



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS DE BIOCOMBUSTIBLES A PARTIR DE RECURSOS RENOVABLES
MEDIANTE PROCESOS DE CATÁLISIS HETEROGÉNEA**

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. MARK EUGENII MARTÍNEZ KLIMOV

Dr. PEDRO ROQUERO TEJEDA
Facultad de Química, UNAM

Ciudad de México, noviembre del 2018.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por la formación integral que me ha brindado y por la oportunidad de fomentar mi educación.

A la Facultad de Química por el aprendizaje que adquirí en sus aulas y por la calidad de sus profesores.

Al Dr. Pedro Roquero Tejeda, tutor de este trabajo, por su orientación, seguimiento y supervisión.

A los miembros del jurado: Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero, Dr. José Manuel Saniger Blesa, Dra. Julia Aguilar Pliego, Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez, y Dra. Ana Lilia Ocampo Flores, por la revisión del presente trabajo, así como por sus sugerencias.

Al CONACYT por la beca otorgada durante mis estudios de maestría con número de CVU/becario: 768699/604018.

Al proyecto DGAPA-UNAM IN-115218 por el apoyo financiero para la realización del presente trabajo.

Al I. Q. Iván Puente Lee por su apoyo en la realización de SEM y TEM.

A la Q. I. María Cecilia Salcedo Luna por los análisis de DRX de polvos.

A la Dra. Gabriela Díaz y al Dr. Antonio Gómez Cortés por el apoyo con la obtención de resultados por la técnica TPD-CO₂.

Este trabajo se presentó en los siguientes congresos:

1. 52º Congreso Mexicano de Química de la Sociedad Química de México.
2. XXVI International Materials Research Congress.
3. 2017 Materials Research Society Fall Meeting.

ÍNDICE

Abreviaturas	1
1. Antecedentes	2
Fuentes de energía actuales en México	2
Biocombustibles	2
Biodiesel	4
Producción de biodiesel	4
Catalizadores homogéneos	6
Catalizadores heterogéneos	7
2. Objetivos	7
2.1. Objetivo general	7
2.2. Objetivos particulares	7
3. Desarrollo experimental	8
3.1. Reactivos	8
3.2. Material y equipos	8
3.3. Metodología experimental	9
Preparación de los catalizadores	9
Caracterización de los catalizadores	10
Reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol	10
4. Discusión de resultados	11
4.1. Caracterización del soporte y de los catalizadores (NTNa%)	11
Microscopía electrónica de barrido	11
Microscopía electrónica de transmisión	12
Difracción de rayos-X	13
Fisorción de nitrógeno	13
Desorción a temperatura programada de CO ₂	15
4.2. Evaluación de la actividad catalítica	15
4.3. Caracterización del soporte y de los catalizadores NTM	17
Microscopía electrónica de barrido	18
Difracción de rayos-X	19
Fisorción de nitrógeno	19
Desorción a temperatura programada de CO ₂	20
4.4. Evaluación de la actividad catalítica	21
5. Conclusiones	22
6. Bibliografía	23

ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado	Por sus siglas en inglés
ASTM	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales	American Society for Testing and Materials
BET	Brunauer-Emmett-Teller	
BJH	Barrett-Joyner-Halenda	
DOD	Grado de deoxigenación	Degree of Deoxygenation
DPU	Depósito-precipitación con urea	
DRX	Difracción de rayos-X de polvos	X-Ray Powder Diffraction
FN ₂	Fisisorción de nitrógeno	
ICDD	Centro Internacional de Datos de Difracción	International Center for Diffraction Data
JCPDS	Comité Conjunto de Estándares en Difracción de Polvos	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
NT	Nanotubos de trititanato sódico	
NTCs	Catalizador de Cs ₂ CO ₃ soportado en NT	
NTK	Catalizador de K ₂ CO ₃ soportado en NT	
NTNa	Catalizador de Na ₂ CO ₃ soportado en NT	
NTRb	Catalizador de Rb ₂ CO ₃ soportado en NT	
¹ H NMR	Resonancia magnética nuclear de protón	Proton Nuclear Magnetic Resonance
SAED	Difracción de electrones de área seleccionada	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
TEM	Microscopía electrónica de transmisión	Transmission Electron Microscopy
TPD	Desorción a temperatura programada	Temperature Programmed Desorption

1. ANTECEDENTES

Los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas) juegan un papel dominante en los sistemas globales de energía. Éstos fueron fundamentales para la revolución industrial y el desarrollo tecnológico, social y económico que le siguió. A pesar de los beneficios que los combustibles fósiles tienen para la humanidad, también producen efectos negativos en el medio ambiente, siendo la fuente principal de contaminantes ambientales y de emisiones de dióxido de carbono y otros gases de efecto invernadero.

Fuentes de energía actuales en México

En México, alrededor del 88.5 % de la energía se obtiene del petróleo y gas natural, 3.6 % del carbón, 1% de nuclear y 6.9 % de fuentes renovables. La energía renovable incluye 1.7 % de energía geotérmica solar y eólica, 1.3 % hidroeléctrica y 3.9 proviene de la biomasa¹. Dentro de las fuentes de energía renovables con un gran potencial se encuentra el biodiesel, debido a la gran biodiversidad, actividad agrícola intensiva y residuos de biomasa no aprovechados. A pesar de que se han construido seis plantas de producción industrial de biodiesel, localizadas en los estados de Chiapas, Michoacán y Nuevo León diseñadas para procesar diversos aceites, la falta de recursos y la insuficiencia en el suministro de materias primas llevó a que estas dejaran de operar.

Biocombustibles

Los biocombustibles pueden definirse como combustibles producidos a partir de la biomasa, material orgánico renovable derivado de madera, pasto, algas, aceites no comestibles y residuos del cultivo de trigo, arroz, maíz, soya; así como de grasas animales, residuos de aceites usados para freír e incluso cartulina y papel. En general, cualquier producto de la biomasa puede ser utilizado para producir biocombustibles.

Actualmente los biocombustibles más comunes son bioetanol, biodiesel y biobutanol²:

- Bioetanol – Líquido inflamable producido por la fermentación de granos o el tratamiento de residuos agrícolas. Su baja densidad energética, corrosividad y carácter higroscópico lo hacen incompatible con los métodos de almacenamiento

y transporte de combustibles fósiles.

- Biodiesel – Se produce a partir de aceites reciclados, grasa animal o aceite vegetal. Contiene cadenas medianas y largas de alcanos o alquenos, y puede utilizarse como alternativa en motores diésel convencionales.
- Biobutanol – Un combustible menos conocido, es el isobutanol obtenido de la fermentación de biomasa por algas o bacterias. Este tipo de combustible puede ser usado en motores convencionales de gasolina sin ninguna modificación.

Los beneficios de los biocombustibles son:

- Son producidos a partir de recursos renovables.
- Generan una menor emisión de contaminantes
- La biomasa usada para su producción puede obtenerse de subproductos, no deseados, de otras industrias.
- A diferencia de otras fuentes alternas de energía, pueden generar una mayor cantidad de energía, que es más adecuada para su aplicación en transporte.

La biomasa puede convertirse en biocombustible por medio de procesos termoquímicos y bioquímicos; la conversión termoquímica resulta en productos como el etanol y biodiesel, mientras que los procesos bioquímicos producen combustibles líquidos o gaseosos por medio de fermentación o respiración anaerobia³.

Los métodos termoquímicos más utilizados a nivel industrial para la transformación de biomasa son:

- Combustión – Es el método más directo y sencillo donde materia orgánica se convierte a calor, dióxido de carbono (CO_2) y agua usando un oxidante.
- Gasificación – Es un proceso de calentamiento en presencia de un oxidante, se produce una mezcla de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H_2).
- Pirólisis – Es el calentamiento de material orgánico en ausencia de oxígeno, que produce tres tipos de productos; gases, aceite pirolítico y biocarbón.

Biodiesel

Los aceites obtenidos de la conversión de biomasa se suelen refinar para obtener combustibles con propiedades más atractivas, como el biodiesel, que se define como un combustible compuesto por ésteres monoalquílicos de cadenas largas de ácidos grasos, derivados de aceites vegetales o grasas animales. Así mismo, debe cumplir con todos los parámetros definidos en la ASTM D6751, algunos de los cuales son descritos en la tabla 1.

