanoestructurados sintetizados recientemente, los nanotubos de trititanato de sodio atraen la atención como posible catalizador para la reacción de transesterificación debido al alto contenido de sodio en este material, lo que le provee sitios básicos. Adicionalmente, se espera que este catalizador tenga la actividad catalítica estable, ya que no presentará la pérdida del sodio incorporado a su estructura durante la reacción catalítica.





### **Objetivo general:**

Desarrollar una serie de materiales sólidos nanoestructurados con características básicas adecuadas para ser utilizados como catalizadores en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol.

### **Objetivos particulares:**

- Sintetizar y caracterizar el material de nanotubos de trititanato de sodio (STNT) y evaluar su desempeño como catalizador en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol.
- Desarrollar la metodología de síntesis de materiales nanotubulares de titania modificados con diferentes cantidades de potasio. Definir las condiciones óptimas de síntesis y evaluar las propiedades básicas de estos materiales realizando la comparación con nanotubos de trititanato de sodio.
- Estudiar el efecto de la variación de la temperatura y cantidad de potasio durante la síntesis de catalizadores con base en nanotubos de trititanato de sodio sobre el desempeño de éstos en el proceso de producción de biodiesel.
- Realizar un estudio cinético indagando en el efecto del cambio en la morfología de los nanotubos de trititanato de sodio (diámetro del nanotubo), para obtener los valores de los coeficientes cinéticos ( $k$ ), energía de activación ( $E_a$ ) y factor preexponencial ( $A$ ).
- Caracterizar el biodiesel obtenido mediante la determinación del rendimiento por RMN de  $^1\text{H}$  y la medición de su viscosidad.



## Evaluación de los nanotubos de trititanato de sodio (STNT) como catalizador básico en la producción de biodiesel<sup>a</sup>

### Resumen

Los nanotubos de trititanato de sodio (STNT), cuya fórmula química es  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  fueron sintetizados y probados como catalizadores heterogéneos en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol. El catalizador fue caracterizado por las técnicas de: fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X de polvos (DRX), espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y desorción de  $\text{CO}_2$  a temperatura programada (TPD- $\text{CO}_2$ ). Se encontró que los catalizadores preparados poseen estructura nanotubular, alto contenido de sodio (~10 % en peso) y propiedades texturales adecuadas (área superficial de ~ 200  $\text{m}^2/\text{g}$  y volumen total de poros de 0.6  $\text{cm}^3/\text{g}$ ).

---

<sup>a</sup> Parte de los resultados de este capítulo se encuentran publicados en el trabajo: ***Biodiesel Production with Nanotubular Sodium Titanate as a Catalyst***. P. Hernández-Hipólito, M. García-Castillejos, E. Martínez-Klimova, N. Juárez-Flores, A. Gómez-Cortés, T. Klimova *Catalysis Today*, 220-222 (2014) 4 – 11.



Se estudió la influencia sobre el rendimiento de la reacción, de factores como: cantidad de catalizador, relación molar metanol:aceite, tiempo y temperatura de reacción. Se obtuvieron rendimientos altos (97 – 100 %) con el catalizador STNT a 8 horas de reacción a temperatura de ebullición del metanol, con 1-2 % en peso de catalizador y con relación molar metanol: aceite de 40:1. Además, se encontró que el catalizador STNT no requiere pre-tratamiento térmico a altas temperaturas (activación) antes de la reacción de transesterificación. El reuso del mismo catalizador 3 veces presentó una disminución de aproximadamente 10% en la actividad catalítica.

### ***Introducción***

La mayoría de los motores de los vehículos que existen actualmente, utilizan como combustible gasolina y diesel derivados del petróleo. Sin embargo, el uso continuo de estos combustibles ha resultado en serios problemas ambientales alrededor del mundo. Lo anterior, sumado al hecho de que las reservas de petróleo crudo han disminuido significativamente en la últimas décadas; ha generado la necesidad de desarrollar combustibles limpios alternativos, provenientes de fuentes renovables, los cuales puedan ser utilizados sin modificar significativamente los motores existentes. Entre las muchas posibles opciones, el combustible biodiesel proveniente de aceite vegetal y generalmente compuesto de metil ésteres de ácidos grasos (FAME) ha atraído la atención de diversos grupos de investigación como un prometedor sustituto del combustible diesel convencional [1-4].

Por otra parte, la mayoría del biodiesel producido en la actualidad se obtiene mediante la reacción de transesterificación de triglicéridos con alcoholes de cadena ligera, principalmente metanol, utilizando catalizador alcalino homogéneo (NaOH, KOH, etc.) [3], lo cual lleva al problema de que los costos actuales de producción son todavía bastante altos en comparación con los del diesel derivado



de petróleo. Esto se debe a que en el proceso se incluyen diferentes pasos de separación y purificación debido a la dificultad de remover el catalizador homogéneo después de la reacción para su posible reutilización. Este problema se puede solucionar en el futuro cercano si se reemplaza al catalizador homogéneo convencional con un catalizador heterogéneo que simplifique el proceso existente y que sea altamente activo y ambientalmente amigable [5-13].

En el presente capítulo, se reportan los resultados obtenidos de la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol en presencia de nanotubos de trititanato de sodio como catalizador. El trititanato nanotubular fue sintetizado por primera vez por Kasuga y col. [26, 27] mediante tratamiento hidrotérmico alcalino a bajas temperaturas (110-140°C) utilizando óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) como precursor. Este material nanoestructurado en una sola dimensión (1D), puede ser sintetizado a relativamente gran escala con morfología uniforme y alta eficiencia. Con respecto a la composición química de estos nanotubos, el mecanismo aceptado indica que en el tratamiento hidrotérmico del  $\text{TiO}_2$  con una solución acuosa de NaOH concentrado, el precursor se transforma en trititanato de sodio hidratado, cuya fórmula química es  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , el cual se enrolla en nanotubos de multicapas [28]. Los átomos de sodio desempeñan un papel importante en la formación de la estructura nanotubular, ya que se localizan tanto en la superficie de los nanotubos como en el espacio entre las capas intermedias, lo cual contribuye a estabilizar la estructura [29, 30]. El hecho de que los nanotubos sintetizados poseen un alto contenido de sodio y propiedades texturales atractivas, se decidió implementar su uso en la producción de biodiesel. Lo novedoso de los resultados que se presentan a continuación es que el trititanato de sodio nanoestructurado nunca se ha probado anteriormente en la reacción de transesterificación. Los resultados de la caracterización del catalizador también se presentan.



## **Procedimiento Experimental**

### **Preparación del catalizador**

Los nanotubos de trititanato de sodio fueron sintetizados mediante el tratamiento hidrotérmico alcalino, siguiendo el procedimiento descrito por Kasuga y col. [26, 27]. Se empleó como precursor un óxido de titanio comercial (anatasa, Aldrich) de área superficial baja ( $7.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Para la síntesis se mezclaron 10 g de  $\text{TiO}_2$  con 150 mL de una solución 10 M de NaOH, para hacer el tratamiento hidrotérmico se colocaron en un vaso de teflón dentro de una autoclave a  $140^\circ \text{C}$  por 20 h con agitación magnética constante. Después de la reacción, se obtuvo un polvo blanco, el cual se filtró a vacío, se lavó varias veces con agua desionizada para eliminar el exceso de sosa sin reaccionar, posteriormente el material se secó a  $120^\circ\text{C}$  por 12 h. Por conveniencia, de aquí en adelante al material sintetizado de nanotubos de trititanato de sodio se le denominará STNT.

### **Caracterización del catalizador**

El catalizador STNT fue caracterizado por fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X de polvos (DRX), espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y desorción de  $\text{CO}_2$  a temperatura programada (TPD- $\text{CO}_2$ ). Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se obtuvieron a temperatura del  $\text{N}_2$  líquido en un analizador automático ASAP 2020 de Micromeritics. Antes de cada caracterización las muestras fueron desgasificadas ( $p < 10^{-1} \text{ Pa}$ ) a  $250^\circ \text{C}$  por 6 h. Las áreas superficiales específicas ( $S_{\text{BET}}$ ) fueron calculadas empleando el método BET y el volumen de poro ( $V_{\text{P}}$ ) fue determinado por adsorción de  $\text{N}_2$  a presión relativa de 0.98. El diámetro de poro ( $D_{\text{Pads}}$ ) corresponde al máximo de la distribución de tamaño de poros obtenida de la isoterma de adsorción por el método BJH. Los difractogramas de rayos X de polvos de las muestras fueron obtenidos en el intervalo de  $3^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  con un difractómetro Bruker D8 Advance utilizando



radiación  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) y con velocidad de  $1^\circ (2\theta) \text{ min}^{-1}$ . La morfología y composición química de las muestras fue determinada mediante microscopía de barrido SEM-EDX utilizando un microscopio JEOL 5900 LV equipado con el aditamento de análisis químico OXFORD ISIS. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión y el patrón de difracción (SAED pattern) del catalizador STNT se hicieron en un microscopio JEOL 2010 a 200 kV con resolución de punto a punto de  $1.9 \text{ \AA}$ . Para ello, el sólido se dispersó en heptano con ultrasonido y se colocó en una rejilla recubierta de carbón. Las imágenes de TEM se tomaron de diferentes partes de la misma muestra dispersada en la rejilla del microscopio. Los espectros de Raman de los catalizadores se obtuvieron en un equipo con sistema HR LabRam 800 equipado con microscopio confocal Olympus BX4. Un rayo láser de Nd:YAG (532 nm) se centró en el objetivo del microscopio a 50 X para un diámetro de aproximadamente  $1 \mu\text{m}$  en la superficie de la muestra. El poder del láser en la muestra se reguló por un filtro de densidad neutral ( $\text{OD}=1$ ) para prevenir calentamiento de la muestra y que con ello se indujeran cambios estructurales en ella. Posteriormente se utilizó una cámara de enfriamiento (CCD) para registrar el espectro, por lo general se realiza un promedio de 100 acumulaciones con el fin de mejorar la relación señal a ruido. Todos los espectros se calibraron utilizando la línea de sílice como base a  $521 \text{ cm}^{-1}$ . La desorción de  $\text{CO}_2$  a temperatura programada se utilizó para obtener información acerca de los sitios básicos del catalizador STNT. Este análisis se realizó colocando  $0.1 \text{ g}$  de la muestra en una cama fija dentro de un reactor de cuarzo en U. Primero se le realizó pre-tratamiento con flujo de  $30 \text{ mL min}^{-1}$  de He a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h, después la muestra se enfrió y se colocó en un flujo de gas de una mezcla al 50% de  $\text{CO}_2/\text{He}$  con flujo de  $30 \text{ mL min}^{-1}$  durante 30 min a temperatura ambiente seguida de una purga de He para eliminar el  $\text{CO}_2$  remanente. Finalmente, el análisis de desorción de  $\text{CO}_2$  se llevó a cabo desde temperatura ambiente hasta  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  con rapidez de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  con flujo de He. El efluente de gas fue analizado por espectrometría de masas (MS HPR20, Hyden Analytical). La



intensidad del espectro de masas para  $\text{CO}_2$  ( $m/e=44$ ) fue registrada como función de la temperatura. La basicidad fue estimada como la cantidad total de  $\text{CO}_2$  obtenida a través de la desorción térmica programada por gramo de muestra de STNT, en la que se supone que el número total de moléculas desorbidas es igual al número de sitios de adsorción presentes en la superficie del catalizador. Se requiere elevar la temperatura para caracterizar la fuerza básica liberando las moléculas de  $\text{CO}_2$  adsorbidas.

### ***Transesterificación de aceite de soya con metanol***

Para llevar a cabo la reacción de transesterificación se utilizó aceite de soya comercial de grado alimenticio. La reacción se realizó en un sistema a presión atmosférica que consistió de un matraz de vidrio de tres bocas de  $250 \text{ cm}^3$  acoplado a un sistema de condensación a reflujo. Las cantidades utilizadas para llevar a cabo las reacciones fueron: 27.0 g de aceite de soya, diferentes volúmenes de metanol anhidro (Aldrich, 99.8%) y varias cantidades de catalizador. La mezcla se calentó a reflujo durante 2 y 8 horas de reacción con agitación constante de 600 rpm. Esto se utilizó para estudiar el efecto de los siguientes factores: tiempo de reacción, relación molar metanol:aceite y cantidad de catalizador, sobre el rendimiento de biodiesel.

Después de la reacción, el catalizador sólido fue separado de la mezcla de reacción por centrifugación y el metanol residual se separó de la fase líquida utilizando un rotavapor. Después, el líquido se colocó en un embudo de separación a temperatura ambiente durante 24 horas, después de las cuales se observaron dos fases visibles; la fase superior correspondió al biodiesel con metanol remanente sin reaccionar y la fase inferior fue la glicerina.



### **Caracterización del biodiesel**

El rendimiento de biodiesel fue calculado utilizando la caracterización mediante RMN de  $^1\text{H}$  del producto obtenido. El análisis se llevó a cabo en un Espectrómetro Unity Inova Varian de 300 MHz en  $\text{CDCl}_3$  utilizando TMS como estándar interno. El rendimiento de metil ésteres fue determinado por la relación de las señales a 3.66 ppm (protones metoxi de los metil ésteres) y 2.30 ppm (protones  $\alpha\text{-CH}_2$  de todos los derivados de ácidos grasos) desarrollado por Knothe [31]. Los valores de viscosidad cinemática de los productos de la reacción fueron medidos después de la total separación del metanol residual de las muestras mediante bomba de vacío, utilizando un viscosímetro Cannon-Fenske (Cannon Instruments Co., State College, PA) y las mediciones se realizaron a 40 °C de acuerdo con el procedimiento señalado en la Norma ASTM D445 [32]. Todas las mediciones de viscosidad reportadas en el presente trabajo se realizaron por triplicado.

Además, el biodiesel obtenido se caracterizó mediante espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) en un Espectrómetro Varian IR-640 y se analizó en un cromatógrafo de gases Agilent 6890A con columna capilar HP-1. Para corroborar la identificación de los productos, se utilizaron estándares comerciales de metil ésteres: metil miristato ( $\text{C}_{14:0}$ ), metil palmitato ( $\text{C}_{16:0}$ ), metil estearato ( $\text{C}_{18:0}$ ), metil oleato ( $\text{C}_{18:1}$ ), metil linoleato ( $\text{C}_{18:2}$ ), metil linolenato ( $\text{C}_{18:3}$ ) (todos marca Aldrich, > 99.995% de pureza), donde los números en paréntesis significan el número de átomos de carbono y el número de dobles ligaduras del ácido graso correspondiente.





## **Resultados y discusión**

### **Caracterización del STNT**

En el presente trabajo se sintetizaron los nanotubos de trititanato de sodio (STNT) mediante tratamiento hidrotérmico de dióxido de titanio y NaOH concentrada, los resultados obtenidos de las distintas pruebas de caracterización se presentan a continuación:

#### ✓ **Fisorción de nitrógeno**

En la **Figura 3.1 (A)** se presentan las isotermas de adsorción-desorción del precursor  $\text{TiO}_2$  y del catalizador STNT, obtenidas mediante fisorción de nitrógeno. Se observa que el volumen de  $\text{N}_2$  adsorbido para el precursor es menor que para el catalizador. Para el STNT la forma de la isoterma corresponde al tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Ver Anexo A) con histéresis H3, lo cual confirma la presencia de mesoporos. La forma de esta isoterma concuerda con resultados publicados en trabajos previos [33].

También, mediante fisorción es posible obtener la distribución de tamaño de poro de los materiales; estos resultados se presentan en la **Figura 3.1 (B)**, estos gráficos se obtuvieron de la parte de la isoterma que corresponde a la adsorción de cada material. En la curva que corresponde al  $\text{TiO}_2$  se observa que presenta una amplia distribución de poros con diámetros de poro entre 10 y más de 100 nm, con un diámetro promedio de 85 nm que corresponde a los espacios entre las partículas de  $\text{TiO}_2$ . Por su parte la curva del catalizador presenta una distribución bimodal con dos máximos bien definidos, el primero en 2.7 y el segundo en 43.2 nm. Estos resultados concuerdan con los reportados previamente [26,27,33], donde los poros más pequeños corresponden a los poros dentro de los tubos, y los más grandes se atribuyen a los espacios que se generan entre los agregados de éstos.

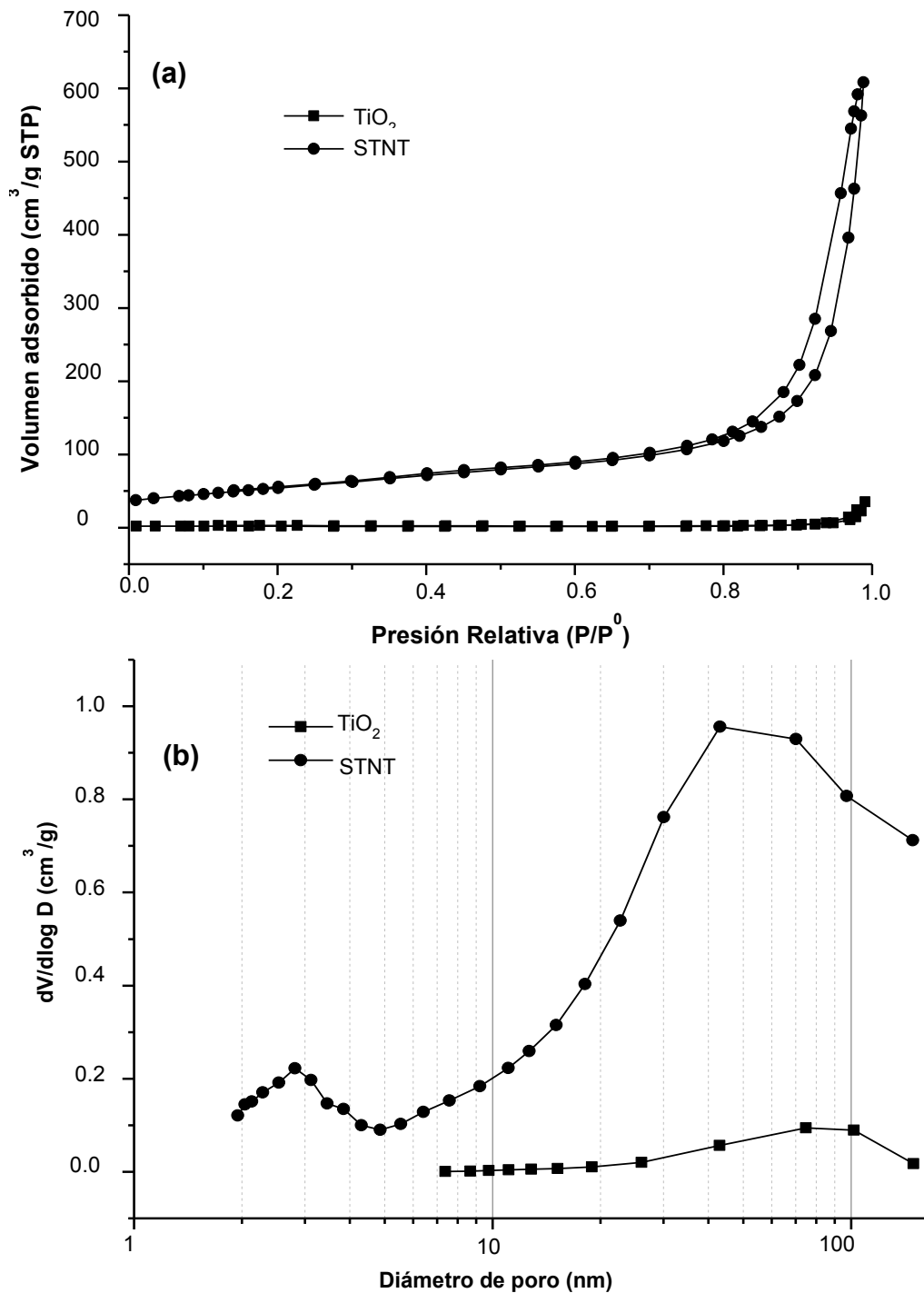


Figura 3.1 (a) Isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  y (b) Distribución de tamaño de poro, para  $\text{TiO}_2$  y STNT.



**Tabla 3.1** Propiedades texturales del  $\text{TiO}_2$  y **STNT**.

Muestra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{P}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_{\text{P ads}}$ (nm)
$\text{TiO}_2$	8	0.02	85
<b>STNT</b>	195	0.61	2.8, 43.2

En la **Tabla 3.1** se muestran las propiedades texturales determinadas mediante fisisorción de  $\text{N}_2$ . En los resultados se observa que después del tratamiento hidrotérmico del precursor, se obtiene un material con un área superficial y volumen de poro de aproximadamente 25-30 veces mayor (de 8 a 195  $\text{m}^2/\text{g}$  y de 0.02 a 0.61  $\text{cm}^3/\text{g}$ , respectivamente).

✓ **Microscopía electrónica de barrido**

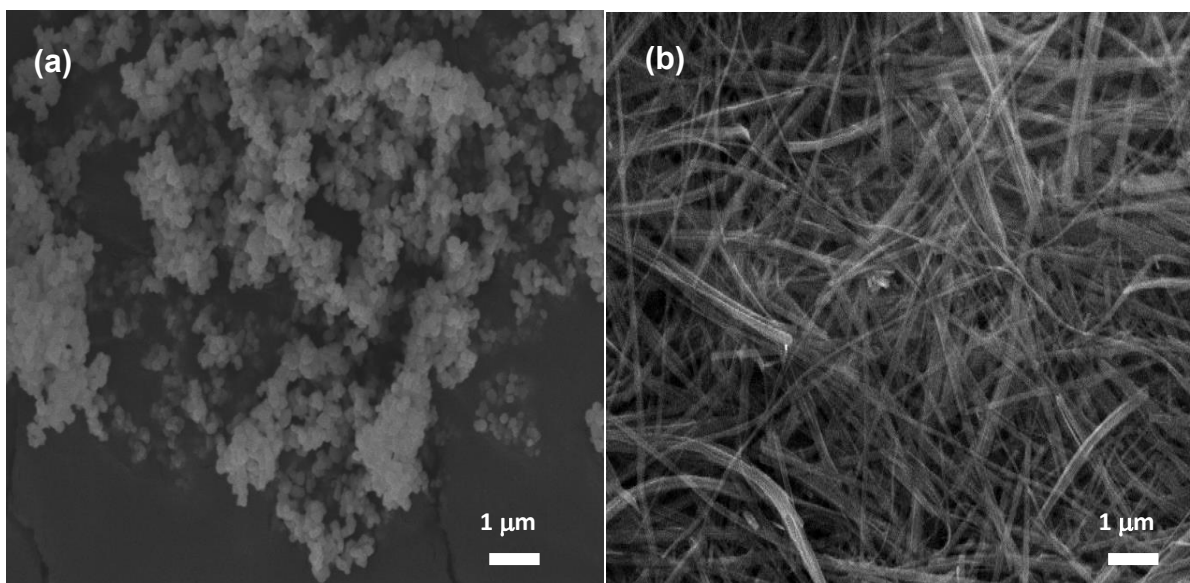
Los resultados de composición química se obtuvieron mediante la técnica de microscopía de barrido SEM-EDX y se presentan en la **Tabla 3.2**. Al comparar los datos, se observa que después del tratamiento hidrotérmico del precursor cambia la composición química y el material obtenido presenta 10.3 % en peso de sodio, lo cual indica como se esperaba que el sodio se incorporó a la estructura del material sintetizado. Este resultado señala que el precursor se transformó casi completamente en trititanato de sodio cuya fórmula química es  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Sin embargo, este valor es menor al teórico calculado considerando que todo el  $\text{TiO}_2$  se transforma en trititanato de sodio (~ 12 % en peso), esto se atribuye a que se pueden presentar algunas trazas del precursor sin reaccionar en el catalizador. Otra posible explicación es que algunos de los cationes de sodio fueron intercambiados por  $\text{H}^+$  durante el proceso de lavado, lo cual daría como resultado un material de trititanato con la siguiente composición:  $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .



**Tabla 3.2** Composición química del  $TiO_2$  y *STNT*.

Muestra	Na (% en peso)	Ti (% en peso)	O (% en peso)
$TiO_2$	-	60.0	40.0
<i>STNT</i>	10.3	41.3	48.4

En la **Figura 3.2** se muestran imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido del precursor y del catalizador. Se puede observar que las partículas esféricas de la titania (imagen (a)) fueron completamente transformadas en un material con la morfología de fibras (imagen (b)). Es importante señalar que de acuerdo a la escala que es de  $1\ \mu m$ , en estas imágenes no es posible observar los nanotubos.

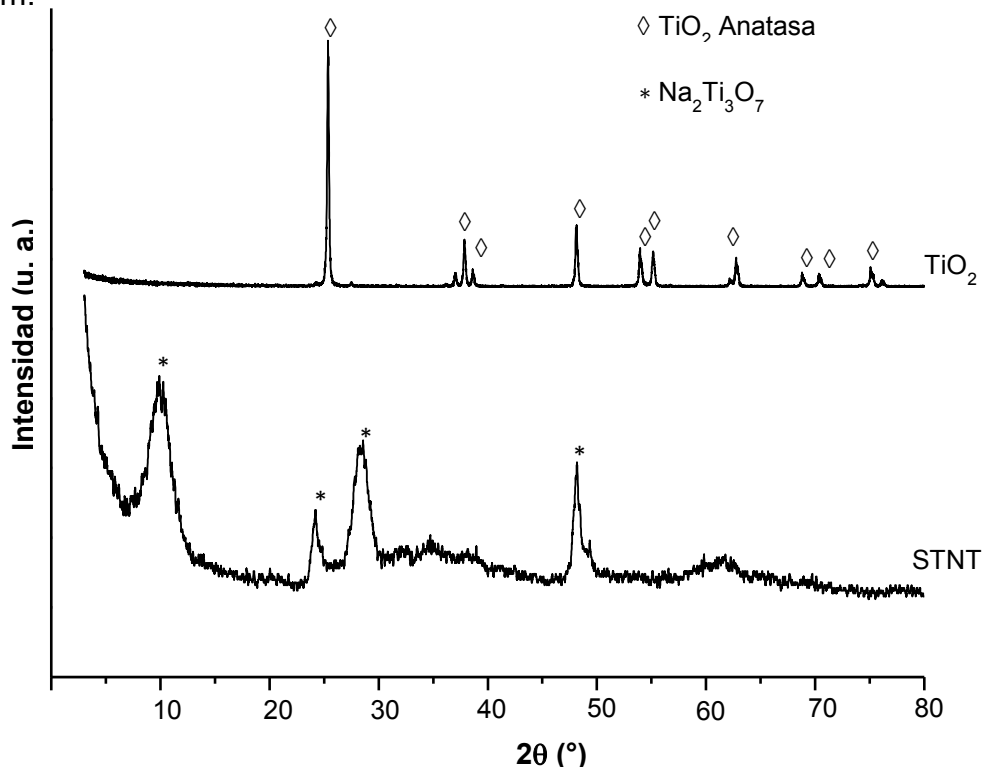


**Figura 3.2** Imágenes obtenidas de microscopía electrónica de barrido de (a)  $TiO_2$  y (b) *STNT*.



✓ **Difracción de rayos X de polvos (DRX)**

Los difractogramas de rayos X de polvos del precursor y catalizador se presentan en la **Figura 3.3**. En el difractograma del  $\text{TiO}_2$  solo se observan señales bien definidas de fase anatasa (Tarjeta JCPDS 21-1272). Después del tratamiento hidrotérmico de este precursor con la solución concentrada de NaOH, estas señales desaparecen y se pueden observar nuevos picos de difracción en el difractograma del STNT a 10.5, 24.3, 28.4 y 48.1 en la escala  $2\theta$ . Estas señales son características de los planos del trititanato de sodio monoclinico (Tarjeta JCPDS-ICDD 31-1329) y corresponden a los planos cristalinos (0 0 1), (2 0 1), (1 1 1) y (0 2 0), respectivamente. La banda más intensa en aproximadamente  $10^\circ$  se atribuye a la distancia interplanar del trititanato de sodio, la cual equivale a 0.84 nm.



**Figura 3.3** Difractogramas de rayos X de polvos del precursor  $\text{TiO}_2$  y del catalizador **STNT**.

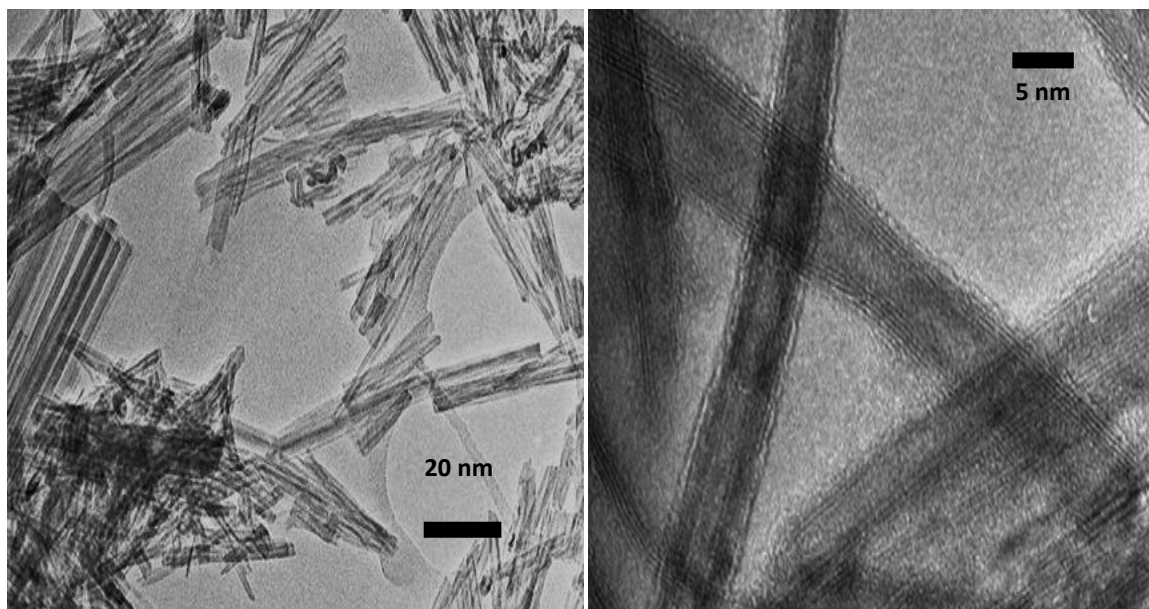


Esta señal y su posición confirman la presencia de sodio en los espacios entre las capas de la estructura del trititanato. La amplitud de todas las señales de difracción observadas concuerda con los resultados reportados para materiales similares [30, 33, 34]. Además, en el difractograma del material nanotubular no se observan señales de la fase  $\text{TiO}_2$  ni de otros tipos de trititanatos de sodio ( $\text{N}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ,  $n=4,5,6,9$ ).

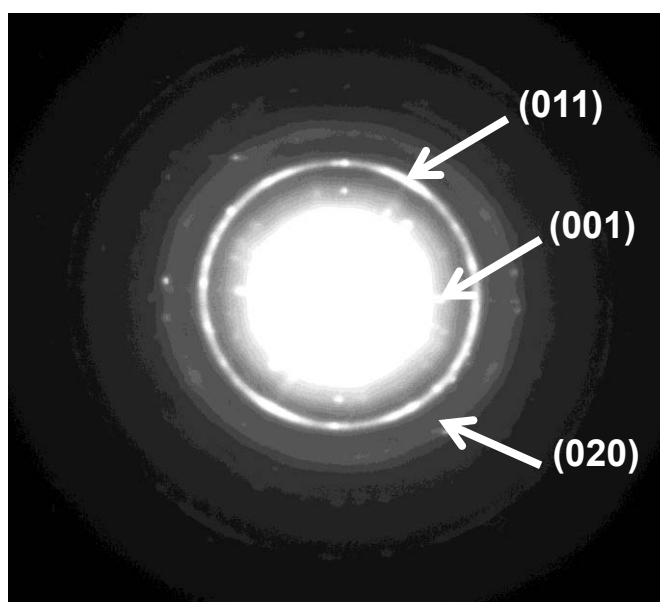
✓ **Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

Para observar las nanoestructuras tubulares, se analizó la muestra mediante microscopía electrónica de transmisión y los resultados se muestran en la **Figura 3.4**. En ellas se observa la presencia de estructuras nanotubulares ya sea como grupos desordenados o alineados. Básicamente son tubos abiertos con 3-5 capas en la pared, no siempre simétricos con una pequeña dispersión en el diámetro interior y exterior de aproximadamente 7-8 nm, diámetro interno de 3-4 nm, lo cual confirma la suposición que los poros de diámetro ~3 nm corresponden a la cavidad interna de las estructuras nanotubulares y cuya longitud está en el intervalo de 50-100 nm.

La formación de nanoestructuras tubulares en el material STNT se confirmó mediante el patrón de difracción SAED (del inglés selected-area electron diffraction) que se muestra en la **Figura 3.5**. Éste se obtuvo de seleccionar un área que contenía un gran número de nanotubos orientados al azar. Este patrón de difracción fue indexado basándose en la estructura del  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . El anillo interno más pequeño corresponde al plano (0 0 1) cuya distancia es 0.84 nm, mientras que los otros dos círculos a las distancias interplanares (1 1 1) y (0 2 0). Este resultado concuerda con el reportado en varios trabajos previos [26-28] y confirma que se obtuvieron cristales de trititanato de sodio de forma tubular.



**Figura 3.4** Micrografías del catalizador **STNT** obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión a diferentes escalas.

