



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS DE PELÍCULAS DE ZIRCONATO DE SODIO PARA LA PRODUCCIÓN
DE BIODIÉSEL**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. RICARDO EMILIANO GARCÍA MORALES

DRA. MONSERRAT BIZARRO SORDO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CIUDAD DE MÉXICO, MARZO DE 2024



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS DE PELÍCULAS DE ZIRCONATO DE SODIO PARA LA
PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL**

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. RICARDO EMILIANO GARCÍA MORALES



Ciudad de México, marzo de 2024

JURADO ASIGNADO:

Presidente	Dra. Verónica García Montalvo	Instituto de Química, UNAM
Vocal	Dra. América Rosalba Vázquez Olmos	ICAT, UNAM
Vocal	Dr. Gustavo Tavizón Alvarado	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dra. Issis Claudette Romero Ibarra	UPIITA, IPN
Secretario	Dr. Heriberto Pfeiffer Perea	Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO C-203

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Monserrat Bizarro Sordo

SUSTENTANTE:

Q. Ricardo Emiliano García Morales

A mi mamá, María Reyna Morales Chapa.

Porque este logro es nuestro.

Agradecimientos

Al proyecto DGAPA PAPIIT con clave IN102521 por el apoyo económico otorgado para la realización de este proyecto.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT) por la beca otorgada (CVU:1177268).

A la Dra. Monserrat Bizarro Sordo, por permitirme seguir formando parte de su equipo de trabajo, por todo el apoyo y la motivación. Gracias por ser uno de mis ejemplos a seguir y de admirar.

A los miembros del jurado, por su contribución para la mejora de mi trabajo.

Al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, por sus valiosas contribuciones a este trabajo, por demostrarme que sí se puede y por no desistir en el proceso, y al Dr. Agileo Hernández Gordillo, por su ayuda y contribución a este trabajo, ya que sin su guía seguiría realizando experimentos fallidos.

A la M. en C. Adriana Tejeda Cruz por su ayuda en la caracterización de las muestras y capacitación en el equipo de difracción de rayos X (DRX), a la Dra. Lourdes Soledad Bazán Díaz por su ayuda en la obtención de las imágenes de las muestras en el microscopio electrónico de barrido (SEM) y a la Quim. Karla Eriseth Reyes por los análisis termogravimétricos (TGA-DSC).

Al Dr. Jesús Uriel Balderas Aguilar, por todos los consejos, apoyo e interés en mi trabajo, gracias por ser una gran persona y un excelente investigador.

Al Dr. Carlos David Ramos Vilchis, por la facilitación de los primeros sustratos de alúmina para depositar.

A la secretaria técnica del Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, Q.F.B. Josefina Tenopala García, por su infinita paciencia y apoyo en los trámites y resolución de dudas.

A Alberto Bernal Díaz, por ser mi amigo y compartir conmigo juegos, risas, comida y conocimiento.

Al Dr. José Amauri Serrano Lázaro, Miranda García Ávila e Itzel Irán Mora Gamez; por esas tardes de café y amistad.

A los pequeños del laboratorio C203, Mariana Gutiérrez Hernández, Reneé Paulina Suárez Viscarra, Miguel Ángel Duarte Velasco e Israel Barranco Peña, por permitirme enseñarles algo, aunque sea sólo una vez.

A mis amigos Leonardo Javier Morales Serapio, Yadira Alexa Ruiz Ortegón y Anna Kristina Márquez Guerrero, por ser mi apoyo y mi lugar seguro, los quiero muchos chiquitines.

A Laura Raquel Martínez Gamero y su familia, por ser una nueva familia para mí.

A Eugenia María Hernández Hernández, por escucharme, apoyarme y ser lo mejor que me dejó la facultad.

A Luz Angélica Guadalupe Preciado Cruz, por ser parte fundamental de esta etapa y ayudarme a superar los retos, no importa cuán grandes o pequeños, uno por uno.

A Mariela Alva Alva, por siempre motivarme a cumplir mis metas y ayudarme a comprender que no importa que existan malos días, siempre y cuando uno se mantenga constante en el proceso.

A todos aquellos amigos y familiares que durante este proceso indiscutiblemente me brindaron una palabra de aliento, una comida, una plática o simplemente un lugar para estar y estar tranquilo.

Gracias por creer en mí cuando yo no podía.

Resumen

Una alternativa al uso de los combustibles fósiles son los biocombustibles, principalmente el biodiésel, que se sintetiza a partir de aceite vegetal y metanol, en presencia de un catalizador. Los catalizadores más utilizados para esta reacción suelen ser sustancias ácidas o básicas homogéneas que generan una gran cantidad de aguas residuales durante el proceso de purificación y, además, no se pueden recuperar del medio de reacción.

Por lo anterior, se han realizado investigaciones donde se utilizan catalizadores sólidos heterogéneos que eviten la generación de aguas residuales. Uno de los candidatos ha sido el zirconato de sodio (Na_2ZrO_3), debido principalmente a sus propiedades básicas superficiales. Este material se ha utilizado en forma de polvo para la producción de biodiésel. Sin embargo, el uso de materiales en polvo dificulta su recuperación del medio de reacción, por lo que tener un material anclado a un sustrato que pueda retirarse de manera efectiva, facilitaría la separación de los componentes al final de la reacción.

Para este trabajo, se sintetizó el Na_2ZrO_3 mediante una nueva ruta de síntesis en disolución, obteniendo el material tanto en polvo y, por primera vez, en forma de película, sobre sustratos de alúmina (Al_2O_3), mediante un depósito manual. Se utilizaron acetilacetato de zirconio, citrato de sodio y ácido cítrico como precursores en disolución y se variaron las concentraciones del ácido cítrico para observar su efecto en la síntesis del material.

Las películas de Na_2ZrO_3 se caracterizaron por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y se evaluaron en la reacción de producción de biodiésel, utilizando aceite de soya comercial Nutrioli® y metanol, donde exhibieron hasta un 98% de rendimiento, en 180 minutos, a 65°C y con una relación molar 50 a 1 de metanol a aceite. Los productos de la reacción de biodiésel se evaluaron por espectroscopía de infrarrojo y cromatografía de gases, corroborando que las películas presentan actividad catalítica en la producción de biodiésel.

Índice general

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Hipótesis	4
1.2	Objetivos	4
1.2.1	Objetivo general	4
1.2.2	Objetivos particulares	4
2	MARCO TEÓRICO	5
2.1	Biocombustibles	5
2.2	Biodiésel	5
2.2.1	Síntesis del biodiésel	8
2.3	Catalizadores más utilizados	9
2.3.1	Catalizadores homogéneos	10
2.3.2	Catalizadores heterogéneos	15
2.3.3	Catalizadores enzimáticos	19
2.4	Zirconato de sodio (Na_2ZrO_3)	20
2.5	Materiales en forma de película	21
2.5.1	Spin coating	21
2.5.2	Rocío pirolítico asistido por ultrasonido	24
3	DESARROLLO EXPERIMENTAL	25
3.1	Síntesis de Na_2ZrO_3	25
3.1.1	Polvo	25
3.1.2	Depósito de películas	25
3.2	Producción de biodiésel	27
3.3	Caracterización	28
3.3.1	Caracterización del Na_2ZrO_3	28
3.3.2	Caracterización de los productos de transesterificación	35
4	RESULTADOS	38
4.1	Polvos	38
4.1.1	TGA-DTA	38
4.1.2	Difracción de rayos X	40
4.1.3	Producción de biodiésel	42
4.1.4	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier	44
4.1.5	Cromatografía de gases	45
4.2	Películas	47
4.2.1	Difracción de rayos X	49
4.2.2	Microscopía electrónica de barrido	53
4.2.3	Evaluación de las películas	56
5	DISCUSIÓN	61
5.1	Propuesta de una nueva síntesis	61

5.2	Efecto del ácido.....	61
5.3	Depósito de películas.....	62
5.4	Pruebas de producción de biodiésel	64
6	CONCLUSIONES.....	65
6.1	Perspectiva a futuro.....	65
7	BIBLIOGRAFÍA	67