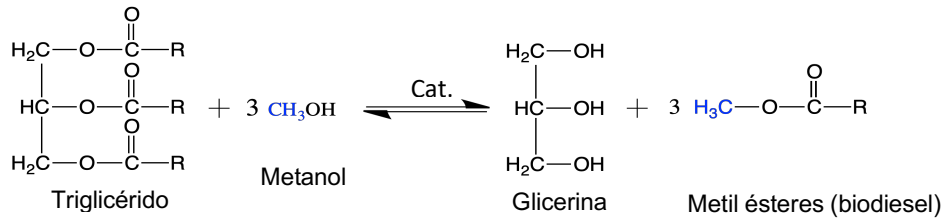
Tabla 1. Características de biodiesel de acuerdo con la norma ASTM D6751-09.

Propiedad	Límite		Unidad
	Mínimo	Máximo	
Punto de inflamación	93		°C
Contenido de metanol		0.2	% vol.
Viscosidad cinemática, 40°C	1.9	6.0	mm ² /s
Residuo de carbono		0.05	% masa
Glicerina libre		0.020	% masa
Glicerina total		0.240	% masa

Se ha comprobado que el biodiesel ayuda a disminuir emisiones de hidrocarburos, monóxido de carbono (CO), también presenta propiedades lubricantes excepcionales y un bajo contenido de azufre, así como una buena eficiencia de combustión. A diferencia del diésel regular, es biodegradable y no tóxico. Sin embargo, las mayores desventajas son su bajo contenido energético, mayor contaminación por coque en el motor, congelamiento del combustible a bajas temperaturas y la degradación de este al ser almacenado por mucho tiempo.⁴

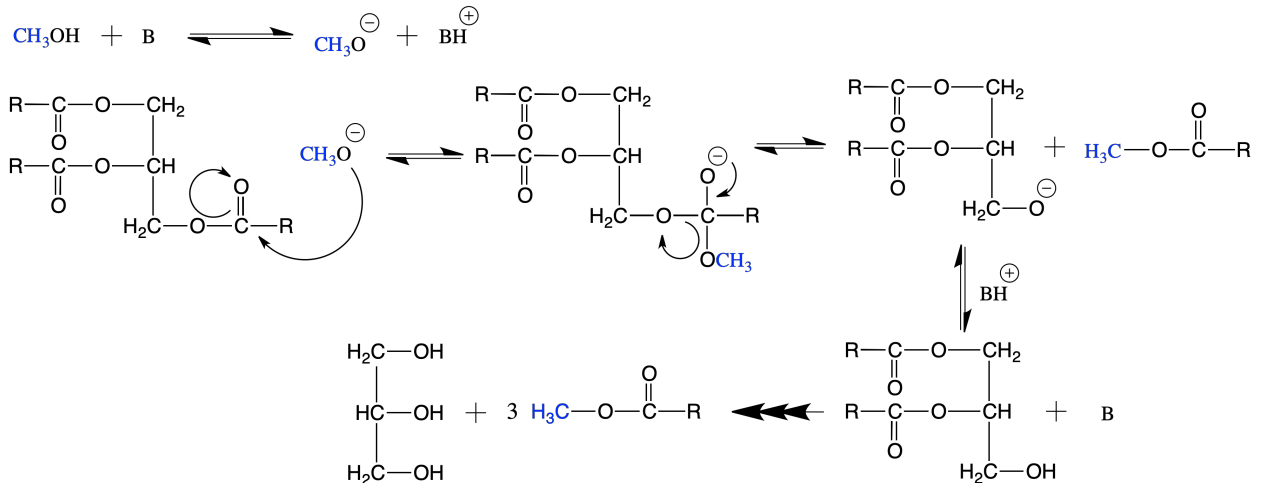
Producción de biodiesel

El biodiesel se produce principalmente a partir de aceites de soya, palma y colza por medio de la transesterificación⁵, esta es la reacción entre un aceite vegetal o grasa animal y un alcohol primario, como metanol o etanol, en presencia de un catalizador ácido o básico, para dar lugar a ésteres monoalquilados y glicerina⁶ (esquema 1).



Esquema 1. Reacción de transesterificación usando metanol como alcohol.

En el esquema 2 se muestra el mecanismo de reacción al usar un catalizador básico (B). La reacción empieza con la formación de un alcóxido debido a las condiciones básicas. Seguido de esto ocurre el ataque nucleofílico (alcóxido) al carbono del carbonilo y un rearrreglo de electrones que permite que se libere el metil éster. Se repite otras dos veces para obtener un mol de glicerina por tres moles de metil éster. Se prefiere utilizar un catalizador básico debido a que las condiciones de reacción (tiempo y temperatura) son menores.



Esquema 2. Mecanismo de la reacción de transesterificación usando un catalizador básico (B).

Las propiedades físicas de los productos principales de la transesterificación se presentan en la tabla 3. Los aceites vegetales presentan una alta viscosidad en comparación con los metil ésteres, esto causa problemas como depósitos en el motor⁷. Por lo cual se ha buscado el uso de ésteres monoalquílicos.

La viscosidad es la propiedad más importante del biodiesel, ya que afecta la operación de inyección de combustible, el aumento de viscosidad afecta a fluidez del combustible. Una alta viscosidad causa una peor atomización del combustible y una mala operación de los inyectores⁸. El biodiesel tiene una viscosidad cercana a la del diesel convencional.

Tabla 2. Comparación de las propiedades físicas de diversos aceites vegetales y los metil ésteres obtenidos de su transesterificación.

Aceite	Aceite o grasa (refinada)			Metil éster		
	Viscosidad mm ² /s a 311K	No. de cetano	Punto de inflamación, K	Viscosidad mm ² /s a 311K	No. de cetano	Punto de inflamación, K
Soya	33.1	38.1	548	4.08	46	441
Palma	42.7	65	573	3.94	62	431
Colza	37.3	37.5	531	4.60	47	453
Girasol	34.4	36.7	535	4.16	49	439
Sebo	32.3	75	525	4.10	58	436
Resina	51.0	-	485	5.30	50	461

Generalmente se realiza la reacción de transesterificación con un catalizador homogéneo, el más comúnmente usado es NaOH disuelto en metanol. Sin embargo, esto presenta muchas desventajas; se produce agua como un producto secundario, lo cual conlleva a la saponificación del éster formado; también se necesita usar una gran cantidad de agua en los lavados para retirar el catalizador. Otros problemas son la dificultad en la separación del producto y la recuperación del catalizador⁹. Por esto ha aumentado el interés en el uso de alternativas “verdes” basadas en catalizadores heterogéneos. La principal desventaja del biodiesel es que el costo de su producción es cerca de 50% mayor a la del diésel convencional, dependiendo de la materia prima¹⁰, por lo cual se espera que el uso de catalizadores heterogéneos pudiera llevar a costos de producción mas bajos al permitir reutilizar el catalizador, obtener glicerina más pura¹¹ y también poder usarlo en una cama fija para un proceso continuo.

Catalizadores homogéneos

Los catalizadores básicos más utilizados a escala industrial son el KOH, NaOH, KOCH₃, NaOCH₃ y NaOCH₂CH₃. Estos catalizadores tienen la capacidad de llevar a cabo la reacción a temperaturas bajas, a presión atmosférica, en tiempos cortos, así mismo, son los más económicos.

Catalizadores heterogéneos

La mayoría de los catalizadores heterogéneos desarrollados para la producción de

biodiesel son óxidos alcalinos y alcalinotérreos, soportados sobre materiales con una gran área superficial¹². Algunos catalizadores ya estudiados en la literatura son: MgO y SrO¹³; Na₂ZrO₃, CaO-La₂O₃¹⁴; K₂CO₃ y Na₂CO₃ soportados en alumina¹⁵. Los nanotubos de trititanato de sodio (NT) ya han sido probados anteriormente como catalizadores para la producción de biodiesel a partir de aceite de soya y metanol, dando buenos resultados¹⁶ debido a sus propiedades básicas. La adición de diferentes cantidades de Na₂CO₃ podría aumentar su basicidad y mejorar su rendimiento en la reacción de transesterificación.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Desarrollar nuevos catalizadores básicos soportados en nanotubos de trititanato de sodio para mejorar el desempeño catalítico en la síntesis de biodiesel y determinar el efecto de la adición de carbonatos de metales alcalinos en las propiedades básicas del catalizador.