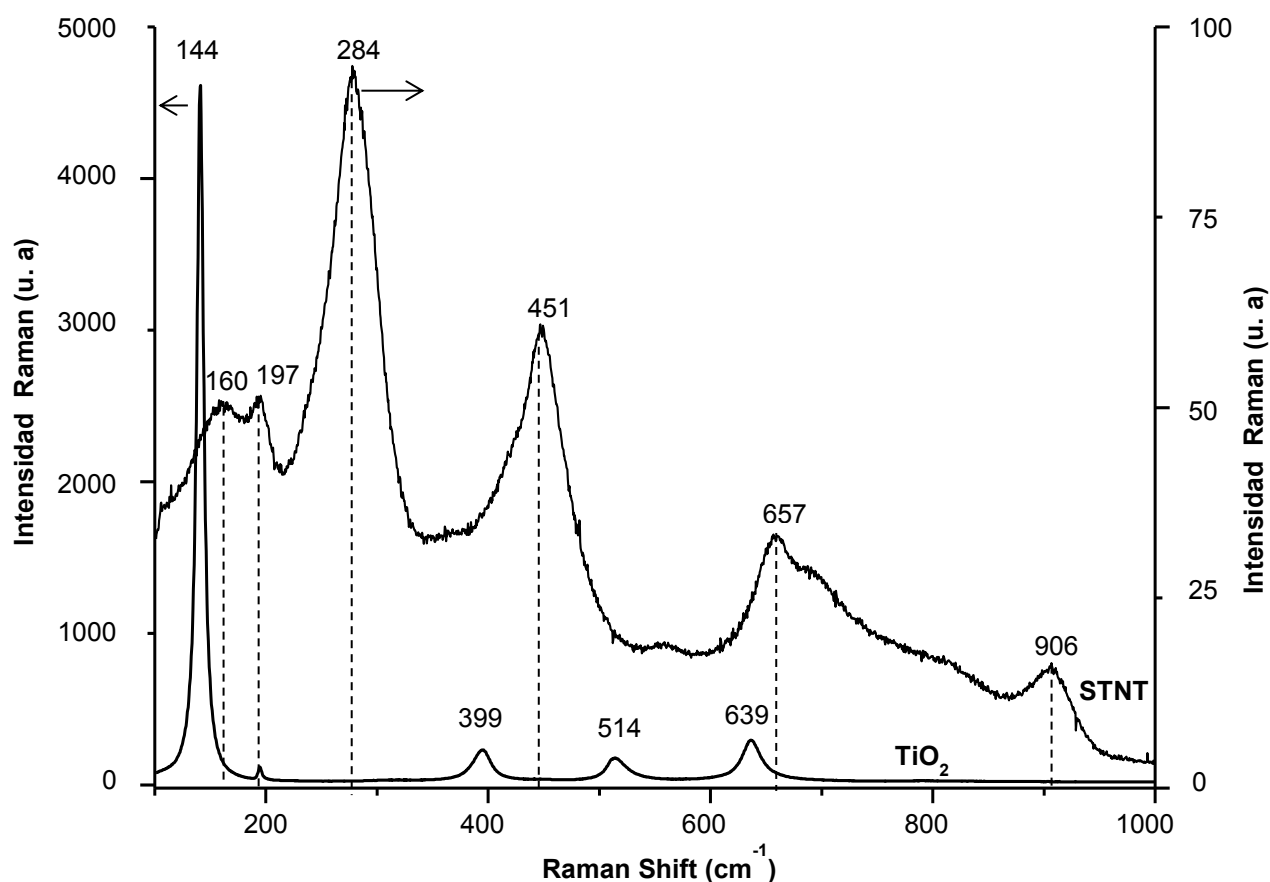


**Figura 3.5** Patrón SAED del catalizador **STNT**. Las señales fueron indexadas de acuerdo a la fase cristalina  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (Tarjeta JCPDS- ICDD 31-1329)



✓ **Espectroscopía Raman**

Los espectros de Raman de los materiales NaKTNT(T) se presentan en la **Figura 3.6**. El espectro del precursor presenta señales a 144, 197, 399, 514 y 639  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales son características de la titania anatasa [35-37]. Por su parte, en el espectro del catalizador STNT no se detectaron modos de vibración de anatasa. Solo se observaron picos anchos de intensidad media y baja en 160, 197, 284, 451, 657 y 906  $\text{cm}^{-1}$ , los cuales son característicos de los nanotubos de trititanato de sodio [35-40].



**Figura 3.6** Espectros de Raman del precursor  $\text{TiO}_2$  y del catalizador **STNT**. Las líneas punteadas corresponden a las posiciones de las bandas de Raman de los nanotubos de trititanato de sodio.



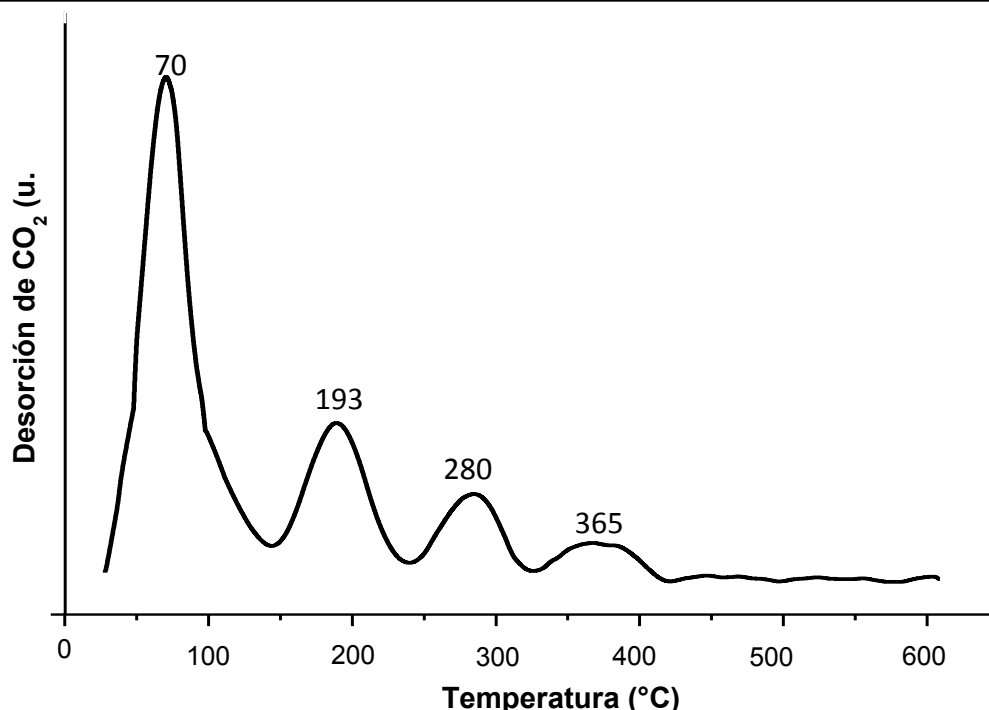


De acuerdo con trabajos previos [35,37,40], las bandas que se encuentran en aproximadamente 160 y 197  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de flexión del Na...O-Ti, las que se encuentran en 284, 451 y 657  $\text{cm}^{-1}$  se asignan al estiramiento en el borde de los enlaces Ti-O-Ti en el  $\text{TiO}_6$  y la señal en 910  $\text{cm}^{-1}$  está signada al modo de estiramiento simétrico del enlace Ti-O-Na, con una corta distancia Ti-O en las unidades distorsionadas de  $\text{TiO}_6$ . La ausencia de las señales características correspondientes al precursor de anatasa en el espectro del STNT, muestra que el precursor fue transformado completamente en la estructura nanotubular, lo que corrobora las observaciones de DRX.

#### ✓ **Desorción de $\text{CO}_2$ a temperatura programada**

Después del pretratamiento térmico de la muestra y de la adsorción de  $\text{CO}_2$  a temperatura ambiente (página 52), se realizó la desorción de  $\text{CO}_2$  a temperatura programada. En la **Figura 3.6** se presenta el perfil de desorción de  $\text{CO}_2$  a temperatura programada del catalizador STNT, en el cual se observan diferentes señales de desorción, lo que indica la presencia de sitios básicos de diferente fuerza.

La primera señal de desorción obtenida a baja temperatura con un máximo bien definido en 70 °C se atribuye a la interacción de  $\text{CO}_2$  con sitios de fuerza básica baja. Por su parte, los sitios de fuerza básica media corresponden a la señal de desorción con el máximo en aproximadamente 193 °C. Finalmente, se observan dos señales de desorción de baja intensidad en el intervalo de 240 – 415 °C, los cuales se asocian con sitios de fuerza básica alta [41,42].



**Figura 3.6** Perfil de desorción CO<sub>2</sub> para el catalizador STNT.

Los resultados de la cuantificación de la cantidad total de sitios básicos, así como la clasificación de acuerdo a su fuerza básica se resumen en la **Tabla 3.3**.

**Tabla 3.3** Resultados de basicidad del **STNT** obtenidos mediante TPD-CO<sub>2</sub>.

Catalizador	Cantidad total desorbida de CO <sub>2</sub>	Sitios débiles	Sitios medios	Sitios fuertes	
		30–140 °C	140–230 °C	230–320 °C	320–410 °C
	μmol/g	μmol/g	μmol/g	μmol/g	μmol/g
<b>STNT</b>	166	103.0	39.1	18.3	5.6

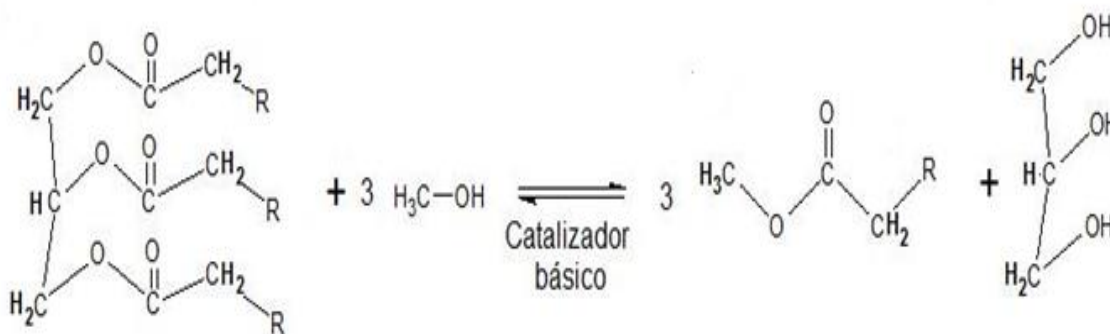
La cantidad total de sitios básicos medidos utilizando la cantidad total de CO<sub>2</sub> desorbido del catalizador fue 166 μmol /g. Esto es dos veces menor que el



valor reportado previamente para MgO de área similar que el STNT ( $346 \mu\text{mol/g}$  y  $1.73 \mu\text{mol/m}^2$ ) [41]. Además, predominan los sitios de fuerza baja y media en el catalizador STNT, el cual posee solo una pequeña fracción de sitios de fuerza alta ( $\approx 14 \%$ ).

### Reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol

En el presente trabajo, los nanotubos de trititanato de sodio fueron probados como catalizador en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol. El esquema general de la reacción se presenta en la **Figura 3.7**. En él se observa que para que se lleve a cabo la metanólisis de aceite de soya se requieren tres moles de metanol por cada mol de aceite. Sin embargo, en la práctica, la relación molar metanol:aceite debe ser mayor que la estequiométrica con el fin de desplazar el equilibrio de la reacción hacia la formación de metil ésteres como producto principal [5].



**Figura 3.7** Esquema general de la reacción de transesterificación de triglicéridos con metanol.

En la **Tabla 3.4** se presentan los resultados obtenidos en la transesterificación de aceite de soya con metanol en presencia de STNT como catalizador, utilizando un matraz de vidrio de  $250 \text{ cm}^3$  de tres bocas acoplado a



un sistema de condensación a reflujo y operado a presión atmosférica. Todas las reacciones se llevaron a cabo a temperatura de ebullición del metanol, variando la relación molar metanol:aceite, tiempo de reacción y cantidad de catalizador utilizadas. Se puede observar que, como se esperaba, el STNT preparado funcionó como catalizador en la transesterificación de aceite de soya. Esto se atribuye al carácter básico del material debido a su alto contenido de sodio (10.3 % en peso).

**Tabla 3.4** Condiciones de reacción y actividad catalítica del **STNT** en la producción de biodiesel.

Cantidad de catalizador (g)	Relación molar Metanol: Aceite	Tiempo de reacción (h)	Viscosidad cinemática (mm <sup>2</sup> /s) <sup>b</sup>	Rendimiento de biodiesel (%) <sup>a</sup>
0.5	20:1	2	18.3	19.1
0.5	20:1	8	9.1	51.2
0.5	40:1	2	12.0	38.0
0.5	40:1	8	4.3	97.4
1.0	20:1	2	14.5	24.3
1.0	20:1	8	7.5	60.1
1.0	40:1	2	5.8	75.7
1.0	40:1	8	3.7	100.0

Todos los experimentos se realizaron a temperatura de ebullición del metanol (64.7 °C)

<sup>a</sup> Determinada de acuerdo a [31] (Ver Anexo C)

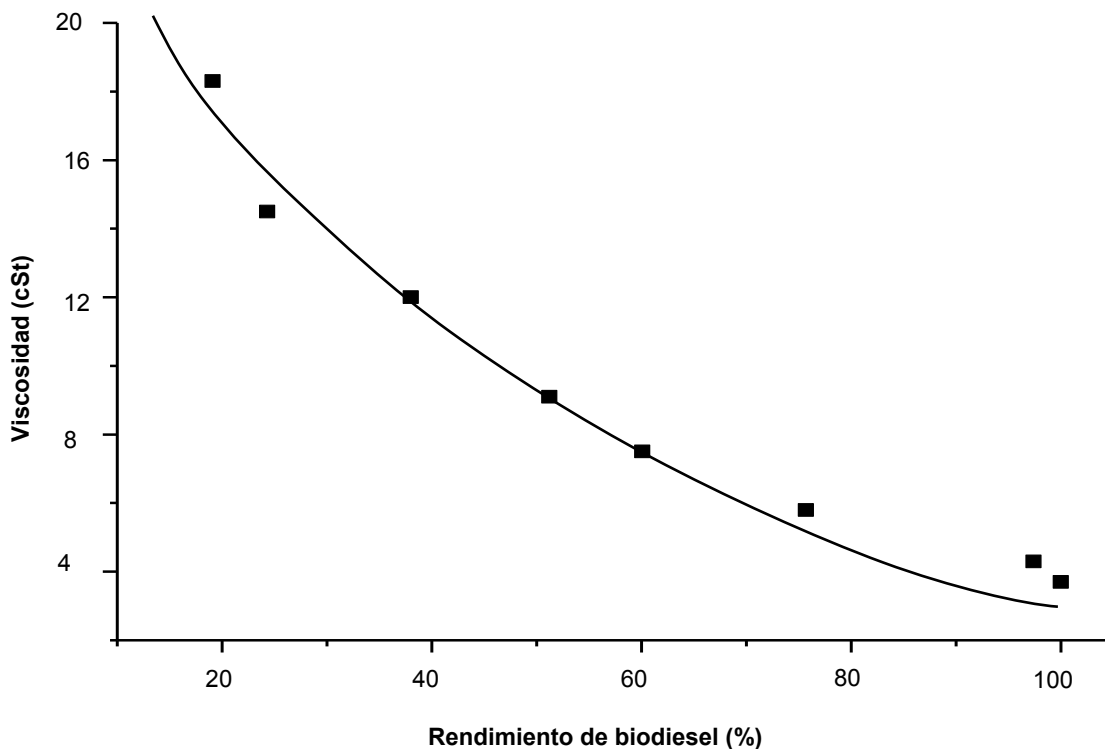
<sup>b</sup> La viscosidad cinemática del aceite de soya fue 30.2 mm<sup>2</sup>/s

En general, los rendimientos de biodiesel obtenidos utilizando la metodología propuesta por Knothe [31] (Ver Anexo C), en las distintas reacciones realizadas son mayores cuando se aumentan: la relación molar metanol:aceite, tiempo de reacción y cantidad de catalizador. Los rendimientos más altos (97-100%) se obtuvieron a 8 h, relación molar 40:1 y con 0.5-1.0 g de catalizador (~1-2 % en peso con respecto a la mezcla total de reacción). Las muestras de biodiesel



obtenidas se caracterizaron mediante la determinación de su viscosidad, y se encontró que se encuentran dentro de las especificaciones de biodiesel [43].

Para caracterizar al biodiesel en el presente trabajo se utilizaron los parámetros rendimiento de biodiesel y viscosidad cinemática. Al analizar los resultados presentados en la tabla anterior, se observa que a mayores valores de rendimiento, los valores de viscosidad son más bajos; esto se debe a que la viscosidad está relacionada con la composición de la muestra, y un rendimiento de biodiesel mayor implica una mayor cantidad de metil ésteres en la muestra y una disminución en la concentración de aceite; siendo esta última la que hace que la viscosidad de la muestra sea mayor. En la **Figura 3.8**, se presenta el gráfico de viscosidad en función de rendimiento de biodiesel, donde se observa claramente la tendencia descrita.



**Figura 3.8** Gráfico viscosidad en función del rendimiento de biodiesel, obtenido en el sistema a presión atmosférica y  $T_{eb}$  metanol.



Es importante mencionar que la actividad del STNT preparado su pudo comparar con el catalizador homogéneo básico utilizado convencionalmente (NaOH, KOH). Así se realizó una prueba con NaOH en las condiciones 1:20, 1.5 h y 1 % de catalizador y se obtuvo un rendimiento de 87.5 %. Sin embargo, es comparable con la actividad de diferentes catalizadores heterogéneos básicos para esta reacción [6, 8]. Además, los nanotubos de tritanato de sodio se pueden utilizar como catalizador sin necesidad de recibir pretratamiento térmico a alta temperatura (450-900 °C), lo cual es realizado comúnmente para la activación de diferentes catalizadores heterogéneos antes de utilizarlos en la reacción de transesterificación. Se pudo comprobar que el catalizador STNT mantuvo su actividad después de estar guardado por 6 meses, lo cual es evidencia de su alta estabilidad.

También, con los datos obtenidos se realizó un diseño factorial  $2^3$  (tres factores con dos niveles) para determinar cuál de los factores estudiados en esta serie de experimentos fue el más importante para aumentar el rendimiento de biodiesel. Previamente, se desarrolló la metodología para llevar a cabo un diseño factorial para estudiar el efecto de las variables de síntesis en la pureza y rendimiento del biodiesel, con el fin de optimizar el proceso [44-46]. El análisis estadístico de los resultados presentados en la **Tabla 3.4** se realizó utilizando la variable rendimiento de biodiesel (%) como respuesta (Y). Los factores elegidos para construir el modelo fueron: cantidad de catalizador ( $X_{cat}$ ), relación molar metanol:aceite ( $X_{RM}$ ) y tiempo de reacción ( $X_t$ ). Se utilizó el programa Statgraphics Centurion XVI para realizar los cálculos. El modelo estadístico se obtuvo utilizando los códigos: “+” para el nivel máximo en cada factor (1.0 g de catalizador, relación molar metanol: aceite 40:1 y 8 h de reacción) y “-” para el valor mínimo correspondiente (0.5 g de catalizador, relación molar metanol: aceite 20:1 y 2 h de reacción). La ecuación de respuesta obtenida para el rendimiento de biodiesel se describe a continuación:



$$Y = 58.2 + 13.6 X_{cat} + 39.2 X_{RM} + 37.9 X_t + 6.6 X_{cat}X_{RM} - 7.9 X_{cat}X_t + 4 X_{RM}X_t - 9.7 X_{cat}X_{RM}X_t$$

De acuerdo con esta ecuación, el rendimiento de biodiesel aumenta cuando la cantidad de catalizador, relación molar y tiempo de reacción son mayores. Sin embargo, la importancia de cada uno de estos factores sobre el rendimiento no fue la misma. Por tanto, el factor más importante de los tres estudiados fue la relación molar metanol:aceite ( $X_{RM}$ ), esto está relacionado con el hecho de que la reacción de transesterificación es reversible y el aumento en la relación molar ayuda a desplazar el equilibrio hacia la producción de biodiesel [2]. El segundo factor en orden de importancia fue el tiempo de reacción ( $X_t$ ), esto es debido probablemente al hecho de que el catalizador STNT tiene sitios de fuerza básica baja y media principalmente (medidos mediante TPD-CO<sub>2</sub>), los cuales no son suficientemente activos para llevar a cabo la reacción de transesterificación de aceite de soya a temperatura de ebullición del metanol. Por lo tanto, la rapidez con la que el sistema de reacción alcanza el equilibrio no es muy alta, por lo que el aumento en el tiempo de reacción tiene un efecto positivo en el rendimiento de biodiesel. Finalmente, el efecto de la cantidad de catalizador utilizada ( $X_{cat}$ ) presentó la significancia estadística menor.

### **Prueba de reusabilidad**

La posibilidad de reutilizar el catalizador se realizó en el sistema del reactor por lotes y se estudió bajo las siguientes condiciones de operación: 27.0 g de aceite de soya, relación molar metanol:aceite 20:1 y 1.0 g de catalizador, 120 °C y 8 h de reacción. Después de la reacción, el catalizador se separó utilizando una centrífuga y se utilizó en la siguiente reacción sin ningún tratamiento adicional. La actividad catalítica disminuyó aproximadamente 10 % después de que el catalizador fue reutilizado tres veces. Esta disminución se puede atribuir a la



posibilidad de pérdida de catalizador durante el proceso de separación o al hecho de que después de la reacción, algunas especies orgánicas se quedan adsorbidas sobre los sitios en la superficie del catalizador, lo que disminuye su fuerza básica. Sin embargo, es necesaria una investigación más profunda para aclarar este hecho y buscar la posibilidad de regenerar la actividad catalítica de este material nanoestructurado. Para efecto de comparación, es importante mencionar que la disminución en la actividad catalítica del STNT es mucho menor que la reportada previamente para el catalizador heterogéneo KOH/MgO [10], el cual presentó una fuerte desactivación después de la reacción. Cuando este catalizador fue reutilizado, su rendimiento disminuyó de 95.05 % a 26.45 % debido a la lixiviación de las especies de potasio.

### **Conclusiones**

Los resultados mostrados en el presente capítulo indican que se sintetizaron los nanotubos de trititanato de sodio (STNT) mediante tratamiento hidrotérmico de  $\text{TiO}_2$  comercial y fueron probados en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol. La caracterización del STNT mediante fisisorción de  $\text{N}_2$ , SEM y DRX demostró que el material sintetizado posee atractivas características texturales como: elevada área superficial ( $\approx 200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y volumen de poro ( $0.61 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), y fue formado principalmente por la fase cristalina trititanato de sodio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ), y contenía 10.3 % en peso de sodio en su composición química. La caracterización por TEM confirmó que como se esperaba se obtuvieron estructuras nanotubulares en el material sintetizado. La desorción de  $\text{CO}_2$  a temperatura programada permitió observar que el catalizador STNT posee una alta proporción de sitios básicos de fuerza media y baja, y solo una pequeña proporción de sitios de fuerza alta ( $\approx 14 \%$ ). Además, la cantidad total de sitios es significativamente menor en comparación con otros materiales heterogéneos básicos con área superficial similar (MgO).





Las pruebas de actividad catalítica realizadas en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol mostraron, como se esperaba, que el material STNT es adecuado para ser utilizado como catalizador en esta reacción. Además se estudió el efecto de la cantidad de catalizador, tiempo de reacción y relación molar metanol:aceite sobre el rendimiento de biodiesel; siendo este último el que tiene la mayor influencia de acuerdo al diseño factorial realizado. Los rendimientos más altos (97-100%) se obtuvieron a 8 h de reacción, relación molar metanol:aceite 40:1 y utilizando 1.0 g de catalizador (2 % en peso con respecto a la mezcla total de reacción). Además se encontró que aunque la actividad del STNT no fue tan alta como la de otros catalizadores básicos (CaO, MgO, etc.), posee ventajas importantes en comparación con éstos, como el hecho de que no requiere pretratamiento térmico (activación) a alta temperatura antes de ser utilizado en la reacción y puede ser reutilizado algunas veces en este proceso, con una ligera disminución en su actividad catalítica.

### **Bibliografía**

- [1] D. Laforgia, V. Ardit. *Bioresource Tech.* 51 (1995) 53-59.
- [2] H. J. Kim, B. S. Kang, M. J. Kim, Y. M. Park, D. K. Kim, J. S. Lee, K. Y. Lee. *Catal. Today* 93-95 (2004) 315-320.
- [3] H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda. *J. Biosci. Bioeng.* 92 (2001) 405-416.
- [4] P.T. Vasudevan, B. Fu. *Waste Biomass Valor* 1 (2010) 47-63.
- [5] W. Xie, H. Peng, L. Cheng. *Appl. Catal. A: Gen.* 300 (2006) 67-74.
- [6] Y.C. Sharma, B. Singh, J. Korstad. *Fuel* 90 (2011) 1309-1324.
- [7] S. Semwal, A.K. Arora, R.P. Badoni, D.K. Tuli. *Bioresource Tech.* 102 (2011) 2151-2161.
- [8] M.E. Borges, L. Díaz. *Renew. Sust. Energy Reviews* 16 (2012) 2839-2849.
- [9] X. Liang, S. Gao, H. Wu, J. Yang. *Fuel Process. Tech.* 90 (2009) 701-704.
- [10] O. Ilgen, A.N. Akin. *Energy Fuels* 23 (2009) 1786-1789.
- [11] M. Di Serio, R. Tesser, L. Pengmei, E. Santacesaria. *Energy Fuels* 22 (2008)



- 207-217.
- [12] Z. Helwani, M. R. Othman, N. Azis, J. Kim, W. J. N. Fernando. *Appl. Catal. A: Gen.* 363 (2009) 1-10.
- [13] A. Islam, Y. H. Taufiq, C.-M. Chu, E.-S. Chan. *Process Safety Environ. Protec.* 91 (2013) 131-144.
- [14] Z. Wei, C. Xu, B. Li. *Bioresource Technol.* 100 (2009) 2883-2885.
- [15] M. Manríquez-Ramírez, R. Gómez, J. C. Hernández-Cortés, A. Zúniga-Moreno, C. M. Reza-San Germán, S. O. Flores-Valle. *Catal. Today* 212 (2013) 23-30.
- [16] R. Peña, R. Romero, S. L. Martínez, R. Natividad, A. Ramírez. *Fuel* 110 (2013) 63-69.
- [17] H. Wu, J. Zhanf, Q. Wei, J. Zheng, J. Zhang. *Fuel Process Technol.* 109 (2013) 13-18.
- [18] W. Xie, M. Fan. *Bioresour. Technol.* 139 (2013) 288-392.
- [19] C. Reddy, V. Reddy, R. Oshel, J.G. Verkade. *Energy Fuels* 20 (2006) 1310-1314.
- [20] M. Verziu, B. Cojocar, J.C. Hu, R. Richards, C. Ciuculescu, P. Filip, V.I. Parvulescu. *Green Chem.* 10 (2008) 373-381.
- [21] R. Vidruk, M.V. Landau, M. Herskowitz, M. Talianker, N. Frage, V. Ezersky, N.Froumin. *J. Catal.* 263 (2009) 196-204.
- [22] N. Boz, N. Degirmenbasi, D. M. Kalyon. *Appl. Catal. B: Env.* 89 (2009) 590-596.
- [23] V. Mutreja, S. Singh, A. Ali. *Renew. Energy* 62 (2014) 226-233.
- [24] Y. Wang, S.Y. Hu, Y.P. Guan, L.B. Wen, H.Y. Han. *Catal. Lett.* 131 (2009) 574-578.
- [25] J. Li, X.H. Wang, W.M. Zhu, F.H. Gao. *Chemosuschem.* 2 (2009) 177-183.
- [26] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. *Langmuir* 14 (1998) 3160-3163.
- [27] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. *Adv. Materials* 11



- (1999) 1307-1311.
- [28] Q. Chen, G.H. Du, S. Zhang, L.-M. Peng. *Acta Cryst. B* 58 (2002) 587-593.
- [29] B.C. Viana, O.P. Ferreira, A.G. Souza Filho, A.A. Hidalgo, J. Mendes Filho, O.L. Alves. *Vibrat. Spectr.* 55 (2011) 183-187.
- [30] Q. Chen, W. Zhou, G. Du, L.-M. Peng, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1208-1211.
- [31] G. Knothe. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77 (2000) 489-493.
- [32] American Society for Testing and Materials (ASTM). Standard D445. Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids, PA: ASTM. West Conshohocken, 2006.
- [33] E. Morgado Jr., M.A.S. de Abreu, G.T. Moure, B.A. Marinkovic, P.M. Jardim, A.S.Araujo. *Mater. Res. Bulletin* 42 (2007) 1748-1760.
- [34] E. Morgado Jr., M.A.S. de Abreu, O.R.C. Pravia, B.A. Marinkovic, P.M. Jardim, F.C. Rizzo, A.S. Araújo. *Solid State Sci.* 8 (2006) 888-900
- [35] B.C. Viana, O.P. Ferreira, A.G. Souza Filho, A.A. Hidalgo, J. Mendes Filho, O.L. Alves. *Vibrat. Spectr.* 55 (2011) 183-187.
- [36] S. Mozia, E. Borowiak-Palén, J. Przepiórski, B. Grzmil, T. Tsumura, M. Toyoda, J.Grzechulska-Damszel, and A.W. Morawski. *J. Phys.Chem. Solids* 71 (2010) 263-272.
- [37] L. Torrente-Murciano, A.A. Lapkin, D. Chadwick, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 6484-6489.
- [38] D.L. Morgan, H.-Y. Zhu, R.L. Frost, E.R. Waclawik. *Chem. Mater.* 20 (2008) 3800-3802.
- [39] J. A. Toledo-Antonio, M. A. Cortés-Jácome, S. I. Orozco-Cerros, E. Montiel-Palacios, R. Suárez-Parra, C. Ángeles-Chávez, J. Navarete, E. López-Salinas. *Appl. Catal. B: Env.* 100 (2010) 47-54.
- [40] A. Gajovic, I. Friscic, M. Plodinec, D. Ivekovic. *J. Mol. Struct.* 924-926 (2009) 183-191.
- [41] F. Cavani, C. Felloni, D. Scagliarini, A. Tubertini, C. Flego C. Perego. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 143 (2002) 953-961.



- 
- [42] D. P. Debecker, E. M. Gaigneaux, G. Busca. *Chem. Eur.J.* 15 (2009) 3920-3935.
- [43] ASTM D6751-biodiesel blends stock specification (B100).
- [44] G. Vicente, A. Coteron, M. Martínez, J. Aracil. *Ind. Cropd. Products* 8 (1998) 29-35.
- [45] G. Vicente, M. Martínez, J. Aracil. *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 1724-1733.
- [46] M. Zaneti, W. M. A. W. Daud, M. K. Aroua. *Fuel Process Technol.* 91 (2010) 243-248.



## Estudio del efecto de la temperatura y cantidad de potasio durante la síntesis de catalizadores con base en nanotubos de trititanato de sodio para la producción de biodiesel<sup>a</sup>

### Resumen

Los nanotubos de trititanato de sodio modificados con potasio fueron sintetizados por el método de Kasuga y probados como catalizador para la producción de biodiesel. El potasio se agregó a los nanotubos con el fin de aumentar su basicidad y, por consiguiente, mejorar su rendimiento en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol. La temperatura de síntesis y la relación molar NaOH:KOH fueron variadas, a fin de definir las mejores condiciones experimentales que dieran lugar a mejores sólidos con morfología nanotubular y carga de potasio. Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante las técnicas de: fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X de polvos (XRD), espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y desorción de CO<sub>2</sub> a temperatura programada (TPD-CO<sub>2</sub>).

---

<sup>a</sup> Parte de los resultados de este capítulo se encuentran publicados en el trabajo: ***Novel heterogeneous basic catalysts for biodiesel production: Sodium titanate nanotubes doped with potassium.*** [P. Hernández-Hipólito](#), N. Juárez-Flores, E. Martínez-Klimova, A. Gómez-Cortés, Xim Bokhimi, L. Escobar-Alarcón, T. Klimova *Catalysis Today* (2014) Article in press.



Los resultados obtenidos muestran que la temperatura de síntesis óptima fue 140 °C. A esta temperatura, se obtuvieron nanotubos de trititanato de sodio con 1.5 % en peso de potasio cuando se utilizó la solución alcalina de síntesis con relación molar NaOH:KOH 9:1. En este caso, la proporción de sodio y potasio en el material sintetizado se mantuvo igual. Un aumento en la proporción de KOH a 20 y 30 % en mol en la solución NaOH:KOH, permitió la obtención de nanotubos de trititanato de sodio con mayor carga de potasio (3.2 y 3.3 % en peso). Los nanotubos de trititanato de sodio modificados con potasio presentaron una cantidad mayor de sitios de básicos de fuerza media y alta que su contraparte de puro sodio (STNT) usada como referencia. Su actividad catalítica en la reacción de transesterificación también fue mayor que la muestra de referencia STNT. El mayor rendimiento se obtuvo con las muestras con 3.2 y 3.3 % en peso de potasio. La conversión de aceite de soya a metil ésteres obtenida con estos catalizadores a 80 °C y h de reacción fue alrededor de 94-96 %.

## **Introducción**

Hoy en día, se observa un claro aumento en la demanda de combustibles en todo el mundo; particularmente gasolina y diesel de alta calidad. Aunque, el uso únicamente de combustibles derivados del petróleo ya no satisface esta demanda, desde que las reservas fósiles son limitadas y el precio del petróleo aumenta continuamente. Por estas razones, la posibilidad de desarrollar fuentes alternativas de energía renovables, que reemplacen las fuentes fósiles tradicionales, ha atraído la atención en las últimas décadas. En este sentido, el biodiesel parece ser un prometedor sustituto del combustible diesel convencional [1-4]. El biodiesel se define como un combustible compuesto de mono-alquil ésteres de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales o grasas animales [5].

El biodiesel tiene una serie de ventajas en comparación con el diesel, por ejemplo: es renovable, no tóxico y biodegradable, con bajo perfil de emisiones [6].



Además, es compatible con los motores diesel comerciales, por lo que no requiere ninguna modificación. El proceso de producción de biodiesel más común es mediante la reacción de transesterificación de triglicéridos con alcoholes, principalmente metanol. En esta reacción, los triglicéridos reaccionan con alcohol para producir mono-alquil ésteres de ácidos grasos y glicerina. A nivel industrial, generalmente se utilizan catalizadores básicos para incrementar la rapidez de reacción y producir biodiesel bajo condiciones moderadas de reacción. Entre los más utilizados están los catalizadores alcalinos disueltos (NaOH, KOH, etc.) [3].

Sin embargo, el uso de catalizadores homogéneos resulta en altos costos del biodiesel, que se debe principalmente a la dificultad de separación y purificación del producto obtenido y la remoción del catalizador después de la reacción para su posible reutilización. Este problema se puede solucionar en el futuro cercano si se reemplaza al catalizador homogéneo convencional con un catalizador heterogéneo que simplifique el proceso existente y que sea altamente activo y ambientalmente amigable [7-15].

Recientemente se han probado muchos materiales sólidos como catalizadores básicos para la producción de biodiesel, presentando resultados prometedores con altos rendimientos de biodiesel [4,8-10,13-15]. Muchos de estos catalizadores contienen metales alcalinos o alcalinotérreos, lo que les proporciona su carácter básico, algunos de ellos son: Na/NaOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2], KNO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [7], K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH y KOH soportados en MgO [11, 12, 16], KNO<sub>3</sub>/NaX [17], CaO soportado en zeolitas NAY, KL y NaZSM-5 [18], KF/CaO-MgO [19], Zn dopado con heteropoliácido Zn<sub>1.2</sub>H<sub>0.6</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> [20], etc. Algunos de estos catalizadores se prepararon en forma de materiales nanoestructurados (nanocristales y nanotubos) con el fin de incrementar al área superficial y la cantidad de sitios catalíticamente activos [19,20]. Sin embargo, la mayoría de los materiales mencionados anteriormente presentan una serie de desventajas como: alto costo, requieren altas temperaturas y tiempos de reacción, se les debe dar pre-tratamiento antes



de usarse, poseen baja estabilidad durante el almacenamiento en presencia de humedad y CO<sub>2</sub>, etc. Las desventajas anteriores han incrementado el interés en el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos para la producción de biodiesel que sean reusables y fáciles de manejar.