Índice de figuras

Figura 2.1. Representación de la reacción de transesterificación de un ácido graso para la producción de biodiésel, en color rojo se indica los elementos que conforman al biodiésel.	6
Figura 2.2. Mecanismo de reacción para la reacción de transesterificación de un triglicérido en medio ácido.....	11
Figura 2.3. Mecanismo de reacción para la reacción de transesterificación de un triglicérido en medio básico.....	13
Figura 2.4. Saponificación de un ácido graso en presencia de NaOH.	14
Figura 2.5. Mecanismo de reacción propuesto para la producción de bioídesel utilizando CaO como catalizador [62].....	18
Figura 2.6. Etapas del proceso de "Spin Coating". a) Depósito. b) Aceleración. c) Flujo constante d) Evaporación [79].....	23
Figura 3.1. Montaje experimental para la producción de biodiésel.	28
Figura 3.2. Equipo SDT Q600 puede determinar cambios simultáneos de masa y reacciones caloríficas en el material.	29
Figura 3.3. Gráfico para la deducción de la ley de Bragg [86].....	31
Figura 3.4. Geometría Bragg-Brentano en DRX. 1. Muestra. 2. Fuente de Rayos X. 3. Rendija 4. Monocromador 5. Detector. 6. Círculo de Rowland [86].	32
Figura 4.1. TGA de disoluciones de acetilacetato de zirconio con diferentes ácidos: a) Muestra sin ácido (control), b) ácido acético, c) ácido nítrico y d) ácido cítrico.	39
Figura 4.2. Estructura cristalina de la fase monoclinica del Na_2ZrO_3 , azul: zirconio; rojo: oxígeno; y morado: sodio.....	40
Figura 4.3 Patrones de DRX para las muestras en polvo del Na_2ZrO_3 con diferentes relaciones molares de sodio y ácido cítrico.	42
Figura 4.4 Rendimiento del Na_2ZrO_3 en polvo para la reacción de producción de biodiésel para las muestras ZNC-131, ZNC-132, ZNC-133 y ZNC-163.	44
Figura 4.5 Espectros de ATR-FTIR de a) biodiésel obtenido con las diferentes muestras del Na_2ZrO_3 en polvo; b) glicerol obtenido en la reacción de producción de biodiésel a 60 minutos de reacción.	45
Figura 4.6. Cromatogramas de biodiésel obtenidos a diferentes tiempos, a 65 °C utilizando 3% en peso del Na_2ZrO_3 en polvo como catalizador.	46
Figura 4.7 Patrón de difracción de rayos X de un sustrato de cuarzo dopado con sodio durante el depósito de una película de Na_2ZrO_3	48
Figura 4.8 Patrón de DRX para las muestras de Na_2ZrO_3 depositadas sobre un sustrato de AlN.	50
Figura 4.9. Patrón de DRX de una película de Na_2ZrO_3 sobre Al_2O_3	51
Figura 4.10. Planos cristalográficos (200) y (400) del Na_2ZrO_3 ; azul: zirconio; rojo: oxígeno; y morado: sodio.....	53
Figura 4.11. Imágenes de SEM de las películas de Na_2ZrO_3 por electrones A) secundarios y B) retrodispersados.....	54
Figura 4.12. Grosor de una película de Na_2ZrO_3 por imagen de SEM.	54
Figura 4.13. Mapeo de elementos químicos de una película de Na_2ZrO_3	56
Figura 4.14. Evaluación del tiempo en la producción de biodiésel utilizando películas de Na_2ZrO_3	57
Figura 4.15. FTIR de biodiésel a diferentes tiempos de reacción.	58
Figura 4.16. Evaluación de la relación molar de MeOH en la producción de biodiésel utilizando películas de Na_2ZrO_3	59
Figura 4.17. Evaluación de la reusabilidad del Na_2ZrO_3 durante 5 ciclos.....	60

Índice de tablas

<i>Tabla 3. 1. Condiciones de depósito por Spin Coating</i>	26
<i>Tabla 4. 1. Muestras de Na₂ZrO₃ depositadas en forma de película</i>	49
<i>Tabla 4.2. Coeficientes de textura (T_{Chkl}) para el Na₂ZrO₃ en película.</i>	52
<i>Tabla 4.3. Composición atómica de las muestras por EDS.</i>	55

1 Introducción

Durante el último siglo, la demanda de combustibles fósiles ha aumentado en todo el mundo, así como la emisión de dióxido de carbono (CO₂) y gases de efecto invernadero que se emiten a la atmósfera. De acuerdo con Foster y Ezinga [1], en el 2019 los combustibles fósiles comprendían el 80% de la demanda de energía primaria a nivel mundial y aproximadamente dos tercios de las emisiones globales de CO₂, aunque se cree que pueden ser mayores; y que para el 2050, si la proporción actual de combustibles fósiles se mantiene, la demanda energética casi se duplicará y las emisiones de carbono superarán el límite provocando un posible aumento de temperatura global mayor a 2°C. Estos panoramas han provocado la búsqueda de alternativas energéticas que satisfagan las necesidades del nuevo mundo con el objetivo de frenar estas tendencias, lo que conlleva a la creación y utilización de nuevas tecnologías y aprovechamiento de recursos nuevos o poco convencionales. Entre los tipos de energía alternativa más utilizados se encuentran la energía eólica, la solar, la hidráulica y los biocombustibles [2].

Una alternativa a los combustibles fósiles es la producción de combustibles provenientes de la biomasa, es decir, de la materia orgánica. Éstos se denominan biocombustibles, y cuentan con varias ventajas frente al diésel convencional [3]:

1. Pueden adaptarse ampliamente a las estaciones de servicio existentes.
2. Pueden utilizarse con vehículos actuales.
3. Disponibles fácilmente a partir de fuentes comunes de biomasa.
4. Reducen la producción de gases de efecto invernadero.

Por lo anterior, los biocombustibles se han vuelto más atractivos para varios países, ya que aportan numerosos beneficios para el medio ambiente, la economía y los consumidores.

Entre estos nuevos combustibles hay uno que destaca debido a su fácil síntesis y gran potencial: el biodiésel, el cual se puede generar a partir de la transesterificación de los triglicéridos presentes en las grasas animales y aceites vegetales, con alcoholes de cadena corta, como metanol (CH₃OH). Para llevar a cabo esta reacción es necesario el uso de un catalizador ácido o básico, obteniéndose como producto

principal el biodiésel y glicerol como subproducto. Por ende, existen varias materias primas que se pueden utilizar para la producción de biodiésel, como aceites comestibles (incluso usados), aceites no comestibles, microalgas, entre otros [4].

El biodiésel puede usarse en motores diésel existentes en forma cruda (B100) o en forma mezclada con o sin modificaciones mecánicas [5]. Otra ventaja es que como existen menos emisiones de monóxido de carbono, el biodiésel proporciona un mejor rendimiento del motor, al mismo tiempo de que aumenta la vida operativa de un motor debido a sus propiedades lubricantes. Además, el biodiésel es menos volátil ya que tiene una temperatura de ebullición más alta, por lo que su transporte y almacenamiento es fácil [6].

Otro punto a favor es que tiene un ciclo de carbono cerrado, esto significa que la cantidad de dióxido de carbono absorbido, por ejemplo, durante el desarrollo de una semilla y crecimiento de una planta, es equivalente a la cantidad que es liberada durante la combustión. Además, como es un producto oxigenado, proporciona una combustión completa del combustible [6]–[8].

Entre los catalizadores más utilizados para esta reacción se utilizan sustancias ácidas como ácido sulfúrico (H_2SO_4) o básicas como hidróxido de sodio (NaOH) o de potasio (KOH) en el medio de reacción homogéneo; sin embargo, éstas dificultan la separación y purificación de los productos debido a que producen corrosión del medio. Además, el agua utilizada durante los procesos de separación y purificación de los productos es un desecho contaminante para el medio ambiente, ya que en la mayoría de los casos no es posible la recuperación del catalizador. Por lo anterior, se han realizado investigaciones donde se utilicen catalizadores menos contaminantes y más amigables con el medio ambiente como son los catalizadores en fase heterogénea, los cuales reducen los costos de purificación [4], [9], [10].

Entre los catalizadores heterogéneos más utilizados se encuentran los óxidos metálicos, zeolitas, resinas intercambiadoras de iones, cerámicos con base en litio y alúmina impregnada con sales, porque estos catalizadores pueden separarse fácilmente de la mezcla de reacción y pueden reutilizarse [3], [11]. De acuerdo con Torres-Rodríguez y colaboradores [11], el óxido de calcio (CaO) ocupa una posición

privilegiada entre los óxidos empleados como catalizadores en la producción de biodiésel debido a su alto rendimiento de reacción de 98% después del primer ciclo. Además, se han realizado modificaciones de CaO u óxido de zinc (ZnO) con otros metales las cuales han llamado considerablemente la atención ya que estos polvos han mostrado alta basicidad superficial para llevar a cabo reacciones, baja solubilidad y bajo costo de preparación para la producción de biodiésel.