2.2. Objetivos particulares

- Sintetizar nanotubos de trititanato de sodio por el método hidrotérmico, para ser utilizados como soporte catalítico.
- Preparar catalizadores usando sales básicas de metales alcalinos (carbonatos de Na, K, Rb y Cs) soportadas en los nanotubos sintetizados, para evaluar el efecto de la naturaleza del metal en el aumento de la fuerza básica del catalizador.
- Caracterizar el soporte y los catalizadores preparados por diferentes técnicas: microscopía electrónica de transmisión y de barrido (TEM, SEM-EDX), difracción de rayos-X (DRX), fisisorción de nitrógeno (FN₂) y desorción de CO₂ a temperatura programada (TPD-CO₂)
- Evaluar el desempeño catalítico de los catalizadores básicos en la reacción de transesterificación del aceite de soya con metanol.
- Caracterizar los productos de la reacción de transesterificación por medio de resonancia magnética nuclear (¹H), y determinar su viscosidad cinemática.

- Determinar el efecto de la carga de Na_2CO_3 soportado en nanotubos de trititanato de sodio en el rendimiento de los productos de la reacción.
- Determinar el efecto de la naturaleza del metal alcalino en los catalizadores preparados con diferentes carbonatos en el rendimiento de los productos de la reacción.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Reactivos

Óxido de titanio (TiO_2) anatasa, nanopolvo <25 nm 99.7% (Aldrich)

Ácido clorhídrico, HCl 36.5-38.0 % (J. T. Baker)

Hidróxido de sodio, NaOH >97% (Meyer)

Carbonato de sodio anhidro, Na_2CO_3 99% (Mallinckrodt)

Carbonato de potasio, K_2CO_3 99% (Aldrich)

Carbonato de rubidio, Rb_2CO_3 99% (Aldrich)

Carbonato de cesio, Cs_2CO_3 99% (Aldrich)

Aceite Nutrioli puro de soya

Metanol anhidro, CH_3OH 99.8% (Aldrich)

3.2. Material y equipos

Resonancia Magnética Nuclear

BRUCKER ADVANCE 300 MHz ^1H y 75 MHz ^{13}C .

VARIAN UNITY 300 MHz ^1H y 75 MHz ^{13}C .

Referencia ^1H Tetrametilsilano (Me_4Si , 0.00 ppm).

Disolventes Cloroformo deuterado

Fisisorción de Nitrógeno

Analizador de adsorción de gases MICROMERITICS ASAP 2020.

Difracción de Rayos-X de Polvos

Difractómetro SIEMENS D5000 (usando radiación CuK_α $\lambda=1.5406$ Å).

Microscopía Electrónica de Transmisión

Microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010 (poder de resolución de punto a punto de 1.9 Å)

Microscopía Electrónica de Barrido

Microscopio electrónico de barrido JEOL 5900 LV equipado con EDX, OXFORD ISIS.

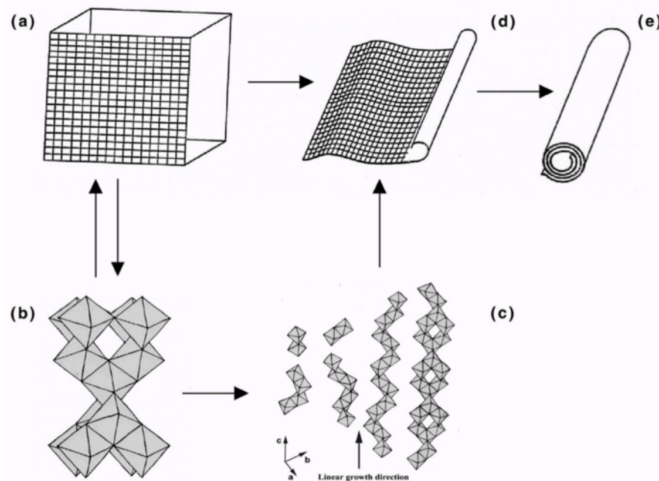
Desorción de CO₂ a temperatura programada

Equipo de quimisorción acoplado a un espectrómetro de masas por impacto electrónico MS HPR20 Hiden Analytical.

3.3. Metodología Experimental

Preparación del catalizador

Los nanotubos de trititanato de sodio (NT) se sintetizaron siguiendo el tratamiento hidrotérmico reportado por Kasuga *et al*¹⁷. Se utilizó dióxido de titanio comercial (anatasa, Aldrich) con baja área superficial (54 m²/g) como precursor. En cada síntesis se mezclaron 10 g de TiO₂ con 150 mL de una disolución 10 M de NaOH, seguido del tratamiento hidrotérmico a 140 °C en una autoclave por 20 h con agitación constante. Se obtuvo un polvo blanco que se filtró al vacío, se lavó con agua desionizada para eliminar el exceso de NaOH y se secó a 120 °C por 12 h (figura 9).



- a) El NaOH altera la estructura cristalina del TiO₂.
- b) Los octaedros de TiO₂ se reorganizan.
- c) Se da un crecimiento en zig-zag lineal, y luego lateral, dando lugar a una hoja en 2D.
- d) Para disminuir la energía en la superficie, la hoja se enrolla en sí misma.
- e) Se forman nanotubos multicapa.

Figura 1. Formación de los nanotubos de trititanato sódico por el método hidrotérmico¹⁸.

Se prepararon dos series diferentes de catalizadores:

1. Catalizadores con 3, 5 y 10% en peso de Na₂CO₃

2. Catalizadores con Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 y Cs_2CO_3 , de 5, 6.5, 10.9 y 15.3% en peso de cada uno, respectivamente. En este caso el contenido de carbonato se mantuvo constante y fue de $4.7 \cdot 10^{-4}$ mol/g cat.

Para soportar los diferentes carbonatos en los nanotubos se utilizó el método por impregnación por mojado incipiente.

Caracterización de los catalizadores

Los materiales se caracterizaron por medio de fisisorción de N_2 , difracción de rayos-X de polvos (DRX), microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) y desorción de CO_2 a temperatura programada (TPD). Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se midieron con el equipo Micromeritics ASAP 2020 automatic analyzer a la temperatura de N_2 líquido (-197.5 °C). Previo a las mediciones, las muestras se degasificaron ($P < 10^{-1}$ Pa) a 250 °C por 6 h. Las áreas superficiales específicas (S_{BET}) se calcularon por el método de BET, el volumen total de poros (V_p) se determinó por la adsorción de nitrógeno a una presión relativa de 0.98, el diámetro de poro (D_p) y distribución del tamaño de poro se obtuvieron de los isothermas de adsorción utilizando el método BJH. Los patrones de difracción de rayos-X de las muestras sintetizadas se obtuvieron a temperatura ambiente con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406$ Å) en un equipo SIEMENS D5000. La intensidad de difracción se midió en el rango de 2θ entre 4° y 110° . La composición química de los materiales sintetizados se determinó por SEM-EDX utilizando un microscopio JEOL 5900 LV con equipo OXFORD ISIS. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se obtuvieron con un microscopio JEOL 2010 operando a 200 kV (poder de resolución de 1.9 Å). Los sólidos se dispersaron ultrasónicamente en heptano y la suspensión se colectó en rejillas recubiertas de carbono. Las imágenes de TEM se tomaron de diferentes partes de la misma muestra dispersada en la rejilla. La cuantificación de los sitios básicos se realizó por medio de la desorción de CO_2 a temperatura programada con un equipo de espectrometría de masas MS HPR20 Hiden Analytical, después de un tratamiento de la muestra con una mezcla de gases CO_2/Ar (1:1) a 30 mL/min por 30 minutos, se realizó el calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 600 °C.