Recientemente, en nuestro grupo de investigación, los nanotubos de trititanato de sodio (STNT) fueron sintetizados y probados en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol [21]. Este material se sintetizó mediante el método propuesto por Kasuga et. al. [22, 23], el cual consiste en el tratamiento hidrotérmico de un precursor de titanía con una solución acuosa de NaOH concentrado (10 M). El material nanotubular sintetizado tuvo atractivas propiedades texturales (200 m<sup>2</sup>/g de área superficial y 0.61 cm<sup>3</sup>/g de volumen de poro) y 10.3 % en peso de sodio. Mediante desorción de CO<sub>2</sub> a temperatura programada se pudo observar que contiene una alta proporción de sitios básicos de fuerza baja y media; y que solo una pequeña proporción corresponde a sitios de fuerza alta. Sin embargo, el sólido sintetizado fue capaz de catalizar la reacción de transesterificación. Se obtuvieron altos rendimientos de biodiesel (97-100 %) en un sistema a presión atmosférica a 8 horas de reacción, temperatura de ebullición de metanol, 2 % en peso de catalizador y relación molar metanol:aceite 40:1. Se observó un resultado similar pero a temperatura de reacción alta (100-120 °C), menor cantidad de catalizador (1 % en peso), y relación molar metanol:aceite 20:1. Además, se encontró que el catalizador nanotubular sintetizado no requiere altas temperaturas para pre-tratamiento (activación) antes de la reacción de transesterificación y que puede ser reutilizado varias veces sin una disminución significativa en su actividad catalítica.

Partiendo de los resultados presentados en el capítulo anterior obtenidos con el material STNT, en el presente capítulo se estudió la posibilidad de incrementar la fuerza básica de los sitios activos de los nanotubos de trititanato de sodio mediante la incorporación de potasio con el fin de mejorar su actividad en la





reacción de transesterificación. Previamente, se ha demostrado que los nanoestructuras tubulares de titanato no se forman cuando la solución de NaOH es reemplazada completamente por KOH en la síntesis de Kasuga [24]. En ese mismo trabajo, se concluyó que el sodio desempeña un papel muy importante en la formación y estabilidad de los nanotubos de titanato [24, 25]. Partiendo de esta información, se decidió sustituir solo una pequeña cantidad de NaOH utilizada en la síntesis de los nanotubos por KOH (10 -30% en mol).

En el presente capítulo se presentan los resultados de síntesis, caracterización y actividad catalítica de los nanotubos de titanato de sodio modificados con potasio en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol, para lo cual se sintetizaron dos series de catalizadores. En la primera serie se mantuvo constante la relación molar NaOH:KOH (9:1) y se varió la temperatura de síntesis en el tratamiento hidrotérmico a 100, 120, 140 y 160 °C, con el fin de determinar la temperatura óptima para llevar a cabo la síntesis de los materiales. Una vez que se obtuvo esta temperatura, la segunda serie de catalizadores se preparó manteniendo constante la temperatura de síntesis, pero variando la relación molar NaOH:KOH de 9:1 a 7:3, con el objetivo de aumentar la cantidad de potasio en las estructuras nanotubulares. Los materiales sintetizados con diferente carga de potasio se compararon con el catalizador de puro sodio (STNT) como referencia, reportado en el capítulo anterior.

## ***Procedimiento experimental***

### ***Preparación de catalizadores***

Los nanotubos de titanato de sodio fueron sintetizados mediante el tratamiento hidrotérmico alcalino, siguiendo el procedimiento descrito por Kasuga y col. [22,23]. Se empleó como precursor un óxido de titanio comercial (anatasa, Aldrich) de área superficial baja (7.6 m<sup>2</sup>/g). Para la síntesis se mezclaron 10 g de TiO<sub>2</sub> con 150 mL de una solución 10 M de NaOH, para hacer el tratamiento



hidrotérmico se colocaron en un vaso de teflón dentro de una autoclave a 140 ° C por 20 h con agitación magnética constante. Después de la reacción, se obtuvo un polvo blanco, el cual se filtró a vacío, se lavó varias veces con agua desionizada para eliminar el exceso de sosa sin reaccionar, posteriormente el material se secó a 120°C por 12 h. Se prepararon dos series de catalizadores con modificaciones al procedimiento descrito anteriormente.

Para la primera serie de materiales, se utilizó una relación molar constante NaOH:KOH de 9:1 en la solución alcalina. En este caso el tratamiento hidrotérmico se llevó a cabo a las siguientes temperaturas: 100, 120, 140 y 160 °C. Para esta serie de catalizadores se utilizará la nomenclatura  $NaKTNT(T)$ , donde T representa la temperatura de síntesis y en la **Tabla 4.1** se presentan los nombres de todos los materiales de esta serie de catalizadores.

**Tabla 4.1** Nomenclatura de la primera serie de catalizadores.

Nomenclatura	Temperatura de síntesis (°C)
<b>NaKTNT(100)</b>	100
<b>NaKTNT(120)</b>	120
<b>NaKTNT(140)</b>	140
<b>NaKTNT(160)</b>	160

Una vez evaluados los materiales mencionados, se eligió la temperatura de 140°C que fue a la que se obtuvieron los mejores resultados en la primera serie de catalizadores y utilizando ésta se preparó la segunda serie de materiales. Los catalizadores de esta serie se prepararon a temperatura de síntesis constante y



utilizando las relaciones molares NaOH:KOH en la solución de síntesis de: 10:0, 9:1, 8:2 y 7:3. La nomenclatura empleada para estos materiales fue NaK(%)TNT, donde % corresponde al porcentaje de KOH en la solución utilizada en la síntesis y en la **Tabla 4.2** se presentan los nombres correspondientes de cada catalizador de esta serie.

**Tabla 4.2** Nomenclatura de la segunda serie de catalizadores.

Nomenclatura	Relación molar NaOH:KOH
STNT	10:0
NaK(10)TNT	9:1
NaK(20)TNT	8:2
NaK(30)TNT	7:3

### **Caracterización de los catalizadores**

El catalizador STNT fue caracterizado por fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X de polvos (XRD), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopía Raman, FT-IR, microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y desorción de CO<sub>2</sub> a temperatura programada (TPD-CO<sub>2</sub>). Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se obtuvieron a temperatura del N<sub>2</sub> líquido en un analizador automático ASAP 2020 de Micromeritics. Antes de cada caracterización las muestras fueron desgasificadas ( $p < 10^{-1}$  Pa) a 250 °C por 6 h. Las áreas superficiales específicas ( $S_{BET}$ ) fueron calculadas empleando el método BET y el volumen de poro ( $V_P$ ) fue determinado por adsorción de N<sub>2</sub> a presión relativa de 0.98. El diámetro de poro



( $D_{Pads}$ ) corresponde al máximo de la distribución de tamaño de poros obtenida de la isoterma de adsorción por el método BJH. Los difractogramas de rayos X de polvos de las muestras fueron obtenidos en el intervalo de  $4^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$  con un difractómetro Bruker D8 Advance utilizando radiación  $CuK_\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) y con velocidad de  $1^\circ (2\theta) \text{ min}^{-1}$ . La morfología y composición química de las muestras fue determinada mediante SEM-EDX utilizando un microscopio JEOL 5900 LV equipado con OXFORD ISIS. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión y el patrón de difracción (SAED pattern) del catalizador STNT se hicieron en un microscopio JEOL 2010 a 200 kV con resolución de punto a punto de 1.9  $\text{\AA}$ . Para ello, el sólido se dispersó en heptano con ultrasonido y se colocó en una rejilla recubierta de carbón. Las imágenes de TEM se tomaron de diferentes partes de la misma muestra dispersada en la rejilla del microscopio. El análisis termogravimétrico (TGA) se utilizó para determinar la cantidad de agua quimisorbida en los materiales [26]. Las mediciones de TGA se llevaron a cabo en una balanza Metler-Toledo TGA/STDA 851<sup>e</sup> en flujo de 50 mL/min de aire seco en el intervalo de temperatura de 25-1000°C con rapidez de calentamiento de 10°C/min. Los espectros de FT-IR se realizaron en un espectrómetro Varian 640-IR equipado con accesorio PIKE. Los espectros de Raman de los catalizadores se obtuvieron en un equipo con sistema HR LabRam 800 equipado con microscopio confocal Olympus BX4. Un rayo láser de Nd:YAG (532 nm) se centró en el objetivo del microscopio a 50 X para un diámetro de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  en la superficie de la muestra. El poder del láser en la muestra se reguló por un filtro de densidad neutral (OD=1) para prevenir calentamiento en la muestra y que con ello se indujeran cambios estructurales en ella. Posteriormente se utilizó una cámara de enfriamiento (CCD) para registrar el espectro, por lo general se realiza un promedio de 100 acumulaciones con el fin de mejorar la relación señal a ruido. Todos los espectros se calibraron utilizando la línea de sílice como base a  $521 \text{ cm}^{-1}$ . La desorción de  $\text{CO}_2$  a temperatura programada se utilizó para obtener información acerca de los sitios básicos del catalizador STNT. Este análisis se



realizó colocando 0.1 g de la muestra en una cama fija dentro de un reactor de cuarzo en U. Primero se le realizó pre-tratamiento con flujo de 30 mL min<sup>-1</sup> de He 350 °C por 2 h, después la muestra se enfrió y se colocó en un flujo de gas de una mezcla al 50% de CO<sub>2</sub>/He con flujo de 30 mL min<sup>-1</sup> durante 30 min a temperatura ambiente seguida de una purga de He para eliminar el CO<sub>2</sub> remanente. Finalmente, el análisis de desorción de CO<sub>2</sub> se llevó a cabo desde temperatura ambiente hasta 600 °C con rapidez de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> con flujo de He. El efluente de gas fue analizado por espectrometría de masas (MS HPR20, Hyden Analytical). La intensidad del espectro de masas para CO<sub>2</sub> (m/e=44) fue registrada como función de la temperatura. La basicidad fue estimada como la cantidad total de CO<sub>2</sub> obtenida a través de la desorción térmica programada por gramo de muestra de STNT, en la que se supone que el número total de moléculas desorbidas es igual al número de sitios de adsorción presentes en la superficie del catalizador. Se requiere elevar la temperatura para caracterizar la fuerza básica liberando las moléculas de CO<sub>2</sub> adsorbidas.

### ***Transesterificación de aceite de soya con metanol***

Para realizar la reacción de transesterificación se utilizó aceite de soya comercial de grado alimenticio, la cual se obtuvo del mercado. Las reacciones de este aceite con metanol se llevaron a cabo en un reactor por lotes de acero de 100 mL, marca Parr, equipado con sistema de agitación mecánica y enfriamiento, rodeado por una mantilla de calentamiento conectada a un control de temperatura. En este caso se utilizaron 27.0 g de aceite de soya, 19.9 g de metanol (Aldrich, 99.8%) (relación molar metanol:aceite = 20:1) y 0.5 g de catalizador (1% en peso), toda la mezcla se colocó en el reactor y se elevó la temperatura a 80.0 °C con agitación de 600 rpm, los tiempos de reacción fueron 1, 2 y 6 h. posteriormente, el catalizador sólido fue separado de la mezcla de reacción por centrifugación y el metanol residual se separó de la fase líquida utilizando un rotavapor. Después, el líquido se colocó en un embudo de separación a



temperatura ambiente durante 24 horas, después de las cuales se observaron dos fases bien definidas; la superior biodiesel con metanol remanente sin reaccionar y la inferior glicerina.

### **Caracterización del biodiesel**

El rendimiento de biodiesel fue calculado utilizando la caracterización mediante RMN de  $^1\text{H}$  del producto obtenido. El análisis se llevó a cabo en un Espectrómetro Unity Inova Varian de 300 MHz en  $\text{CDCl}_3$  utilizando TMS como estándar interno. El rendimiento de metil ésteres fue determinado por la relación de las señales a 3.66 ppm (protones metoxi de los metil ésteres) y 2.30 ppm (protones  $\alpha\text{-CH}_2$  de todos los derivados de ácidos grasos) desarrollado por Knothe [27]. Los valores de viscosidad cinemática de los productos de la reacción fueron medidos después de la total separación del metanol residual de las muestras mediante bomba de vacío, para ello se utilizó un viscosímetro de rutina Cannon-Fenske (Cannon Instruments Co., State College, PA) y las mediciones se realizaron a 40 °C de acuerdo con el procedimiento señalado en la Norma ASTM D445 [28]. Todas las mediciones de viscosidad reportadas en el presente trabajo se realizaron por triplicado.

Además, el biodiesel obtenido se caracterizó mediante espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) en un Espectrómetro Varian IR-640 y se analizó en un cromatógrafo de gases Agilent 6890A con columna capilar HP-1. Para corroborar la identificación de los productos, para lo cual se utilizaron estándares comerciales de metil ésteres: metil miristato ( $\text{C}_{14:0}$ ), metil palmitato ( $\text{C}_{16:0}$ ), metil estearato ( $\text{C}_{18:0}$ ), metil oleato ( $\text{C}_{18:1}$ ), metil linoleato ( $\text{C}_{18:2}$ ), metil linolenato ( $\text{C}_{18:3}$ ) (todos marca Aldrich, > 99.995% de pureza), donde los números en paréntesis significa el número de átomos de carbono y el número de dobles ligaduras del ácido graso correspondiente.



## **Resultados y discusión de la primera serie de catalizadores NaKTNT(T): efecto de la temperatura de síntesis**

### **Caracterización de los materiales NaKTNT(T)**

La primera serie de catalizadores modificados con potasio se obtuvo mediante tratamiento hidrotérmico de  $\text{TiO}_2$  con una solución 10 M de NaOH y KOH en relación molar constante 9:1. La síntesis se llevó a cabo a 100, 120, 140 y 160 °C, durante veinte horas (descrito en la sección anterior). Los resultados más importantes obtenidos de la caracterización se presentan a continuación:

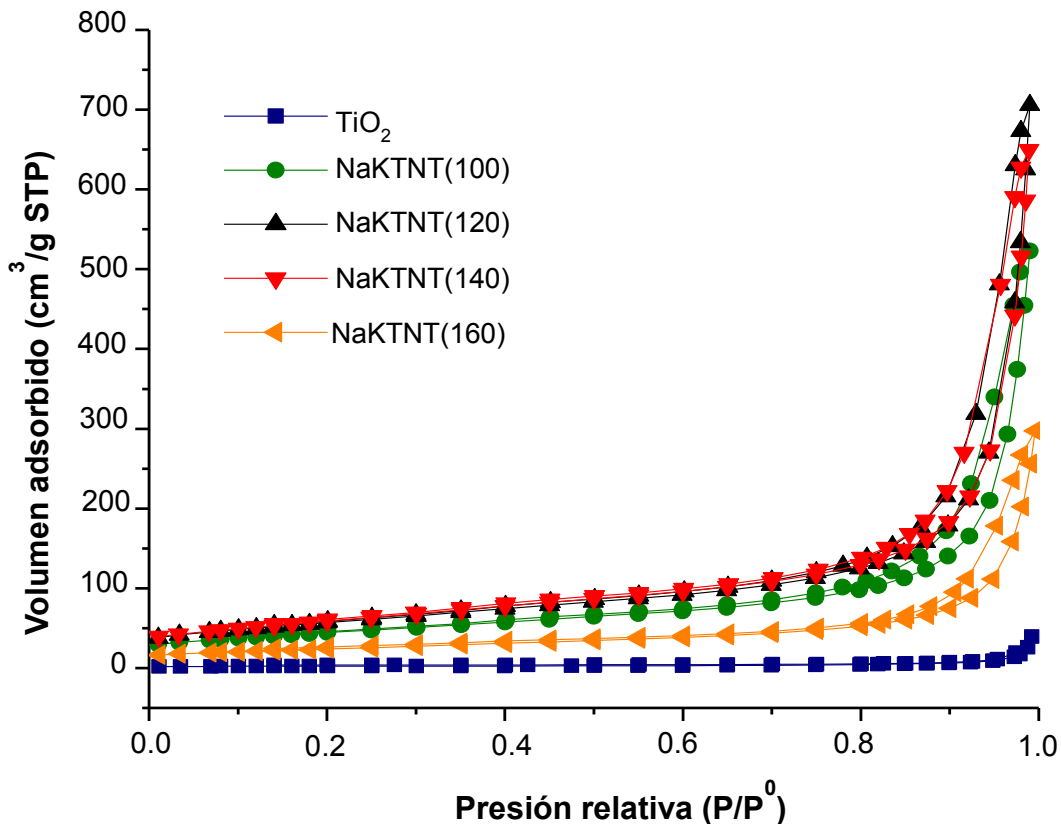
#### **✓ Fisisorción de nitrógeno**

Las isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  y la distribución de diámetro de poro de los materiales NaKTNT(T) preparados, se presentan en la **Figura 4.1**. También se presentan los resultados del precursor  $\text{TiO}_2$  para comparación. Todos los materiales presentan isothermas tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, con un notable ciclo de histéresis.

La forma de las isothermas y la histéresis que presentan todos los materiales sintetizados, concuerdan con los resultados presentados previamente para nanotubos de titanato de sodio preparados utilizado como precursor anatasa de área superficial baja [21, 26]. Además, presentan un ciclo de histéresis que se puede asociar con una mezcla de tipo H1 y H3 [26,29]. La histéresis H1 es característica de materiales con mesoporos de forma cilíndrica, mientras que la histéresis H3 se relaciona con sólidos que consisten de agregados o aglomerados de partículas que forman poros de tamaño y forma no uniforme [29].v Además, se observa que todas las muestras sintetizadas, presentan mayor volumen adsorbido que el precursor, y que conforme se aumenta la temperatura de síntesis se observa esta tendencia hasta el material NaKTNT(140). Sin embargo, el



catalizador NaKTNT(160) presenta el menor volumen adsorbido de toda la serie de catalizadores.



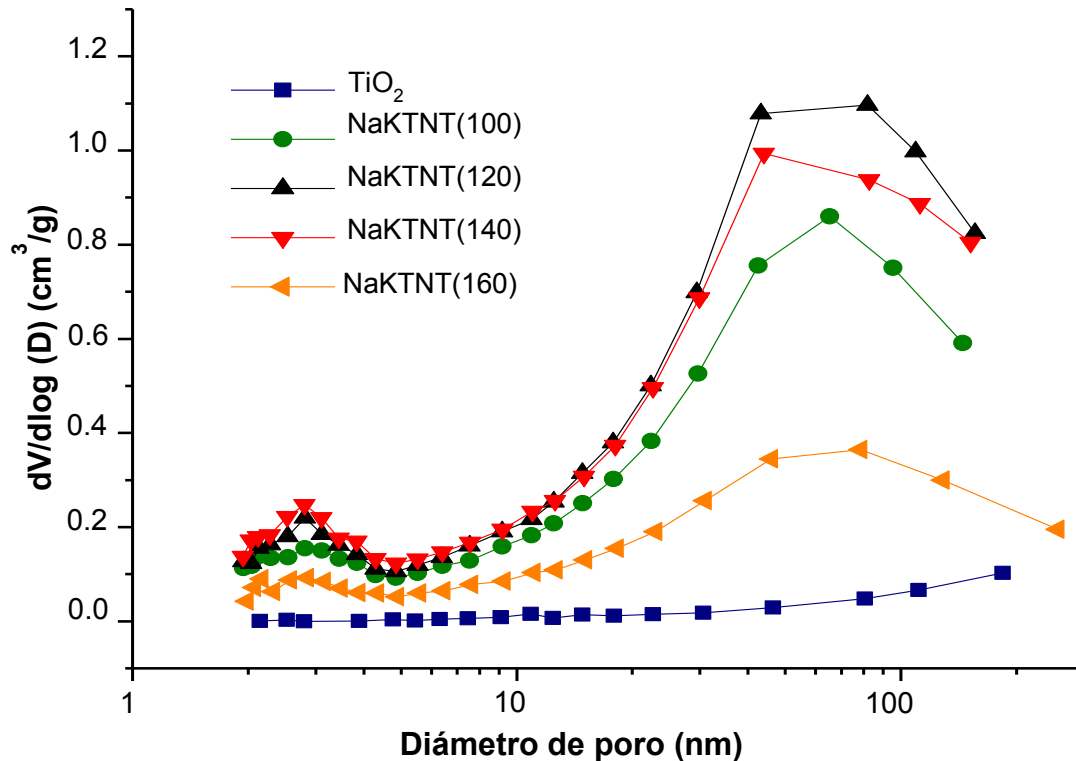
**Figura 4.1** Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  del precursor  $TiO_2$  y de los materiales  $NaKTNT(T)$  sintetizados.

Las distribuciones de tamaño de poro se muestran en la **Figura 4.2**, estos gráficos se obtuvieron de la parte de la isoterma que corresponde a la adsorción, tanto para el precursor como para las muestras NaKTNT(T). En la curva que corresponde al  $TiO_2$  se observa que presenta una amplia distribución con diámetros de poro mayor a 100 nm que corresponde a los espacios entre las partículas de  $TiO_2$ . Por su parte todas las distribuciones de los catalizadores son bimodales con dos máximos bien definidos, el primero en aproximadamente 3 nm y el segundo ente 40 y 80 nm. Estos resultados concuerdan con los reportados previamente [22, 23, 26], donde los poros más pequeños corresponden al diámetro interior de los





tubos, y los más grandes se atribuyen a los espacios que se generan entre los agregados de éstos.



**Figura 4.2** Distribución de tamaño de poro del precursor  $TiO_2$  y de los materiales  $NaKTNT(T)$  sintetizados.

En la **Tabla 4.3** se muestran las propiedades texturales determinadas mediante fisisorción de  $N_2$ . En los resultados se observa que el tratamiento hidrotérmico del precursor, resulta en un notable aumento en el área superficial y volumen de poro de todos los materiales sintetizados. Primero, se observa que el incremento en la temperatura de síntesis de 100 a 140 °C va acompañado del aumento del área superficial. Los valores más altos de área BET (212 m<sup>2</sup>/g) y volumen total de poro (0.70 cm<sup>3</sup>/g) se obtuvieron con la muestra NaKTNT (140). Sin embargo, cuando se aumenta la temperatura a 160 °C, se observa una drástica disminución en el área específica (2.5-2.8 veces).



**Tabla 4.3** Propiedades texturales del  $TiO_2$  y de los catalizadores  $NaKTNT(T)$ .

Muestra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_P$ ( $cm^3/g$ )	$D_P$ (nm)
$TiO_2$	8	0.06	>100
<b>NaKTNT(100)</b>	161	0.46	2.65
<b>NaKTNT(120)</b>	205	0.50	2.82
<b>NaKTNT(140)</b>	213	0.70	2.80
<b>NaKTNT(160)</b>	86	0.25	2.80

✓ **Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)**

Mediante la técnica SEM se obtuvo la composición química de los catalizadores y los resultados se presentan en la **Tabla 4.4**. Éstos en combinación con la cantidad de agua quimisorbida cuantificada mediante TGA, permitieron estimar la composición química como se reporta en trabajos previos [25,26].

En la **Tabla 4.4** se puede observar que como se esperaba, se incorporaron los iones de Na y K a los materiales y que se mantuvieron en la estructura de éstos aún después de los lavados con agua deionizada. La cantidad de sodio en los materiales se mantuvo prácticamente constante (8.0-8.1 % en peso), mientras que el contenido de potasio varió en el intervalo de 0.9-1.6 % en peso, dependiendo de la temperatura de síntesis. Las cantidades más altas de potasio las presentan las muestras preparadas a 120 y 140 °C. También, es importante señalar que las cantidades de sodio y potasio obtenidos experimentalmente, no fueron tan altos como valores estimados teóricamente ( $Na_{1.8}K_{0.2}Ti_3O_7 \cdot nH_2O$ ). Esto



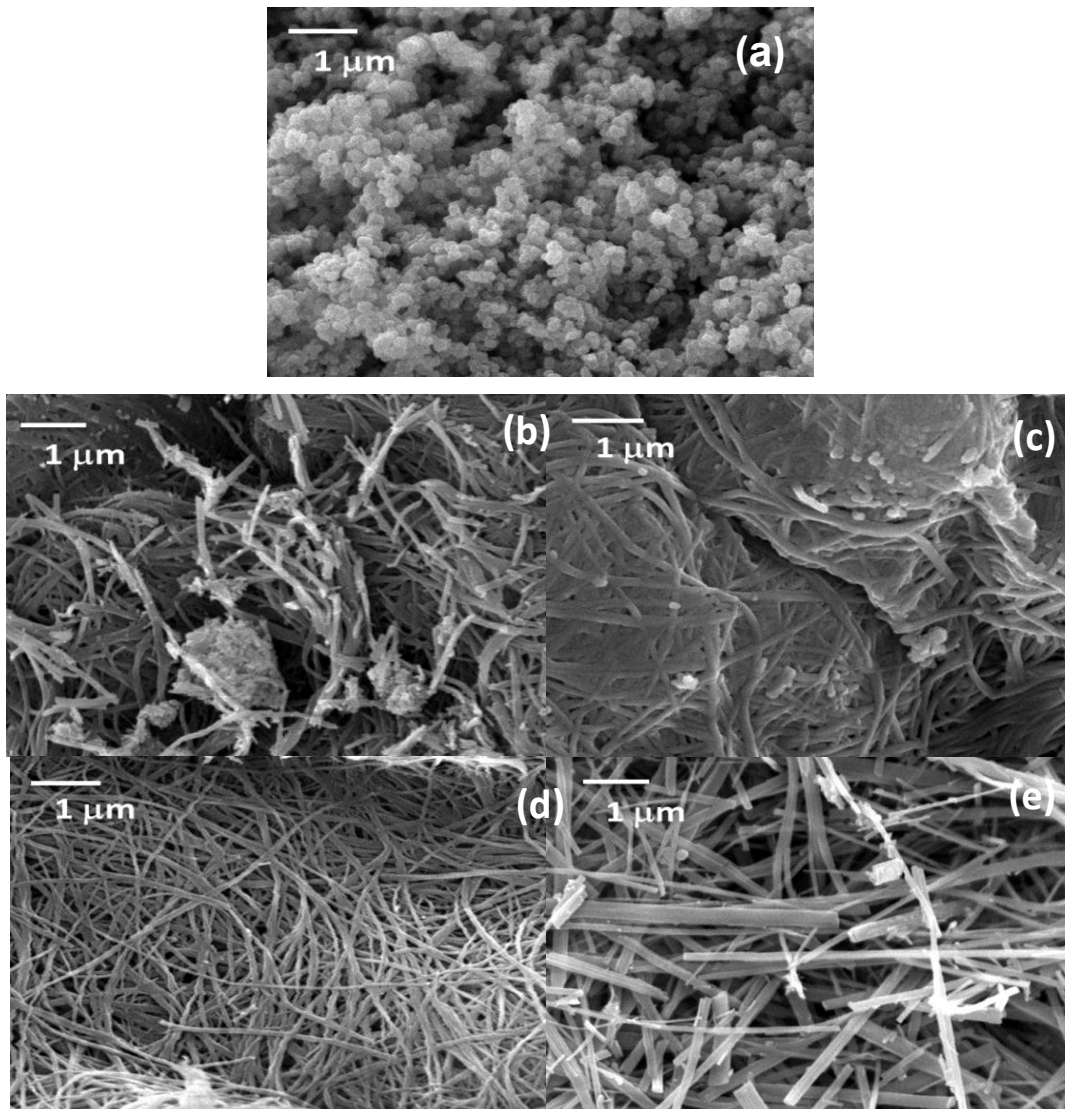
se atribuye a pérdida en la cantidad de iones durante el proceso de lavado del material.

**Tabla 4.4** Contenido de Na y K en los catalizadores **NaKTNT(T)** ( considerando el agua quimisorbida estimada por TGA y asumiendo la estructura del trititanato)

Muestra	Contenido (% en peso)		Composición del trititanato $\text{Na}_x\text{K}_y\text{H}_z\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}^a$	Cantidad total de metal (x+y)	Relación molar Na:K
	Na	K			
<b>NaKTNT(100)</b>	8.1	1.1	$\text{Na}_{0.96}\text{K}_{0.07}\text{H}_{0.97}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$	1.03	0.07
<b>NaKTNT(120)</b>	8.0	1.5	$\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.11}\text{H}_{0.94}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$	1.06	0.12
<b>NaKTNT(140)</b>	8.1	1.5	$\text{Na}_{0.97}\text{K}_{0.11}\text{H}_{0.92}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$	1.08	0.11
<b>NaKTNT(160)</b>	8.1	0.9	$\text{Na}_{0.96}\text{K}_{0.06}\text{H}_{0.99}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$	1.01	0.06

<sup>a</sup>Valor teórico calculado de composición:  $\text{Na}_{1.8}\text{K}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Por lo tanto, en el intervalo de temperatura de 120-140 °C la cantidad de Na y K incorporada en los materiales fue proporcional a la relación de éstas en la solución de síntesis (1:9). Por su parte, los resultados obtenidos a temperaturas de 100 y 160 °C, la cantidad de sodio incorporada en ambos fue prácticamente la misma (8 % en peso), mientras que la cantidad de potasio fue más baja (1.1 y 0.9 % en peso, respectivamente). Este hecho indica que el sodio se puede incorporar a la estructura del trititanato relativamente fácil en un intervalo de temperaturas amplio, pero la incorporación de potasio se dificulta más y está fuertemente afectada por la temperatura de síntesis.



**Figura 4.3** Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{NaKTNT}(100)$ , (c)  $\text{NaKTNT}(120)$ , (d)  $\text{NaKTNT}(140)$  y (e)  $\text{NaKTNT}(160)$ .

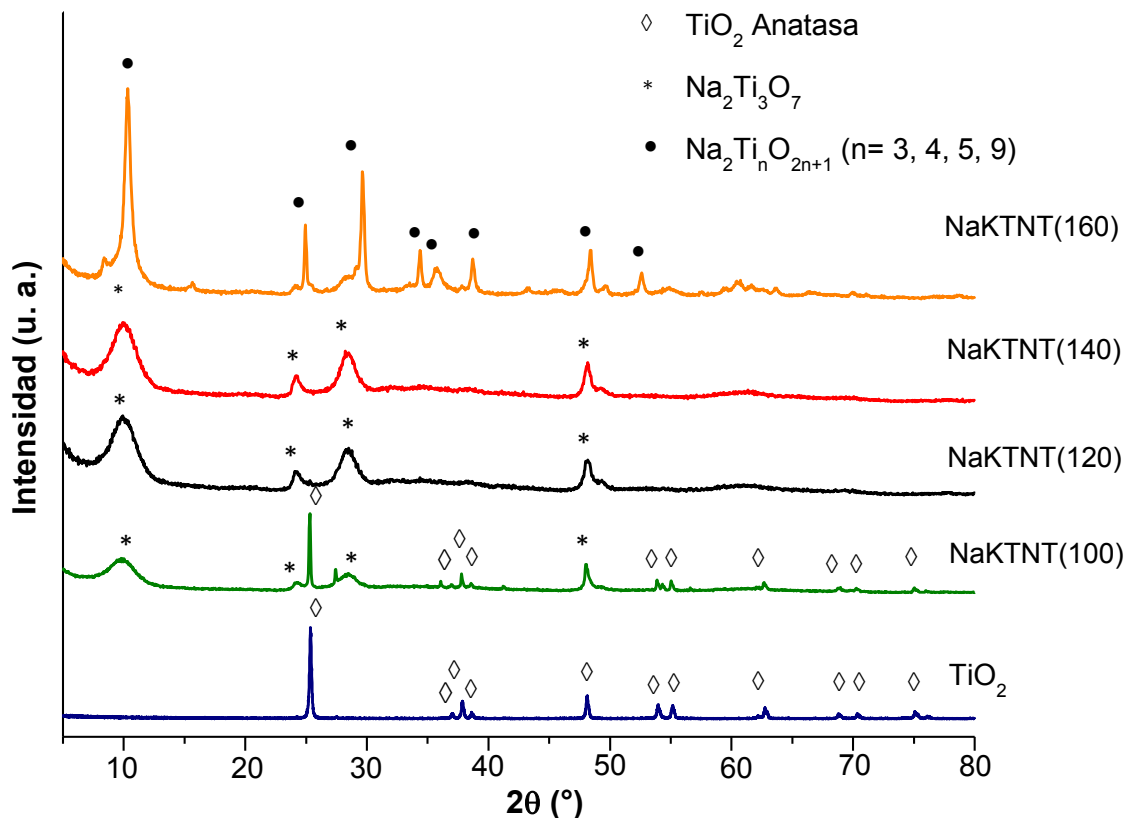
También, mediante esta técnica se observaron cambios en la morfología del precursor y de los catalizadores sintetizados a diferentes temperaturas. En la **Figura 4.3** se presentan las imágenes obtenidas tanto para el precursor como para los materiales  $\text{NaKTNT}(T)$ . Al observar la morfología del precursor (imagen (a)) se observa que se trata de un material de partículas esféricas de diferentes



tamaños. Sin embargo, después del tratamiento hidrotérmico las partículas de  $\text{TiO}_2$  se transforman en materiales con agregados de partículas en forma de hebras (imágenes (b), (c), (d) y (e)). A la temperatura de 100 °C se observa la presencia del precursor  $\text{TiO}_2$  sin reaccionar. La muestra sintetizada a 140 °C presenta la morfología fibrilar más homogénea que las demás muestras. El incremento de la temperatura de síntesis a 160 °C resulta en la formación de nanoestructuras menos homogéneas y de mayor diámetro.

✓ **Difracción de rayos X de polvos**

Los difractogramas de rayos X de polvos del precursor y los catalizadores NaKTNT(T) se presentan en la **Figura 4.4**.