Unos de los materiales que han demostrado estas características son los zirconatos de metales alcalinos debido a sus propiedades básicas superficiales, utilizándose principalmente para la captura de CO₂ [12]–[16], producción de metano e hidrógeno [17], [18] y reacciones catalíticas para la producción de biodiésel [19]–[21] y de carbonato glicerol [22]. Entre los trabajos destaca el uso del zirconato de sodio (Na₂ZrO₃), debido a que exhibe una alta estabilidad térmica y su síntesis en estado sólido es muy conocida [14]. En esta ruta de síntesis se utilizan típicamente carbonato de sodio (Na₂CO₃) y óxido de zirconio (ZrO₂) como sales precursoras, las cuales se mezclan y se calcinan a una temperatura de 900°C produciendo un polvo homogéneo.

Por otra parte, se debe mencionar que el uso de materiales en polvo dificulta la recuperación del catalizador del medio de reacción, por lo que tener el material en forma de película delgada depositada sobre un sustrato que pueda retirarse de manera efectiva facilitaría la separación de los componentes al final de la reacción. Esto a su vez beneficiaría al proceso disminuyendo tiempo y pasos extras al momento de la separación y purificación. Sin embargo, para obtener una película depositada sobre un sustrato mediante una vía química, es necesario producir una disolución homogénea con las sales precursoras. Desafortunadamente, el ZrO₂ es muy estable y no es soluble en agua ni en disolventes orgánicos [23]. Así que para obtener una disolución que contenga zirconio, se debe encontrar una sal de este metal que sí sea soluble.

1.1 Hipótesis

Si se utiliza acetilacetato de zirconio y citrato de sodio como sales precursoras de zirconio y sodio, respectivamente, se podrá obtener una disolución homogénea que permita el depósito de películas de zirconato de sodio (Na_2ZrO_3) sobre sustratos, capaces de llevar a cabo la reacción de producción de biodiésel.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

- Sintetizar películas de Na_2ZrO_3 y evaluar su actividad catalítica en la reacción de transesterificación para la producción de biodiésel, utilizando aceite de soya y metanol como precursores.

1.2.2 Objetivos particulares

- Proponer una nueva ruta de síntesis para el Na_2ZrO_3 , a partir de sales metal-orgánicas en disolución.
- Encontrar un método para depositar las disoluciones precursoras y obtener el material Na_2ZrO_3 en forma de película adherida a un sustrato.
- Caracterizar las películas de Na_2ZrO_3 mediante técnicas estructurales y microestructurales.
- Evaluar y cuantificar la producción de biodiésel utilizando las películas de Na_2ZrO_3 .
- Analizar el biodiésel a partir de técnicas espectroscópicas.

2 Marco teórico

En los últimos años, los biocombustibles se han presentado como una posible alternativa más verde al diésel convencional debido a su origen, por lo que se han llevado a cabo múltiples investigaciones para mejorar y hacer más eficiente su producción y que su uso sea costeable para hacer frente al mercado actual.

2.1 Biocombustibles

Cuando se producen combustibles a partir de la biomasa, formalmente se llaman biocombustibles. Por otra parte, la biomasa es la materia orgánica proveniente de los desechos de la industria agrícola y urbana, capaz de ser utilizada para la generación de calor, electricidad y combustibles, esto de acuerdo con la división de Energía de la Comisión Europea [24]. Los biocombustibles pueden ser sólidos, líquidos y gaseosos, como son el biocarbón, el biodiésel y el biogas, respectivamente [3].

Entre los biocombustibles más populares se encuentran el etanol (C_2H_6O), proveniente de la caña de azúcar, maíz, trigo o yuca; y el biodiésel, obtenido principalmente del aceite de soya, canola y girasol. Cabe destacar que el etanol se puede producir a partir de recursos económicos de biomasa procedentes de residuos agrícolas y forestales, como plantas herbáceas y leñosas. Por lo tanto, la producción de bioetanol (proveniente de la biomasa) es una excelente manera de reducir los costos de las materias primas. Por otro lado, la producción de biodiésel es la más popular debido a que el proceso de formación es más rápido y sencillo en comparación con la producción de otros biocombustibles como el etanol o el metano [3].

2.2 Biodiésel

El biodiésel es un biocombustible considerado como una fuente de energía renovable y como una alternativa a los combustibles fósiles. Se puede sintetizar a partir de aceites de origen vegetal o animal y de alcoholes de bajo peso molecular como son el metanol y el etanol, mediante una reacción de transesterificación (Figura 2.1), donde se utiliza un catalizador y temperaturas que oscilan en promedio entre los 60 y 70 °C [25]. El componente principal de los aceites son los triglicéridos,

los cuales son ésteres provenientes de ácidos grasos de cadena larga unidos a un esqueleto de glicerol; los triglicéridos pueden contener distintos tipos de ácidos grasos en su estructura, y estos se encontrarán en diferentes proporciones dependiendo del origen del aceite.

De acuerdo con la definición de la Sociedad estadounidense para pruebas y materiales (ASTM, por sus siglas en inglés), especificación D6751-08, el biodiésel se define como los ésteres mono alquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales o de grasas animales, para su uso en motores de ignición por compresión (motores diésel). Esta especificación es para biodiésel 100% puro antes de su uso o mezcla con combustible diésel.

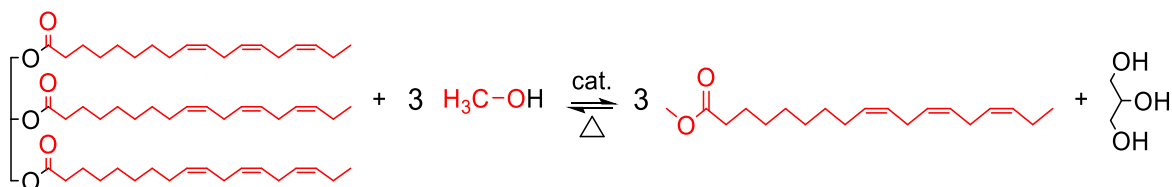


Figura 2.1. Representación de la reacción de transesterificación de un ácido graso para la producción de biodiésel, en color rojo se indica los elementos que conforman al biodiésel.

Por otro lado, el diésel, también conocido como gasóleo, es un derivado del petróleo que está conformado por tres cuartas partes de hidrocarburos saturados y otra cuarta parte de aromáticos. No se mezcla con etanol y cuenta con aditivos que mejoran sus propiedades. El 81 % de su composición es carbono [26].

Tanto los aceites de origen vegetal como las grasas de origen animal desempeñan un papel importante en la producción de los combustibles alternativos; aunque se consideran recursos renovables y cuentan con una estructura química similar (cadenas largas de hidrocarburos), tienen propiedades fisicoquímicas diferentes, entre las que destaca una mayor viscosidad (35 a $50 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) [3] en comparación a la del gasóleo (1.3 a $4.1 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) [5]. Inclusive si se usaran en concentraciones cercanas al 1%, a largo plazo pueden provocar depósitos en el motor, gelificación del aceite lubricante, atascamiento de anillos, entre otros problemas de mantenimiento y reducir la vida útil del motor.

Sin embargo, una vez que estas grasas o aceites se someten al proceso de transesterificación para producir biodiésel, la viscosidad disminuye (4 a $5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) [5], [27], lo que le permite que pueda utilizarse en motores diésel. El biodiésel se ha utilizado principalmente, en mezclas con diésel, en proporciones al 5% en volumen (B5) para usos en hogares, del 6% al 20% (B6 a B20) para usos múltiples donde no se requiere una modificación en la maquinaria del motor o del equipo de acuerdo con la especificación de la ASTM D7467- 15c1. E inclusive puede utilizarse el biodiésel sin mezclarse (B100) si se toman las medidas y precauciones necesarias en los motores [5].

Entre las múltiples ventajas que ofrece el biodiésel, se pueden enlistar la siguientes [27]:

- Renovable.
- Es de baja toxicidad.
- Puede producirse a partir de fuentes agrícolas o reciclables.
- Puede utilizarse en la mayoría de los equipos para diésel con modificaciones menores o sin modificaciones.
- Se emite menor cantidad de gases contaminantes y de efecto invernadero.
- Es más eficiente energéticamente hablando.
- Puede sustituir al combustible diésel derivado del petróleo.