Reacción de transesterificación del aceite de soja con metanol

Para cada reacción realizada se colocaron 27 g (29 ml) de aceite de soja, 19.9 g (25 mL) de metanol (relación molar metanol-aceite de 20:1) en un reactor batch de acero de 100 mL. Posteriormente se adicionó 0.5 g de catalizador (1% en masa en relación con la masa total). La mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante, a 80 °C por 30 min (figura 2). Al terminar la reacción la mezcla de reacción se centrifugó a 5000 rpm por 5 min para separar el catalizador, y se utilizó un embudo de separación para separar el biodiesel del metanol. El biodiesel se dejó secar con malla molecular 4A previamente calcinada. El rendimiento de biodiesel obtenido se cuantificó por medio de resonancia magnética nuclear de ^1H . Los espectros se obtuvieron en un equipo Bruker de 300 MHz. La viscosidad cinemática se determinó utilizando viscosímetros de Cannon-Fenske a 40 °C de acuerdo con el estándar ASTM D445.

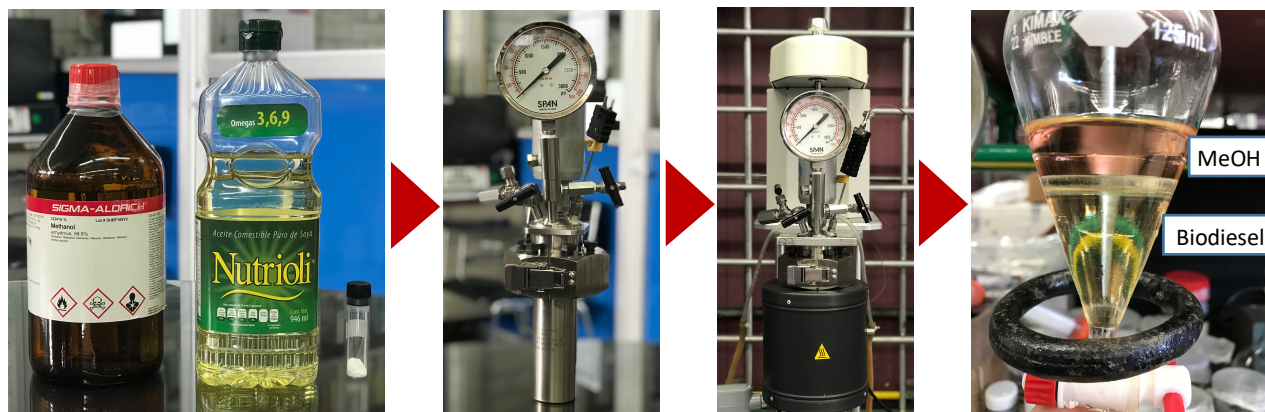


Figura 2. Pasos de la reacción de transesterificación de aceite de soja con metanol.

4. Discusión de resultados

La nomenclatura empleada para los catalizadores sintetizados es NTX%, donde X varía de acuerdo con el metal alcalino del carbonato utilizado en la preparación, el % corresponde al porcentaje en peso de la sal alcalina y NT en este caso es el término utilizado para referirse a los nanotubos de titanía.

4.1. Caracterización del soporte y de los catalizadores (NTNa%)

Para la síntesis de esta serie de catalizadores se utilizó el 1er lote de los nanotubos de

tritanato de sodio (NT L1) preparado mediante un tratamiento hidrotérmico de TiO₂ con una disolución concentrada de NaOH. Posteriormente se le depositó Na₂CO₃ a diferentes concentraciones; 3, 5 y 10% en peso.

Microscopía electrónica de barrido

En la tabla 3 se compara la cantidad real de sodio (Na) que quedó depositado en el soporte con respecto a la cantidad teórica de Na₂CO₃ que se usó para la impregnación. La columna “Na exp.” se obtuvo al restar los valores de “Na total exp.” de cada catalizador del valor de “Na total exp.” del soporte (NT) solo, ya que para todos los catalizadores preparados se utilizó el mismo soporte. Se puede observar que la composición real de los catalizadores sintetizados es muy cercana a la esperada teóricamente.

Tabla 3. Nomenclatura de los catalizadores y comparación de los porcentajes de sodio esperados y medidos por medio de SEM-EDX.

Muestra	Na₂CO₃ teórico (% en peso)	Na teórico (% en peso)	Na total exp. (% en peso)	Na exp. (% en peso)
NT L1	0	-	8.99	-
NTNa3	3	1.28	10.12	1.13
NTNa5	5	2.16	11.05	2.06
NTNa10	10	4.33	13.16	4.17

Microscopía electrónica de transmisión

Las nanoestructuras tubulares obtenidas, se observaron utilizando un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010. Éstas se presentan en la figura 3, en donde se pueden observar nanoestructuras tubulares en conjuntos desordenados. Las imágenes permiten apreciar que los nanotubos sintetizados presentan extremos abiertos. Se midió el diámetro interno de los nanotubos resultando ser de 6-8 nm, y el diámetro externo de 10-12 nm, los nanotubos tienen una longitud de 100-200 nm.

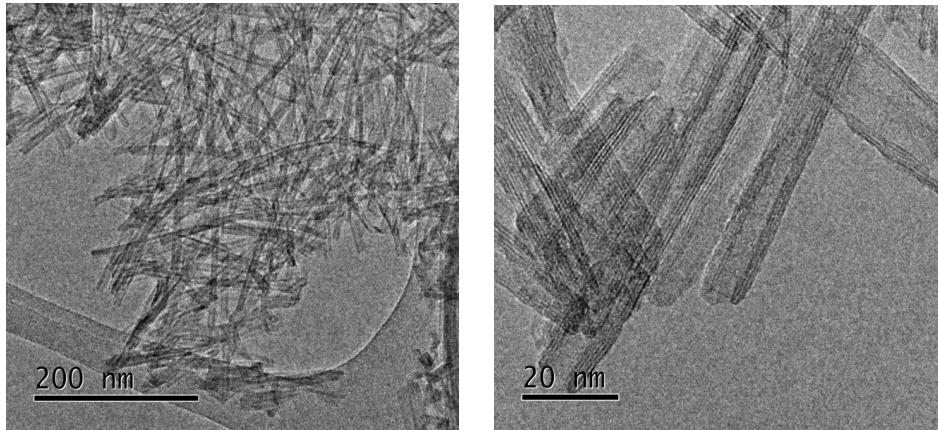


Figura 3. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de nanotubos de trititanato sódico.

Difracción de rayos-X

Los difractogramas de rayos-X del TiO_2 y NT se presentan en la figura 4; en el precursor de TiO_2 (a) solo se observan señales bien definidas de la fase anatasa (Tarjeta JCPDS-ICDD 21-1272). Para los nanotubos se observan cuatro señales a aproximadamente 10.5 , 24.3 , 28.4 y 48.1° (2θ). Éstas son características de la fase monoclinica del trititanato de sodio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, tarjeta JCPDS-ICDD 31-1329) que conforma las paredes curvas de los nanotubos, y corresponden a los planos cristalinos (001), (201) (111) y (020), respectivamente. La señal a 10° (2θ) se atribuye a la distancia entre capas del trititanato de sodio (8.4 \AA). Todos los catalizadores preparados presentan las mismas señales características del trititanato sódico. El depósito del Na_2CO_3 no afecta la estructura cristalina de los nanotubos.

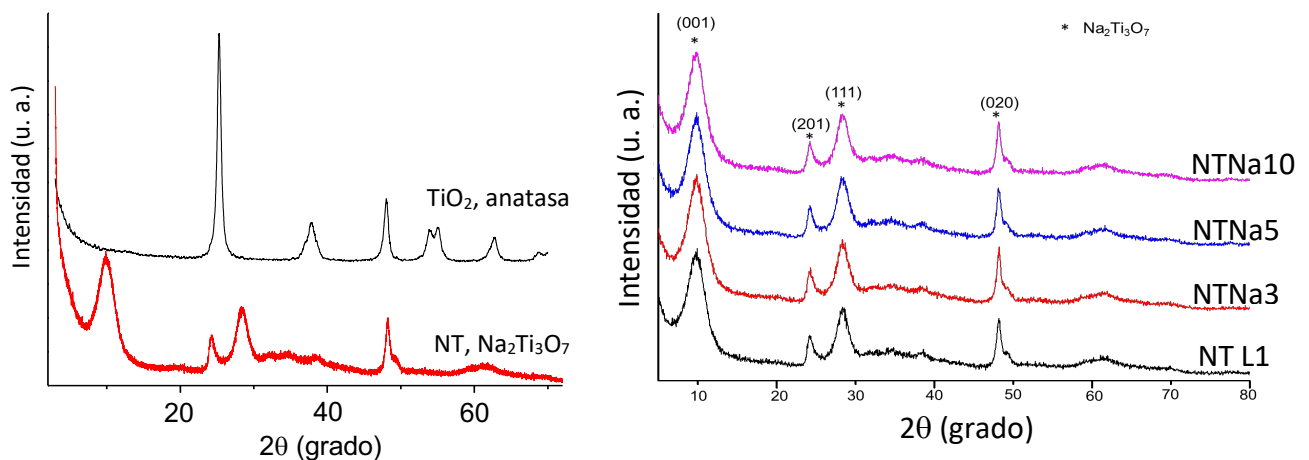


Figura 4. Difractogramas de rayos-X del precursor TiO_2 anatasa, NT y los catalizadores sintetizados.