**Figura 4.4** Difractogramas de rayos X de polvos del precursor  $\text{TiO}_2$  de los catalizadores NaKTNT(T).



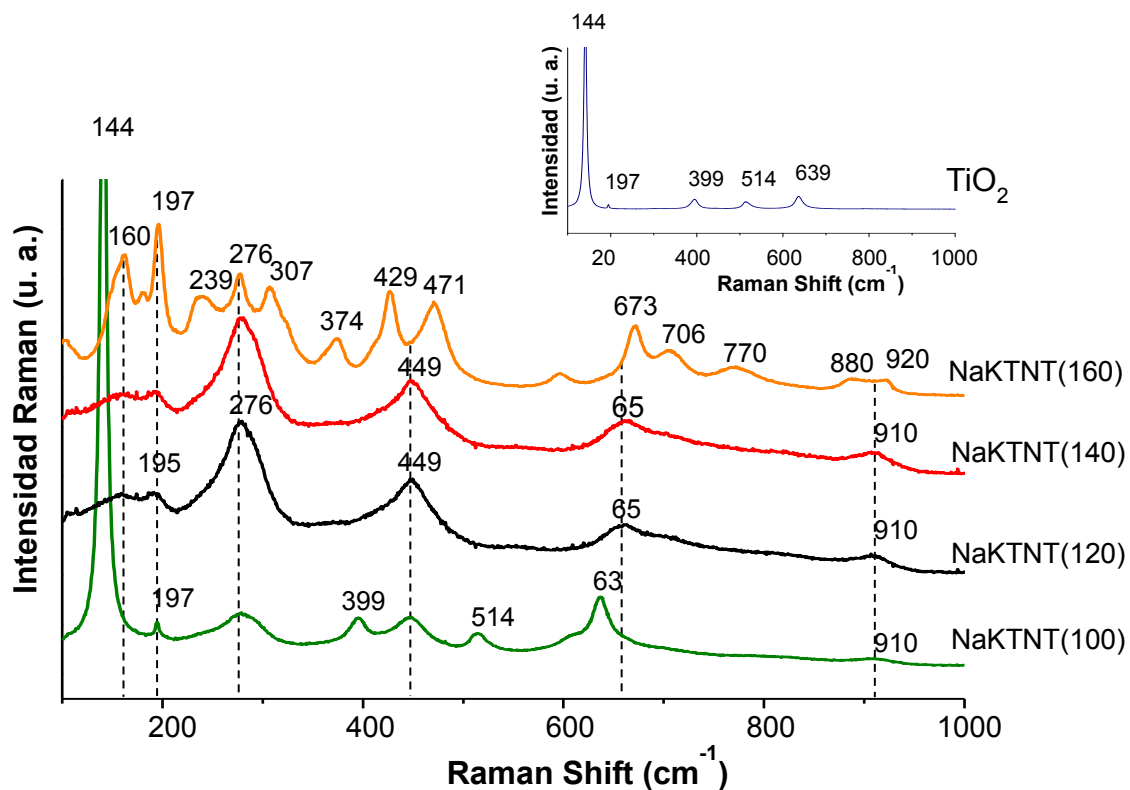
En el difractograma del  $\text{TiO}_2$  solo se observan señales bien definidas de fase anatasa (Tarjeta JCPDS 21-1272). Después del tratamiento hidrotérmico de este precursor con la solución 10 M de NaOH:KOH a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 20 horas, la intensidad de las señales de anatasa disminuyen y aparecen 4 nuevos picos de difracción a  $10.0$ ,  $24.2$ ,  $28.4$  y  $48.2^\circ$  en la escala  $2\theta$ . Estas señales son características de los planos del trititanato de sodio monoclinico (Tarjeta JCPDS-ICDD 31-1329) y corresponden a los planos cristalinos  $(0\ 0\ 1)$ ,  $(2\ 0\ 1)$ ,  $(1\ 1\ 1)$  y  $(0\ 2\ 0)$ , respectivamente. La banda más intensa en aproximadamente  $10^\circ$  se atribuye a la distancia interplanar del trititanato de sodio [26], la cual equivale a  $0.88\text{ nm}$ , además su posición confirma la presencia de sodio en los espacios entre las capas de la estructura del trititanato. La amplitud de todas las señales de difracción observadas concuerda con los resultados reportados para materiales similares [24-26].

En el difractograma de la muestra NaKNTNT(100) se observa que a baja temperatura ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) no todo el precursor de titanio se ha transformado en la fase de trititanato de sodio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) ya que en él todavía se observan algunos picos correspondientes al  $\text{TiO}_2$ . Por su parte, en las muestras NaKTNT(120) y NaKTNT(140) solo se observa la presencia de la fase del trititanato. Este intervalo de temperatura resulta ser apropiado para que se lleve a cabo completamente la transformación de  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Finalmente cuando la temperatura se eleva a  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , además de las señales del trititanato de sodio se observan nuevas reflexiones que se asocian a la presencia de diferentes titanatos de sodio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ,  $n=4, 5, 6, 9$ ). La aparición de estos titanatos de sodio de diferente estequiometría sugiere que ocurre la conversión de nanotubos de titanato a nanoestructuras grandes como nanovarillas o nanorodillos. También para esta muestra cambia la posición de la señal característica del trititanato de  $10^\circ$  a  $10.5^\circ$  ( $2\theta$ ), lo que indica la disminución de la distancia entre las capas de  $0.88$  a  $0.84\text{ nm}$  [31]. No se observan señales de titanatos de potasio en ninguna de las muestras, probablemente debido a que la cantidad de potasio en éstas es baja.



✓ **Espectroscopía Raman**

Los espectros de Raman de los materiales NaKTNT(T) se presentan en la **Figura 4.5**. El espectro del precursor presenta señales a 144, 197, 399, 514 y 639  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales son características de la titania anatasa [32-34]. En el espectro de la muestra NaKTNT(100), se observan las mismas cinco bandas que en el precursor y además aparecen tres nuevas a 279, 448 y 910  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales se pueden asociar a los modos de vibración Ti-O, Ti-O-Ti, y Ti-O-Na, respectivamente, en los titanatos nanotubulares [32,33]. Este resultado confirma las suposiciones previas de que a temperatura baja (100 °C), no todo el  $\text{TiO}_2$  se transforma en trititanato de sodio.



**Figura 4.5** Espectros de Raman del precursor  $\text{TiO}_2$  y de los catalizadores  $\text{NaKTNT}(T)$ . Las líneas punteadas corresponden a las posiciones de las bandas de Raman de los nanotubos de trititanato de sodio.





Por su parte, en los espectros de los catalizadores NaKTNT(120) y NaKTNT(140) no se detectaron modos de vibración de anatasa. Solo se observaron picos anchos de intensidad media y baja en 160, 195, 279, 449, 657 y 910  $\text{cm}^{-1}$ , los cuales son característicos de los nanotubos de trititanato de sodio [30,32-36]. De acuerdo con trabajos previos [32,34,35], las bandas que se encuentran en aproximadamente 160 y 195  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de flexión del Na...O-Ti, las que se encuentran en 279, 449 y 657  $\text{cm}^{-1}$  se asignan al estiramiento en el borde de los enlaces Ti-O-Ti en el  $\text{TiO}_6$  y la señal en 910  $\text{cm}^{-1}$  está signada al modo de estiramiento simétrico del enlace Ti-O-Na, con una corta distancia Ti-O en las unidades distorsionadas de  $\text{TiO}_6$ . Después, cuando la temperatura se elevó a 160 °C, aumentó el número de señales de Raman, además de ser más intensos y definidos en contraste con el espectro de los nanotubos. Estos cambios observados en el espectro del material NaKTNT(160), así como los resultados de difracción de rayos X descritos anteriormente, concuerdan con el cambio en la morfología de las nanoestructuras de titanato de nanotubos a nanovarillas y nanorodillos, provocado por el aumento en la temperatura del tratamiento hidrotérmico [30].

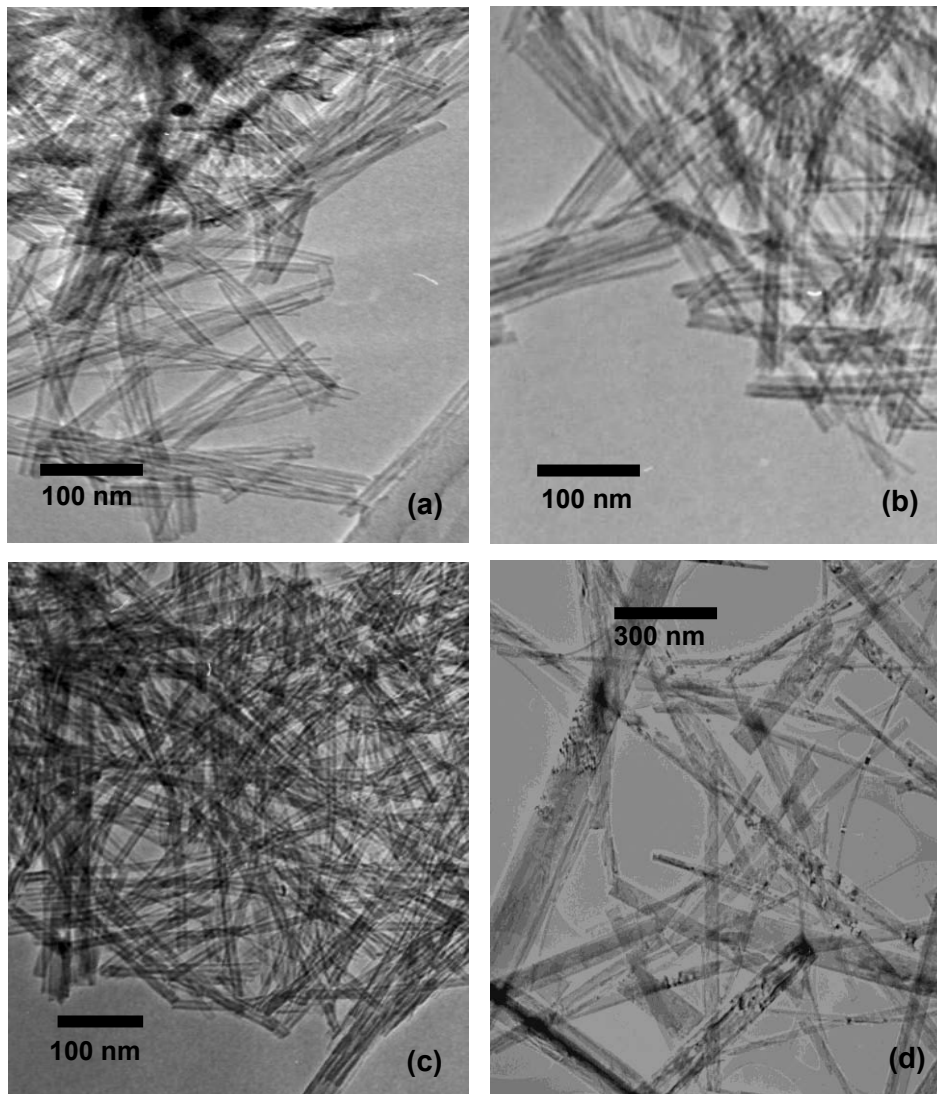
✓ **Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

Mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión se confirmaron las suposiciones planteadas en las caracterizaciones anteriores (XRD, SEM, Raman). Solo se observaron estructuras nanotubulares (ya sea como grupos aleatorios desordenados o alineados) en las muestras sintetizadas a 120 y 140 °C (**Figura 4.6**).

Básicamente son tubos abiertos con 3-5 capas en la pared, no siempre simétricos con una pequeña dispersión en el diámetro interior y exterior de aproximadamente 7-8 nm, diámetro interno de 3-4 nm, lo cual confirma la suposición que los poros de diámetro 3 nm corresponden a la cavidad interna de las estructuras nanotubulares (observado mediante fisorción de nitrógeno y



presentados en la **Tabla 4.3**) y cuya longitud está en el intervalo de 100-400 nm. A 100 °C se observan partículas de  $\text{TiO}_2$  sin reaccionar, mientras que en la muestra NaKTNT(160) se observa la formación de una mezcla heterogénea de diferentes nanoestructuras (nanotubos, nanovarillas y nanorodillos).



**Figura 4.6** Micrografías de los materiales NaKTNT sintetizados a diferentes temperaturas: (a) NaKTNT(100), (b) NaKTNT(120), (c) NaKTNT(140), (d) NaKTNT(160).



✓ **Desorción de CO<sub>2</sub> a temperatura programada (TPD-CO<sub>2</sub>)**

La desorción de CO<sub>2</sub> a temperatura programada se utilizó para caracterizar los sitios básicos de los catalizadores sintetizados. La desorción de CO<sub>2</sub> de las muestras se pudo observar en un amplio intervalo de temperaturas (desde temperatura ambiente a 410 °C), lo que indica la presencia de sitios básicos de diferente fuerza. Con el objetivo de cuantificar la cantidad de sitios básicos de cada fuerza, se dividió en tres partes todo el intervalo de temperatura en que se desorbe CO<sub>2</sub>. La primera parte a baja temperatura (30-150 °C) se atribuye a la interacción de CO<sub>2</sub> con sitios básicos débiles. La segunda (150-240 °C) corresponde a la desorción de CO<sub>2</sub> de sitios básicos medios. Finalmente, se pudieron apreciar dos picos de baja intensidad en los intervalos de temperatura de 240-320 °C y de 320-410 °C, los cuales están relacionados con la desorción de CO<sub>2</sub> de sitios básicos fuertes [37, 38].

**Tabla 4.5** Resultados de caracterización de basicidad de los catalizadores **NaKTNT(T)** obtenidos mediante TPD-CO<sub>2</sub>.

Catalizador	Cantidad total de CO <sub>2</sub> desorbida μmol/g	Sitios débiles	Sitios medios	Sitios fuertes	
		30–140 °C μmol/g	140–230 °C μmol/g	230–320 °C μmol/g	320–410 °C μmol/g
<b>NaKTNT(100)</b>	89.2	60.4	20.1	7.5	1.1
<b>NaKTNT(120)</b>	124.2	62.4	36.6	20.1	5.1
<b>NaKTNT(140)</b>	143.3	68.1	47.1	22.2	6.0
<b>NaKTNT(160)</b>	132.7	70.6	10.1	19.2	2.8



Los resultados de la cuantificación de la cantidad total de sitios y de la cantidad de sitios de diferente fuerza se resumen en la **Tabla 4.5**. Las medidas de la cantidad total de sitios en las muestras NaKTNT(T) varían entre 89.2 y 143.3  $\mu\text{mol/g}$ , alcanzándose la cantidad mayor en la muestra sintetizada a 140 °C; sin embargo, el aumento en la temperatura de síntesis a 160 °C resulta en la disminución de la basicidad del material.

Respecto a la fuerza de los sitios básicos, todas las muestras estudiadas muestran la presencia predominante de sitios básicos débiles y medios y una menor proporción de sitios de fuerza básica alta. Sin embargo, la cantidad de sitios de fuerza media y alta cambia con la temperatura de síntesis, alcanzando casi 52 % de la cantidad total en la muestra NaKTNT(140). Esta muestra presenta tanto la mayor cantidad de sitios básicos totales, como la mayor proporción de sitios básicos de fuerza media y alta, de todas las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas.

### ***Reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol.***

La actividad catalítica de los nanotubos de titanato de sodio modificados con potasio fue probada en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol. En todos los experimentos, la relación molar metanol:aceite utilizada fue 20:1, la cantidad de catalizador fue 0.5 g (1 % en peso con respecto a la masa total de la mezcla) y la temperatura de reacción fue de 80 °C.

Los resultados obtenidos de la reacción de transesterificación de aceite soya con metanol en presencia de los materiales NaKTNT(T) sintetizados a diferentes temperaturas se presentan en la **Tabla 4.6**.



**Tabla 4.6** Resultados obtenidos con las muestras **NaKTNT(T)** en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol.

Muestra	Rendimiento de biodiesel (%) <sup>a</sup>			Viscosidad cinemática (mm <sup>2</sup> /s) <sup>b</sup>		
	1 h	2 h	6 h	1 h	2 h	6 h
<b>NaKTNT(100)</b>	39.6	73.9	96.2	11.0	6.0	4.1
<b>NaKTNT(120)</b>	49.6	81.3	98.4	6.5	5.5	4.0
<b>NaKTNT(140)</b>	74.3	89.2	99.2	6.0	4.9	3.9
<b>NaKTNT(160)</b>	39.0	72.6	95.9	11.7	6.1	4.4

<sup>a</sup> Determinada de acuerdo a [31] (Ver Anexo C)

<sup>b</sup> La viscosidad cinemática del aceite de soya fue 30.2 mm<sup>2</sup>/s

Como se esperaba, la temperatura de síntesis de los materiales catalíticos tuvo un efecto significativo en el rendimiento de metil ésteres, así como en la viscosidad cinemática del biodiesel obtenido. Se observa que los mejores resultados se obtuvieron con el catalizador NaKTNT(140), el cual es el que presenta la mayor basicidad (como se presentó en los resultados de caracterización por TPD-CO<sub>2</sub>) de todos los materiales preparados de esta serie. El uso de este catalizador resultó en la obtención de 74.3 % de conversión de aceite a metil ésteres (ME) a 1 h de reacción. El catalizador NaKTNT(120) presentó un rendimiento significativamente menor al mismo tiempo de reacción (~50 %).

Por su parte, las muestras preparadas a 100 y 160 °C, presentaron un comportamiento similar al presentar ambas rendimientos de aproximadamente de 40 % a 1 h de reacción. El aumento en el tiempo de reacción a 6 h, permitió obtener conversiones de aceite de soya a ME cerca de 96–99 % con todos los catalizadores probados. La caracterización de viscosidad cinemática de los



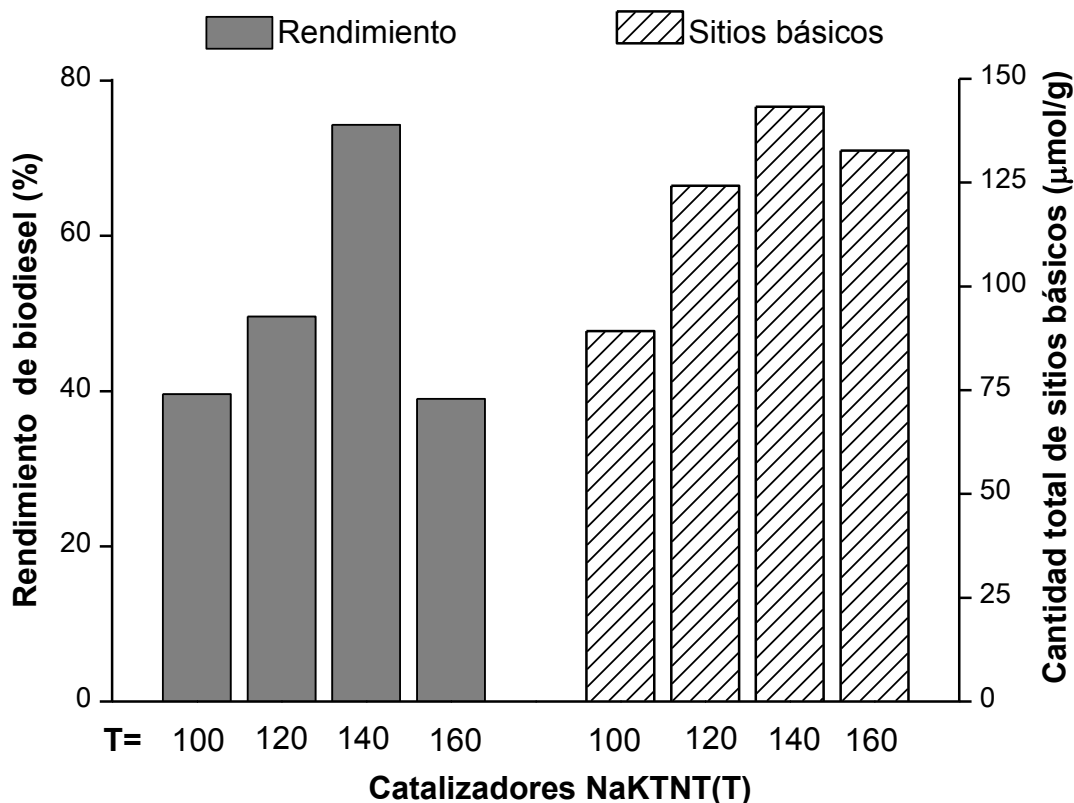
productos obtenidos después de la reacción fue consistente con las conversiones de ME determinadas mediante RMN de  $^1\text{H}$ . Así, las muestras con conversiones altas, tuvieron las viscosidades más bajas. Además, de acuerdo con las medidas de viscosidad, el producto de reacción obtenido con el catalizador más activo NaKTNT(140) a 1 h de reacción, satisface las especificaciones de biodiesel respecto a la viscosidad cinemática, que debería estar en el intervalo de 3.0 a 6.0  $\text{mm}^2/\text{s}$  [5].

El orden en la actividad de los catalizadores sintetizados a diferentes temperaturas en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol se resume de la siguiente manera: NaKTNT(140) > NaKTNT(120) > NaKTNT(160)  $\approx$  NaKTNT(100). Este resultado, concuerda con lo observado en las pruebas de caracterización descritas anteriormente, de tal manera que los dos materiales que presentaron el mejor comportamiento catalítico: NaKTNT(140) y NaKTNT(120), están compuestos únicamente por nanotubos de titanato sin trazas de precursor ni nanoestructuras de mayor tamaño (nanorodillos o nanovarillas). Además, estas muestras poseen el mayor contenido de potasio que las muestras sintetizadas a temperatura baja y alta (100 y 160 °C), esto provee a estos materiales de mejores propiedades texturales y mayor cantidad total de sitios básicos de fuerza media y alta (**Tabla 4.5**).

Entre las muestras sintetizadas a 120 y 140 °C, la más activa fue NaKTNT(140), la cual presenta una mejor combinación de área específica, volumen de poro y basicidad (mayor cantidad de sitios básicos) que la muestra NaKTNT(120). En en la **Figura 4.7** se hace una comparación entre el rendimiento de biodiesel obtenido a 1 h de reacción y la cantidad total de sitios básicos, para cada catalizador de esta serie. Se observa que en general, hay una relación entre el desempeño catalítico en transesterificación y la basicidad del material, siendo la muestra más activa la sintetizada a 140 °C que tiene la mayor cantidad de sitios



básicos disponibles para la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol.



**Figura 4.7** Rendimiento de biodiesel (1 h) y cantidad total de sitios básicos de los materiales **NaKTNT(T)** sintetizados a diferentes temperaturas.

Debido a las caracterizaciones mencionadas y a la evaluación del desempeño catalítico de esta primera serie de catalizadores, en el proceso de metanólisis de aceite de soya, se puede concluir que 140 °C fue la temperatura de síntesis óptima que conduce a la formación de materiales de trititanato de sodio con morfología nanotubular y modificados con potasio, casi con la misma relación molar Na:K que la utilizada en la síntesis.



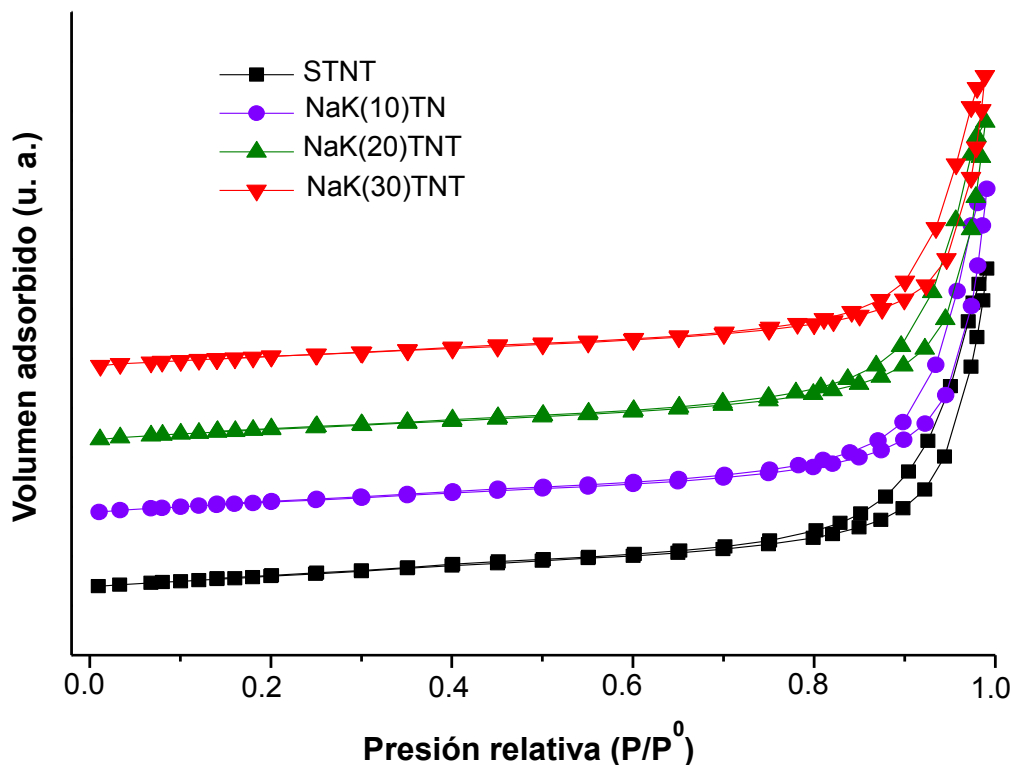
## **Resultados y discusión de la segunda serie de catalizadores NaK(%)TNT: efecto de la cantidad de potasio**

### **Caracterización de los materiales NaK(%)TNT**

La segunda serie de nanotubos de titanato de sodio modificados con diferentes cantidades de potasio se preparó utilizando tratamiento hidrotérmico de  $\text{TiO}_2$  a  $140\text{ }^\circ\text{C}$  durante 20 horas. En la síntesis se utilizaron 3 diferentes soluciones preparadas con relaciones molares  $\text{NaOH}:\text{KOH}$  de:9:1, 8:2 y 7:3. El objetivo de aumentar la proporción de potasio utilizada en la síntesis, fue para aumentar la fuerza de los sitios básicos en los sólidos nanoestructurados obtenidos. En adelante, esta segunda serie de materiales se denotará con la nomenclatura descrita en la **Tabla 4.2**. Para efecto de comparación, se utilizará como referencia la muestra pura de nanotubos de trititanato de sodio (STNT) preparada bajo las mismas condiciones de síntesis (el mismo precursor de titania,  $140\text{ }^\circ\text{C}$ , 20 h de reacción y solución de síntesis 10 M de  $\text{NaOH}$ ). Los resultados de la caracterización de esta referencia y su rendimiento en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol se describen en el capítulo anterior y se encuentran publicadas en un trabajo previo [21].

#### **✓ Fisisorción de nitrógeno**

Mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno se obtuvieron las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y las correspondientes distribuciones de tamaño de poro de las muestras NaK(%)TNT (**Figura 4.8**). En esta figura se observa que todos los catalizadores NaK(%)TNT de esta segunda serie de materiales presentan isotermas de adsorción-desorción del tipo IV, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC y también tienen un ciclo de histéresis, el cual se asocia a una combinación de H1 y H3 [26, 29].



**Figura 4.8** Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  del **STNT** y de los catalizadores **NaK(%)TNT**.

Las curvas de distribución de diámetro de poro se presentan en la **Figura 4.9**, en la cual se aprecia que todos los catalizadores preparados con diferentes cargas de potasio, presentaron una distribución bimodal con dos máximos; uno en aproximadamente 3 nm y el otro en 80 nm.

También mediante esta técnica se determinaron las propiedades texturales de los materiales NaK(%)TNT y de la referencia STNT, los resultados se presentan en la **Tabla 4.7**. En los resultados se observa que todas las muestras presentan área superficial de aproximadamente 200 m<sup>2</sup>/g y volumen de poro de 0.6-0.7 cm<sup>3</sup>/g, independientemente de la cantidad de potasio utilizada para su síntesis.



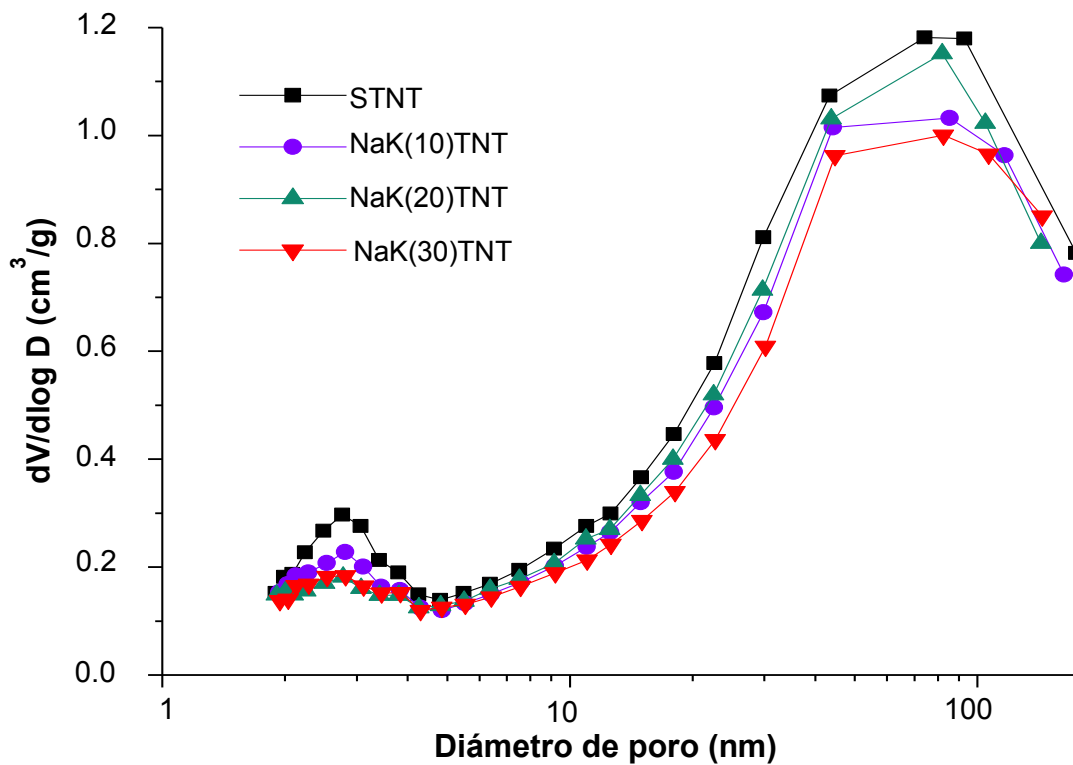


Figura 4.9 Distribución de tamaño de poro del STNT y de los catalizadores NaK(%)TNT.

Tabla 4.7 Propiedades texturales de los catalizadores NaK(%)TNT.

Muestra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_P$ ( $cm^3/g$ )	$D_P$ (nm)
STNT	195	0.61	2.75
NaK(10)TNT	213	0.70	2.80
NaK(20)TNT	206	0.73	2.80
NaK(30)TNT	195	0.65	2.80



✓ **Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)**

Mediante la técnica SEM se obtuvo la composición química de los catalizadores y los resultados se presentan en la **Tabla 4.8**. Se determinó experimentalmente el contenido de sodio y potasio, así como la cantidad de agua quimisorbida cuantificada mediante TGA. Con estos resultados se pudo estimar la composición química de los materiales de esta serie [25,26]. Se puede observar en los datos de la tabla, tanto el sodio como el potasio se incorporaron en todos los materiales. Las cargas reales de estos metales en las muestras fueron menores a las teóricas esperadas debido a que algunos iones metálicos se intercambiaron por  $H^+$  durante el lavado con agua (Las composiciones teóricas esperadas fueron:  $Na_{1.8}H_{0.2}Ti_3O_7 \cdot nH_2O$ ,  $Na_{1.6}H_{0.4}Ti_3O_7 \cdot nH_2O$ ,  $Na_{1.4}H_{0.6}Ti_3O_7 \cdot nH_2O$ , para los catalizadores: NaK(10)TNT, NaK(20)TNT y NaK(30)TNT, respectivamente).

La variación de la proporción de NaOH y KOH utilizada en la síntesis de los materiales cambió la carga metálica correspondiente de las muestras NaK(%)TNT. Por esto, el aumento en la cantidad de KOH utilizado de 10 a 30 % en mol, resultó en la disminución de la carga de sodio en los sólidos de 8.1 a 6.0 % en peso y el aumento en la carga de potasio de 1.5 a 3.3 % en peso (**Tabla 4.8**). Estos cambios hacen que la relación molar K:Na en las muestras sintetizadas cambie de 0.11 a 0.34.

El análisis de la composición química de los materiales señala que, por un lado, fue posible aumentar la proporción molar de potasio en los catalizadores mediante el uso de una mayor cantidad de KOH en la solución de síntesis. Sin embargo, por otro lado, con la máxima cantidad de KOH utilizada (relación molar Na:K de 7:3), disminuye la cantidad total de metal en el trititanato (x+y). Esto se relaciona con lo reportado en resultados previos, donde la formación de nanoestructuras tubulares no se lleva a cabo en presencia de una solución de puro KOH en lugar de NaOH [24].



**Tabla 4.8** Contenido de Na y K en los catalizadores **NaK(%)TNT** (considerando el agua quimisorbida estimada por TGA y asumiendo la estructura del trititanato)

Muestra	Contenido (% en peso)		Composición del trititanato $\text{Na}_x\text{K}_y\text{H}_z\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}^a$	Cantidad total de metal (x+y)	Relación molar K:Na
	Na	K			
	STNT	10.3	---	$\text{Na}_{1.28}\text{H}_{0.72}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$	1.28
NaK(10)TNT	8.1	1.5	$\text{Na}_{0.97}\text{K}_{0.11}\text{H}_{0.94}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$	1.08	0.11
NaK(20)TNT	7.6	3.2	$\text{Na}_{0.92}\text{K}_{0.23}\text{H}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$	1.15	0.25
NaK(30)TNT	6.0	3.3	$\text{Na}_{0.71}\text{K}_{0.24}\text{H}_{1.05}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$	0.95	0.34

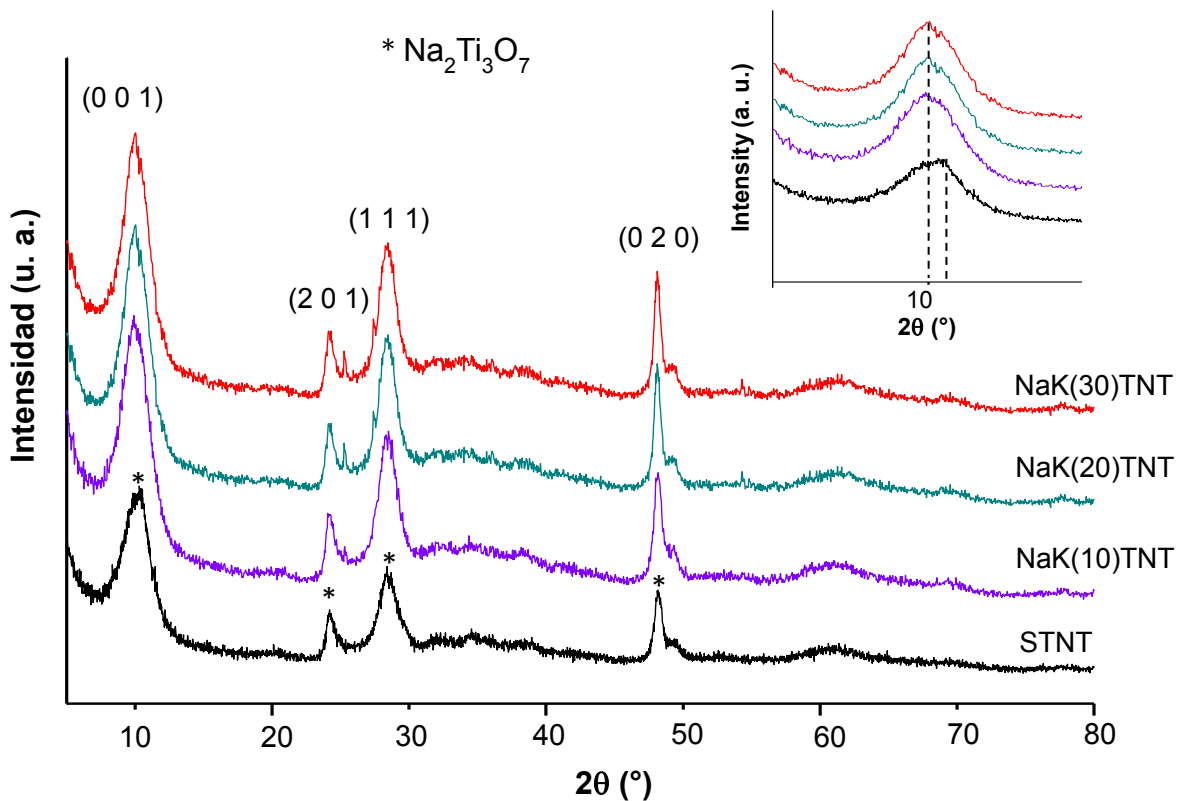
✓ **Difracción de rayos X de polvos (XRD)**

En la **Figura 4.10** se muestran los difractogramas de rayos X de polvos de los catalizadores NaK(%)TNT y de la referencia STNT. En el difractograma de todas las muestras (tanto la referencia que contiene únicamente sodio como las muestras con sodio y potasio). Se pueden observar 4 señales principales de difracción a 10.0, 24.2, 28.4 y 48.2° en la escala 2θ. Estas señales son características de los planos del trititanato de sodio monoclinico (Tarjeta JCPDS-ICDD 31-1329) y corresponden a los planos cristalinos (0 0 1), (2 0 1), (1 1 1) y (0 2 0), respectivamente.