Entre las ventajas que vale la pena recalcar se encuentra la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, ya que cuando las plantas de las que se extraen los aceites crecen, requieren de CO_2 del aire para su formación y crecimiento (tallos, raíces, hojas y semillas). Una vez extraído el aceite de las semillas, éste se convierte en biodiésel. Cuando el biodiésel se quema, se liberan CO_2 y otras emisiones que regresan a la atmósfera. En definitiva, la mayor parte de este CO_2 emitido no se suma a la concentración neta de CO_2 en el aire porque la próxima cosecha de semillas reutilizará el CO_2 a medida que crezca. Una pequeña fracción del carbono emitido proviene de combustibles fósiles y productos químicos utilizados en la agricultura y en el proceso de producción de biodiésel [5].

Otro punto por destacar en la producción de biodiésel es que para su producción pueden utilizarse aceites ya utilizados, como pueden ser aceite de cocina o aceites de freír de negocios de comida rápida, principalmente. Y es que, a nivel global, se generan cerca de 16.5 millones de toneladas anuales de aceite utilizado entre la industria de la comida y los hogares [9], el cual suele llegar directamente al sistema de drenaje, logrando contaminar hasta 40,000 litros de agua potable [28]. Por si fuera poco, una vez enfriado el aceite se endurece y puede llegar a obstruir tuberías o cañerías.

A partir del 2018 en la Ciudad de México [29] se emitió la norma ambiental NADF-012-AMBT-2015 con el objetivo de facilitar su aprovechamiento y valorización para reincorporarlos a procesos productivos (como la producción de biodiésel), por lo que ahora la ciudadanía debe de separar las grasas y los aceites comestibles usados ya sean de origen animal o vegetal, grasas desmoldantes, aceites de corte, aceites rancios o caducos y los provenientes de trampas de grasa, y depositarlos directamente en contenedores con tapa debidamente cerrados [28].

El uso de aceite de cocina usado como materia prima para la producción de biodiésel hace que el proceso sea muy económico debido a su bajo costo, está fácilmente disponible y no causa ningún problema ambiental. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que después del proceso de calentamiento, el aceite tiene un contenido muy alto de ácidos grasos libres (FFA, por las siglas en inglés de *free fatty acids*) y agua, lo que afecta directamente al rendimiento de la reacción de transesterificación, por lo que es necesario realizar tratamientos previos antes de llevar a cabo la producción de biodiésel, tomando también en cuenta el tipo de catalizador y las condiciones para llevar a cabo la reacción [6].

2.2.1 Síntesis del biodiésel

Como se mencionó anteriormente, para llevar a cabo la reacción también es necesario del uso de un catalizador y de 3 moles de alcohol por 1 mol de triglicérido para producir el éster correspondiente, por lo que la correcta elección del alcohol y del catalizador son fundamentales para alcanzar buenos rendimientos.

El alcohol más utilizado es el metanol, debido a su bajo costo, su fácil disponibilidad, aunque también pueden utilizarse otros alcoholes de cadena corta para la producción de biodiésel como el etanol, propanol, butanol y alcoholes amílicos [25]. Si se usa el metanol, se obtendrán ésteres metílicos (FAME, por las siglas en inglés de *fatty acid methyl esters*), mientras que si se utiliza etanol se obtendrán ésteres etílicos (FAEE, por las siglas en inglés de *fatty acid ethyl esters*).

De acuerdo con la Figura 2.1, la reacción de transesterificación es una reacción reversible, por lo que es necesario añadir un exceso de alcohol para optimizar el rendimiento de la reacción; por eso es más rentable colocar más cantidades de metanol que de otro alcohol. Además, los FAME tienen un mejor rendimiento máximo de motor en comparación con los FAEE, debido a que son más volátiles y menos viscosos que los FAEE [25], por lo que el metanol es el alcohol más eficiente para la producción de biodiésel.

Otro factor es el uso de catalizadores, que pueden ser ácidos o bases en sistemas homogéneos o heterogéneos.

2.3 Catalizadores más utilizados

Como ya se ha mencionado, la transesterificación se lleva a cabo principalmente en presencia de un catalizador. Los catalizadores se pueden clasificar en homogéneos, heterogéneos y enzimáticos.

Las ventajas que tienen los catalizadores homogéneos es que son baratos, de alta disponibilidad y tienen una excelente actividad catalítica. Por otro lado, los catalizadores heterogéneos son más baratos, reutilizables, respetuosos con el medio ambiente, toleran grandes cantidades de FFA, producen una baja cantidad de efluentes y facilitan la separación de los productos al final de la reacción. Los catalizadores enzimáticos, como las lipasas microbianas, permiten la conversión de FFA en biodiésel, su actividad no se ve mermada por la cantidad de agua presente en la reacción, pueden extraerse de diferentes fuentes, tienen alta estabilidad y producen altos rendimientos de biodiésel (alrededor del 90%) [9].

2.3.1 Catalizadores homogéneos

La reacción de transesterificación del biodiésel utilizando un catalizador homogéneo se considera relativamente rápida y puede lograr una alta conversión en poco tiempo, y pueden ser de dos tipos, la catálisis ácida y la básica. Por otra parte, la eliminación de estos catalizadores es técnicamente difícil y conlleva un coste adicional para el producto final [45,46].

2.3.1.1 Catálisis ácida

Los aceites como el de *Jatropha curcas*, caucho, aceites de tabaco y los aceites de cocina usados contienen una gran cantidad de FFA. En estos aceites, un catalizador ácido es más favorable que un catalizador básico porque la reacción no genera jabón. Los catalizadores ácidos son tolerantes a los ácidos grasos libres incluso en concentraciones mayores al 1% en peso de FFA [30]. Generalmente se utilizan ácidos fuertes como ácido clorhídrico, fosfórico, sulfúrico y sulfónicos [31]. Sin embargo, la transesterificación catalizada por ácido es especialmente sensible a la concentración de agua, disminuyendo su eficacia.

Se ha reportado que una pequeña cantidad de agua (0.1 % en peso) en la mezcla de reacción afecta el rendimiento de FAME de la transesterificación de aceite vegetal con metanol. Si la concentración de agua es del 5% en peso, la reacción se inhibe casi por completo. Canakci y Van Gerper [32] llevaron a cabo reacciones simultáneas de esterificación y transesterificación con catalizadores ácidos donde el rendimiento de la reacción de producción de biodiésel obtenido fue superior al 90 %, con un contenido de agua inferior al 0.5 % en peso. Sin embargo, no se aborda la causa de la diferencia observada en la sensibilidad de la transesterificación al agua utilizando catalizadores básicos o ácidos.

Dado que el agua puede formar complejos disolvente-protón con menor fuerza ácida que los complejos de protones con metanol, se puede esperar que exista una desactivación del catalizador con mayores concentraciones de agua. Los complejos de metanol-protón ricos en agua, que son menos hidrofóbicos que los grupos protón-metanol, solo pueden dificultar que las especies catalíticas (H^+) se acerquen a las moléculas hidrofóbicas de los triglicéridos (y posiblemente de los diglicéridos)

que eventualmente contribuyen a la desactivación del catalizador. En presencia de agua en la materia prima o cuando se produce agua en cantidades significativas, algunos catalizadores pueden desactivarse mediante hidratación. También se encontró que el aumento de la concentración de agua afecta a la transesterificación más que la esterificación [4].

El mecanismo de reacción para la transesterificación en medio ácido se explica en la Figura 2.2, donde se puede observar el grupo metanol-protón, derivado de la protonación del alcohol por el medio ácido, especie que inicia la transferencia de protón hacia el grupo carboxilo del triglicérido activando al carbonilo para así formar un carbocatión terciario susceptible a un ataque nucleofílico.