Fisisorción de nitrógeno

En la tabla 4 se resumen las características texturales del precursor, soporte y catalizadores preparados. Se obtuvo un material con un área superficial entre 2 y 3 veces mayor al del precursor. También se puede observar que el depósito del Na_2CO_3 no afectó de manera importante el área superficial, el volumen de poro, ni el diámetro de los nanotubos.

Tabla 4. Propiedades texturales del precursor (TiO_2 nanopolvo, anatasa), soporte (NT) y catalizadores preparados.

Muestra	Propiedades texturales		
	S_{BET} (m^2/g)	V_{P} (cm^3/g)	D_{P} (nm)
TiO_2 (anatasa)	54	0.26	>100
NT L1	144	0.336	7.0
NTNa3	146	0.350	6.5
NTNa5	119	0.292	6.5
NTNa10	126	0.324	6.5

A partir de los datos de la fisisorción de N_2 se obtuvieron las isothermas de adsorción-desorción y las distribuciones de poros, presentados en la figura 5. Todas las muestras presentan una isoterma correspondiente al tipo IV de acuerdo con la clasificación de la IUPAC con histéresis H3. La isoterma tipo IV indica la presencia de mesoporos (2-50 nm). La histéresis H3 es característica de poros cilíndricos uniformes, lo cual indica que no hay variaciones en el diámetro de poro a lo largo de los nanotubos. En la figura 5 (b) se presenta la gráfica de distribución de poros. Se observa una distribución bimodal con dos máximos bien definidos, el primero a 3 nm, mientras que el segundo entre 7 y 8 nm. La intensidad del segundo máximo indica que es el predominante y corresponde al diámetro de los nanotubos. La tercera señal (30-80 nm) es de los espacios vacíos entre nanotubos.

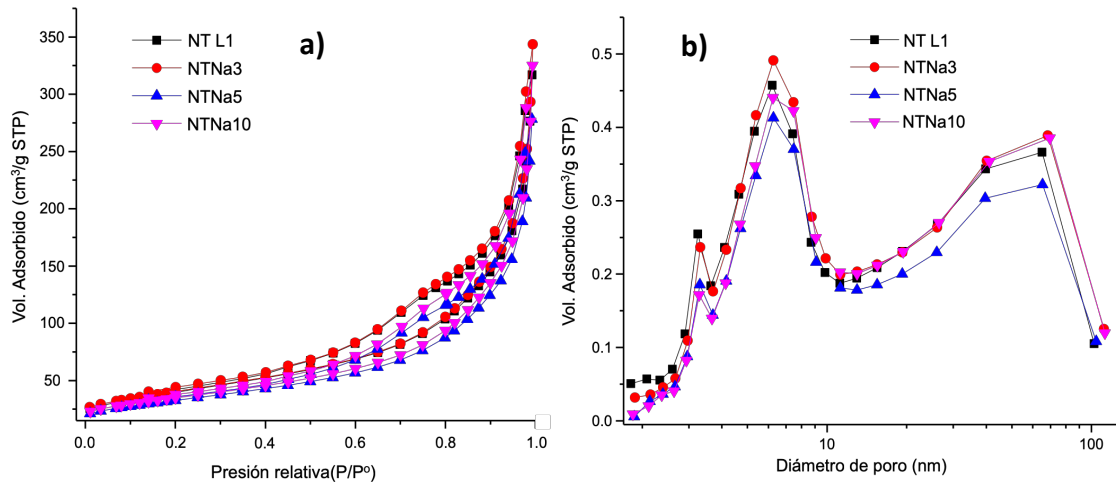


Figura 5. a) Isothermas de adsorción-desorción de N₂ y b) distribuciones de tamaño de poro.

Desorción de CO₂ a temperatura programada

En la figura 6 se muestran los perfiles de desorción de CO₂ del soporte y de los catalizadores preparados. Se pueden observar diferentes señales de desorción, lo cual indica la presencia de sitios básicos de diferente fuerza. La señal que se presenta alrededor de 70 °C se atribuye a los sitios básicos débiles; las señales de menor intensidad a 175°C y a 250°C corresponden a los sitios básicos de fuerza media y media-fuerte respectivamente, y finalmente la señal que abarca desde 300 – 575 °C corresponde a los sitios básicos fuertes. En la tabla 5 se presenta la cuantificación de los diferentes tipos de sitios básicos. Se puede observar que al aumentar la cantidad de carbonato de sodio en el catalizador aumenta de igual manera la presencia de sitios básicos fuertes.

Tabla 5. Resultados de basicidad de los catalizadores.

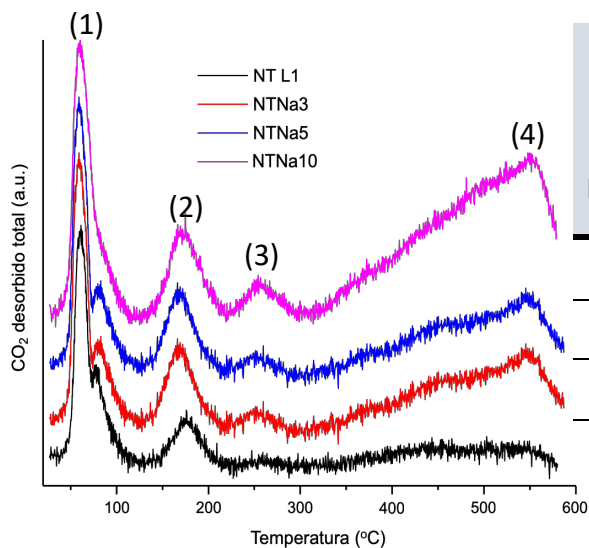
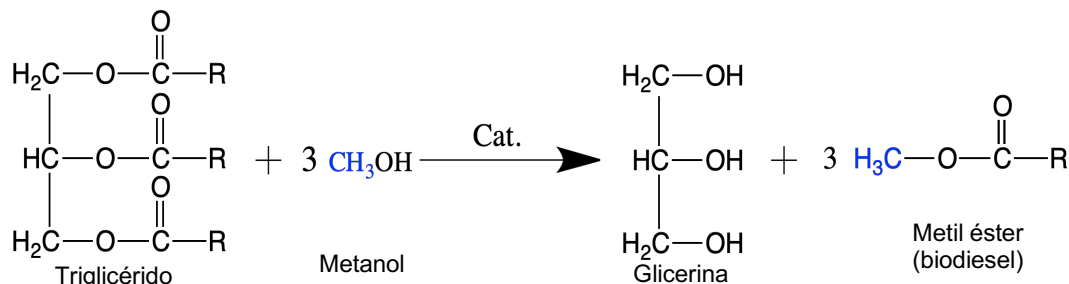


Figura 6. Perfiles de desorción de CO₂ de los catalizadores.

Muestra	Sitios básicos				
	CO ₂ desorbido total	Débiles (1)	Medios (2)	Medios-fuertes (3)	Fuertes (4)
	μmol/g	μmol/g	μmol/g	μmol/g	μmol/g
NT L1	140.92	71.13	19.20	7.99	42.57
NTNa3	213.70	77.52	31.34	11.38	93.44
NTNa5	252.94	92.46	33.63	13.13	113.71
NTNa10	251.40	65.49	23.75	9.90	152.25

4.2. Evaluación de la actividad catalítica

Los catalizadores de nanotubos de titania NTNa3, NTNa5 y NTNa10 se emplearon para la reacción de transesterificación de aceite de soja con metanol (esquema 3).