Sin embargo, se aprecian algunos cambios al comparar los difractogramas de los catalizadores NaK(%)TNT con la referencia STNT. La señal de difracción que se observa a 10.5 ° (2θ) en el difractograma del STNT, se desplazó a 10 ° (2θ) en las muestras que contienen potasio. Esto es porque la posición de esta señal



está relacionada con la distancia interplanar del trititanato de sodio, por lo que el cambio a ángulos más bajos indica un aumento en esta distancia con la incorporación del potasio en las muestras. En el difractograma de la muestra STNT esta distancia es 0.84 nm y aumenta a 0.88 en las muestras NaK(%)TNT. Este aumento se puede tomar como evidencia de que se reemplazan los cationes de sodio (1.02 nm de radio) por los de potasio (1.38 nm de radio) en los espacios interplanares de la estructura [32].



**Figura 4.10** Difractogramas de rayos X de polvos del **STNT** y de los catalizadores **NaK(%)TNT**.

Otra modificación observada en los difractogramas de los catalizadores preparados con potasio se relaciona con el aumento en la relación relativa de intensidades de las señales (1 1 1) y (2 0 1). De acuerdo con la literatura [33], la intensidad de la señal (2 0 1) casi no depende de la composición química del

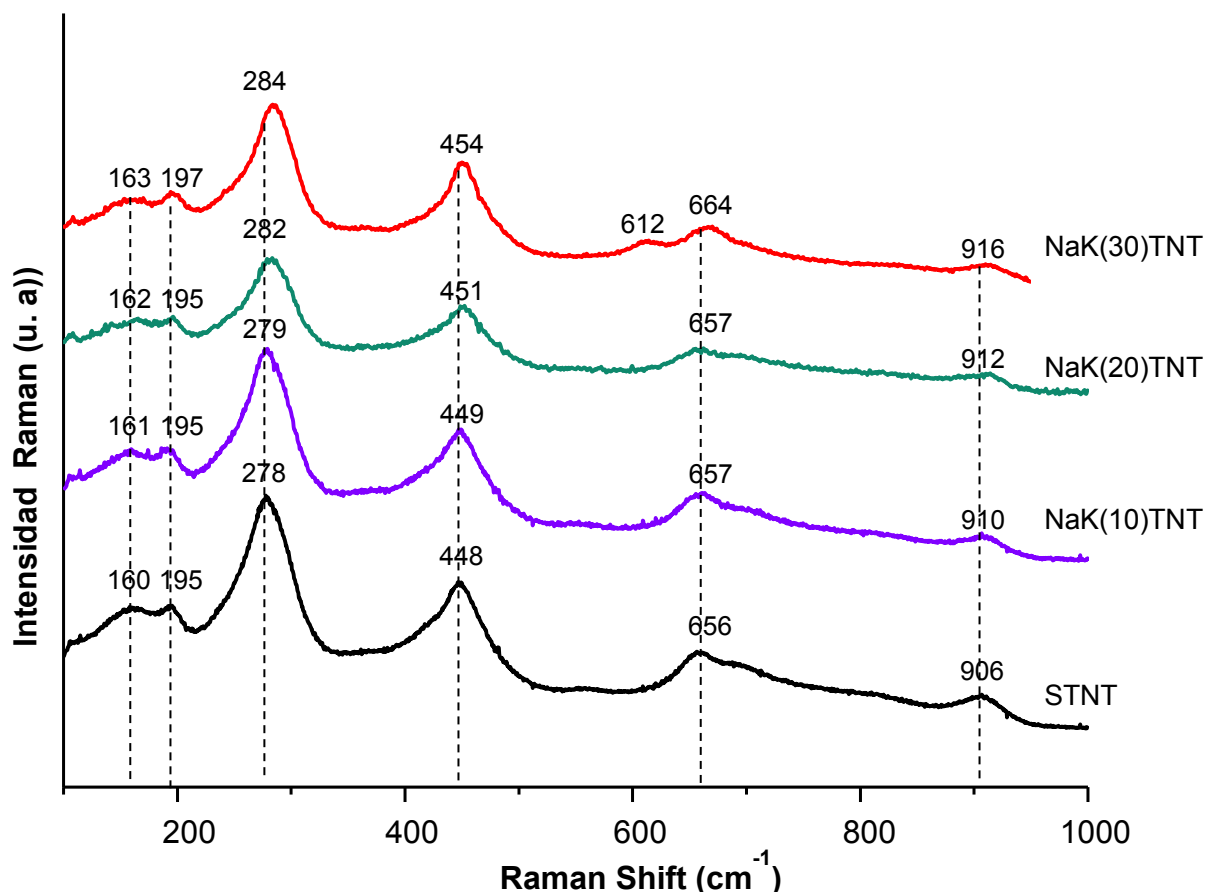


tritanato de sodio, mientras que la señal a (1 1 1) es afectada fuertemente por el contenido de sodio en la muestra, siendo este pico menos intenso a menor contenido de sodio. Por lo anterior, la relación relativa de intensidades de estas señales se propuso como una medida de la cantidad de sodio en las muestras de tritanato [33]. En el caso de las muestras la relación de estas señales aumenta gradualmente de 1.9 en el catalizador de referencia STNT a 2.5 en el NaK(30)TNT. Sin embargo, este aumento en la intensidad relativa de la señal (1 1 1) no se puede atribuir a un aumento en la cantidad de sodio, ya que ésta disminuye (**Tabla 4.8**). Por lo tanto, la única explicación es que la intensidad de esta señal se encuentra relacionada con la cantidad de potasio incorporado en las muestras. Los resultados de caracterización por XRD de esta segunda serie de materiales, indican que el potasio se incorporó en la estructura del tritanato ocurrió de manera adecuada y sustituyó algunos cationes de sodio en ella.

#### ✓ **Espectroscopía Raman**

Los espectros de Raman de los materiales NaK(%)TNT con diferentes cantidades de potasio y de la referencia de nanotubos de titanato de sodio (STNT) se presentan en la **Figura 4.11**. El espectro de las muestras NaK(10)TNT y NaK(20)TNT presenta únicamente señales de Raman similares a las observadas en la muestra STNT a 160, 195, 278, 448, 656 y 906  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales son características de los nanotubos de tritanato conformados por sodio [30,32-36].

Previamente, estas señales se atribuyeron a los modos de flexión del enlace Na... O-Ti (160 y 195  $\text{cm}^{-1}$ ), las del estiramiento en el borde de los enlaces Ti-O-Ti en las unidades de  $\text{TiO}_6$  (278, 448, y 656  $\text{cm}^{-1}$ ) y las de vibración de tensión de los enlaces cortos Ti-O en las unidades distorsionadas del octaedro de  $\text{TiO}_6$  cuyo oxígeno no es compartido (906  $\text{cm}^{-1}$ ). La alta frecuencia de la intensidad del modo Raman a 906  $\text{cm}^{-1}$  cambió a número de onda altos en función de la carga de potasio, de 906  $\text{cm}^{-1}$  (STNT) a 916  $\text{cm}^{-1}$  (NaK(30)TNT), como se observa en la **Figura 4.11**.



**Figura 4.11** Espectros de Raman del **STNT** y de los catalizadores **NaK(%)TNT**. Las líneas punteadas corresponden a las posiciones de las bandas de Raman de los nanotubos de trititanato de sodio.

Estos cambios a frecuencias altas se pueden atribuir a la intercalación de potasio en los nanotubos, ya que el número de este modo depende de los iones intercalados. Otros modos de energía más bajos (aproximadamente a 160, 195, 278, 448 y 656  $\text{cm}^{-1}$ ) también cambiaron sus números de onda con el aumento en el contenido de potasio en los materiales sintetizados, pero los cambios fueron menos pronunciados (alrededor de 2-8  $\text{cm}^{-1}$  dependiendo de la banda). Estos pequeños cambios pudieron deberse a diferentes grados de desorden estructural inducidos por la incorporación de K. En el espectro del catalizador NaK(30)TNT, además de los cambios descritos anteriormente, se observó una nueva señal Raman a 612  $\text{cm}^{-1}$ , es difícil asignar su origen preciso, pero de acuerdo con los



resultados reportados en [35], puede ser que esta banda esté asociada con la presencia de micro dominios de rutilo en esta muestra, debido probablemente a las bajas cantidades de sodio y altas de potasio, las cuales hacen a las estructuras nanotubulares menos estables [24]. Sin embargo, se deben realizar más investigaciones para confirmar esto.

#### ✓ ***Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR)***

Los espectros de infrarrojo realizados para esta segunda serie de materiales se presentan en la **Figura 4.12**. Estos resultados confirman las observaciones hechas con espectroscopía Raman. El modo vibracional observado a  $894\text{ cm}^{-1}$  en la muestra STNT utilizado como referencia fue asignado previamente al estiramiento de las uniones Ti-O en las unidades distorsionadas del octaedro de  $\text{TiO}_6$  cuyo oxígeno no es compartido [32]. Está reportado que la energía de este modo vibracional depende de la naturaleza de los cationes intercalados en los nanotubos de trititanato [32]. Por esto, el número de onda de este modo fue más alto que el de los nanotubos de titanano intercalados con cationes de potasio mediante intercambio iónico de los nanotubos con sodio. En los espectros de las muestras preparadas mediante tratamiento hidrotérmico, se observan tendencias similares: el número de onda de estos modos vibracionales aumenta de  $894\text{ cm}^{-1}$  (STNT) a  $905\text{ cm}^{-1}$  (NaK(30)TNT), lo cual confirma nuevamente la incorporación del potasio dentro de las nanoestructuras.

Resumiendo todos los resultados de caracterización descritos anteriormente (FT-IR, Raman) y haciendo la comparación entre los catalizadores NaK(%)TNT y la referencia STNT, se puede concluir que todos estos materiales tienen características similares (propiedades texturales, estructura cristalina, cantidad total de metal, vibraciones Raman), y que el potasio agregado durante el tratamiento hidrotérmico en la síntesis se incorporó dentro en las estructuras nanotubulares, reemplazando algunos cationes de sodio (XRD, Raman, FT-IR).

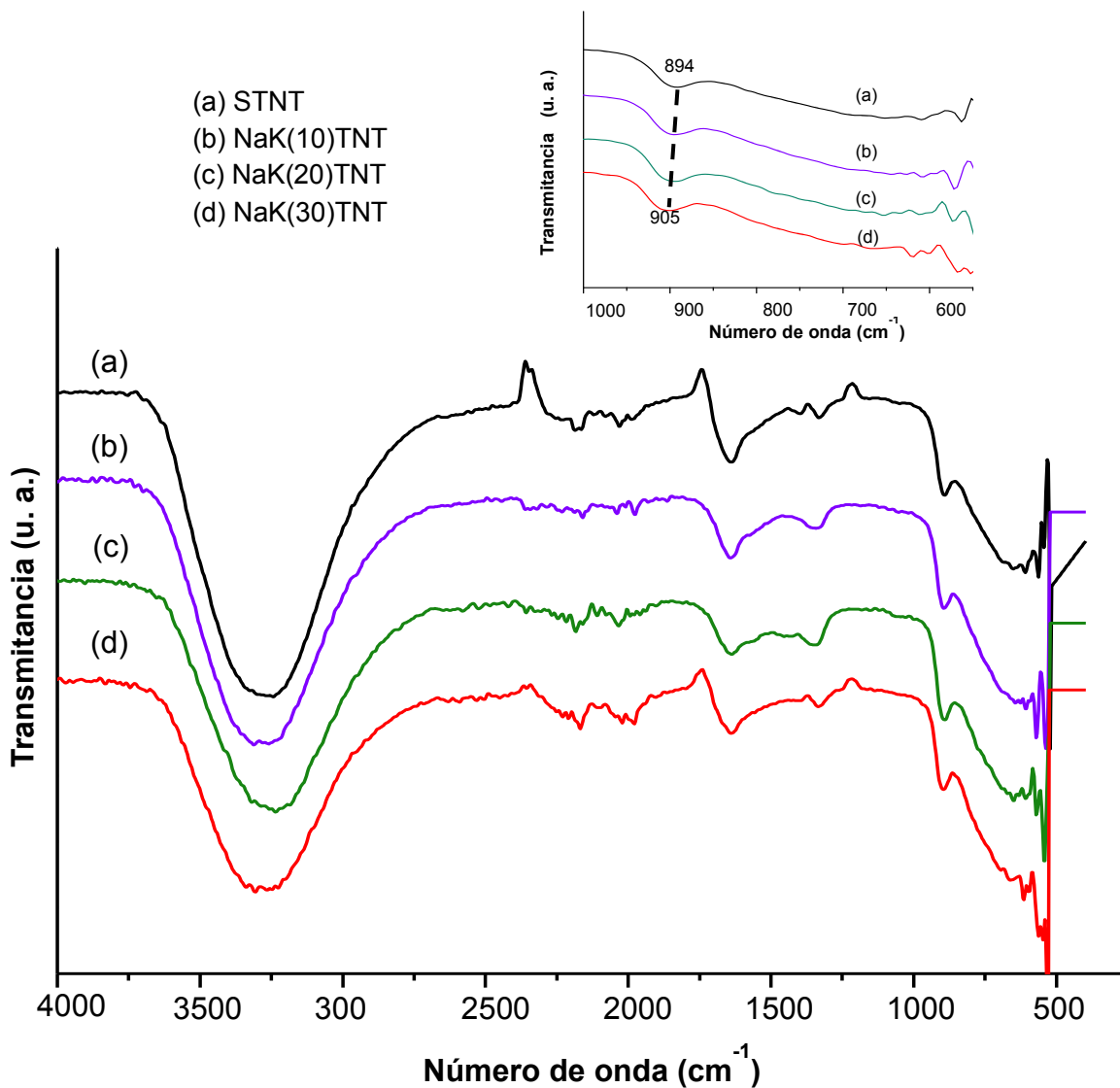


Figura 4.12 Espectros de FT-IR del STNT y de los catalizadores NaK(%)TNT.

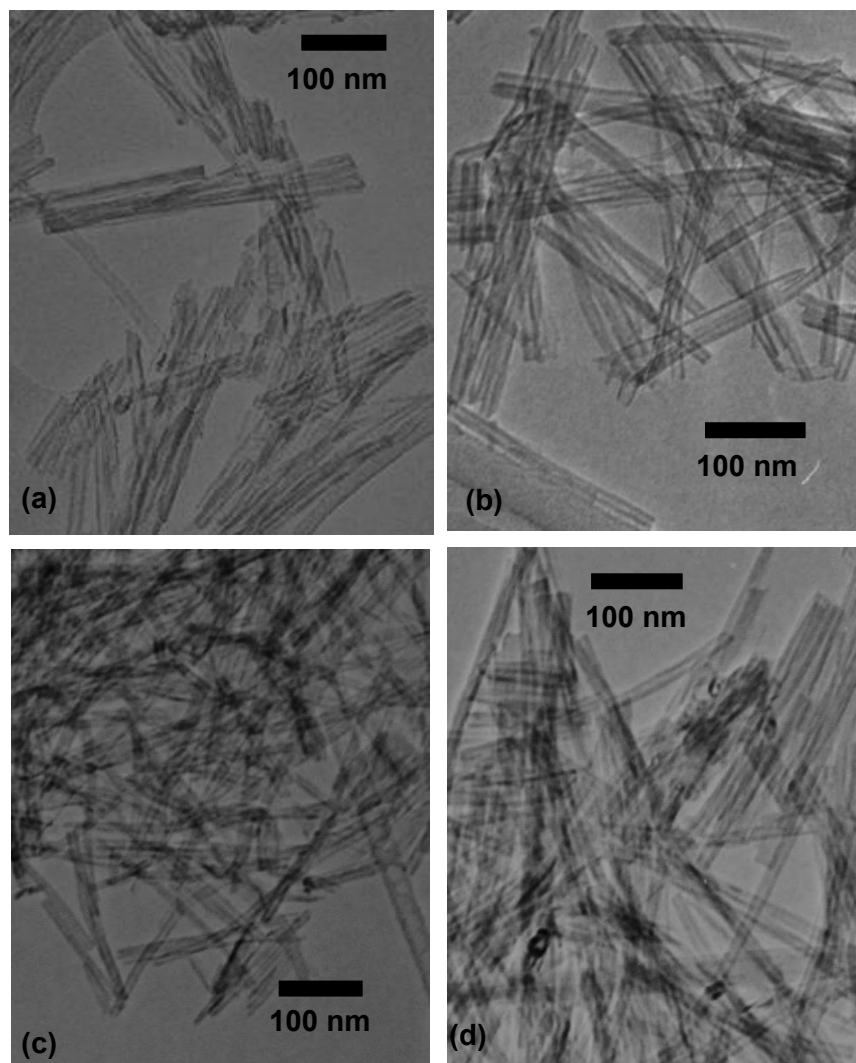
✓ **Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

Como en el material de referencia STNT, se formaron bien las estructuras nanotubulares [21], se esperaba que en los tres materiales sintetizados con distinto contenido de potasio, también deberían presentar una morfología nanotubular. La técnica de microscopía electrónica de transmisión confirmó esta





suposición. Así, solo se observan estructuras nanotubulares en las imágenes obtenidas por TEM, para todas las muestras de esta segunda serie (**Figura 4.13**).



**Figura 4.13** Micrografías de los materiales  $\text{NaK}(\%)\text{TNT}$  sintetizados: (a)  $\text{STNT}$ , (b)  $\text{NaK}(10)\text{TNT}$ , (c)  $\text{NaK}(20)\text{TN}$  y (d)  $\text{NaK}(30)\text{TNT}$ .



✓ **Desorción de CO<sub>2</sub> a temperatura programada (TPD-CO<sub>2</sub>)**

La desorción de CO<sub>2</sub> a temperatura programada se utilizó para investigar el efecto de la incorporación de diferentes cantidades de potasio sobre las características de los sitios básicos de los catalizadores NaK(%)TNT. Además de la cantidad total de sitios básicos, las cantidades de sitios básicos débiles, medios y fuertes fueron cuantificadas.

**Tabla 4.9** Resultados de caracterización de la basicidad del **STNT** y de los catalizadores **NaK(%)TNT** mediante TPD-CO<sub>2</sub>.

Catalizador	Cantidad total de CO <sub>2</sub> desorbida	Sitios débiles	Sitios medios	Sitios fuertes	
		30–140 °C	140–230 °C	230–320 °C	320–410 °C
	μmol/g	μmol/g	μmol/g	μmol/g	μmol/g
<b>STNT</b>	166.0	103.0	39.1	18.3	5.6
<b>NaK(10)TNT</b>	143.3	68.1	47.1	22.1	6.0
<b>NaK(20)TNT</b>	163.6	63.5	54.8	37.9	7.4
<b>NaK(30)TNT</b>	142.9	55.2	54.8	26.4	6.4

En la **Tabla 4.9** se observa claramente, como se esperaba, que la incorporación de potasio en los materiales sintetizados para esta segunda serie de catalizadores, resulta en un notable aumento en la proporción y cantidad de sitios de fuerza básica media y alta. Por ejemplo, la cantidad de sitios básicos medios y fuertes en la muestra de referencia STNT fue 63 μmol/g, lo cual representa el 38 % de la cantidad total de sitios. Por su parte, el catalizador NaK(20)TNT que



contiene 3.2 % en peso de K, tuvo 101  $\mu\text{mol/g}$  de estos sitios. Lo cual es más del 60 % de su cantidad total. Respecto a la cantidad total de sitios básicos, fue un poco menor la cantidad en las muestras NaK(%)TNT que en el STNT. Sin embargo, esto se puede relacionar con las diferencias en la cantidad total de metal (Na+K) observadas en la **Tabla 4.9**. En la cual, la muestra STNT tuvo la cantidad de metal más alta de todas las muestras presentadas, mientras que entre los catalizadores con potasio, el NaK(20)TNT fue el que presentó la mayor cantidad de sodio y potasio en comparación con las otras dos muestras.

### **Reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol**

Los resultados de las pruebas de actividad catalítica de los nanotubos de trititanato de sodio modificados con diferentes cantidades de potasio en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol se presentan en la **Tabla 4.10**. En todos los experimentos, la relación molar metanol:aceite utilizada fue 20:1, la cantidad de catalizador fue 0.5 g (1 % en peso con respecto a la masa total de la mezcla), temperatura de reacción de 80 °C y tiempo de 1 h.

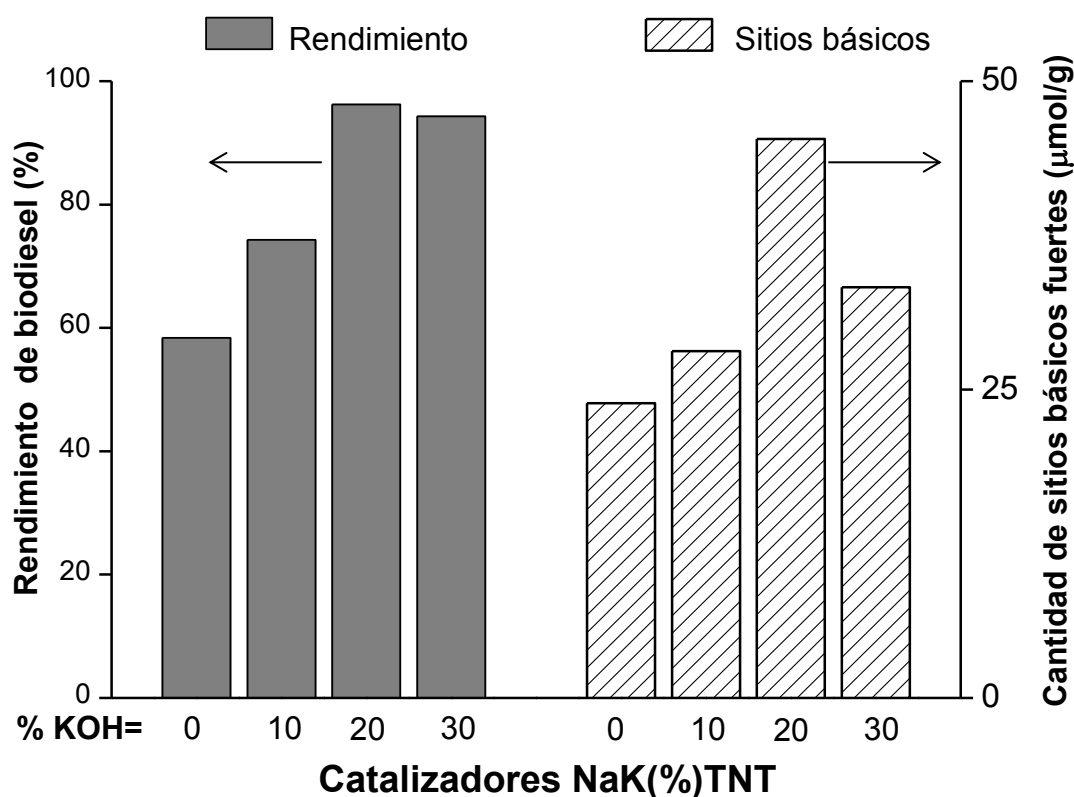
**Tabla 4.10** Actividad catalítica de las muestras NaKTNT(T) en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol.

Muestra	Rendimiento de	Viscosidad cinemática
	biodiesel (%) <sup>a</sup>	(mm <sup>2</sup> /s)
	1 h	1 h
STNT	58.4	7.8
NaK(10)TNT	74.3	6.0
NaK(20)TNT	96.2	4.3
NaK(30)TNT	94.3	4.5

<sup>a</sup>Determinado de acuerdo a [31] (Ver Anexo C)



Como se esperaba, la incorporación del potasio en los nanotubos de trititanato de sodio tuvo un efecto positivo en su actividad catalítica. La conversión de aceite a metil ésteres obtenida con el catalizador de referencia fue de 58.4 %, mientras que para los catalizadores NaK(20)TNT y NaK(30)TNT fue de 96.2 y 94.3 %, respectivamente, a las mismas condiciones. Por esta razón, las viscosidades cinemáticas obtenidas con estos dos catalizadores fueron entre 4.3 y 4.5 mm<sup>2</sup>/s, lo cual está dentro del intervalo de valores requerido para biodiesel [5].



**Figura 4.14** Rendimiento de biodiesel (1 h) y cantidad total de sitios básicos de los materiales NaKTNT(T) sintetizados a diferentes temperaturas.

Se puede relacionar el rendimiento catalítico mejorado de los nanotubos de trititanato de sodio modificados con potasio en la metanolisis de aceite soya con las características básicas del catalizador. En la **Figura 4.14** se hace una comparación entre el rendimiento de biodiesel obtenido a 1 h y la cantidad de



sitios básicos fuertes, para cada catalizador de esta serie. Se observa que hay una relación entre el desempeño catalítico y la basicidad de cada material, siendo la muestra más activa el catalizador NaK(20)TNT, la cual tiene la mayor cantidad de sitios básicos fuertes debido a la sustitución de algunos cationes de sodio por los de potasio.

### ✓ **Conclusiones**

En el presente capítulo se describe como se sintetizaron nanotubos de trititanato de sodio modificados con potasio mediante el tratamiento hidrotérmico de  $\text{TiO}_2$  con una solución alcalina 10 M de NaOH y KOH. El potasio se agregó a los nanotubos con el objetivo de aumentar su basicidad (fuerza básica de sitios activos) y, como consecuencia, mejorar su rendimiento catalítico en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol. Se sintetizaron dos series de catalizadores; en la primera, la relación molar NaOH a KOH utilizada se mantuvo constante (9:1) y se obtuvieron nanotubos de trititanato de sodio con 1.5 % en peso de potasio, variando la temperatura de síntesis entre 100 y 160 °C, para determinar la temperatura óptima. Los resultados de esta serie de experimentos mostraron que la mejor temperatura fue de 140 °C. A esta temperatura se prepararon la segunda serie de materiales nanotubulares, variando la relación molar NaOH:KOH de 9:1 a 7:3, con el objetivo de aumentar la cantidad de potasio en los catalizadores. Los resultados de esta segunda serie de catalizadores mostraron que se sintetizaron satisfactoriamente catalizadores con relaciones molares K:Na de 0.11, 0.25, y 0.34. Sin embargo, el aumento en la proporción de potasio utilizado en la síntesis disminuye la cantidad total de metal (sodio+potasio) en los catalizadores. La caracterización mediante TPD- $\text{CO}_2$  muestra que los materiales modificados con potasio tienen una mayor cantidad de sitios básicos medios y fuertes que el STNT. El catalizador NaK(20)TNT con el contenido de 3.2 % en peso de potasio presentó el mejor comportamiento catalítico entre todos los materiales modificados con potasio (96.2% de conversión a 1 h de reacción). Esto



se atribuye a que posee la proporción más alta de sitios básicos medios y fuertes. Con todos los resultados, se concluye que los nanotubos de trititanato modificados con potasio resultaron ser catalizadores novedosos promisorios para la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol. Por lo tanto, más investigaciones en la aplicación de estos materiales para la producción de biodiesel que provenga de que no compitan con la producción de alimentos (aceites no comestibles), ofrecerán alternativas más razonables.

### **Bibliografía**

- [1] D. Laforgia, V. Ardit. *Bioresour. Technol.* 51 (1995) 53-59.
- [2] H. J. Kim, B. S. Kang, M. J. Kim, Y. M. Park, D. K. Kim, J. S. Lee, K. Y. Lee. *Catal.Today* 93-95 (2004) 315-320.
- [3] H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda. *J. Biosci. Bioeng.* 92 (2001) 405-416.
- [4] P. T. Vasudevan, B. Fu, *Waste Biomass Valor* 1 (2010) 47-63.
- [5] American Society for Testing Materials (ASTM) Standard D6751-12. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels. ASTM, PA. West Conshohocken, 2012.
- [6] G. Vicente, M. Martinez. *J. Aracil, Bioresour. Technol.* 98 (2007) 1724-1733.
- [7] W. Xie, H. Peng, L. Cheng. *Appl. Catal. A: Gen.* 300 (2006) 67-74.
- [8] Y.C. Sharma, B. Singh, J. Korstad. *Fuel* 90 (2011) 1309-1324.
- [9] S. Semwal, A.K. Arora, R.P. Badoni, D.K. Tuli. *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 2151-2161.
- [10] M. E. Borges, L. Díaz. *Renew. Sust. Energy Reviews* 16 (2012) 2839-2849.
- [11] X. Liang, S. Gao, H. Wu, J. Yang. *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 701-704.
- [12] O. Ilgen, A.N. Akin, *Energy Fuels* 23 (2009) 1786-1789.
- [13] M. Di Serio, R. Tesser, L. Pengmei, E. Santacesaria. *Energy Fuels* 22 (2008) 207-217.
- [14] Z. Helwani, M. R. Othman, N. Aziz, J. Kim, W. J. N. Fernando. *Appl. Catal. A: Gen.* 363 (2009) 1-10.



- [15] A. Islam, Y.H. Taufiq-Yap, C.-M. Chu, E.-S. Chan. *Process Safety Env. Protec.* 91 (2013) 131-144.
- [16] M. Manríquez-Ramírez, R. Gómez, J.C. Hernández-Cortez, A. Zúñiga-Moreno, C. M.Reza-San Germán, S.O. Flores-Valle. *Catal. Today* 212 (2013) 23-30.
- [17] R. Peña, R. Romero, S.L. Martínez, R. Natividad, A. Ramírez. *Fuel* 110 (2013) 63-69.
- [18] H. Wu, J. Zhang, Q. Wei, J. Zheng, J. Zhang. *Fuel Process. Technol.* 109 (2013) 13-18.
- [19] Y. Wang, S.Y. Hu, Y.P. Guan, L.B. Wen, H.Y. Han. *Catal. Lett.* 131 (2009) 574-578.
- [20] J. Li, X.H. Wang, W.M. Zhu, F.H. Gao. *Chemsuschem.* 2 (2009) 177-183.
- [21] P. Hernández-Hipólito, M. García-Castillejos, E. Martínez-Klimova, N. Juárez-Flores, A. Gómez-Cortés, T. E. Klimova. *Catal Today* 220-222 (2014) 4-11
- [22] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. *Langmuir* 14 (1998) 3160-3163.
- [23] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. *Adv. Materials* 11 (1999) 1307-1311.
- [24] Q. Chen, W. Zhou, G. Du, L.-M. Peng. *Adv. Mater.* 14 (2002) 1208-1211.
- [25] E. Morgado Jr., M. A. S. de Abreu, O. R. C. Pravia, B. A. Marinkovic, P. M. Jardim, F. C. Rizzo, A. S. Araújo. *Solid State Sci.* 8 (2006) 888-900.
- [26] E. Morgado Jr., M. A. S. de Abreu, G. T. Moure, B. A. Marinkovic, P. M. Jardim, A. S. Araújo. *Chem. Mater.* 19 (2007) 665-676.
- [27] G. Knothe. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77 (2000) 489-493.
- [28] American Society for Testing and Materials (ASTM). Standard D445. Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids, ASTM. PA. West Conshohocken, 2006.
- [29] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. *Catal. Today* 41 (1998)



- 207-219.
- [30] D. L. Morgan, H.-Y. Zhu, R. L. Frost, E. R. Waclawik. *Chem. Mater.* 20 (2008) 3800-3802.
- [31] C.-K. Lee, K.-S. Lin, C.-F. Wu, M.-D. Lyu, C.-C. Lo. *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 494-503.
- [32] B.C. Viana, O.P. Ferreira, A.G. Souza Filho, A.A. Hidalgo, J. Mendes Filho, O.L. Alves. *Vibrat. Spectr.* 55 (2011) 183-187.
- [33] S. Mozia, E. Borowiak-Palén, J. Przepiórski, B. Grzmil, T. Tsumura, M. Toyoda, J. Grzechulska-Damszel, and A. W. Morawski, *J. Phys. Chem. Solids* 71 (2010) 263-272.
- [34] L. Torrente-Murciano, A. A. Lapkin, D. Chadwick. *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 6484-6489.
- [35] A. Gajovic, I. Friscic, M. Plodinec, D. Ivekovic. *J. Mol. Struct.* 924-926 (2009) 183-191.
- [36] J. A. Toledo-Antonio, M. A. Cortés-Jácome. S. I. Orozco-Cerros, E. Montiel-Palacios, R. Suárez-Parra, C. Ángeles-Chávez. J. Navarete, E. López-Salinas, *Appl. Catal. B: Env.* 100 (2010) 47-54.
- [37] F. Cavani, C. Felloni, D. Scagliarini, A. Tubertini, C. Flego, C. Perego. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 143 (2002) 953-961
- [38] D. P. Debecker, E. M. Gaigneaux, G. Busca. *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 3920-3935.





## Efecto del diámetro de poro del STNT en su comportamiento catalítico en la reacción de transesterificación<sup>a</sup>

### Resumen

En el presente capítulo se describen resultados de la preparación de nanotubos de trititanato de sodio con diferente morfología STNT(D) ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) y de su evaluación como catalizadores heterogéneos en la reacción de transesterificación de aceite de soja con metanol. Se sintetizaron los catalizadores STNT(3) y STNT(5), con diámetro de poro interno de 3 y 5 nm, respectivamente. Posteriormente fueron caracterizados por las técnicas de: fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X de polvos (XRD), espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y desorción de  $\text{CO}_2$  a temperatura programada (TPD- $\text{CO}_2$ ). Se encontró que los catalizadores preparados poseen estructura nanotubular, alto contenido de sodio (~9 % en peso) y propiedades texturales adecuadas (área superficial de ~ 200  $\text{m}^2/\text{g}$  y volumen total de poros de 0.6  $\text{cm}^3/\text{g}$ ).

---

<sup>a</sup>Parte de los resultados de este capítulo se publicarán en el trabajo: ***Effect of pore diameter of sodium titanate nanotubes on kinetics of transesterification of soybean oil with metanol.*** En etapa final de redacción



Se realizó un estudio cinético de la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol, en el cual se estudió la influencia del cambio en la morfología del catalizador sobre los parámetros cinéticos de la reacción. Para llevarlo a cabo se asumió que bajo condiciones de exceso de metanol, el proceso sigue una cinética de pseudo-primer orden para la concentración de triglicéridos y que la reacción se lleva a cabo en una sola etapa. El rendimiento de biodiesel se determinó mediante resonancia magnética de protón. Los experimentos se realizaron a diferente temperatura y empleando la forma lineal de la ecuación de Arrhenius se encontró que la energía de activación fue  $60 \text{ KJ mol}^{-1}$ , tanto para el catalizador STNT(3) como para el STNT(5). Esto prueba que al modificar la morfología del catalizador, el mecanismo por el que procede la reacción es el mismo.