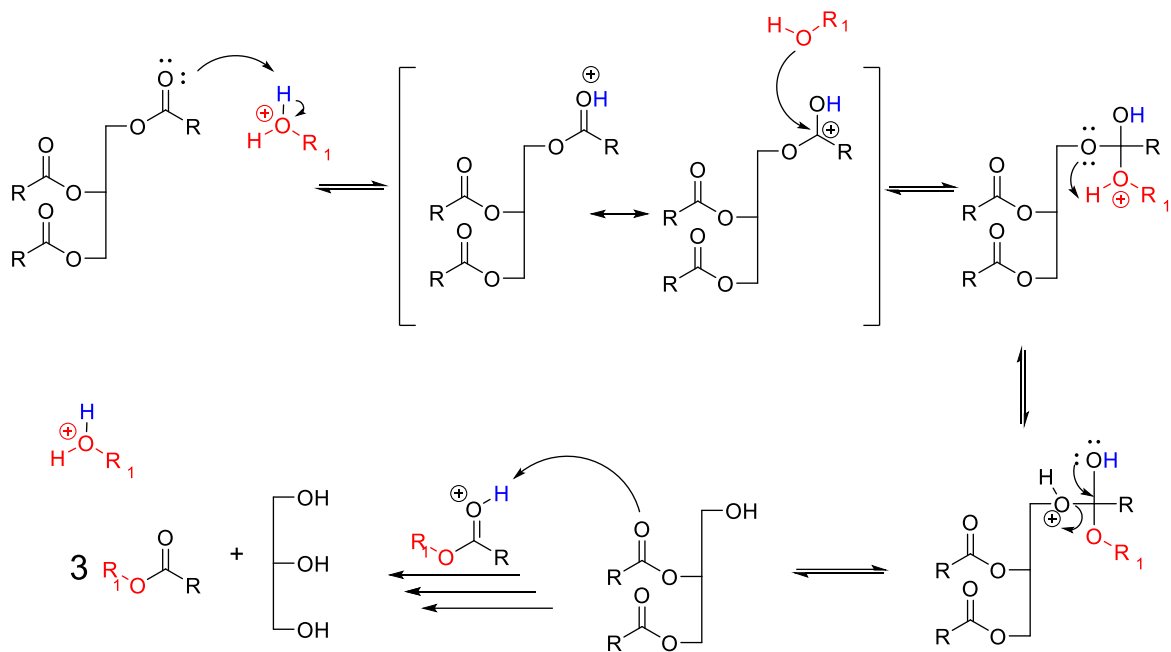


Figura 2.2. Mecanismo de reacción para la reacción de transesterificación de un triglicérido en medio ácido.

Sin embargo, los catalizadores ácidos requieren temperaturas más altas y un tiempo de reacción más largo con respecto a los catalizadores básicos, y pueden provocar corrosión no deseada en el equipo debido a las interacciones salinas. Por lo tanto, en la práctica, para reducir el tiempo de reacción, el proceso con un catalizador ácido se adapta como un pretratamiento cuando se necesitan convertir FFA en

ésteres, este proceso va seguido de la adición de un catalizador básico para la transesterificación y así transformar los triglicéridos presentes a ésteres [3].

Debido a que los ácidos incluyen reactivos de esterificación y actúan como disolvente en este proceso, la esterificación y la transesterificación ocurren en una sola etapa [31].

En los últimos años, un gran número de investigadores han utilizado ácidos de Lewis o Brønsted como catalizadores para la reacción de transesterificación en sistemas homogéneos y heterogéneos [33].

Nye y colaboradores [34] emplearon varios alcoholes con aceite de freír usado, incluidos metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-etoxietanol utilizando como catalizadores H_2SO_4 y KOH , y descubrieron que los ésteres catalizados por ácidos tenían un mejor rendimiento que los ésteres catalizados por álcalis. Esta reacción, sin embargo, alargó el tiempo de reacción.

Al-Widyan y Al-Shoukh [35] revelaron que el biodiésel catalizado por ácido sulfúrico tiene una densidad relativa muy similar a la del diésel cuando se utiliza una concentración de ácido entre 1.5 y 2.25 M, y se coloca un exceso del 100% del alcohol para llevar a cabo la síntesis, disminuyendo de igual manera los tiempos de reacción [6].

2.3.1.2 Catálisis básica

Por otro lado, la producción de biodiésel por medio de la catálisis básica es más rápida que la ácida y comercialmente es más utilizada a escala industrial [3]. En la Figura 2.3 se muestra el mecanismo de reacción en medio básico, donde se puede observar que esta vez el ataque del nucleófilo al carbonilo es directo, lo que provoca que el número de pasos intermediarios por los que pasa la reacción sean menores al no existir una activación del carbonilo. Si sumamos eso al hecho de que los catalizadores alcalinos son menos corrosivos que los compuestos ácidos, los procesos industriales suelen favorecer el uso de los catalizadores básicos.

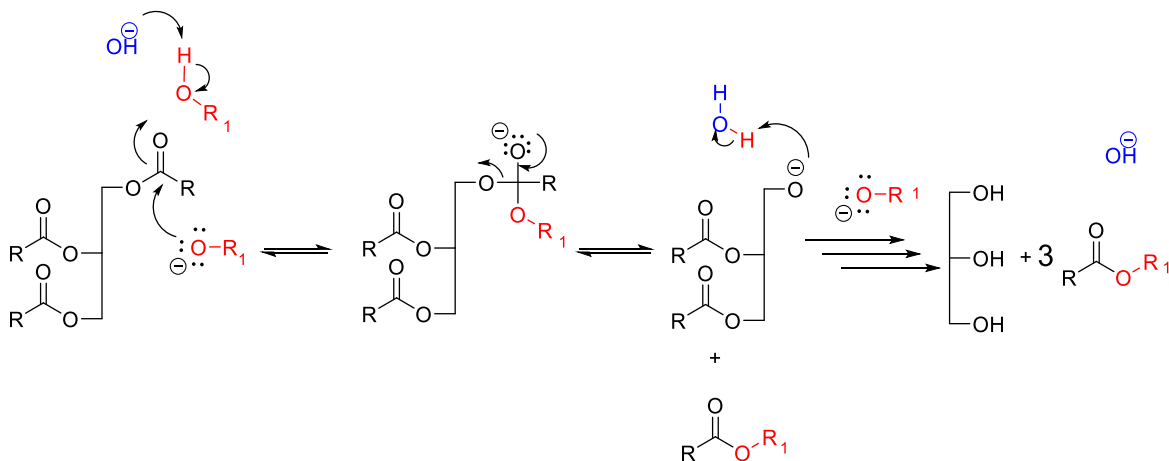


Figura 2.3. Mecanismo de reacción para la reacción de transesterificación de un triglicérido en medio básico.

La reacción de transesterificación es catalizada por hidróxidos [3], [6], [7], [35]–[38] o alcóxidos [30], [38] de metales alcalinos, así como por carbonato de sodio [40]. Los catalizadores alcalinos dan un buen rendimiento cuando se utilizan materias primas de alta calidad, es decir, cuyos niveles de FFA sean menores al 1% en peso y con un contenido de agua menor al 0.5% en peso [3]. Esta reacción se lleva a cabo a una temperatura de entre 60 a 65 °C a presión atmosférica con un exceso de alcohol, normalmente metanol.

La proporción molar de alcohol a aceite suele ser de a partir 6:1, siendo esta proporción al menos dos veces mayor que la proporción estequiométrica de alcohol como se describió más atrás.

Los alcóxidos alcalinos, como el alcóxido de sodio, son de los catalizadores más reactivos porque el rendimiento de FAME que se puede lograr es superior al 98% en un corto tiempo de reacción de 30 min. Cuando se utilizan hidróxidos alcalinos (NaOH, KOH) a menudo se necesitan varias horas para completar la reacción debido a que los hidróxidos alcalinos son menos activos, pero más baratos que los alcóxidos alcalinos. Sin embargo, si sólo se aumenta el porcentaje de hidróxidos con respecto al aceite en 1% o 2%, el rendimiento de FAME puede mejorar y, por lo tanto, ser una buena alternativa a los alcóxidos alcalinos [37].

Sin embargo, cuando los aceites contienen cantidades importantes de FFA, éstos producirán jabón con mayor facilidad por la reacción de saponificación, dado que el catalizador base neutraliza los FFA para producir agua y jabón, como se muestra en la Figura 2.4 y, por consiguiente, la actividad del catalizador disminuye. Al producir jabones, se inhibe la separación de biodiésel, glicerina y el agua de lavado, lo que resulta en un bajo rendimiento de biodiésel, un aumento en la viscosidad del biodiésel, la formación de una emulsión y una difícil separación del producto [6].

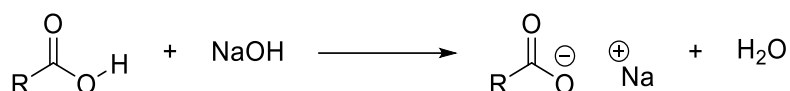


Figura 2.4. Saponificación de un ácido graso en presencia de NaOH.

Además, dado que los catalizadores básicos homogéneos se disuelven, principalmente, en la fase de glicerol y alcohol, una vez completada la reacción no pueden reciclarse para experimentos posteriores, el biodiésel crudo debe purificarse mediante un proceso de lavado con agua o una destilación a alta temperatura en condiciones de presión reducida [3].