Esquema 3. Reacción de transesterificación del aceite de soja con metanol.

La obtención del biodiesel y el rendimiento de las reacciones se confirmó por medio de resonancia magnética nuclear, tal como se ha propuesto en la literatura¹⁹. Para esto se utilizaron los valores de integración de los desplazamientos de los protones α -CH₂ presentes en los ácidos grasos, así como los de los ésteres metílicos en la siguiente ecuación empírica:

$$\text{Rendimiento} = 100 \times \frac{2 \times I_{ME}}{3 \times I_{\alpha\text{-CH}_2}}$$

I_{ME} = Valor de la señal integrada de los protones de ésteres metílicos

$I_{\alpha\text{-CH}_2}$ = Valor de la señal integrada de los protones α -CH₂

En la figura 7 se presenta un espectro de resonancia magnética nuclear de metil ésteres con las señales relevantes marcadas, así como los protones correspondientes a esas señales.

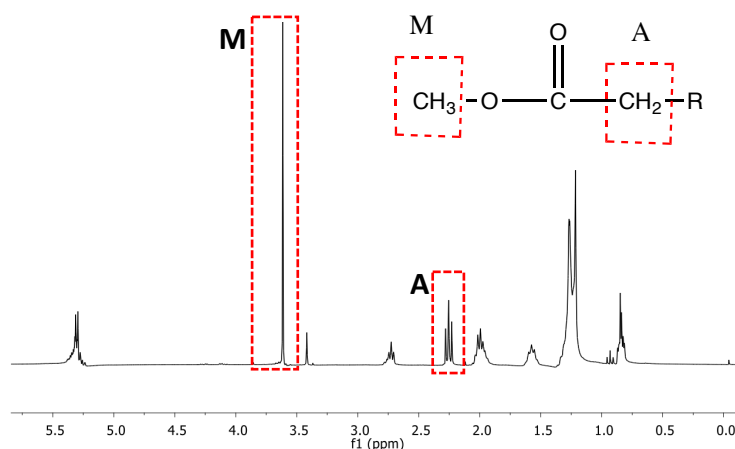


Figura 7. Espectro de ¹H NMR de biodiesel, donde **A** corresponde a los protones α -CH₂ del aceite vegetal y **M** a los protones de los ésteres metílicos

En la tabla 6 se presentan los rendimientos obtenidos en la obtención del metil ésteres (biodiesel) para cada uno de los catalizadores estudiados. El rendimiento al utilizar el catalizador sin soportar (Na_2CO_3 5% en peso) es prácticamente nulo, y la viscosidad demasiado elevada, esto también ocurre para el catalizador soportado en alúmina (5% en peso de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$).

El soporte puro (NT L1) presenta actividad baja y viscosidad muy alta en el producto obtenido. Para los demás catalizadores se puede observar que, al aumentar la cantidad de carbonato de sodio depositado, aumentó el rendimiento. Así mismo, se puede observar una relación inversa entre el rendimiento obtenido y la viscosidad del biodiesel. Con el catalizador NTNa10 se obtuvo el mayor rendimiento y menor viscosidad. En la figura 8 se presentan de forma gráfica los resultados obtenidos, se puede observar la tendencia en la actividad catalítica y la relación rendimiento-viscosidad.

Tabla 6. Actividad catalítica de los catalizadores preparados.

Reac.	Cat.	Rend. (%)	Visc. (mm^2/s)
1	Na_2CO_3	1.05	30.10
2	$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	13.33	22.04
3	NT L1	14.02	21.08
4	NTNa3	27.16	16.16
5	NTNa5	65.95	6.89
6	NTNa10	97.07	4.48

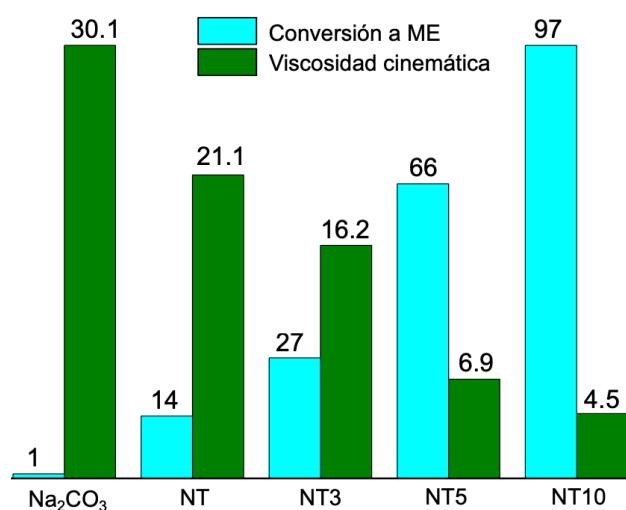


Figura 8. Resultados de conversión y viscosidad.

Una de las ventajas de los catalizadores soportados en nanotubos de titanía es que se pueden recuperar fácilmente por medio de centrifugación.

4.3. Caracterización del soporte y de los catalizadores (NTM)

Para la síntesis de catalizadores de esta serie se sintetizó un lote nuevo de los nanotubos

de trititanato de sodio (NT L2). Los catalizadores se sintetizaron como en el caso anterior, por impregnación, en este caso de las sales Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 y Cs_2CO_2 a diferentes concentraciones; 5, 6.5, 10.9 y 15.3% en peso, respectivamente, lo que corresponde a la misma carga molar de cada carbonato en el catalizador ($4.7 \cdot 10^{-4}$ mol/g).

Microscopía electrónica de barrido

En la tabla 7 se compara la cantidad real de metales alcalinos (M = Na, K, Rb y Cs) que quedaron depositados en el soporte con respecto a la cantidad teórica estimada basándose en la cantidad del carbonato que se usó para la impregnación.

La columna “ M_2CO_3 teórico” corresponde a la cantidad de carbonato de cada metal alcalino que se agregó (% en peso). La columna “Na total exp” corresponde a la cantidad de sodio que cada catalizador tiene, ya sea por el soporte, o en el caso del catalizador NTNa, por el carbonato de sodio agregado. Finalmente, la columna “M exp.” corresponde a la cantidad de metal (M) que quedó soportado en los nanotubos de titania, en el caso del catalizador NTNa, se obtuvo al restar el valor de la columna “Na total exp” del soporte NT L2 del catalizador NTNa. Gran parte del metal alcalino que se utilizó quedó depositado en los nanotubos de titania.

Tabla 7. Nomenclatura de los catalizadores y comparación de los porcentajes de Na, K, Rb y Cs esperados y determinados por medio de SEM-EDX.

Muestra	M_2CO_3 teórico (% en peso)	M teórico (% en peso)	Na total exp. (% en peso)	M exp. (% en peso)
NT L2	0	-	8.53	-
NTNa	5	2.16	10.63	2.10
NTK	6.5	3.67	8.59	3.56
NTRb	10.9	8.06	8.55	7.87
NTCs	15.3	12.48	7.89	12.11

En la figura 9 se muestran mapeos de los catalizadores con los diferentes metales alcalinos Na, K, Rb y Cs. No hay diferencia morfológica entre los catalizadores y todos los metales se distribuyeron homogéneamente.

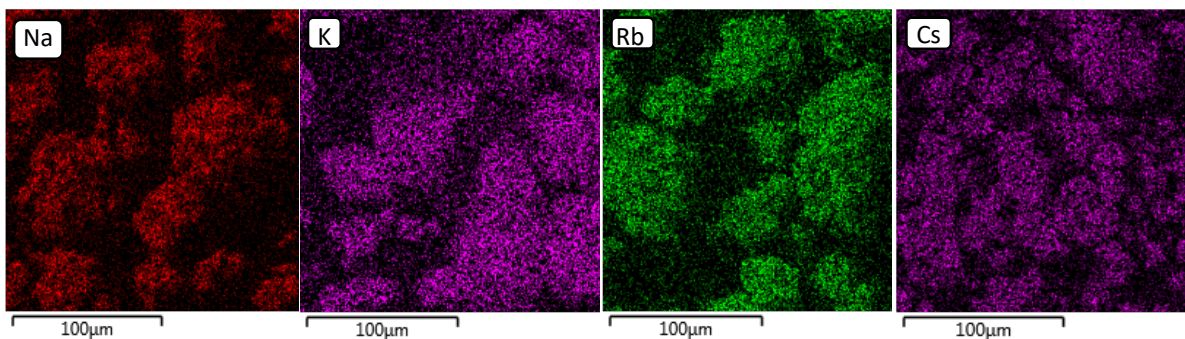


Figura 9. Micrografías SEM y mapeos de los catalizadores preparados.