Sin embargo, se encontró que el valor del factor preexponencial, para el catalizador de poro de 5 nm fue ~5 veces mayor que el de 3 nm (de  $9.82 \times 10^6$  a  $1.98 \times 10^6$ ), lo que se relacionó con el hecho de que con el catalizador STNT(5), se alcanzan rendimientos de biodiesel altos (> 90%) a tiempos casi 3 veces menores a los empleados con el catalizador STNT(3). Las muestras de biodiesel obtenidas con rendimientos superiores al 97 % cumplen con las especificaciones de la norma ASTM D6751 [1], para los dos catalizadores.

## **Introducción**

La problemática mundial en materia energética ha generado por una parte, que las legislaciones sean más estrictas para disminuir los problemas ambientales actuales provenientes de la quema de combustibles de origen fósil [2] y por otro; que se busquen alternativas de combustibles que puedan ser utilizados en los motores ya existentes sin modificarlos significativamente; esto último debido a que se ha pronosticado que en las próximas décadas las reservas de crudo a nivel mundial no sean suficientes para abastecer la demanda de gasolina y diesel. Entre



las muchas posibles opciones, el combustible biodiesel proveniente de aceite vegetal y generalmente compuesto de metil ésteres de ácidos grasos (FAME) ha atraído la atención de diversos grupos de investigación como un prometedor sustituto del combustible diesel convencional [3-6].

El proceso actual de producción de biodiesel, se lleva a cabo mediante la reacción de triglicéridos con alcoholes de cadencorta, principalmente metanol, utilizando catalizador alcalino homogéneo (NaOH, KOH, etc.) [5]. Este proceso a pesar de llevar a rendimientos altos, tiene la desventaja de que los costos actuales de producción de biodiesel son todavía bastante altos en comparación con los del diesel derivado de petróleo, ya que en el proceso se incluyen diferentes pasos de separación y purificación debido a la dificultad de remover el catalizador homogéneo después de la reacción para su posible reutilización. Este problema se puede solucionar en el futuro cercano si se reemplaza al catalizador homogéneo convencional con un catalizador heterogéneo que simplifique el proceso existente y que sea altamente activo y ambientalmente amigable [7-15].

Para solucionar estos problemas, en los capítulos anteriores se reportaron los resultados de las pruebas de actividad del catalizador nanoestructurado en la reacción de producción de biodiesel. En el presente capítulo se realizó el estudio cinético de la reacción para determinar los valores de energía de activación y factor preexponencial. Se reportan los resultados obtenidos en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol en presencia de nanotubos de trititanato de sodio como catalizador, modificando el diámetro de poro interno de los tubos. El trititanato nanotubular fue sintetizado por primera vez por Kasuga y col. [16, 17] mediante el método de tratamiento hidrotérmico alcalino a bajas temperaturas (110-140°C) utilizando óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) como precursor. Este material nanoestructurado en una sola dimensión (1D), puede ser sintetizado a relativamente gran escala con morfología uniforme y alta eficiencia. Con respecto a la composición química de estos nanotubos, el mecanismo aceptado indica que en el tratamiento hidrotérmico del  $\text{TiO}_2$  con una solución acuosa de NaOH



concentrado, el precursor se transforma en trititanato de sodio hidratado, cuya fórmula química es  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , la cual se enrolla en nanotubos de multicapas [18]. Los átomos de sodio desempeñan un papel importante en la formación de la estructura nanotubular, ya que se localizan tanto en la superficie de los nanotubos como en el espacio entre las capas intermedias, lo cual contribuye a estabilizar la estructura [19, 20]. El objetivo de este capítulo fue establecer un modelo cinético para obtener los parámetros de la reacción y determinar si se modifican por el cambio en la morfología del catalizador, específicamente si estos parámetros dependen del diámetro interno del nanotubo.

## ***Procedimiento Experimental***

### *Preparación de catalizadores*

Los nanotubos de trititanato de sodio fueron sintetizados mediante el tratamiento hidrotérmico alcalino, siguiendo el procedimiento descrito por Kasuga y col. [16, 17]. Se empleó como precursor un óxido de titanio comercial (anatasa, Aldrich). Para la síntesis, se mezclaron 10 g de  $\text{TiO}_2$  con una solución 10 M de NaOH y se colocaron en un vaso de teflón dentro de una autoclave a  $140^\circ\text{C}$  por 20 h con agitación magnética constante. Después de la reacción, se obtuvo un polvo blanco, el cual se filtró a vacío, se lavó varias veces con agua desionizada para eliminar el exceso de sosa sin reaccionar, posteriormente el material se secó a  $120^\circ\text{C}$  por 12 h. Se prepararon dos series de catalizadores con modificaciones al procedimiento descrito anteriormente.

Para esta serie de materiales, se utilizó diferente volumen de solución alcalina de NaOH (150 y 300 mL). En este caso se obtuvieron materiales con diferente morfología. Para lo cual se utilizará la nomenclatura *STNT(D)*, donde D representa el diámetro interno de los nanotubos de trititanato de sodio y en la **Tabla 5.1** se presentan los nombres de todos los materiales de esta serie de catalizadores.



**Tabla 5.1** Nomenclatura de catalizadores STNT(D).

Nomenclatura	Diámetro de poro (nm)
STNT(3)	3.1
STNT(5)	5.3

### **Caracterización de los catalizadores STNT(D)**

Los catalizadores STNT(D) fueron caracterizados por fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X de polvos (XRD), espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y desorción de CO<sub>2</sub> a temperatura programada (TPD-CO<sub>2</sub>). Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se obtuvieron a temperatura del N<sub>2</sub> líquido en un analizador automático ASAP 2020 de Micromeritics. Antes de cada caracterización las muestras fueron desgasificadas ( $p < 10^{-1}$  Pa) a 250 °C por 6 h. Las áreas superficiales específicas ( $S_{BET}$ ) fueron calculadas empleando el método BET y el volumen de poro ( $V_P$ ) fue determinado por adsorción de N<sub>2</sub> a presión relativa de 0.98. El diámetro de poro ( $D_{Pads}$ ) corresponde al máximo de la distribución de tamaño de poros obtenida de la isoterma de adsorción por el método BJH. Los difractogramas de rayos X de polvos de las muestras fueron obtenidos en el intervalo de  $3^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  con un difractómetro Bruker D8 Advance utilizando radiación CuK $_{\alpha}$  ( $\lambda=1.5406$  Å) y con velocidad de  $1^\circ (2\theta) \text{ min}^{-1}$ . La morfología y composición química de las muestras fue determinada mediante SEM-EDX utilizando un microscopio JEOL 5900 LV equipado con OXFORD ISIS. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión y el patrón de difracción (SAED pattern) del catalizador STNT se hicieron en un microscopio JEOL 2010 a 200 kV con resolución de punto a punto de 1.9 Å. Para ello, el sólido se dispersó



en heptano con ultrasonido y se colocó en una rejilla recubierta de carbón. Las imágenes de TEM se tomaron de diferentes partes de la misma muestra dispersada en la rejilla del microscopio. La desorción de CO<sub>2</sub> a temperatura programada se utilizó para obtener información acerca de los sitios básicos del catalizador STNT. Este análisis se realizó colocando 0.1 g de la muestra en una cama fija dentro de un reactor de cuarzo en U. Primero se le realizó pretratamiento con flujo de 30 mL min<sup>-1</sup> de He 350 °C por 2 h, después la muestra se enfrió y se colocó en un flujo de gas de una mezcla al 50% de CO<sub>2</sub>/He con flujo de 30 mL min<sup>-1</sup> durante 30 min a temperatura ambiente seguida de una purga de He para eliminar el CO<sub>2</sub> remanente. Finalmente, el análisis de desorción de CO<sub>2</sub> se llevó a cabo desde temperatura ambiente hasta 600 °C con rapidez de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> con flujo de He. El efluente de gas fue analizado por espectrometría de masas (MS HPR20, Hyden Analytical). La intensidad del espectro de masas para CO<sub>2</sub> (m/e=44) fue registrada como función de la temperatura. La basicidad fue estimada como la cantidad total de CO<sub>2</sub> obtenida a través de la desorción térmica programada por gramo de muestra de STNT, en la que se supone que el número total de moléculas desorbidas es igual al número de sitios de adsorción presentes en la superficie del catalizador. Se requiere elevar la temperatura para caracterizar la fuerza básica liberando las moléculas de CO<sub>2</sub> adsorbidas.

### ***Reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol***

Para realizar la reacción de transesterificación se utilizó aceite de soya comercial de grado alimenticio, la cual se obtuvo del mercado. La reacción de este aceite con metanol se realizó en un reactor por lotes de acero, marca Parr, equipado con sistema de agitación mecánica y enfriamiento, rodeado por una mantilla de calentamiento conectada a un control de temperatura. Las cantidades utilizadas para llevar a cabo las reacciones fueron: 27.0 g de aceite de soya, 20 g de metanol (relación molar metanol:aceite = 20:1) y 0.5 g de cada catalizador como catalizador; toda la mezcla se colocó en el reactor y se elevó la temperatura



a 70, 80 90 o 100 °C con agitación de 600 rpm a diferentes tiempos de reacción (15, 30, 60, 90 y 120 min). Esto se hizo con el objetivo de analizar el efecto de la temperatura sobre el rendimiento y con él establecer un modelo cinético para determinar la energía de activación ( $E_a$ ) y el factor preexponencial ( $A$ ).

Después de las reacciones, el catalizador sólido se separó de la mezcla de reacción por centrifugación y el metanol residual se separó de la fase líquida utilizando un rotavapor. Después, el líquido se colocó en un embudo de separación a temperatura ambiente durante 24 horas, después de las cuales se observaron dos fases visibles; la fase superior correspondió al biodiesel con metanol remanente sin reaccionar y la fase inferior fue la glicerina.

### ***Caracterización del biodiesel***

El rendimiento de biodiesel fue calculado utilizando la caracterización mediante RMN de  $^1\text{H}$  del producto obtenido. El análisis se llevó a cabo en un Espectrómetro Unity Inova Varian de 300 MHz en  $\text{CDCl}_3$  utilizando TMS como estándar interno. El rendimiento de metil ésteres fue determinado por la relación de las señales a 3.66 ppm (protones metoxi de los metil ésteres) y 2.30 ppm (protones  $\alpha\text{-CH}_2$  de todos los derivados de ácidos grasos) desarrollado por Knothe [21]. Los valores de viscosidad cinemática de los productos de la reacción fueron medidos después de la total separación del metanol residual de las muestras mediante bomba de vacío, para ello se utilizó un viscosímetro de rutina Cannon-Fenske (Cannon Instruments Co., State College, PA) y las mediciones se realizaron a 40 °C de acuerdo con el procedimiento señalado en la Norma ASTM D445 [22]. Todas las mediciones de viscosidad reportadas en el presente trabajo se realizaron por triplicado.



## Resultados y discusión

### Caracterización de los catalizadores STNT(D)

En el presente capítulo se sintetizaron los nanotubos de trititanato de sodio con diferente morfología STNT(D) (diámetro interno de poro de 3.1 y 5.3 nm) mediante tratamiento hidrotérmico de dióxido de titanio y NaOH concentrada, con el fin de evaluar su rendimiento, para establecer el modelo cinético y obtener los parámetros asociados a éste. Los resultados más importantes obtenidos de las distintas pruebas de caracterización se presentan a continuación:

#### ✓ Fisisorción de nitrógeno

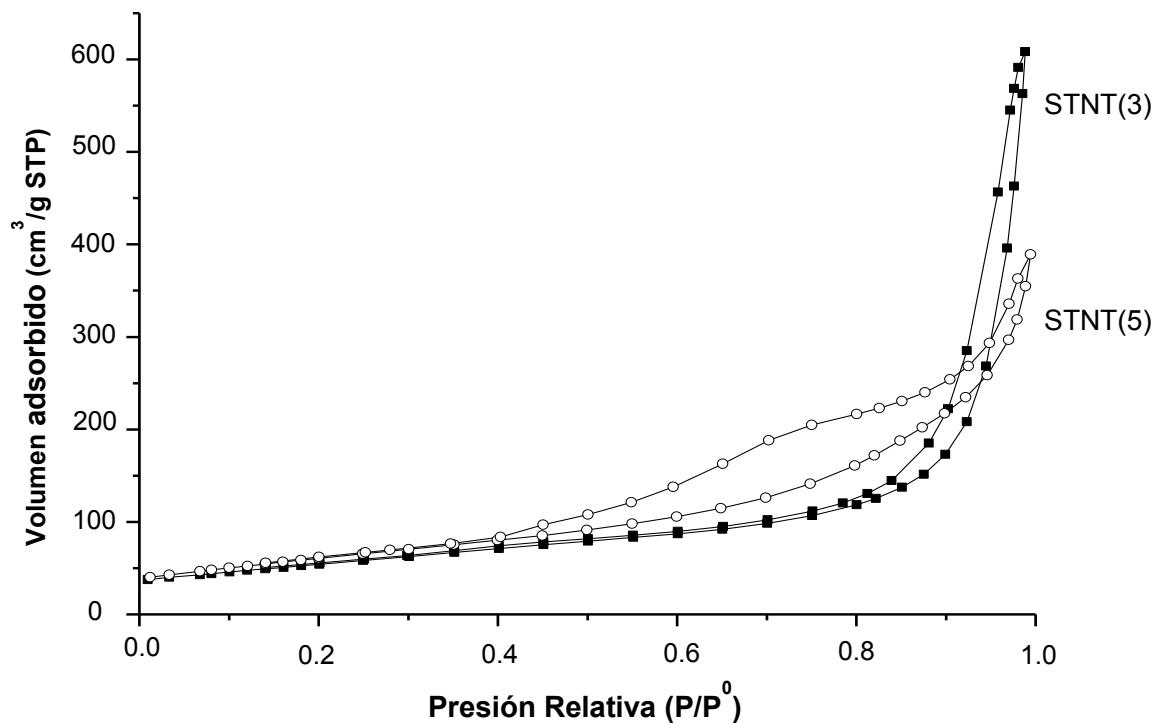
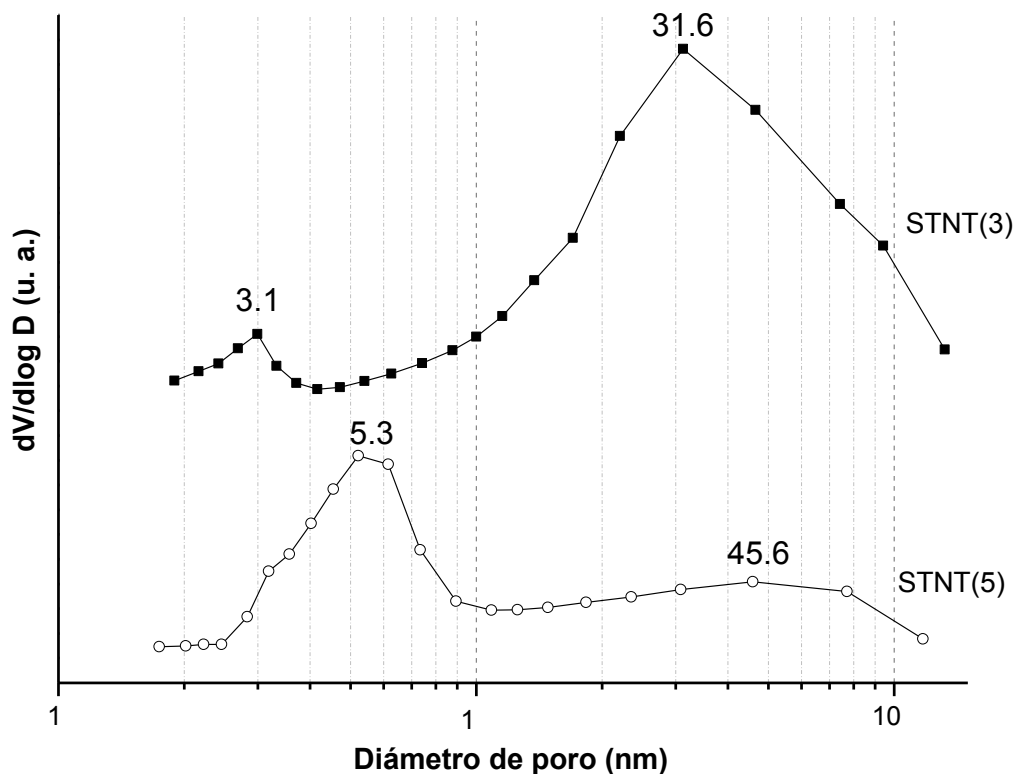


Figura 5.1 Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores STNT(D).





En la **Figura 5.1** se presentan las isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores STNT(D), obtenidas mediante fisorción de nitrógeno. Se observa que ambos catalizadores presentan volumen de N<sub>2</sub> adsorbido similar. La forma de las isothermas corresponde al tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC con ciclo de histéresis como una mezcla de H1 y H3 para el catalizador STNT(3) [23, 24] y para el STNT(5) únicamente H3. La histéresis H1 es característica de materiales mesoporosos con poros cilíndricos uniformes y la H3 está asociada a sólidos que consisten de agregados o aglomerados con poros en forma de rendija de tamaño no uniforme [25]. La forma de estas isothermas concuerdan con resultados publicados en trabajos previos [23].



**Figura 5.2** Distribución de tamaño de poro de los catalizadores STNT(D).



También, mediante fisisorción es posible obtener la distribución de tamaño de poro de los materiales. Estos resultados se presentan en la **Figura 5.2**, donde los gráficos se obtuvieron de la parte de la isoterma que corresponde a la desorción de cada material. Las dos gráficas de tamaño de poro presentan una distribución bimodal con dos máximos bien definidos, este resultado concuerda con lo reportado previamente [16,17, 23], donde la distribución más pequeña corresponde a los poros dentro de los tubos y la más grande se atribuye a los espacios que se generan entre los agregados de éstos, la cual en ambos catalizadores es > 30 nm. Sin embargo, para el diámetro interno de los nanotubos, el catalizador STNT(3) presentó un valor 3.1 nm, mientras que el del catalizador STNT(5) fue de 5.3 nm, lo cual es evidencia de que se cambió la morfología del material de nanotubos de trititanato de sodio.

**Tabla 5.2** Propiedades texturales de los catalizadores **STNT(D)**.

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>P</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>P</sub> (nm)
STNT(3)	195	0.61	3.1, 31.6
STNT(5)	222	0.46	5.3, 45.6

Además, en la **Tabla 5.2** se muestran las propiedades texturales para ambos catalizadores. Se observa que después del tratamiento hidrotérmico del precursor, se obtuvieron materiales con área superficial alta (~200 m<sup>2</sup>/g) y volumen de poro adecuado (0.46-0.61 cm<sup>3</sup>/g).

✓ **Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

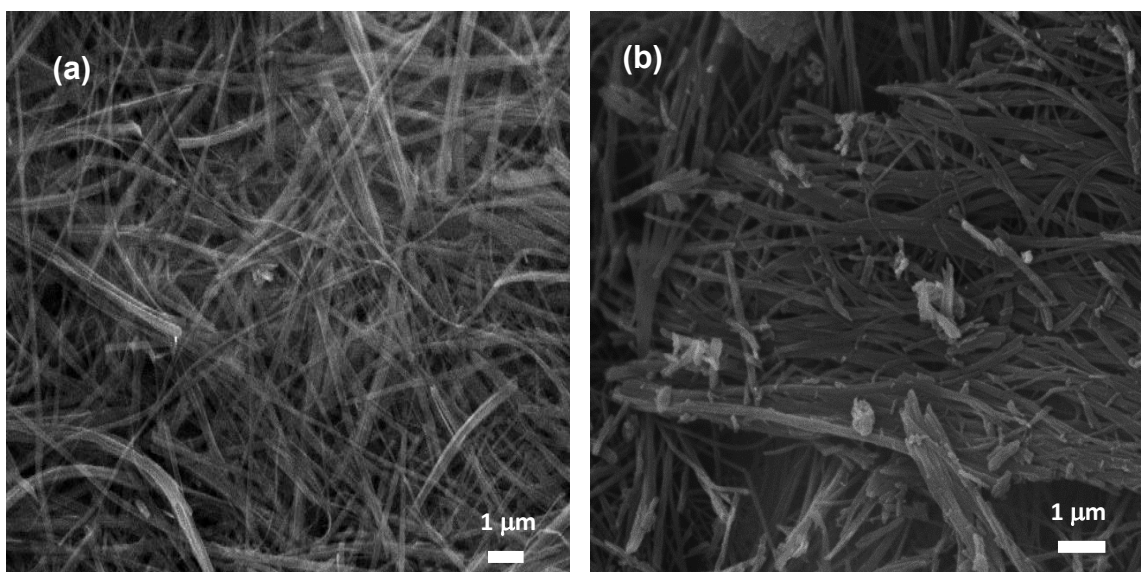
Los resultados de composición química se obtuvieron mediante la técnica de microscopía de barrido SEM-EDX y se presentan en la **Tabla 5.3**. Al comparar los datos, se observa que después del tratamiento hidrotérmico del precursor cambió la composición química para ambos catalizadores sintetizados, los cuales



presentaron entre 8.1 y 10.3 % en peso de sodio, lo cual indica que el sodio se incorporó a la estructura de los materiales sintetizados.

**Tabla 5.3** Composición química de los catalizadores **STNT(D)**.

Muestra	Composición (% en peso)		
	Na	Ti	O
TiO <sub>2</sub>	---	60.0	40.0
STNT(3)	10.3	41.3	48.4
STNT(5)	8.1	53.8	38.1



**Figura 5.3** Imágenes obtenidas de microscopía electrónica de barrido de (a) STNT(3) y (b) STNT(5).

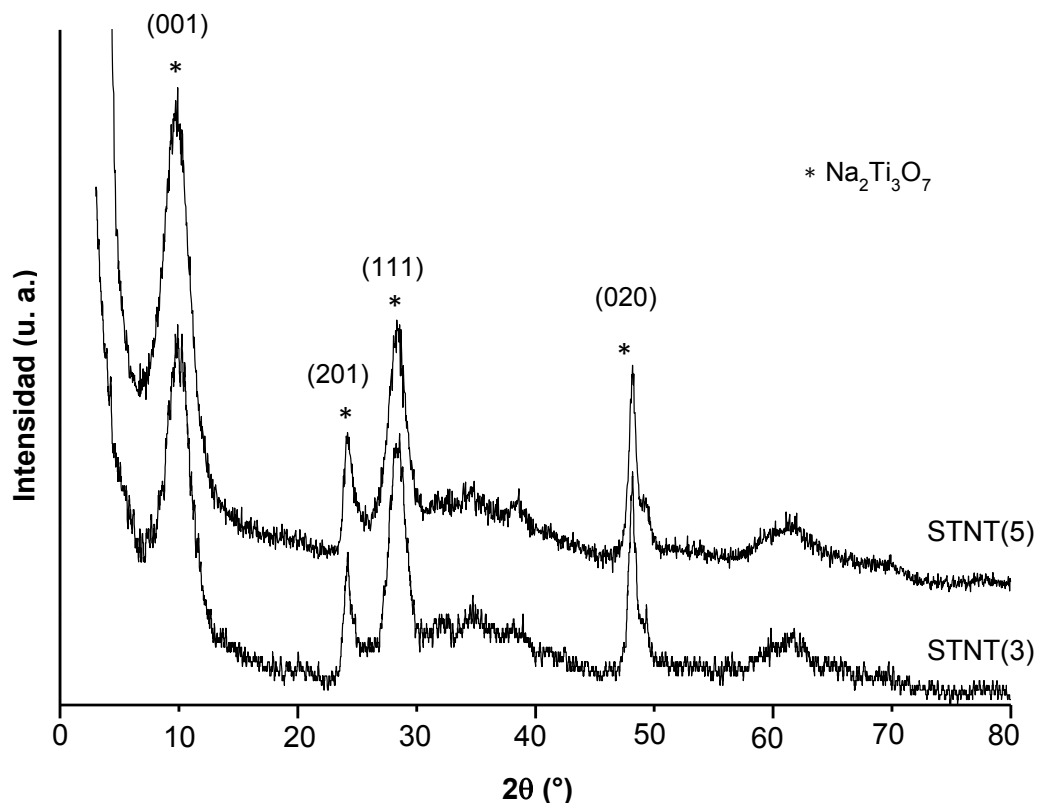
Estos resultados son evidencia de que el precursor se transformó casi completamente en trititanato de sodio cuya fórmula química es  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Sin embargo, este valor es menor al teórico calculado considerando que todo el  $\text{TiO}_2$  se transforma en trititanato de sodio y que tiene 20 % de humedad (~ 12 % en peso de Na), esto se atribuye a que se pueden presentar algunas trazas del



precursor sin reaccionar en el catalizador. Otra posible explicación es que algunos de los cationes de sodio fueron intercambiados por  $H^+$  durante el proceso de lavado, lo cual daría como resultado un material de trititanato con composición:  $Na_xH_{2-x}Ti_3O_7 \cdot nH_2O$ . En la **Figura 5.3** se muestran imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de los catalizadores STNT(D) a escala de 1  $\mu m$ . Para ambos catalizadores las imágenes muestran la morfología de fibras entrelazadas que corresponden a agregados de nanotubos. Sin embargo, para el catalizador STNT(5) se aprecian algunas partículas que parece  $TiO_2$  sin reaccionar, lo cual explicaría la diferencia en el contenido de sodio de los materiales.

✓ **Difracción de rayos X de polvos (XRD)**

Los difractogramas de rayos X de polvos de los catalizadores STNT(D) se presentan en la **Figura 5.4**.



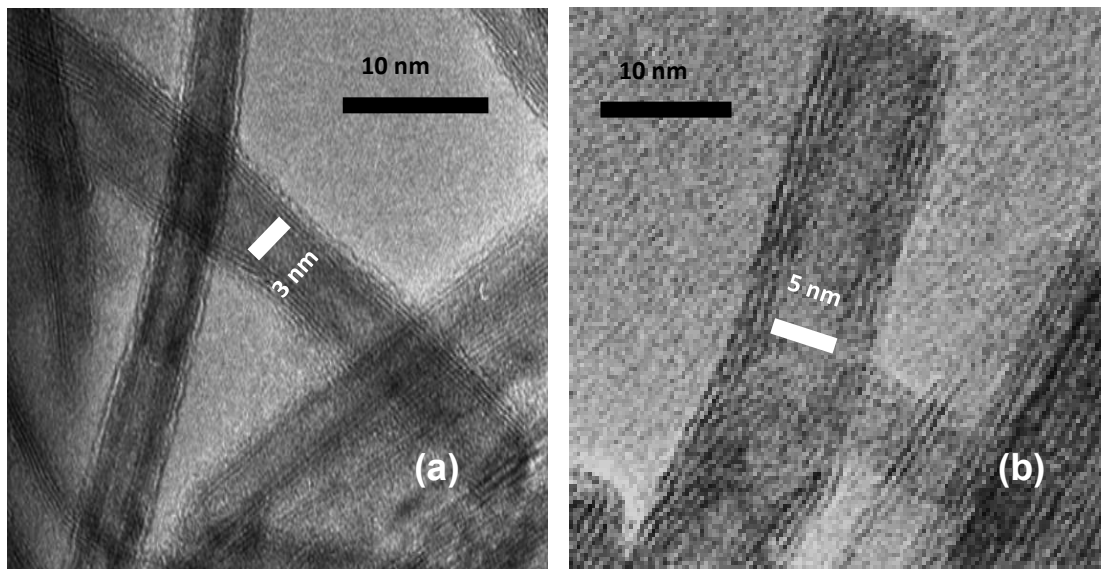
**Figura 5.4** Difractogramas de rayos X de polvos de los catalizadores **STNT(D)**.



En ambos difractogramas se observan señales intensas a  $10.5$ ,  $24.3$ ,  $28.4$  y  $48.1^\circ$  en la escala  $2\theta$ . Estas señales son características de los planos del trititanato de sodio monoclinico (Tarjeta JCPDS-ICDD 31-1329) y corresponden a los planos cristalinos  $(0\ 0\ 1)$ ,  $(2\ 0\ 1)$ ,  $(1\ 1\ 1)$  y  $(0\ 2\ 0)$ , respectivamente. La banda más intensa en aproximadamente  $10^\circ$  se atribuye a la distancia interplanar del trititanato de sodio, la cual equivale a  $0.84\text{ nm}$  y su posición confirma la presencia de sodio en los espacios entre las capas del trititanato. Estos resultados concuerdan con trabajos previos [20, 26, 27].

✓ **Microscopía electrónica de transmisión**

Para observar las nanoestructuras tubulares, los catalizadores se analizaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).



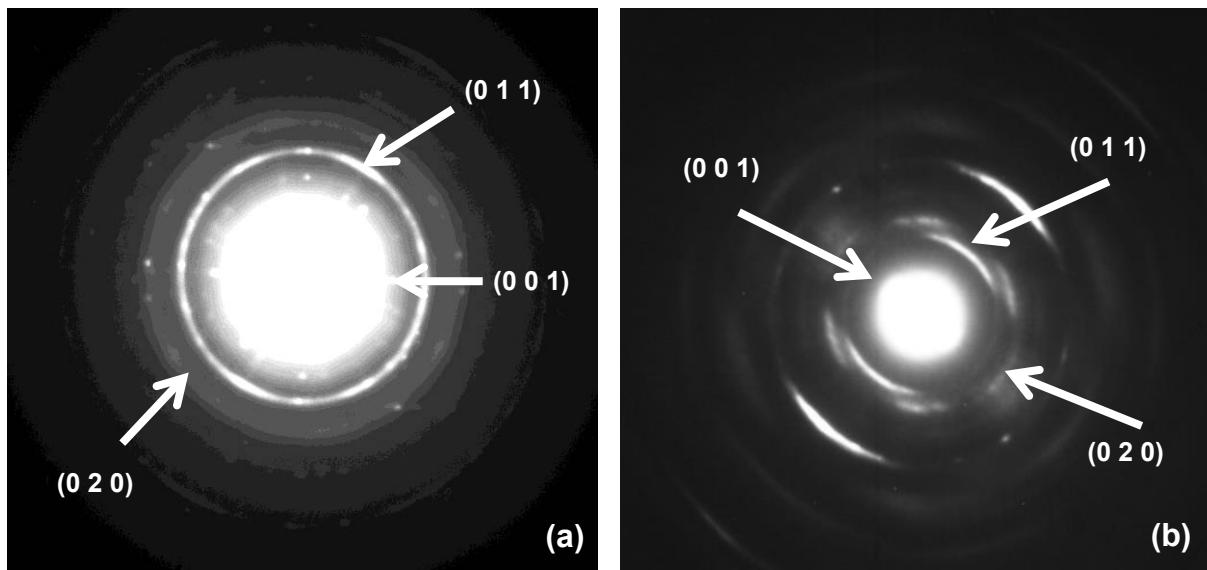
**Figura 5.5** Micrografías de los catalizadores (a) **STNT(3)** y (b) **STNT(5)**.

En la **Figura 5.5** se presentan los resultados. Se observa la presencia de estructuras nanotubulares que básicamente son tubos abiertos con 3-5 capas en la pared. Con esta técnica se confirma lo observado mediante fisisorción de nitrógeno, que diámetro interno de nanotubos es de aproximadamente 3 y 5 nm



para los catalizadores STNT(3) y STNT(5), respectivamente. Además como se observa, que las estructuras nanotubulares tienen longitud en el intervalo de 50-100 nm.

También, se confirmó la formación de nanoestructuras tubulares en los catalizadores STNT(D), mediante el patrón de difracción SAED (del inglés selected-area electron diffraction) que se muestra en la **Figura 5.6**, éste se obtuvo de seleccionar un área que contenía un gran número de nanotubos orientados al azar. Este patrón de difracción fue indexado basándose en la estructura del  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . El anillo interno más pequeño corresponde al plano (0 0 1) cuya distancia es 0.84 nm, mientras que los otros dos círculos a las distancias interplanares (1 1 1) y (0 2 0). Este resultado concuerda con el reportado en varios trabajos previos y confirma que se obtuvieron cristales de trititanato de sodio de forma entubada [26-28].

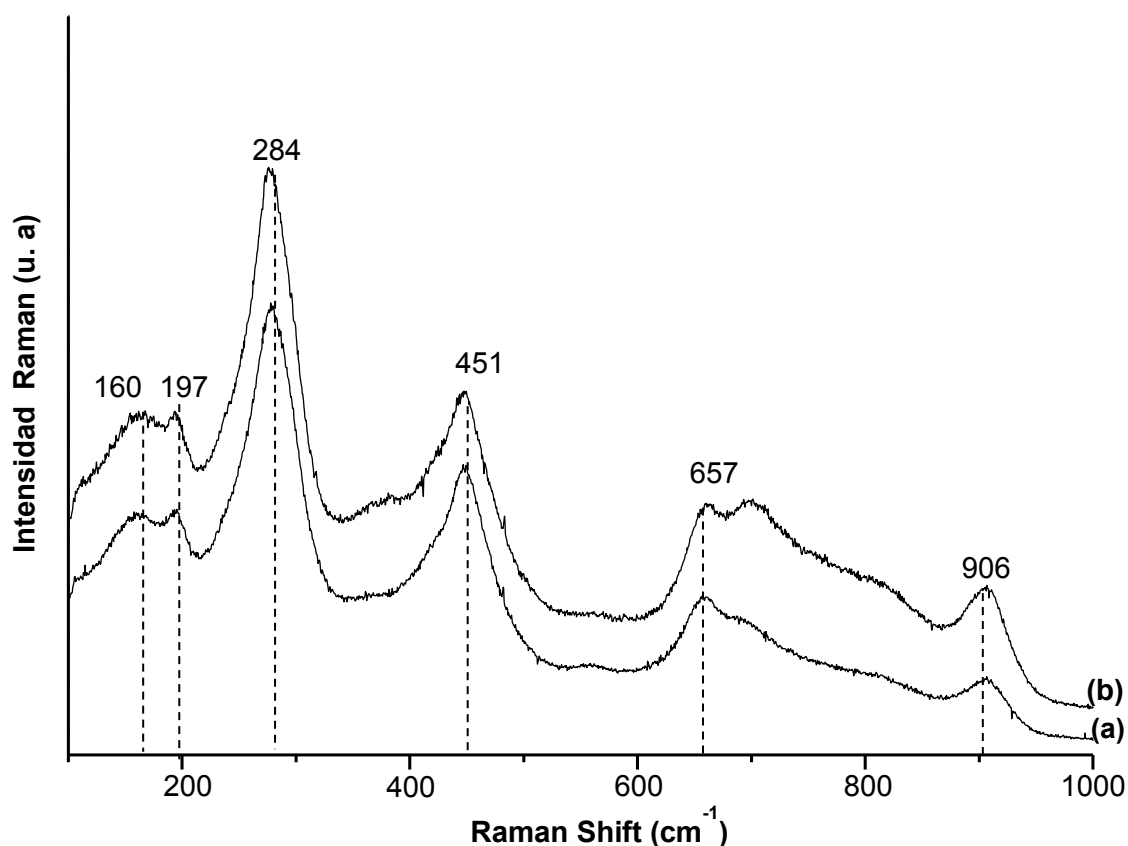


**Figura 5.7** Patrones SAED de catalizadores (a) STNT(3) y (b) STNT(5).



✓ **Espectroscopía Raman**

Los espectros de Raman de los materiales STNT(D) se presentan en la **Figura 5.8**. En los espectros de los catalizadores no se detectaron modos de vibración de anatasa. Solo se observaron picos anchos de intensidad media y baja en 160, 197, 284, 451, 657 y 906  $\text{cm}^{-1}$ , los cuales son característicos de los nanotubos de trititanato de sodio y se encuentran marcados con líneas punteadas [28-33].