Sivakumar y colaboradores [41] produjeron biodiésel a partir de la espuma de desechos lácteos como materia prima y el rendimiento alcanzó hasta un 96.7 % en las condiciones óptimas: KOH 1.2 % en peso; relación molar de metanol a aceite 6:1; temperatura de reacción 75°C; tiempo de reacción 30 min a 350 rpm.

Demirbas [42] reportó un transesterificación bastante rápida utilizando 100 g de aceite vegetal en 200 mL metanol con 0.8 g de sodio fresco, con el fin de catalizar la reacción con metóxido de sodio. La transesterificación se completó en un intervalo de 2 a 5 minutos a temperatura ambiente (20 a 25 °C) utilizando metóxido de sodio, en comparación con 60 a 360 minutos en procesos catalizados por ácidos y otras bases a temperaturas más altas de 30 a 65 °C.

Durante la transesterificación, la glicerina que se forma necesita ser eliminada para evitar productos de oxidación indeseados, como el formaldehído o acetaldehído, cuando se quema porque ambos representarían un peligro para la salud [43].

Allawzi y Kandah [44] investigaron la transesterificación de residuos de aceite de soya utilizando concentraciones de etanol de 30 a 40 % vol, KOH 9 a 14 g/L y tiempos de reacción de 30 a 180 min. En las condiciones ideales de concentración de catalizador de 12 g/L y 30 % de etanol, los rendimientos fueron del 78.5 %, donde determinaron que los factores que tiene más efecto en el rendimiento de la reacción son el tiempo y la cantidad de catalizador, mientras que la relación de aceite a alcohol no tiene tanta influencia.

Algunos investigadores examinaron la actividad de los catalizadores de NaOH y KOH y determinaron que el KOH reaccionaba más rápido que el catalizador de NaOH. Sin embargo, en la mayoría de los estudios se utiliza el NaOH como catalizador, considerándose el mejor catalizador para aceite ya usado [6].

2.3.2 Catalizadores heterogéneos

Aunque la reacción con un catalizador homogéneo se considera relativamente rápida y puede lograr una alta conversión en poco tiempo, tiene graves problemas al momento de separar y purificar el producto. El catalizador homogéneo no se puede regenerar ni recuperar y debe neutralizarse para luego eliminarse inmediatamente después de completar la reacción. Eventualmente, esto generará una gran cantidad de aguas residuales durante la etapa de purificación. Además, el proceso de separación de catalizadores homogéneos de los productos es complicado y tedioso. Por lo tanto, esto implicará más equipo y, en consecuencia, provocará un mayor costo de capital [45].

Varias tecnologías prometedoras han implicado que el uso de catalizadores heterogéneos en el proceso de transesterificación puede ayudar a solucionar los problemas asociados que enfrentan los catalizadores homogéneos. Los catalizadores heterogéneos son en su mayoría no corrosivos y respetuosos con el medio ambiente, así como su separación de la mezcla de reacción es mucho más fácil en comparación con la de los catalizadores homogéneos [45]. Además, el proceso de transesterificación con un catalizador sólido es capaz de tolerar condiciones más extremas de temperatura y presión, esto por el hecho de que es inmisible en el sistema metanol-aceite [4].

2.3.2.1 Catálisis ácida

A pesar de tener menor actividad que su contraparte básica, los catalizadores ácidos heterogéneos se han utilizado en muchos procesos industriales porque contienen una variedad de sitios ácidos en sus superficies con diferentes grados de acidez de Brønsted o Lewis, en comparación con los catalizadores ácidos homogéneos.

Se han utilizado catalizadores ácidos sólidos como Nafion-NR50, zirconio sulfatado y zirconio tungstatado para catalizar la reacción de transesterificación debido a la presencia de suficiente fuerza de los sitios ácidos, tan eficientes como el ácido sulfúrico [46]. Sin embargo, el Nafion presenta algunos inconvenientes como su alto costo y su baja actividad comparada con los catalizadores líquidos [4].

Entre los catalizadores sólidos, las resinas de intercambio iónico de ácido sulfónico muestran una excelente actividad catalítica en la reacción de esterificación como paso de pretratamiento para los aceites que contienen una gran cantidad de FFA [47].

En un estudio pionero, el grupo de trabajo de Santacesaria [48] estudió la cinética de esterificación de una mezcla de triglicéridos y ácido oleico con valores de acidez inicial desde de 47.1 al 58.3% en peso, utilizando metanol con una resina polimérica de intercambio iónico ácido (2% en peso) como catalizador heterogéneo. La resina de ácido sulfónico mostró una catálisis activa para la esterificación con una conversión de ácido oleico a oleato de metilo que alcanza más del 80 % en un tiempo de reacción de 2 h a 85 °C.

Mientras que, Melero y colaboradores [49] realizaron la transesterificación de aceites refinados y crudos con un catalizador mesoestructurado modificado con ácido sulfónico, que dio como resultado un rendimiento superior al 95% en peso de FAME, para una conversión de aceite cercana al 100%, en sus mejores condiciones de reacción: temperatura 180 °C, relación molar metanol a aceite 10:1 y 6% en peso del catalizador con respecto al aceite. Descubrieron que estos materiales mesoestructurados sulfonados son catalizadores prometedores para la preparación

de biodiésel, sin embargo, se necesitan abordar algunos aspectos relacionados con las propiedades de adsorción de la superficie de sílice y la reutilización.

2.3.2.2 Catálisis básica

Análogo a los catalizadores homogéneos, los catalizadores básicos heterogéneos presentan una mayor actividad en general que los catalizadores ácidos.

Para la producción de biodiésel, varios catalizadores sólidos se han descubierto hasta la fecha, entre los que destacan las hidrotalcitas [4], [8], zeolitas [6], [47], [50], óxidos con Al_2O_3 [51], óxidos combinados [52], [53], zirconatos [11], [20]–[22], [54] y óxidos de metales alcalinotérreos [8], [52], [55]–[59].

Principalmente se han estudiado óxidos de metales alcalinotérreos como, entre los que destacan el óxido de calcio (CaO) y el óxido de magnesio (MgO), debido a que son abundantes en la naturaleza y se utilizan ampliamente entre los metales alcalinotérreos. Hay que tomar en cuenta que, debido a la naturaleza de estos materiales, la superficie puede verse envenenada por la adsorción de dióxido de carbono y agua, y posterior formación de carbonatos e hidróxidos, respectivamente [3]. Sin embargo, la actividad catalítica de estos óxidos metálicos se puede recuperar mediante la calcinación de los catalizadores para eliminar el dióxido de carbono y el agua a alta temperatura.

Granados y su equipo [60] realizaron la activación del CaO , exponiendo el material a temperaturas de 200, 500 y 700 °C en atmósfera de aire durante 120 días, y posteriormente lo evaluaron en la producción de biodiésel. El catalizador de CaO pretratado a 200 °C dio una actividad muy baja, mientras que el catalizador a 500 °C mejoró la actividad catalítica debido a la deshidratación del hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) presente en el catalizador CaO . La mejor activación catalítica se pudo lograr a 700 °C, debido a la transformación del carbonato de calcio (CaCO_3) en CaO [56].

El CaO ha llamado particularmente la atención, debido a su fuerza básica relativamente grande, su solubilidad limitada en disolventes como metanol, y porque puede sintetizarse a partir de materiales económicos, como piedra caliza e hidróxido

de calcio. El CaO puede producirse por reacción en estado sólido, donde se mezcla carbonato de calcio (CaCO₃) con piedra caliza, se muelen y la mezcla se calcina a 900 °C por 1.5 h, con una atmósfera de helio, material que ha demostrado buen rendimiento en la producción de biodiésel a partir de aceite de soya. Después de una hora de reacción con metanol y reflujo, y una relación molar 12:1 de metanol a aceite, se obtuvo un rendimiento de 93%. Sin embargo, cuando se intentó utilizar con aceite de cocina usado, cuyo porcentaje de FFA era de 2.6%, la reacción decayó a un 66% [61].