Difracción de rayos-X

Los difractogramas de los materiales se presentan en la figura 10. Todos mantienen las señales características del trititanato sódico; el depósito de los correspondientes M_2CO_3 no afecta la estructura cristalina de los nanotubos.

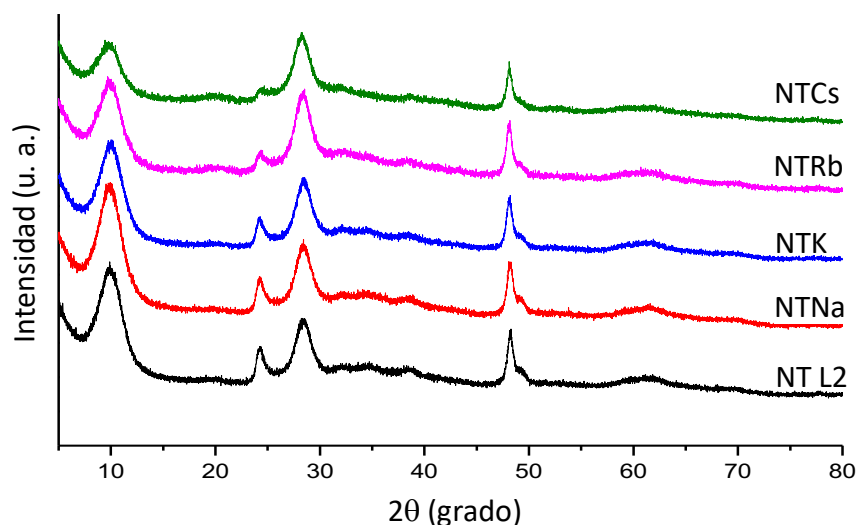


Figura 10. Difractogramas de rayos-X del soporte y los catalizadores NTM preparados.

Se puede observar una disminución en la intensidad de las señales a 10 y 25° (2θ) al depositar carbonatos de Rb y Cs, lo que está relacionado con un posible intercambio iónico del sodio intercalado entre las capas de los nanotubos con los cationes de otros metales alcalinos. Esta tendencia se observa más claro al aumentar el tamaño del catión metálico depositado ($Cs > Rb > K$).

Fisisorción de nitrógeno

En la tabla 8 se resumen las características texturales de los materiales. El depósito de los diversos carbonatos (M_2CO_3) no afectó considerablemente el área superficial, volumen de poro ni el diámetro de los nanotubos.

Tabla 8. Propiedades texturales del precursor (TiO₂ nanopolvo, anatasa), soporte (NT) y catalizadores preparados.

Muestra	Propiedades texturales		
	S _{BET} (m ² /g)	V _P (cm ³ /g)	D _P (nm)
TiO ₂ (anatasa)	54	0.26	>100
NT L2	199	0.402	7.0
NTNa	204	0.403	7.7
NTK	192	0.377	8
NTRb	183	0.356	8
NTCs	199	0.402	7.5

También se obtuvieron las isothermas de adsorción–desorción y distribuciones de tamaño de poro del soporte y de los catalizadores preparados, figura 11. Todas las muestras presentan una isoterma tipo IV con histéresis H3. Así como una distribución de tamaño de poro bimodal con dos máximos, uno a 3 nm y el segundo entre 4 – 5 nm.

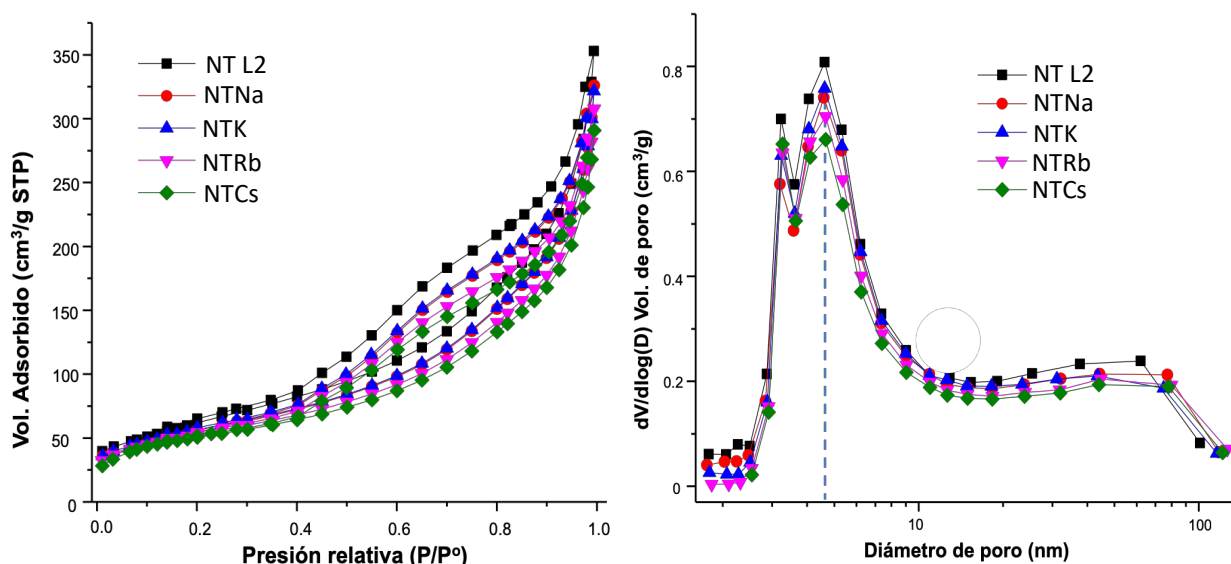


Figura 11. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ del soporte (NT L2) y catalizadores.

Desorción de CO₂ a temperatura programada

Después de un pretratamiento térmico de la muestra y de la adsorción de CO₂ a temperatura ambiente, se realizó la desorción de CO₂ a temperatura programada. En la figura 12 se muestran los perfiles de desorción de CO₂ del soporte y de los catalizadores

preparados. Se pueden observar diferentes señales de desorción, lo cual indica la presencia de sitios básicos de diferente fuerza.

La señal que se presenta alrededor de 70 °C se atribuye a los sitios básicos débiles, las señales de menor intensidad a 175 °C y a 250 °C corresponden a los sitios básicos de fuerza media y media-fuerte respectivamente, y finalmente la señal que abarca desde 300-575 °C corresponde a los sitios básicos fuertes.

En la tabla 9 se presenta la cuantificación de sitios básicos del soporte y los catalizadores. Se puede observar que, al depositar los diferentes carbonatos, hay un ligero incremento en los sitios básicos medio-fuertes y fuertes.

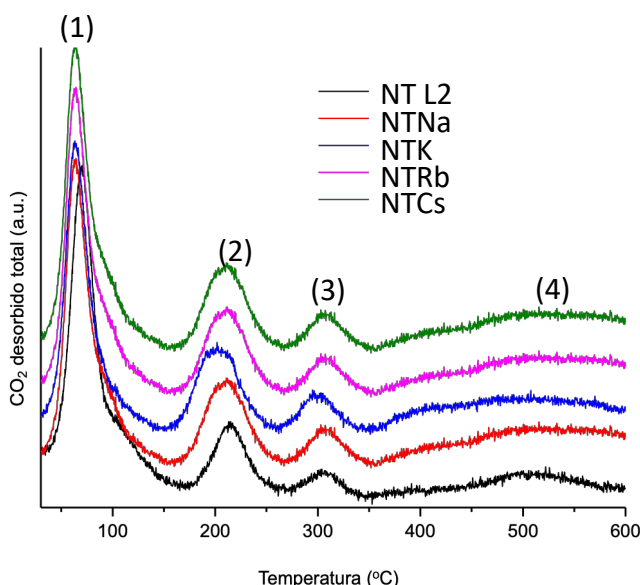


Tabla 9. Resultados de basicidad de los catalizadores.