**Figura 5.8** Espectros de Raman de los catalizadores (a) STNT(3) y (b) STNT(5).

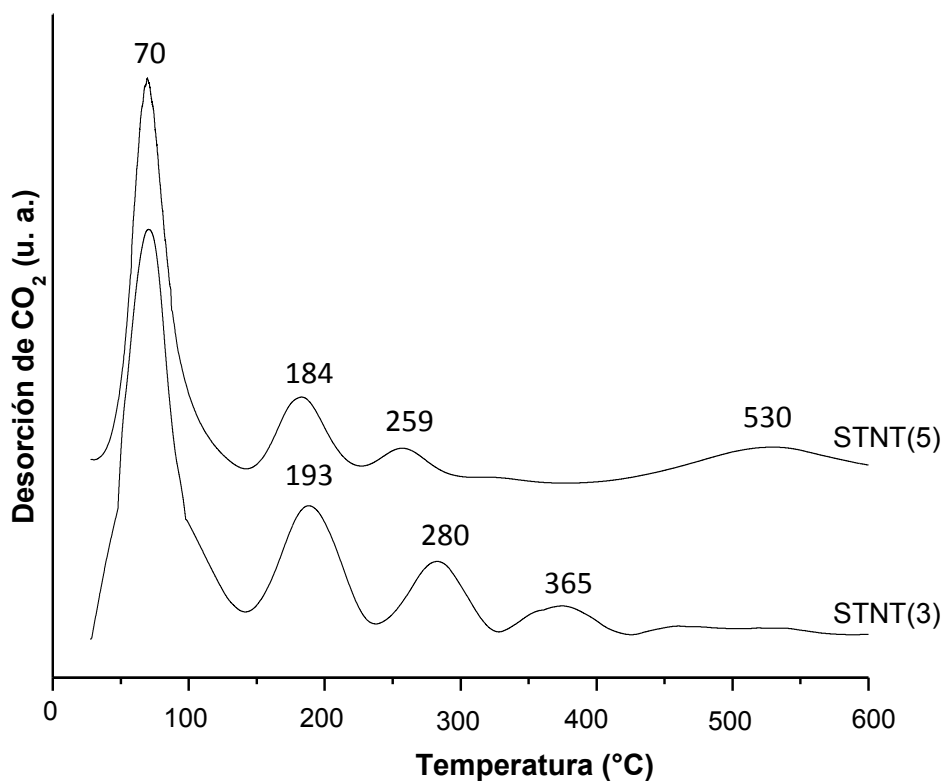
De acuerdo con trabajos previos [28,30,43], las bandas que se encuentran en aproximadamente 160 y 197  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de flexión del Na...O-Ti, las que se encuentran en 279, 451 y 657  $\text{cm}^{-1}$  se asignan al estiramiento en el borde de los enlaces Ti-O-Ti en el  $\text{TiO}_6$  y la señal en 906  $\text{cm}^{-1}$  está asignada al modo de estiramiento simétrico del enlace Ti-O-Na, con una corta distancia Ti-O en las unidades distorsionadas de  $\text{TiO}_6$  [34-37]. Cabe menciona,



que a pesar de la diferencia en la morfología de los catalizadores STNT(3) y STNT(5), no muestra diferencias en los espectros de Raman de los catalizadores.

✓ **Desorción de CO<sub>2</sub> a temperatura programada**

En la **Figura 5.9** se presentan los perfiles de desorción de CO<sub>2</sub> a temperatura programada de los catalizadores STNT(D), en los cuales se observan diferentes señales de desorción, lo que indica la presencia de sitios básicos de diferente fuerza. El catalizador STNT(3), la primera señal de desorción a 70 °C se atribuye a la interacción de CO<sub>2</sub> con sitios de fuerza básica baja, los sitios de fuerza básica media corresponden a la señal de desorción con el máximo en aproximadamente 193 °C y se observan dos señales de desorción de baja intensidad en 280 y 365 °C, los cuales se asocian con sitios de fuerza básica alta [38, 39].



**Figura 5.9** Perfil de desorción de CO<sub>2</sub> para los catalizadores STNT(D).





Para el catalizador STNT(5) se mantiene la señal de 70 °C, aunque las siguientes señales se observan a temperaturas menores: 184 y 159 °C. Sin embargo, es importante señalar que aparece una señal intensa a 530 °C, la cual se asocia con sitios básicos más fuertes. Los resultados de la cuantificación de la cantidad total de sitios básicos, así como la clasificación de acuerdo a su fuerza básica (como función de la temperatura de desorción) se resumen en la **Tabla 5.4**.

Las cantidades totales de sitios básicos para ambos catalizadores son prácticamente las mismas, ya que están en el intervalos de 161 a 166  $\mu\text{mol/g}$ . Este valor es menor que el reportado previamente para MgO (346  $\mu\text{mol/g}$ ) [40]. Además, se observa para ambos catalizadores que  $\sim 85\%$  de los sitios corresponden a débiles y medios; y que los sitios restantes son sitios básicos fuertes. En éstos últimos, el catalizador STNT(5) posee una mayor cantidad de sitios básicos más fuertes, los cuales se desorben a temperaturas mayores a 320 °C, lo cual concuerda con lo observado en la **Figura 5.9**.

**Tabla 5.4** Cuantificación de sitios básicos de los catalizadores **STNT(D)** obtenida mediante TPD-CO<sub>2</sub>.

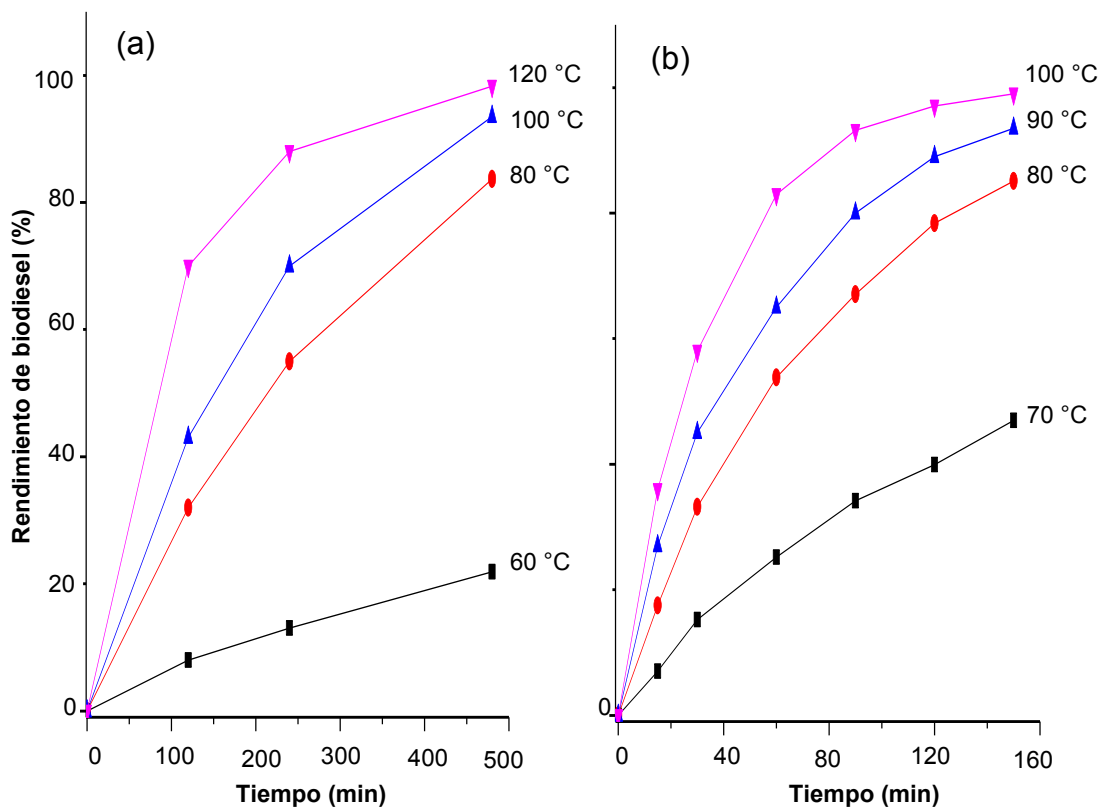
Catalizador	Cantidad total desorbida de CO <sub>2</sub>	Sitios débiles	Sitios medios	Sitios fuertes	
		30–140 °C	140–230 °C	230–320 °C	320–550 °C
	$\mu\text{mol/g}$	$\mu\text{mol/g}$	$\mu\text{mol/g}$	$\mu\text{mol/g}$	$\mu\text{mol/g}$
<b>STNT(3)</b>	166	103.0	39.1	18.3	5.6
<b>STNT(5)</b>	161	117	22.5	5.9	15.6



### Reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol

Se evaluó la actividad de los catalizadores STNT(3) y STNT(5) en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol. En todos los experimentos, las cantidades empleadas fueron: relación molar metanol:aceite de 20:1 y 0.5 g de catalizador (1 % en peso con respecto a la masa total de la mezcla). Las temperaturas utilizadas con el catalizador STNT(3) fueron: 60, 80, 100 y 120 °C a tiempos de 2, 4 y 8 h; mientras que para el catalizador STNT(5) se realizaron a 70, 80, 90 y 100 °C a tiempos de 15, 30, 60, 90, 120 y 150 min. Los valores de rendimiento de biodiesel se calcularon de acuerdo a [21] (Ver Anexo C)

En la **Figura 5.10**, se presenta el rendimiento de biodiesel como función del tiempo para cada temperatura evaluada con los catalizadores STNT(D).



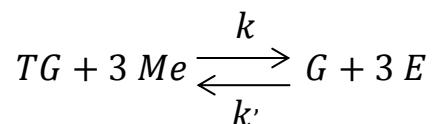
**Figura 5.10** Gráfico de rendimiento de biodiesel en función del tiempo para las temperaturas empleadas con los catalizadores (a) STNT(3) y (b) STNT(5).



En general, para ambos catalizadores los rendimientos de biodiesel obtenidos en las distintas reacciones realizadas son mayores cuando se aumentan el tiempo y la temperatura de reacción. En las curvas de rendimiento obtenidas con el catalizador STNT(3) se observa que para la temperatura de 60 °C se obtiene un rendimiento máximo de 32.7 % después de 8 h de reacción, lo cual se debe a que no se ha alcanzado la temperatura de ebullición del metanol (64.7 °C), lo que dificulta que la reacción se lleve a cabo de manera adecuada. Para las temperaturas de 80, 100 y 120 °C, se obtuvieron rendimientos de 80.1, 97.5 y 99.8 %, respectivamente a las 8 h de reacción. Por su parte en la **Figura 5.10 (b)** se presentan las curvas de rendimiento obtenidas con el catalizador STNT(5), en las que se obtuvieron rendimientos máximos de 47, 85.1, 93.5 y 99.5 % a 70, 80, 90 y 100 °C, respectivamente después de 150 min de reacción. Es importante señalar que a pesar de que se alcanzan rendimientos mayores a 95 % con temperaturas altas (> 90 °C) con los dos catalizadores probados, existe una diferencia importante, y es que con el catalizador de poro más pequeño se requieren tiempos mayores que con el catalizador de poro más grande.

#### ✓ Estudio cinético

Con los datos de rendimiento de biodiesel obtenidos con los catalizadores STNT(D), se realizó un estudio cinético. Como se observa en la **Figura 2.4** que se presentó en el capítulo II, la reacción de transesterificación de triglicéridos con alcohol es un proceso que se lleva a cabo mediante tres reacciones reversibles consecutivas, en cada una de las cuales se liberan una molécula de metil éster y se consume una molécula de alcohol [41]. Para conocer de manera general como funciona la cinética de este proceso, se han hecho varios estudios en los que las etapas se condensan en la siguiente reacción global [42-44]:





Donde

- TG = triglicérido (aceite o grasa)
- Me = metanol (CH<sub>3</sub>OH)
- G = glicerina
- E = metil éster

En el presente capítulo se realizó el análisis de los datos, con el objetivo de establecer un modelo cinético para obtener los valores de E<sub>A</sub> y A, para lograrlo fue necesario hacer las consideraciones de que bajo condiciones de exceso de metanol se cumple lo siguiente:

1. El equilibrio se desplaza hacia la formación de productos, por lo que la reacción inversa se puede despreciar [45].
2. La rapidez de reacción no depende de la concentración de metanol, por lo que la reacción se puede modelar con una ecuación de pseudo-primer orden para la concentración de triglicéridos [46], con lo que el modelo se reduce a la siguiente expresión:

$$r = -\frac{dC_{TG}}{dt} = kC_{TG}$$

Al integrar la expresión anterior desde t=0 y C<sub>TG</sub>=C<sub>TG0</sub>, hasta t=t y C<sub>TG</sub>=C<sub>TG</sub> y ponerla en función de la conversión de triglicéridos, se obtiene que:

$$-[\ln(1 - X_{TG})] = kt$$

Por otra parte, del balance de materia, se obtuvo la conversión de triglicéridos [47]:

$$X_{TG} = \frac{C_{TG0} - C_{TG}}{C_{TG0}}$$

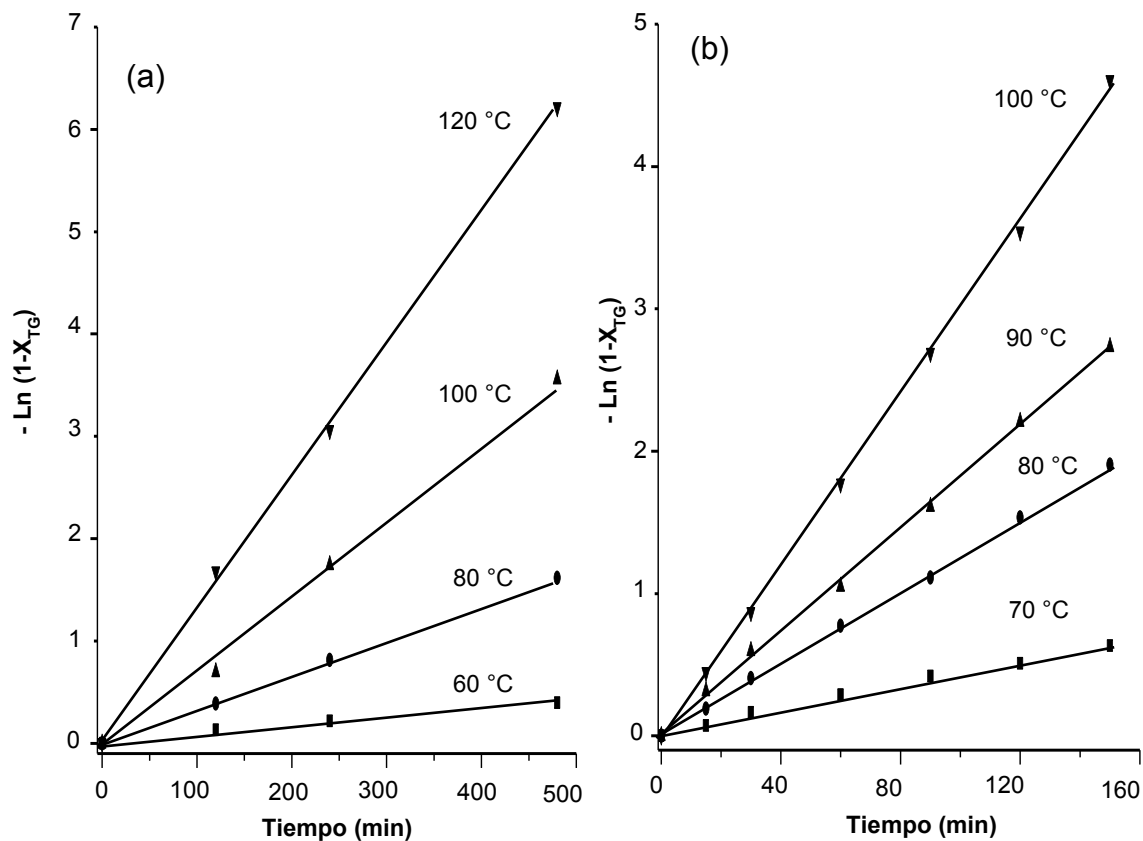
Mediante RMN de <sup>1</sup>H es posible obtener el rendimiento de metil ésteres (X<sub>E</sub>), el cual corresponde a la cantidad de triglicéridos que han reaccionado y como se asumió que la reacción se lleva a cabo en un solo paso [46, 48-51] (se desprecian las concentraciones de los productos intermedios); se cumple que:

$$X_E = X_{TG}$$



Por lo que para llevar a cabo el estudio cinético se considerará el valor de rendimiento de biodiesel obtenido como la conversión de triglicéridos. En el **Anexo B**, se describe con detalle todo el análisis anterior.

Con los datos obtenidos para cada catalizador se realizó el gráfico de  $-\ln(1 - X_{TG})$  contra  $t$  para obtener los valores de los coeficientes cinéticos  $k$ , con el valor de la pendiente, el cual se presenta en la **Figura 5.11**. Con los valores de la pendiente de cada recta se obtuvo el coeficiente cinético para cada temperatura estudiada, para ambos catalizadores. Los resultados de los valores obtenidos se presentan en la **Tabla 5.5**.



**Figura 5.11** Gráfico de  $-\ln(1 - X_{TG})$  en función del tiempo para las temperaturas empleadas con los catalizadores (a) STNT(3) y (b) STNT(5).



**Tabla 5.5** Coeficientes cinéticos de pseudo-primer orden para la transesterificación de aceite de soya con metanol, obtenidos con los catalizadores **STNT(D)**

Temperatura (°C)	STNT(3)	STNT(5)
	$k \times 10^4 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$k \times 10^4 \text{ (min}^{-1}\text{)}$
60	7	n. d.
70	n. d.	54
80	28	92
90	n. d.	160
100	83	301
120	199	n. d.

n. d. no determinado

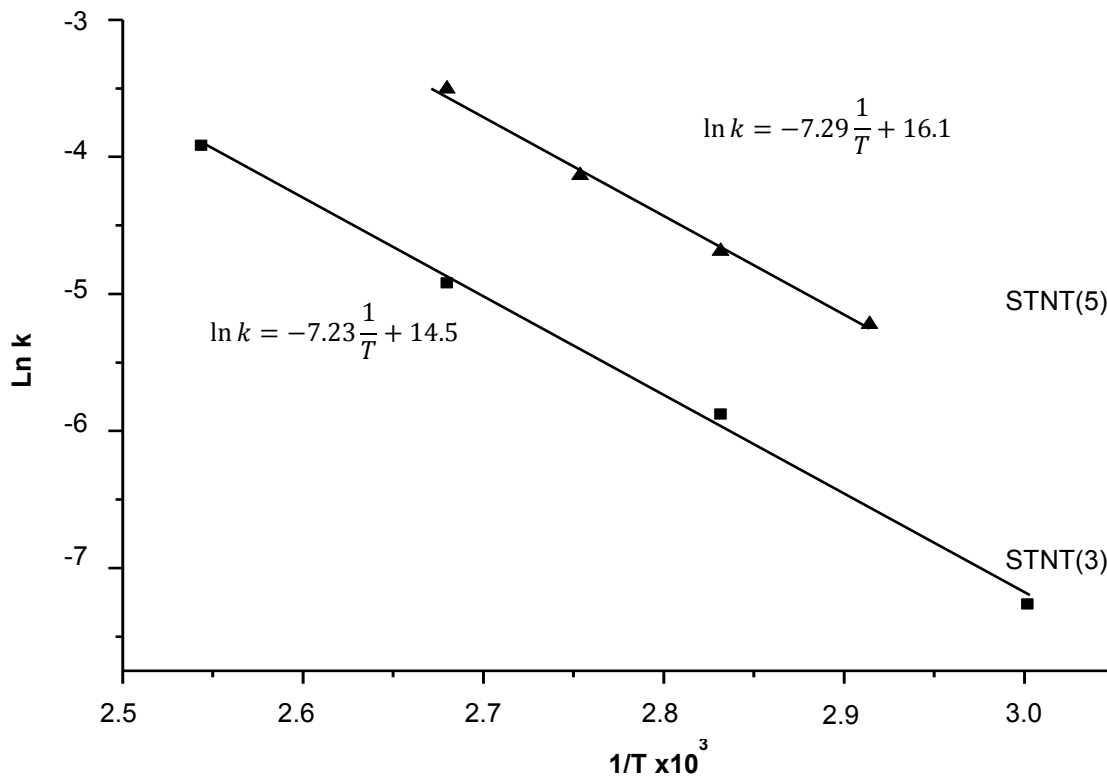
En los resultados presentados en la **Tabla 5.5** se observa que si se toman las temperaturas a las cuales se determinaron los coeficientes cinéticos para ambos catalizadores se observa claramente qué; por ejemplo, a 80 °C el catalizador de poro grande tiene una  $k$  3.3 veces más grande que el catalizador de poro chico (de  $92 \times 10^{-4}$  a  $28 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ), misma tendencia se observa a 100 °C, donde la relación es de 3.6 veces mayor (de  $301 \times 10^{-4}$  a  $83 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ).

Con estos coeficientes cinéticos, y utilizando la relación de éstos con la temperatura que estableció Arrhenius, la cual enuncia que  $k = A \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}}$  y al obtener la forma lineal de esta expresión, se obtiene el valor de los parámetros cinéticos de la reacción.

En la **Figura 5.12** se presentan los gráficos de Ln k en función del inverso de la temperatura absoluta para los catalizadores STNT(D). Se observa que los valores obtenidos para cada catalizador se ajustan a una línea recta, por lo que mediante una regresión lineal se obtienen los valores de la pendiente y la ordenada al origen. La pendiente obtenida corresponde al término  $-\frac{Ea}{R}$ , y la ordenada al origen al logaritmo natural del factor preexponencial A. Al observar ambos gráficos se aprecia que se obtuvieron rectas paralelas con prácticamente la



misma pendiente (-7.23 y -7.29); sin embargo, poseen diferente ordenada al origen (14.5 y 16.1).



**Figura 5.12** Gráficos de la forma lineal de la ec. de Arrhenius obtenidos con los catalizadores **STNT(D)**.

**Tabla 5.6** Valores de  $E_a$  y  $A$ , para la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol en presencia de catalizadores **STNT(D)**

Catalizador	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$A \times 10^{-6}$ (min <sup>-1</sup> )
STNT(3)	60.1	1.98
STNT(5)	60.6	9.82



En la **Tabla 5.6** se presentan los valores calculados de estos parámetros, en los cuales se observa, como se esperaba que la energía de activación para los dos catalizadores fue de alrededor de  $60 \text{ kJ mol}^{-1}$ , lo cual implica que a pesar de que los catalizadores poseen diferente morfología (diámetro interno del tubo), el mecanismo por el cual procede la reacción es el mismo (se debilitan los mismos enlaces y de la misma manera); debido también a que se mantuvieron las condiciones de reacción y que la naturaleza de los dos catalizadores es la misma.

Por otra parte, en donde se encuentra una diferencia significativa es en el valor del factor preexponencial, ya que para el catalizador de poro grande (5 nm) fue ~5 veces mayor que el de poro chico (3 nm) (de  $9.82 \times 10^6$  a  $1.98 \times 10^6$ ), esto se debe al hecho de que este factor se relaciona con la estructura del complejo activado y la entropía de formación del mismo. Según la teoría del estado de

transición,  $k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$ , al comparar con la ecuación de Arrhenius, se

obtiene que el factor preexponencial es  $A = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$ . Esto significa que para ambos catalizadores  $\Delta S^*$  es negativo. Pero el valor de  $\Delta S^*$  de poro chico  $< \Delta S^*$  de poro grande. Es decir, que cuando el complejo activado está dentro del poro chico se encuentra más rígido y tiene menos grados de libertad para su movimiento que dentro del poro grande. Esto se debe gran tamaño posee la molécula de triglicérido, lo cual hace difícil su acceso en el catalizador de poro chico.

Como se observó en la **Figura 5.10**, para el catalizador STNT(5), se alcanzan rendimientos de biodiesel altos ( $> 90\%$ ) a tiempos casi 3 veces menores a los empleados con el catalizador STNT(3), además también está de acuerdo con lo observado con los valores de coeficientes cinéticos presentados en la **Tabla 5.5**, donde la relación fue de 3.5 veces mayor en promedio.

Los valores de energía de activación ( $60 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) obtenidos con los nanotubos de trititanato de sodio de diferente diámetro, se encuentran en el intervalo de energías de activación reportados ( $33.6\text{-}84 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) para la reacción





de transesterificación de aceite de soya con diferentes alcoholes y relaciones molares alcohol:aceite [52]. Con respecto al proceso de transesterificación heterogéneo de aceite de soya con metanol, se reportaron recientemente en [43] una  $E_a$  de  $71.25 \text{ kJ mol}^{-1}$ , empleando  $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$  como catalizador, aunque es importante señalar que éste a diferencia de los presentados en este trabajo requiere pretratamiento térmico para ser activado. También se ha reportado una energía de  $49 \text{ kJ mol}^{-1}$  con el uso de  $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$  como catalizador [53], pero se requiere 8 % en peso de catalizador (en el presente trabajo solo se utiliza el 1 % en peso).

En la literatura también se han reportado valores de energía de activación para el mismo proceso, con diferentes aceites y condiciones de reacción, por ejemplo, en la reacción de aceite de jatropha con metanol se obtuvo una energía de activación de  $42.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  empleando  $\text{Zr}/\text{CaO}$  como catalizador en [44] y en [54] se reporta que con el uso de 6 % en peso de  $\text{CaO}$  como catalizador en la reacción con aceite de palma se obtiene una energía de activación de  $43 \text{ kJ mol}^{-1}$ , es importante mencionar que éstos dos últimos materiales requieren un proceso de preactivación térmico con temperaturas mayores a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , a diferencia de los materiales empleados a lo largo del presente trabajo.

### **Conclusiones**

En el presente capítulo se realizó un estudio cinético de la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol, en el cual se estudió la influencia del cambio en la morfología (diámetro del poro) del catalizador sobre los parámetros cinéticos de la reacción. Para llevarlo a cabo se asumió que bajo condiciones de exceso de metanol, el proceso sigue una cinética de pseudo-primer orden para la concentración de triglicéridos y que la reacción se lleva a cabo en una sola etapa. El rendimiento de biodiesel y la conversión de aceite se obtuvo mediante resonancia magnética de protón. Posteriormente, empleando la forma lineal de la ecuación de Arrhenius se obtuvo la energía de activación de 60



KJ mol<sup>-1</sup>, tanto para el catalizador STNT(3) como para el STNT(5), lo que prueba que al modificar la morfología del catalizador, el mecanismo por el que procede la reacción no cambia.

Sin embargo, se encontró que el valor del factor preexponencial, para el catalizador de poro de 5 nm fue ~5 veces mayor que el de 3 nm (  $9.82 \times 10^6$  vs  $1.98 \times 10^6$ ), lo que se relacionó con el hecho de que con el catalizador STNT(5), se alcanzan rendimientos de biodiesel altos (> 90%) a tiempos casi 3 veces menores a los empleados con el catalizador STNT(3), además concuerda con la relación de coeficientes de 3.5 veces mayor en promedio para el catalizador de poro grande. De lo anterior se puede decir de manera general que el cambio en la morfología del catalizador no modifica el valor de la energía necesaria para que la reacción se lleve a cabo; sin embargo, con el catalizador de poro grande esto ocurre en tiempos menores.

### **Bibliografía**

- [1] ASTM D6751-Biodiesel blends stock specification (B100).
- [2] K. G. Nudsen, B. H. Cooper, H. Topsoe. *Appl. Catal A: Gen.* 189 (1999) 205-215.
- [3] D. Laforgia, V. Ardit, *Bioresource Tech.* 51 (1995) 53-59.
- [4] H. J. Kim, B. S. Kang, M. J. Kim, Y. M. Park, D. K. Kim, J. S. Lee, K. Y. Lee. *Catal. Today* 93-95 (2004) 315-320.
- [5] H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda, *J. Biosci. Bioeng.* 92 (2001) 405-416.
- [6] P.T. Vasudevan, B. Fu, *Waste Biomass Valor* 1 (2010) 47-63.
- [7] W. Xie, H. Peng, L. Cheng, *Appl. Catal. A: Gen.* 300 (2006) 67-74.
- [8] Y.C.Sharma, B. Singh, J. Korstad, *Fuel* 90 (2011) 1309-1324.
- [9] S. Semwal, A.K. Arora, R.P. Badoni, D.K. Tuli, *Bioresource Tech.* 102 (2011) 2151-2161.
- [10] M.E. Borges, L. Díaz, *Renew. Sust. Energy Reviews* 16 (2012) 2839-2849.
- [11] X. Liang, S. Gao, H. Wu, J. Yang, *Fuel Process. Tech.* 90 (2009) 701-704.
- [12] O. Ilgen, A.N. Akin, *Energy Fuels* 23 (2009) 1786-1789.



- [13] M. Di Serio, R. Tesser, L. Pengmei, E. Santacesaria, *Energy Fuels* 22 (2008) 207-217.
- [14] Z. Helwani, M. R. Othman, N. Azis, J. Kim, W. J. N. Fernando, *Appl Catal. A: Gen.* 363 (2009) 1-10.
- [15] A. Islam, Y. H. Taufiq, C.-M. Chu, E.-S. Chan, *Process Safety Environ. Protec.* 91 (2013) 131-144.
- [16] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir* 14 (1998) 3160-3163.
- [17] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Adv. Materials* 11 (1999) 1307-1311.
- [18] Q. Chen, G.H. Du, S. Zhang, L.-M. Peng, *Acta Cryst. B* 58 (2002) 587-593.
- [19] B.C. Viana, O.P. Ferreira, A.G. Souza Filho, A.A. Hidalgo, J. Mendes Filho, O.L. Alves, *Vibrat. Spectr.* 55 (2011) 183-187.
- [20] Q. Chen, W. Zhou, G. Du, L.-M. Peng, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1208-1211.
- [21] G. Knothe, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77 (2000) 489-493.
- [22] American Society for Testing and Materials (ASTM). Standard D445. Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids, PA: ASTM. West Conshohocken, 2006.
- [23] E. Morgado Jr., M.A.S. de Abreu, G.T. Moure, B.A. Marinkovic, P.M. Jardim, A.S.Araujo, *Mater. Res. Bulletin* 42 (2007) 1748-1760.
- [24] G. Knothe, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77 (2000) 489-493.
- [25] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today* 41 (1998) 207-219.
- [26] Marinkovic, P.M. Jardim, E. Morgado Jr., M.A.S. de Abreu, G.T. Moure, F. Rizzo. *Mater. Res. Bulletin* 43 (2008) 1562-1572.
- [27] E. Morgado Jr., M.A.S. de Abreu, O.R.C. Pravia, B.A. Marinkovic, P.M. Jardim, F.C. Rizzo, A.S. Araújo. *Solid State Sci.* 8 (2006) 888-900.
- [28] B.C. Viana, O.P. Ferreira, A.G. Souza Filho, A.A. Hidalgo, J. Mendes Filho, O.L. Alves, *Vibrat. Spectr.* 55 (2011) 183-187.
- [29] S. Mozia, E. Borowiak-Palén, J. Przepiórski, B. Grzmil, T. Tsumura, M.



- Toyoda, J. Grzechulska-Damszel, and A.W. Morawski, *J. Phys. Chem. Solids* 71 (2010) 263-272.
- [30] L. Torrente-Murciano, A.A. Lapkin, D. Chadwick, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 6484-6489.
- [31] D.L. Morgan, H.-Y. Zhu, R.L. Frost, E.R. Waclawik, *Chem. Mater.* 20 (2008) 3800-3802.
- [32] J. A. Toledo-Antonio, M. A. Cortés-Jácome, S. I. Orozco-Cerros, E. Montiel-Palacios, R. Suárez-Parra, C. Ángeles-Chávez, J. Navarete, E. López-Salinas, *Appl. Catal. B: Env.* 100 (2010) 47-54.
- [33] A. Gajovic, I. Friscic, M. Plodinec, D. Ivekovic, *J. Mol. Struct.* 924-926 (2009) 183-191.
- [34] T. Gao, H. Fjelvag, P. Norby. *J. Phys. Chem. B*, 112(2008) 9400-9405.
- [35] Y. Hideaki, A. Daiki. *Micopor. Mesop. Mater.*, 119(2009) 267-275.
- [36] L. Qian, Z. L. Du, S. Y. Yang, J. Z. Seng Jin, *J. Mol. Struc.*, 749 (2005) 103-170.
- [37] M. J. Bushiri, C. J. Anthony, A. Aatiq, *J. Phys. Chem Solids*, 69 (2008) 1985-1989.
- [38] F. Cavani, C. Felloni, D. Scagliarini, A. Tubertini, C. Flego C. Perego, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 143 (2002) 953-961.
- [39] D. P. Debecker, E. M. Gaigneaux, G. Busca, *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 3920-3935.
- [40] F. Cavani, C. Felloni, D. Scagliarini, A. Tubertini, C. Flego C. Perego, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 143 (2002) 953-961.
- [41] I. B. Banković-Ilić, I. J. Stojković, O. S. Stamenković, V. B. Veljkovic, Y.-T. Hung. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 32 (2014) 238–254.
- [42] V. B. Veljkovic, O. S. Stamenkovic, Z. B. Todorovic, M. L. Lazic, D. U. Skala. *Fuel.* 88 (2009) 1554-1562.
- [43] V. G. Deshmare and Y. G. Adewuyi. *Fuel* 107 (2013) 474-482.
- [44] N. Kaur and A. Ali. *Fuel Process. Technol.* 119 (2014) 173-184.
- [45] L. Zhang, B. Sheng, Z. Xin, Q. Liu, S. sun. *Bioresour. Technol.* 101 (2010)



- 8144–8510.
- [46] A. Birla, B. Singh, S. N. Upadhyay, Y. C. Sharma. *Bioresour. Technol.* 106 (2012) 95–100.
- [47] T. H. Dang, B.-H. Chen, D.-J. Lee. *Bioresour. Technol.* 145 (2013); 175–181.
- [48] D. Kusdiana, S. Saka. *Fuel* 80 (2001)693-698.
- [49] H. He, S. Sun, T. Wang, S. Zhu. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 84 (2007) 399-404
- [50] M. N. Varma, G. Madras. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007)1-6.
- [51] E. Song, J. Lim, H. Lee. *J Supercritical Fluids* 44 (2008) 356-363.
- [52] B. Freedman, R. Butterfield, E. Pryde. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63 (1986)1375-1380.
- [53] K. Huang, S. Zhang, Q. Xu, Z. Ren, Y. Yan. *Int. J. Global Energy.* 31 (2009) 251-261.
- [54] W. W. S. Ho, H. K. Ng, S. Gan, S. H. Tan. *Energy Convers. Manage.* 88 (2014) 1167-1178.