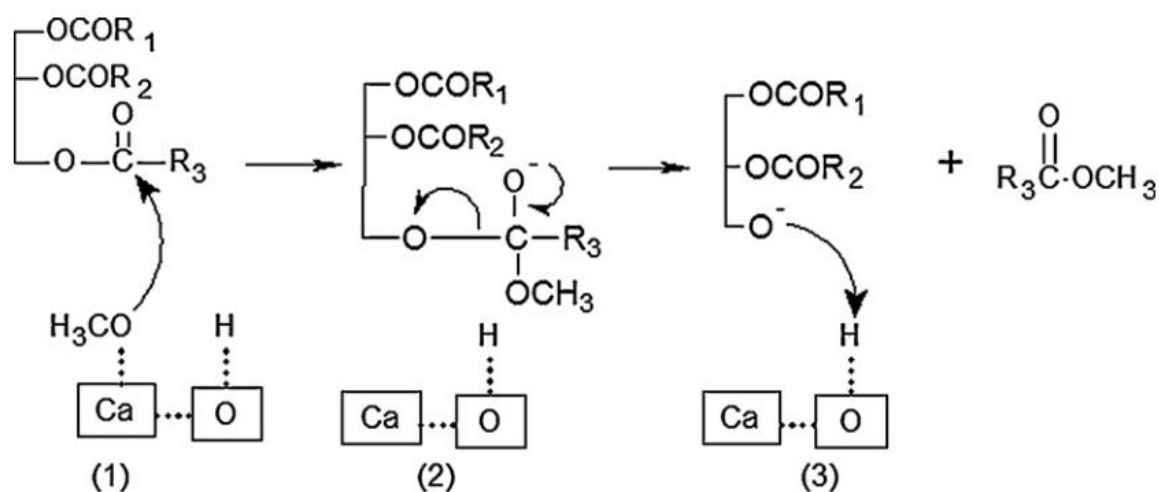


Figura 2.5. Mecanismo de reacción propuesto para la producción de biodiésel utilizando CaO como catalizador [62].

Un ejemplo, según se reporta, es el uso de catalizadores heterogéneos para la producción de FAME en la Planta de Diester Industrie (París) en Sete, Francia. El proceso Esterif-H produce FAME mediante esterificación de aceites vegetales (soya o girasol). El catalizador heterogéneo es un óxido mixto tipo espinela de dos metales (no nobles), que elimina varios pasos de neutralización y lavado para procesos que utilizan catalizadores homogéneos. La pureza de los ésteres metílicos supera el 99%, con un rendimiento cercano al 100%. Además, el proceso heterogéneo produce glicerol como subproducto con una pureza superior al 98% en comparación con aproximadamente el 80% del proceso homogéneo. La producción global mejora económicamente gracias a la utilización del subproducto [4].

W. Wan Omar y colaboradores estudiaron catalizadores de zirconio alcalino modificado con diferentes metales como magnesio (Mg/ZrO_2), calcio (Ca/ZrO_2), estroncio (Sr/ZrO_2) y bario (Ba/ZrO_2) como catalizadores heterogéneos para la producción de biodiésel a partir de aceite de cocina usado. Los catalizadores se prepararon mediante impregnación húmeda de sales de nitrato alcalinos soportadas sobre óxido de zirconio o zirconia (ZrO_2). Entre los catalizadores probados, Sr/ZrO_2 tuvo la mayor actividad catalítica, esto debido posiblemente a que los sitios activos del Sr/ZrO_2 pueden ayudar a reacciones simultáneas tanto de esterificación como de transesterificación. Se logró un rendimiento de aproximadamente el 79.7 % con una concentración del catalizador del 2.7 % en peso (Sr/ZrO_2), una relación de metanol a aceite de 29:1, durante 169 min y a 115.5 °C, que se determinaron como las condiciones óptimas de reacción [63].

2.3.3 Catalizadores enzimáticos

El interés en el uso de lipasas como catalizadores enzimáticos para la producción de biodiésel es cada vez mayor. El objetivo principal es superar los problemas relacionados con la recuperación y el tratamiento de los subproductos que requieren complejos procesos y el principal inconveniente es el elevado costo de las lipasas. Para reducir el costo, se ha estudiado la inmovilización de enzimas para facilitar su recuperación y reutilización [64]–[66]. Además, la inactivación irreversible de la enzima que disminuye los rendimientos está restringida principalmente por la baja solubilidad de la enzima en alcoholes de bajo peso molecular como son el metanol y el etanol [67].

Y, aunque la transesterificación catalizada por lipasas ofrece una alternativa atractiva, principalmente por la selectividad de la reacción y la ventaja de que la reacción no se ve disminuida por las cantidades de agua presentes, la aplicación industrial de esta tecnología ha sido lenta debido a aspectos de viabilidad y algunos desafíos técnicos [4]. Por ejemplo, de acuerdo con el trabajo de Nelson y colaboradores [68], las condiciones de reacción optimizadas para la transesterificación utilizando una lipasa LipozymeTM IM 60, fueron las siguientes: temperatura de 45 °C; velocidad de agitación de 200 rpm; concentraciones de enzimas del 12.5 al 25%, con respecto a los triglicéridos; relación molar de metanol

a aceite de 3:1 y tiempo de reacción de 4 a 8 h (para alcoholes primarios) y 16 h (para alcoholes secundarios). Lypozyme™ IM 60, fue más eficaz para la transesterificación del ácido graso con una conversión del 95% cuando se utilizaron alcoholes primarios. Por el contrario, las otras lipasas (C. antarctica y P. cepacia) (PS-30) fueron las más eficientes con una conversión del 90% cuando se utilizó hexano como disolvente junto con alcoholes secundarios [3].

2.4 Zirconato de sodio (Na_2ZrO_3)

Como se mencionó anteriormente, entre los catalizadores que se han estudiado para la producción de biodiésel se encuentran los derivados de zirconio, como el ZrO_2 , pero también los zirconatos alcalinos.

En el caso de los zirconatos de sodio (Na_2ZrO_3) y litio (Li_2ZrO_3) inicialmente se estudiaron sus propiedades y capacidades para la captura de CO_2 [15], [69], siendo el Na_2ZrO_3 el que exhibió mejores capacidades de sorción que el Li_2ZrO_3 [70]. Posteriormente, se utilizó por primera vez como catalizador para la producción de biodiésel por Pfeiffer y colaboradores [71], con el objetivo de determinar la influencia del Na_2ZrO_3 como catalizador en la reacción de transesterificación del aceite de soya, donde se examinaron parámetros de temperatura, tiempo y relaciones molares reactivo:catalizador. A partir de ello, se empezaron a estudiar a los zirconatos, y principalmente el zirconato de sodio, como catalizadores heterogéneos para la producción de biodiésel [11], [19], [52].

La sorción de CO_2 y su uso como catalizador se debe en gran parte a las características básicas que tiene el Na_2ZrO_3 , además de una gran estabilidad térmica y regeneración a altas temperaturas [72], también se ha utilizado en la producción de hidrógeno [17], [18], en la producción de carbonato glicerol [22] y se ha investigado el efecto de nanopartículas de Na_2ZrO_3 en las propiedades eléctricas y estructurales del nanocompuestos en película [73].

El método de síntesis más común es por estado sólido [14], en el que se obtiene un material con áreas superficiales específicas bajas y características altamente básicas, aunque existen otros métodos como coprecipitación [74], suspensiones líquidas [75], [76], sol-gel con citrato [72], rocío seco [77] y por impregnación [13].

Sin embargo, todas las síntesis anteriores llevan a la síntesis del Na_2ZrO_3 en polvo. Como ya se ha comentado, el uso de polvos en reacciones tiene una limitante, y es el proceso extra que involucra la separación del material en bulto del medio de reacción de una forma eficiente. Por lo que en los últimos años se han realizado investigaciones acerca de los materiales adheridos a sustratos o soportes que faciliten la extracción del material del medio de reacción y que, además, puedan reutilizarse. Hasta la fecha no se ha reportado la síntesis del Na_2ZrO_3 anclado a un sustrato.

2.5 Materiales en forma de película

Una película delgada es un material sólido cuyo espesor puede ser desde unos cuantos nanómetros hasta de algunos micrómetros. Generalmente están depositadas sobre un sustrato que sirve de soporte. Existen numerosas aplicaciones de las películas delgadas (como en dispositivos electrónicos, fotovoltaicos, recubrimientos ópticos, etc.), por lo que también hay una gran cantidad de técnicas de depósito. Todas las técnicas tienen ventajas y desventajas que deben considerarse en las características finales del material que deben ser compatibles con la aplicación.

Los métodos de depósito pueden clasificarse en físicos (como la evaporación o la ablación láser) o químicos (como el depósito químico en fase vapor o el depósito químico a partir de una disolución). Existen numerosas variantes y rutas químicas, pero en general se parte de una disolución de los precursores que contienen los elementos que se quieren depositar. Esta disolución se deposita sobre un sustrato para formar la película. A continuación, se detallarán dos técnicas de depósito a partir de una disolución: spin coating (recubrimiento por giro) y rocío pirolítico asistido por ultrasonido.