Muestra	Sitios básicos				
	CO ₂ desorbido total	Débiles (1)	Medios (2)	Medios-fuertes (3)	Fuertes (4)
	μmol/g	μmol/g	μmol/g	μmol/g	μmol/g
NT L2	336.43	191.62	52.77	20.88	71.14
NTNa	330.15	153.83	50.68	23.63	95.93
NTK	314.01	143.04	51.39	22.83	102.79
NTRb	293.95	113.47	50.45	23.78	106.23
NTCs	319.81	125.30	57.21	29.11	108.17

Figura 12. Perfiles de desorción de CO₂ del soporte y catalizadores.

5.2. Evaluación de la actividad catalítica

Se probaron los catalizadores de diferentes carbonatos de metales alcalinos (M₂CO₃) soportados en nanotubos de trititanato de sodio para la misma reacción de transesterificación de la parte anterior, a las mismas condiciones. Los rendimientos de biodiesel obtenido se presentan en la tabla 10 y se presentan de forma gráfica en la figura 13.

Tabla 10. Actividad catalítica de los catalizadores preparados.

Reac.	Cat.	Rend. (%)	Visc. (mm ² /s)
1	NT L2	15.09	20.38
2	NTNa	78.66	5.98
3	NTK	93.06	4.98
5	NTRb	96.51	4.40
4	NTCs	98.73	4.39

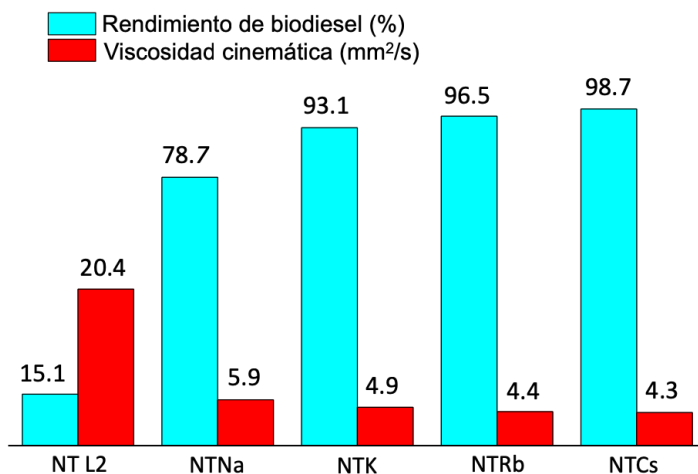


Figura 13. Rendimientos y viscosidad de biodiesel obtenido con catalizadores NTM.

6. CONCLUSIONES

- Se realizó la síntesis de nanotubos de trititanato de sodio. Su formación se demostró con ayuda de microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos-X.
- Se determinó por fisorción de nitrógeno que los nanotubos de trititanato de sodio presentan un alta superficie específica (150 - 200 m²/g) y volúmen de poro (~0.3 cm³/g).
- Se sintetizaron catalizadores de diferentes carbonatos de metales alcalinos soportados en nanotubos de trititanato de sodio con diferentes cargas. En todos los casos no se observó la formación de alguna fase cristalina de los carbonatos depositados (DRX).
- Se evaluó el desempeño catalítico de los catalizadores en la reacción de transesterificación del aceite de soya con metanol. Se observó que todos los catalizadores soportados en nanotubos de trititanato de sodio son activos.
- En el caso de los catalizadores de carbonato de sodio, se determinó que los catalizadores NTNa% resultaron ser más activos que el Na₂CO₃ sin soportar y que el catalizador Na₂CO₃/Al₂O₃, teniendo la misma cantidad molar de carbonato de sodio, esto se atribuye probablemente a un efecto sinérgico entre el carbonato y el soporte de NT, así como a una mejor dispersión de las especies catalíticas.

- Se observó una correlación entre el rendimiento de biodiesel obtenido con los catalizadores NTNa% con la cantidad de sitios básicos fuertes encontrada por medio de TPD-CO₂. Este resultado indica que solamente los sitios básicos fuertes son capaces de deprotonar el metanol y catalizar la reacción de transesterificación de triglicéridos.
- Se encontró que el catalizador NTNa10 presentó la mayor actividad entre los catalizadores de carbonato de sodio, debido a una mayor cantidad de sitios básicos fuertes que en otros catalizadores de esa misma serie.
- En la serie de catalizadores modificados con diferentes carbonatos de metales alcalinos (NTM), el catalizador NTCs presentó la mayor actividad. Este resultado se puede atribuir a la mayor fuerza básica del carbonato de Cs en comparación con los otros carbonatos.
- En la serie de catalizadores NTM se observó que el rendimiento de biodiesel aumenta de la siguiente forma con el cambio de la naturaleza del metal alcalino Cs>Rb>K>Na. Esto se puede relacionar con el aumento del carácter básico del carbonato con el aumento de tamaño y electropositividad del metal usado.
- Se realizó la reacción de transesterificación por primera vez empleando diferentes carbonatos de metales alcalinos soportados en nanotubos de trititanato de sodio, obteniéndose buenos rendimientos y bajas viscosidades de biodiesel, y recuperándose el catalizador.

6. Bibliografía

- ¹ SENER. Secretaría de Energía. Balance Nacional de Energía. **2012**.
- ² A. C. Hansen, Q. Zhang, P. W. L. Lyne. *Bioresour. Tech.* **2005**, 96, 277.
- ³ D. M. Mitrovi, J. N. Janevski, M. S. Lakovic. *Therm. Sci.* **2012**, 16, 423.
- ⁴ Srivastava, R. Prasad. *Renew. Sust. Energy Rev.* **2000**, 4, 111.
- ⁵ K. T. Lee, M. K. Lam, A. R. Mohamed. *Biotechnol. Adv.* **2010**, 28, 500.
- ⁶ F. R. Ma, M. A. Hanna. *Bioresour. Tech.* **1999**, 70, 1.
- ⁷ I. M. Atadashi, M. K. Aroua, A. R. Abdul Aziz, M. M. N. Sulaiman. *Alexandria Eng. J.* **2014**, 53, 705.
- ⁸ J. M. Desante, J. Arregle, J. V. Delange. *SAE Technical Paper 980802*. **1998**.
- ⁹ A. Galadima, Z. N. Garba, B. M. Ibrahim. *Int. J. Pure App. Sci. Technol.* **2008**, 2, 138.
- ¹⁰ C. D. M. Araújo, C. C. Andrade, E. S. Silva, F. A. Dupas. *Renew. Sust. Energy Rev.* **2013**, 27, 445.

- ¹¹ D. Luna, J. Calero, E. D. Sancho, C. Luna, F. M. Bautista, A. A. Romero, A. Posadillo, C. Verdugo. *Fuel*. **2014**, 122, 94.
- ¹² Y. Wang, H. He, X. Liu, S. Zhu, X. Piao. *Fuel*. **2008**, 87, 216.
- ¹³ M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, Y. Sugimoto, S. Yamanaka, J. Hidaka. *Fuel*. **2008**, 87, 2798.
- ¹⁴ N. Santiago-Torres, I. Romero-Ibarra, H. Pfeifer. *Fuel Process. Tech.* **2014**, 120, 34.
- ¹⁵ L. K. Mudge, E. G. Baker, D. H. Mitchell, M. D. Brown. *J. Solar Energy Eng.* **1985**, 107, 89.
- ¹⁶ P. Hernández-Hipólito, M. García-Castillejos, E. Martínez-Klimova, N. Juárez-Flores, A. Gómez-Cortés, T.E. Klimova. *Catal. Today*. **2014**, 11, 220-222.
- ¹⁷ T. Kasuga, M. Hirasasu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. *Adv. Matter.* **1999**, 11, 1307.
- ¹⁸ T. Kasuga, M. Hirasasu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. *Langmuir*. **1998**, 14, 3160.
- ¹⁹ G. Knothe. *J. Am. Oil Chem.* **2000**, 77, 489.