En el presente trabajo se realizó la síntesis del catalizador de nanotubos de trititanato de sodio (STNT) mediante tratamiento hidrotérmico de  $\text{TiO}_2$  comercial. Se obtuvo un material con características texturales similares a las reportadas anteriormente: elevada área superficial ( $\approx 200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) en comparación con el precursor  $\text{TiO}_2$  y volumen de poro adecuado ( $0.61 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), así como composición química formada principalmente por trititanato de sodio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) con 10.3 % en peso de sodio. Al realizar la caracterización del material obtenido por TPD- $\text{CO}_2$  se encontró, como se esperaba, que tenía diferentes tipos de sitios básicos.

Por lo anterior, se evaluó el comportamiento catalítico de los nanotubos sintetizados en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol, obteniendo las conclusiones originales que se mencionan a continuación:

El material STNT funciona como catalizador heterogéneo en la reacción de transesterificación y la calidad del producto obtenido (biodiesel) fue buena, el proceso de separación de los productos fácil (en comparación con catálisis homogénea); además de que puede ser reutilizado varias veces en este proceso, con una ligera disminución ( $\approx 10 \%$ ) en su actividad catalítica.

Los catalizadores con base en STNT y modificados con potasio fueron utilizados para estudiar el efecto de la temperatura  $\text{NaKTNT}(T)$  y de la cantidad de potasio  $\text{NaK}(\%)\text{TNT}$  durante la síntesis de los nanotubos. Con respecto a la temperatura de síntesis se encontró que en el intervalo de  $100\text{-}160 \text{ }^\circ\text{C}$ , la temperatura óptima fue de  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ , ya que a temperaturas inferiores ( $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) aún queda  $\text{TiO}_2$  sin reaccionar y a mayor temperatura ( $160 \text{ }^\circ\text{C}$ ) los nanotubos de la fase de trititanato se transforman a nanovarillas y nanorodillos más grandes. Con respecto a la cantidad de potasio, se observó que conforme ésta aumenta, mejoran las propiedades básicas de los materiales ya que se observa un aumento en la proporción de sitios básicos fuertes en los catalizadores con 20 y 30 % en mol de KOH en la síntesis.



Se realizó un estudio cinético de la reacción de transesterificación para ver el efecto del cambio en la morfología (diámetro de poro) del catalizador sobre los parámetros cinéticos de la reacción. Se asumió que bajo condiciones de exceso de metanol, el proceso sigue una cinética de pseudo-primer orden para la concentración de triglicéridos y que la reacción se lleva a cabo en una sola etapa. Empleando la forma lineal de la ecuación de Arrhenius se obtuvo la energía de activación de  $60 \text{ KJ mol}^{-1}$ , tanto para el catalizador STNT(3) como para el STNT(5). Esto es prueba de que al modificar la morfología del catalizador, el mecanismo por el que procede la reacción es el mismo. Sin embargo, se encontró que el valor del factor preexponencial, para el catalizador de poro de 5 nm fue ~5 veces mayor que el de poro de 3 nm (de  $9.82 \times 10^6$  vs  $1.98 \times 10^6 \text{ min}^{-1}$ ). Este resultado concuerda con la relación de coeficientes cinéticos de 3.5 veces mayor en promedio para el catalizador de poro grande. De lo anterior se puede decir de manera general que el cambio en la morfología del catalizador no modifica el valor de la energía necesaria para que la reacción se lleve a cabo; sin embargo, con el catalizador de poro grande esto ocurre en tiempos menores.

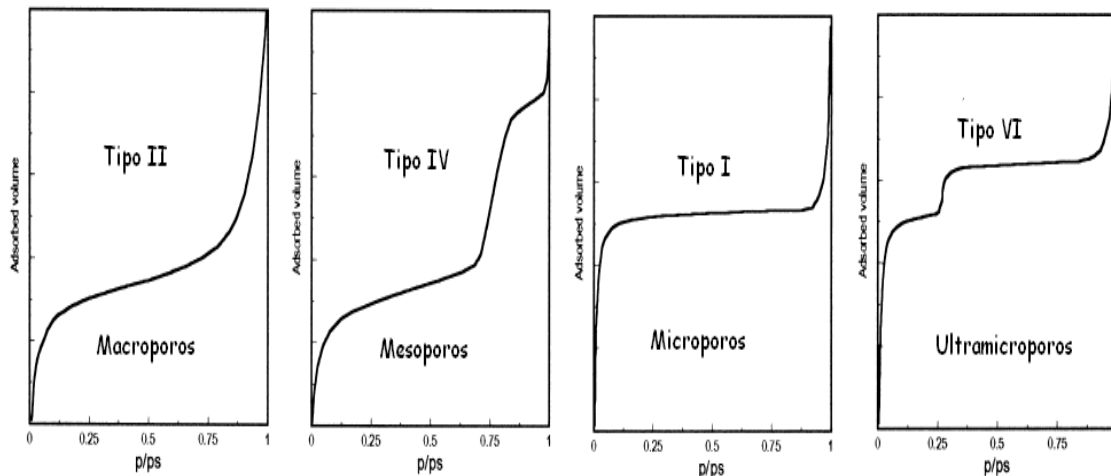
Se puede concluir de manera general que los catalizadores heterogéneos con base en trititanato de sodio pueden competir con el catalizador homogéneo convencional de NaOH, en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol para producir biodiesel. Además, el uso del catalizador sólido conlleva a operaciones de purificación sencillas, el catalizador se puede reutilizar y la energía de activación obtenida de  $60 \text{ kJ mol}^{-1}$  se encuentra dentro del intervalo reportado para catálisis homogénea con aceite de soya a diferentes condiciones ( $33.6\text{-}84 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

## ANEXO A

### Fundamentos teóricos de los métodos de caracterización

#### Método BET para calcular el área superficial

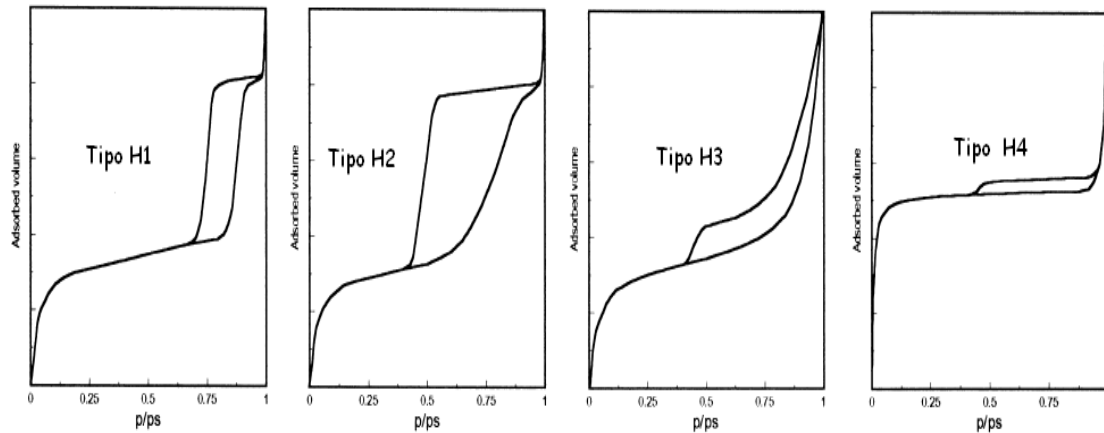
El resultado más significativo de ésta técnica es la isoterma de adsorción, la cual muestra el volumen de  $N_2$  adsorbido en función de la presión relativa. La forma de la isoterma depende de las características de los poros del material (**Figura 7A.1**) y se pueden clasificar en 6 diferentes tipos, comúnmente solo se presentan 4.



**Figura 7A.1** Tipos de isothermas de adsorción más comunes en catalizadores [16].

La desorción del adsorbato después de que éste llega a la saturación, es el proceso contrario a la adsorción. En el caso de los materiales mesoporosos se observa que la evaporación del adsorbato desde dentro del mesoporo se lleva a cabo a presiones más bajas que las de condensación capilar durante el llenado del mesoporo, dando como resultado una histéresis (**Figura 7A.2**).





**Figura 7A.2** Tipos de histéresis presentes en las isothermas de adsorción-desorción [1].

La fisorción de nitrógeno se empleó para obtener las propiedades texturales: área superficial BET y distribución de diámetro de poro de adsorción y desorción de los soportes y catalizadores utilizados. Para determinar estas propiedades se utilizó el equipo ASAP 2000 de Micromeritics. La técnica utilizada para la obtención de estas características comprende dos etapas:

1. La degasificación de las muestras.
2. La medición de las cantidades adsorbidas y desorbidas de N<sub>2</sub>.

La interpretación de los resultados experimentales se realiza generalmente a través del método BET (Brunauer, Emmett y Teller) desarrollado en 1938 en el cual se supone que la adsorción es física en multicapas [2].

La ecuación para la isoterma BET es la siguiente:

$$\frac{P/P_0}{V_a(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{C V_m P_0} \quad \text{Ec. 1}$$



Donde:

P = Presión del gas adsorbido (adsorbato).

P<sup>0</sup> = Presión de saturación del gas adsorbido.

V<sub>a</sub> = Volumen del gas adsorbido a condiciones STP.

V<sub>m</sub> = Volumen del N<sub>2</sub> que corresponde a la formación de una monocapa completa.

C = Constante de BET, C=K<sub>1</sub>/K. Siendo:

K = Constante de equilibrio (nitrógeno gas ↔ nitrógeno líquido).

K<sub>1</sub> = Constante de equilibrio de la formación de la primera capa adsorbida.

El área específica del sólido se determina conociendo el volumen de una monocapa completa (V<sub>m</sub>), la cual se calcula trazando la gráfica (P/P<sub>0</sub>)/V<sub>a</sub> (1-P/P<sub>0</sub>) en función de P/P<sub>0</sub>, de donde se puede determinar el valor de la ordenada al origen (*I*) y la pendiente de la línea recta (*m*), obteniéndose dos ecuaciones:

$$I = \frac{1}{V_m C} \quad \text{Ec. 2}$$

$$m = \frac{C-1}{V_m C} \quad \text{Ec. 3}$$

De donde se calcula el valor de V<sub>m</sub>:

$$V_m = \frac{1}{I+m} \quad \text{Ec. 4}$$

Éste último se utiliza para calcular el área específica del sólido por medio de la ecuación:

$$S(m^2/g) = \frac{\sigma N_a V_m}{V} \quad \text{Ec. 5}$$



Donde:

$\sigma$  = Área transversal de la molécula de nitrógeno ( $16.2 \times 10^{-20}$  m<sup>2</sup>/molécula).

$N_a$  = Número de Avogadro ( $6.022 \times 10^{23}$  moléculas/mol).

$V_m$  = Volumen de una monocapa completa de N<sub>2</sub> a STP (mL/g).

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

### Método BJH para determinar volumen y distribución de poros

La distribución del volumen de poros se determinó utilizando el modelo de Barret, Joyner y Halenda (BJH). Este método contempla que en la región de condensación capilar ( $P/P_0 > 0.4$ ) cada incremento de presión provoca un incremento en el grosor de la capa adsorbida en las paredes de los poros,  $\delta$ , y condensación capilar en poros que tiene un radio  $r_c$ , se define por medio de la ecuación de Kelvin:

$$r_c - \delta [\text{Å}] = - \frac{2\tau\omega\cos\alpha}{RT\rho\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad \text{Ec. 7}$$

Donde:

$r_c$  = Radio de poros cilíndricos (Å)

$\delta$  = Espesor de la capa de gas condensado que recubre al poro (Å)

$\tau$  = Tensión superficial del adsorbato (N<sub>2</sub> líquido y es 8.85 erg cm<sup>2</sup>).

$\omega$  = Volumen molar del nitrógeno líquido (34.65 cm<sup>3</sup>/mol).

$\alpha$  = Ángulo de contacto.

$T$  = Temperatura (77.2 K).

$R$  = Constante universal de los gases ( $8.314 \times 10^7$  erg/molK).



Es decir que el radio de cilindro verdadero  $r_c$  es igual a:

$$r_c = \delta [\text{Å}] + \frac{2\tau\omega\cos\alpha}{RT\rho\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad \text{Ec. 8}$$

Halsey encontró una relación empírica para determinar el espesor  $\delta$  [3].

$$\delta [\text{Å}] = 3.54 \left[ \frac{5}{\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad \text{Ec. 9}$$

Finalmente el diámetro de poro se calcula con la ecuación:

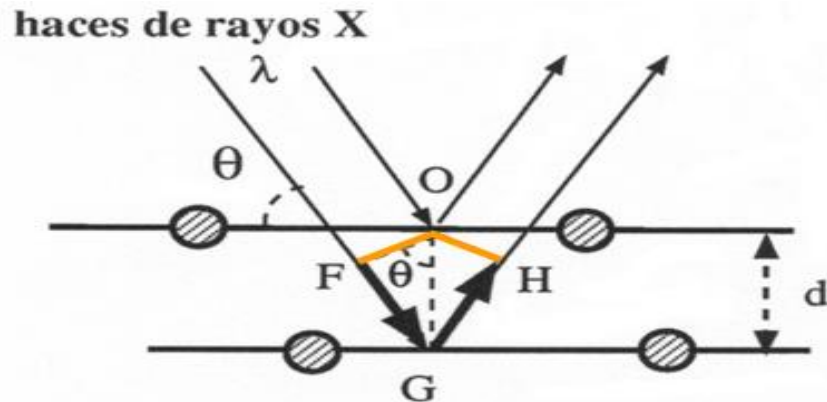
$$D_p = 2r_c \quad \text{Ec. 10}$$

La gráfica de  $dV/d\log D_p$  en función del diámetro de poro ( $D_p$ ), proporciona la distribución de volumen de poro por tamaño.

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

El método de DRX se utilizó para determinar las fases cristalinas de óxidos metálicos presentes en los materiales preparados. La radiación electromagnética cuya longitud de onda es de alrededor de 1 – 10 Å corresponde a los rayos X. Por lo tanto, los cristales actúan como redes de difracción de los rayos X. Este hecho constituye la base para la determinación de estructuras cristalinas.

La **Figura 7A.3** esquematiza un corte transversal en un cristal, y muestra un haz de rayos X, de longitud de onda  $\lambda$ , que incide con un ángulo  $\theta$  sobre el cristal. La mayoría de los fotones del haz de rayos X atraviesa este plano sin sufrir ningún cambio de dirección, pero una pequeña fracción de los mismos choca con los electrones de los átomos que constituyen este plano, por lo que son dispersados.



**Figura 7A.3** Representación de la ley de Bragg.

La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es igual al número entero de  $\lambda$ . Esta condición se expresa en la ley de Bragg, con la cual se pueden calcular las distancias interreticulares de los cristales haciendo medidas de difracción:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad \text{Ec. 11}$$

Donde:

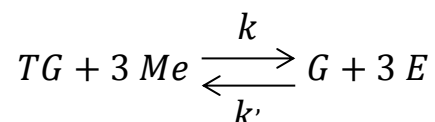
- $n$  es un número entero
- $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X
- $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina y
- $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión



## ANEXO B

### Estudio cinético

La reacción de transesterificación de triglicérido (con alcohol, en presencia de catalizador básico) es un proceso que se lleva a cabo mediante tres reacciones reversibles consecutivas, en cada una de las cuales se libera una molécula de éster alquilado [4]. Debido a que el mecanismo de reacción es muy complejo y para conocer de manera general como funciona la cinética de este proceso, las etapas se condensan en una reacción global [5-7]:



Donde:

TG = triglicérido

Me = metanol

G = glicerina

E = Éster metílico

$k$  = coeficiente de rapidez de la reacción directa

$k'$  = coeficiente de rapidez de la reacción inversa

Entonces, la ecuación general para la velocidad de la reacción anterior se expresa de la siguiente forma:

$$r = -\frac{dC_{TG}}{dt} = k \cdot C_{TG}^{\alpha} \cdot C_{Me}^{\beta} - k' \cdot C_G^{\gamma} \cdot C_E^{\delta}$$

Donde:

$$-\frac{dC_{TG}}{dt} = \text{rapidez de consumo de triglicéridos [mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{]}$$



- $C_{TG}$  = concentración de triglicéridos [mol L<sup>-1</sup>]
- $C_{Me}$  = concentración de metanol [mol L<sup>-1</sup>]
- $C_G$  = concentración de glicerina [mol L<sup>-1</sup>]
- $C_E$  = concentración de ésteres metílicos [mol L<sup>-1</sup>]
- $k$  = coeficiente de rapidez de la reacción directa [min<sup>-1</sup>]
- $k'$  = coeficiente de rapidez de la reacción inversa [min<sup>-1</sup>]

$\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$  son ordenes de reacción para triglicérido, metanol, glicerina y ésteres metílicos, respectivamente.

En el presente capítulo se realizó el análisis de los datos, con el objetivo de establecer un modelo cinético para obtener los valores de  $E_A$  y  $A$ , para lograrlo fue necesario considerar que bajo condiciones de exceso de metanol:

1. El equilibrio se desplaza hacia la formación de productos, por lo que la reacción inversa se puede despreciar [8].
2. La rapidez de reacción no depende de la concentración de metanol, por lo que la reacción se puede modelar con una ecuación de pseudo-primer orden para la concentración de triglicéridos [9]. Y el modelo se reduce a la siguiente expresión:

$$r = -\frac{dC_{TG}}{dt} = k \cdot C_{TG}$$

Al integrar la expresión anterior desde  $t=0$  y  $C_{TG}=C_{TG_0}$ , hasta  $t=t$  y  $C_{TG}=C_{TG}$  se obtiene:

$$-\ln(C_{TG}) - \ln(C_{TG_0}) = kt$$

Del balance de materia, se puede obtener la conversión de triglicéridos [10]:

$$X_{TG} = \frac{C_{TG_0} - C_{TG}}{C_{TG_0}}$$



Donde  $X_{TG}$  = conversión de triglicéridos

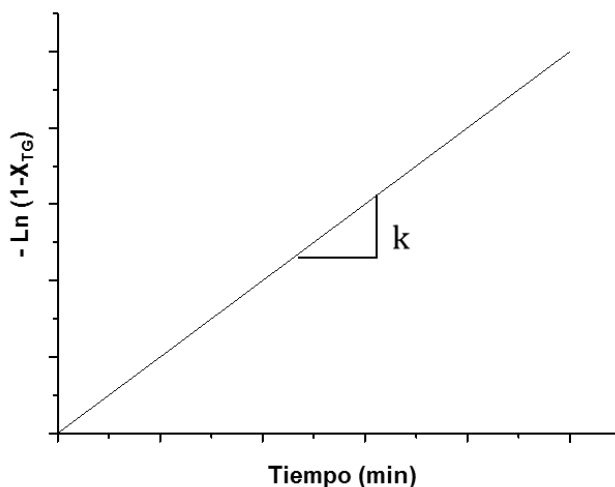
Mediante RMN  $^1H$  es posible obtener el rendimiento de metil ésteres ( $X_E$ ), el cual corresponde a la cantidad de triglicéridos que han reaccionado. Como se asumió que la reacción se lleva a cabo en un solo paso (se desprecian las concentraciones de los productos intermedios); se cumple que:

$$X_E = X_{TG}$$

Al reacomodar los términos de la ecuación integrada, en función de la conversión de triglicéridos se obtienen:

$$-\ln(1 - X_{TG}) = kt$$

Con los datos experimentales se ajustan a la ecuación anterior, y se hace un gráfico de  $-\ln(1 - X_{TG})$  contra tiempo (como se muestra en la **Figura 7C.1** y la pendiente corresponde al coeficiente de rapidez (esto se hace para cada temperatura).



**Figura 7B.1** Forma lineal de la ecuación cinética de una reacción de primer orden.





La relación de la velocidad de reacción con la temperatura se utiliza para calcular la energía de activación. En cinética química, la energía de activación es la barrera energética que necesitan superar las moléculas para reaccionar. La energía de activación ( $E_a$ ) y el factor preexponencial ( $A$ ) para la reacción de transesterificación se obtienen a partir de la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

Donde:

$E_a$  = la energía de activación [ $\text{J mol}^{-1}$ ]

$T$  = temperatura absoluta [K]

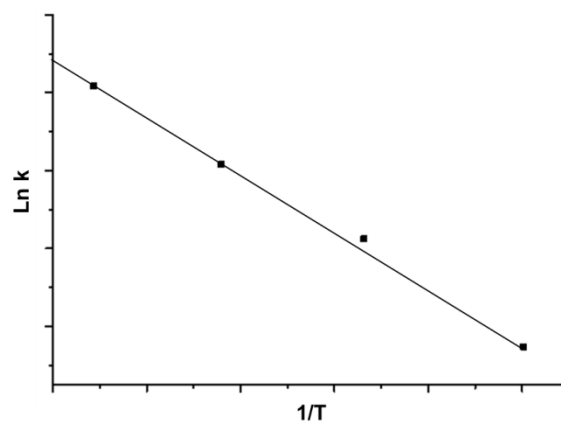
$R$  = constante universal de los gases [ $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ]

$A$  = factor preexponencial [ $\text{min}^{-1}$ ]

Para linealizar la ecuación, se reordena a su expresión logarítmica:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A$$

Donde  $E_a$  y  $A$  se pueden determinar a partir de la pendiente y la ordenada al origen, respectivamente (**Figura 7B.2**).



**Figura 7B.2** Forma lineal de la ecuación de Arrhenius



## ANEXO C

**Cálculo del rendimiento de biodiesel**

G. Knothe [11] y su equipo de investigación encontraron una relación entre el uso de espectroscopia de infrarrojo cercano y la RMN de  $^1\text{H}$  en el seguimiento de la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol.

La conversión de aceite de soya a biodiesel se puede calcular utilizando los valores de integración de los desplazamientos para protones  $\alpha\text{-CH}_2$  presentes en los ácidos grasos, así como los protones de ésteres metílicos en la siguiente ecuación empírica [11]:

$$X_E = 100 \times \frac{2 \times I_E}{3 \times I_{\alpha\text{-CH}_2}} \quad \text{Ec. 12}$$

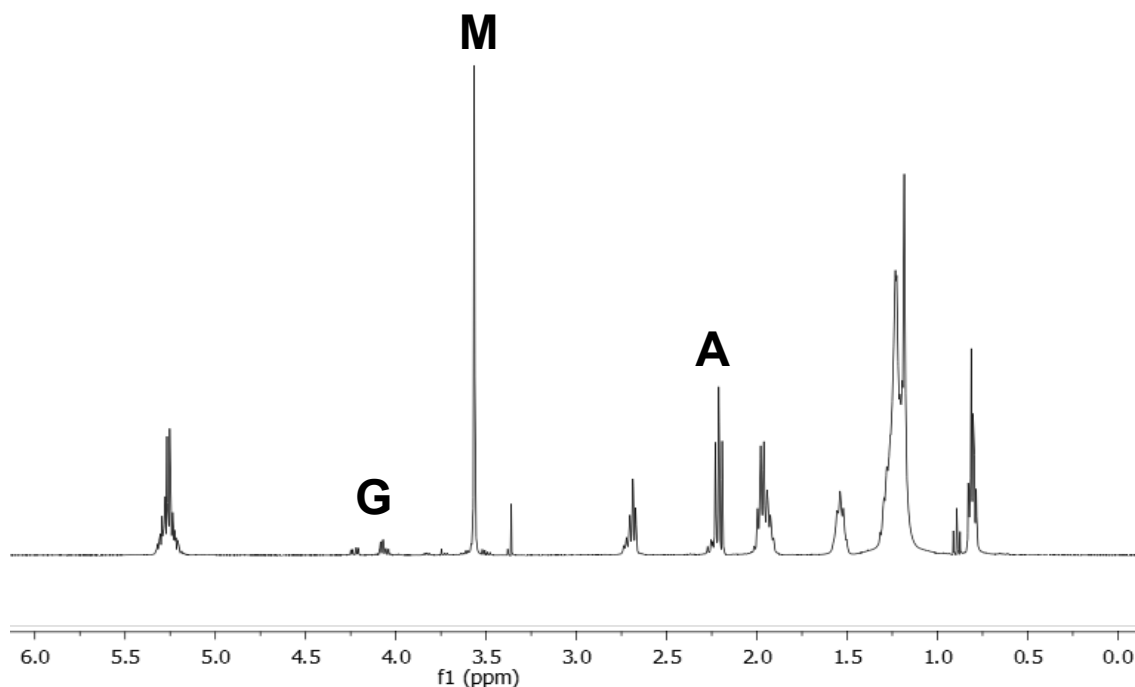
Donde:

$X_E$  = rendimiento de biodiesel (%)

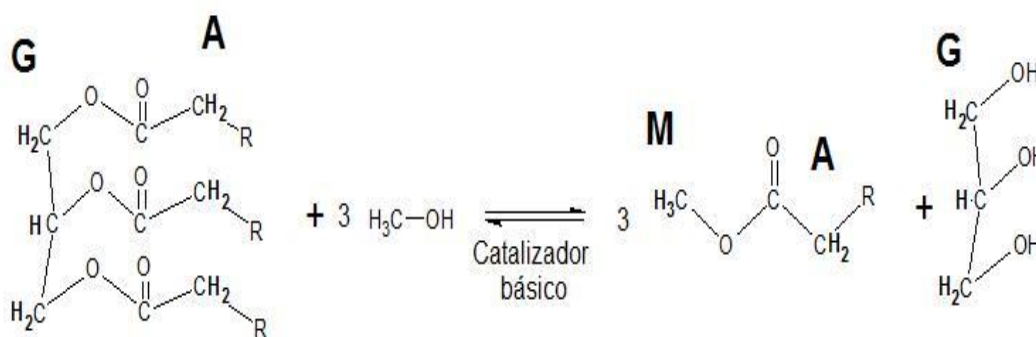
$I_{ME}$  = valor de la señal integrada correspondiente a los protones de ésteres metílicos (3.7 ppm)

$I_{\alpha\text{-CH}_2}$  = valor de la señal integrada correspondiente a los protones  $\alpha\text{-CH}_2$  (2.3 ppm)

Esta ecuación se utilizó para calcular la conversión en las reacciones realizadas en la presente tesis, pues las materias primas son las mismas (aceite de soya y metanol). En la **Figura 7C.1** se muestran las señales de relevancia para la ecuación empírica de Knothe y en la **Figura 7C.2** se señalan los protones del triglicérido y de los metil ésteres que se identifican en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ .



**Figura 7C.1** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de una muestra de biodiesel. **A** corresponde a los protones  $\alpha\text{-CH}_2$  del aceite vegetal, **G** a los protones glicerídicos del aceite vegetal, y **M** a los protones de ésteres metílicos [50].



**Figura 7C.2** Protones de relevancia en el espectro de RMN  $^1\text{H}$ .



**Bibliografía**

- [1] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. *Catal Today*, 41 (1998) 207-219.
- [2] S. Brauner, P. H. Emmet, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-3019.
- [3] W. D. Harkins, G. Jura. *J. Chem Phys*, 11 (1943) 431.
- [4] B. Banković-Ilić, I. J. Stojković, O. S. Stamenković, V. B. Veljkovic, Y.-T. Hung. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 32 (2014) 238–254.
- [5] V. B. Veljkovic, O. S. Stamenkovic, Z. B. Todorovic, M. L. Lazic, D. U. Skala. *Fuel*. 88 (2009) 1554-1562.
- [6] V. G. Deshmare and Y. G. Adewuyi. *Fuel* 107 (2013) 474-482.
- [7] N. Kaur, A. Ali. *Fuel Process. Technol.* 119 (2014) 173-184.
- [8] L. Zhang, B. Sheng, Z. Xin, Q. Liu, S. Sun. *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 8144–8510.
- [9] Birla, B. Singh, S. N. Upadhyay, Y. C. Sharma. *Bioresour. Technol.* 106 (2012) 95–100.
- [10] T. H. Dang, B.-H. Chen, D.-J. Lee. *Bioresour. Technol.* 145 (2013); 175–181.
- [11] G. Knothe, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77 (2000) 489-493.



## **DATOS PERSONALES**

Nombre: Patricia Hernández Hipólito  
Lugar y fecha de nacimiento: México, D. F., 24 de Noviembre de 1983.  
Nacionalidad: Mexicana.

## **FORMACIÓN ACADÉMICA**

Doctorado en Ingeniería, Facultad de Química, UNAM. **(2011-2015)**.  
Título de tesis: *“Nuevos catalizadores nanoestructurados para la producción de biodiesel”*  
Directora de Tesis: Dra. Tatiana E. Klimova.  
Fecha de titulación: Febrero de 2015

Maestría en Ingeniería, Facultad de Química, UNAM. **(2008-2010)**.  
Título de tesis: *“Efecto de ligantes de tipo EDTA en el comportamiento de catalizadores de Ni(Co)Mo/SBA-15 en HDS profunda”*.  
Directora de Tesis: Dra. Tatiana E. Klimova.  
Fecha de titulación: 1° Diciembre de 2010

Licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM. **(2002-2007)**.  
Título de Tesis: *“Esterificación de ácido oleico en condiciones de catálisis homogénea y heterogénea. Diseño experimental y análisis estadístico”*.  
Directora de Tesis: Dra. Tatiana E. Klimova.  
Fecha de titulación: 11 de Junio de 2008

## **Publicaciones**

1. **Patricia Hernández-Hipólito**, J.I. Bernabé Bustamante-García, Tatiana Klimova *“Effect of pore diameter of sodium titanate nanotubes on kinetics of transesterification of soybean oil with methanol”* Catal. Today. En etapa final de redacción.
2. **Patricia Hernández-Hipólito**, Nohemí Juárez-Flores, Elena Martínez-Klimova, Antonio Gómez-Cortés, Xim Bokhimi, Luis Escobar-Alarcón, Tatiana Klimova *“Novel heterogeneous basic catalysts for biodiesel production: Sodium titanate nanotubes doped with potassium”* Catal. Today (2014) Article in press.
3. **Patricia Hernández-Hipólito**, Montserrat García-Castillejos, Elena Martínez-Klimova, Nohemí Juárez-Flores, Antonio Gómez-Cortés, Tatiana Klimova *“Biodiesel Production with Nanotubular Sodium Titanate as a Catalyst”* Catalysis Today, 220-222 (2014) 4-11.



4. Tatiana E. Klimova, Diego Valencia, Juan Arturo Mendoza-Nieto, **Patricia Hernández Hipólito**. "*Behavior of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene*". Journal of Catalysis 304 (2013) 29-46.

#### Participación en Congresos Internacionales

1. XXIII INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS (IMRC 2014), Cancún, México, 17 – 21 de Agosto de 2014.
  - **Patricia Hernández-Hipólito** and Tatiana Klimova. "*BIODIESEL PRODUCTION USING SODIUM TITANATE DOPED WITH POTASSIUM AS A CATALYST*".
  - **Patricia Hernández-Hipólito** and Tatiana Klimova. "*SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SODIUM TITANATE NANOTUBES DOPED WITH POTASSIUM*".
2. XI SYMPOSIUM ON THE SCIENTIFIC BASES FOR THE PREPARATION OF HETEROGENEOUS CATALYSTS (PREPA 11), Louvain, Bélgica, 6 al 10 de Julio de 2014. T. Klimova, **P. Hernández-Hipólito**, N. Juárez-Flores, E. Martínez-Klimova "*SODIUM AND POTASSIUM-CONTAINING NANOTUBULAR TITANATES FOR BIODIESEL SYNTHESIS*".
3. INTERNATIONAL MEXICAN CONGRESS ON CHEMICAL REACTION ENGINEERING (IMCCRE 2014), Acapulco, Guerrero, México, 7 al 13 de Junio de 2014. **P. Hernández-Hipólito**, J. I. Bernabé Bustamante-García, T. Klimova "*KINETICS OF TRANSESTERIFICATION REACTION USING SODIUM TITANATE NANOTUBES AS A HETEROGENEOUS BASE CATALYST*".
4. XXII INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS (IMRC 2013), Cancún, México, 11 – 15 de Agosto de 2013.
  - Nohemí Juárez-Flores, **Patricia Hernández-Hipólito** and Tatiana Klimova. "*NOVEL HETEROGENEOUS BASE CATALYST FOR BIODIESEL PRODUCTION:  $Na_xK_{2-x}Ti_3O_7$  NANOTUBES*".
  - Nohemí Juárez-Flores, **Patricia Hernández-Hipólito** and Tatiana Klimova. "*SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED  $Na_xK_{2-x}Ti_3O_7$  MATERIALS: EFFECT OF THE SYNTHESIS TEMPERATURE*".
5. 23<sup>RD</sup> NORTH AMERICAN MEETING (NAM), Kentucky, E. U. A., 2 – 7 de Junio de 2013. **Patricia Hernández-Hipólito**, Montserrat García-Castillejos, Nohemí Juárez-Flores and Tatiana Klimova. "*NOVEL CATALYST FOR BIODIESEL PRODUCTION: SODIUM TITANATE NANOTUBES*".



6. INTERNATINAL SYMPOSIUM ON ADVANCES OF HYDROPRECESSING OF OIL FRACTIONS (ISAHOF 2013), Acapulco, Guerrero, México, 9 – 14 de Junio de 2013. **Patricia Hernández-Hipólito**, Montserrat García-Castillejos, Nohemí Juárez-Flores and Tatiana Klimova. “*BIODIESEL PRODUCTION WITH NANOTUBULAR SODIUM TITANATE AS A CATALYST*”.
7. INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADVANCES IN HYDROPROCESSING OF OIL FRACTIONS (ISAHOF 2011), Ixtapa Zihuatanejo, México, 12 - 17 de Junio de 2011. **P. Hernández**, D. Valencia, T. Klimova. “*BEHAVIOR OF NI(CO)MO/SBA-15 CATALYSTS PREPARED WITH ADDITION OF EDTA LIGANDS IN DEEP HYDRODESULFURIZATION*”.
8. INTERNATIONAL MEXICAN CONGRESS ON CHEMICAL REACTION ENGINEERING (IMCCRE 2010), Ixtapa Zihuatanejo, México, 6 al 10 de Junio de 2010. **P. Hernández**, D. Valencia, A. Mendoza, T. Klimova “*EFFECT OF THE ADDITION OF EDTA-TYPE CHELATING AGENTS ON THE BEHAVIOR OF NIMO/SBA-15 CATALYSTS IN DEEP HYDRODESULFURIZATION*”.
9. XVI INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON HOMOGENEOUS CATALYSIS (ISHC), Florencia, Italia, del 6 - 11 de Julio de 2008. T. Klimova, **P. Hernández**, A. Mendoza, R. Aguirre, O. Rodríguez. “*LIQUID – PHASE ESTERIFICACION OF OLEIC ACID OVER HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS CATALYSTS: EFFECT OF ALCOHOL NATURE*”.

### **Supervisión técnica de tesis**

Alumno de licenciatura: **Juan Ignacio Bernabé Bustamante García**

Fecha de titulación: 24 de Octubre de 2014. *Titulado con Mención Honorífica*

Alumna de licenciatura: **Montserrat García Castillejos**

Fecha de titulación: 5 de Septiembre de 2012. *Titulada con Mención Honorífica*

Alumno de licenciatura: **José Jonathan Velázquez Hernández**

Fecha de titulación: 12 de Agosto de 2009.