2.5.1 Spin coating

Es una técnica para el depósito y crecimiento de películas delgadas mediante el goteo del precursor o material sobre un sustrato plano que está girando [78].

En el nivel más fundamental, el sistema físico bajo consideración es el de un fluido viscoso sobre un disco giratorio. A menudo se hacen las siguientes aproximaciones [79]:

- El plano de rotación es horizontal, por lo que no hay componente gravitacional radial
- La capa es radialmente simétrica
- La capa líquida es tan delgada que las diferencias en el potencial gravitacional normal a la superficie tienen un efecto insignificante

El proceso completo puede explicarse en cuatro pasos [78] como se puede observar en la Figura 2.6.

1. Depósito: la disolución con el material se gotea al centro del sustrato, de tal manera que, al momento de la rotación, el material se disperse de manera homogénea sobre la superficie. Dependiendo de la solución, el sustrato puede empezar a girar a bajas velocidades desde este punto [80].
2. Aceleración: la velocidad aumenta hasta llegar a un máximo y es durante este paso que gran parte de la disolución se proyecta a las paredes del contenedor, esto para eliminar el exceso de material y permitir la formación de una película sobre el sustrato.
3. Flujo constante: la velocidad de rotación se mantiene constante, esto permite que la película adquiera una apariencia homogénea sobre todo el sustrato y un grosor constante.
4. Evaporación: una vez terminado el giro, si aún queda disolvente presente en la muestra, éste se evapora mediante tratamiento térmico o a temperatura ambiente, esto conlleva a la disminución del grosor de la película.

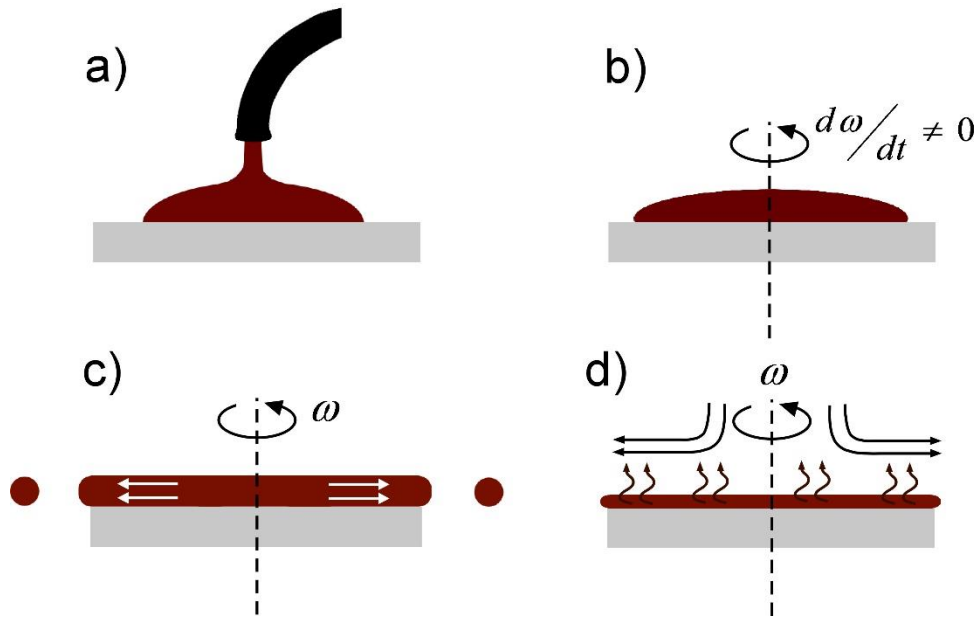


Figura 2.6. Etapas del proceso de "Spin Coating". a) Depósito. b) Aceleración. c) Flujo constante d) Evaporación [79].

Entre las ventajas que tiene el método destaca que el grosor de la película tenderá a ser uniforme entre los pasos 2 y 3, debido a que presentará mayor resistencia a fluir conforme sea más delgada, y este grosor puede ser ajustado modificando las velocidades de revolución y el tiempo. De igual manera, necesita poca cantidad de material para poder formar una película.

Sin embargo, también existen desventajas:

- Entre más grande sea el sustrato, mayor dificultad habrá de producir una película homogénea.
- Si la viscosidad del disolvente o de la disolución depende mucho de la fricción, la película tendrá zonas más gruesas que otras y, por lo tanto, no será homogénea.
- La técnica es dependiente de la velocidad y distancia a la que es depositado el material sobre el sustrato.
- El *Spin-Coater* tiende a ensuciarse fácilmente, por lo que habrá que limpiarlo inmediatamente después del depósito para evitar que el material quede depositado por dentro del equipo.

2.5.2 Rocío pirolítico asistido por ultrasonido

Es una técnica de crecimiento que pertenece a los métodos químicos y que parten de una disolución precursora. Consiste en generar gotas muy finas de la disolución (ya sea mediante un generador ultrasónico o de manera neumática). Las gotas caen sobre un sustrato caliente en donde se llevan a cabo las reacciones de pirólisis del precursor, formando la película. Es útil para películas delgadas, recubrimientos cerámicos y polvos. Entre sus ventajas destacan [81]:

- Uso sencillo, con una relación costo-beneficio relativamente alto en comparación con técnicas como *sputtering* y depósito químico asistido por plasma (PECVD, por sus siglas en inglés).
- No requiere de sustratos ni de sustancias de alta calidad.
- Se puede utilizar para hacer crecer películas densas, multicapa, porosas, y producción de polvos.
- Es una técnica muy versátil y se ha utilizado, por décadas, en la industria del vidrio y en la producción de celdas solares.

El equipo necesario para esta técnica consiste en disolución precursora, atomizador, calentador de sustrato y controlador de temperatura. Los atomizadores frecuentemente utilizados son: neumático (el líquido se expone a un flujo de aire), ultrasónico (frecuencias ultrasónicas producen longitudes de onda corta necesarias para atomización fina) y electrostático (el líquido se expone a un campo eléctrico fuerte).

Para obtener una película delgada mediante una ruta química de depósito es necesario producir una disolución homogénea a partir de sales precursoras que contengan los elementos que se quieren depositar. Dado que el objetivo del presente trabajo es obtener películas de Na_2ZrO_3 , fue necesario proponer precursores fácilmente solubles que permitieran tener una disolución homogénea para posteriormente depositarla.

3 Desarrollo experimental

3.1 Síntesis de Na_2ZrO_3

Se propuso un nuevo método de síntesis, diferente al método convencional en estado sólido, con el fin de obtener una disolución homogénea que pudiera tanto depositarse como calcinarse. Se propuso utilizar como precursores las sales de acetilacetonato de zirconio ($\text{Zr}(\text{AcAc})_4$, Thermo Fisher Scientific), citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{Cit}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich) y ácido cítrico (H_3Cit , Sigma Aldrich), ya que estas sales son solubles en agua.

Por tratarse de precursores que no están reportados en la literatura para la síntesis de Na_2ZrO_3 , se decidió iniciar con la síntesis del material en polvo para poder definir las relaciones molares de cada uno de los precursores. Se varió principalmente la cantidad de ácido cítrico, y se encontró que la relación molar óptima de zirconio, sodio y ácido cítrico fue de 1:3:3 respectivamente.

Se preparó una disolución inicial con todos los precursores, donde en un volumen de 100 mL de agua desionizada se añadió el H_3Cit , seguido del $\text{Na}_3\text{Cit}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y finalmente el $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$, tomando como referencia una concentración inicial de $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$ de 0.05M. La mezcla se calentó hasta 50 °C y se mantuvo con agitación constante para asegurar una disolución homogénea y transparente.

3.1.1 Polvo

Se realizó la síntesis del material en polvo para corroborar que se podía formar la fase mediante esta nueva síntesis, por lo que una vez preparada la disolución inicial, se calentó a 90 °C con agitación continua para evaporar completamente el agua hasta obtener un polvo de color café y, posteriormente, este polvo se llevó a calcinación a 750 °C durante 12 horas con una rampa de calentamiento de 2°C/min en atmósfera de aire y se mantuvo durante 6 horas antes de apagarse.

3.1.2 Depósito de películas

Durante el desarrollo del presente trabajo se probaron diferentes tipos de sustratos (cuarzo, nitruro de aluminio y óxido de aluminio), los motivos serán discutidos en el capítulo de resultados.

Previo a la utilización de cada sustrato, éstos fueron sometidos al siguiente procedimiento de limpieza.

3.1.2.1 Limpieza de los sustratos

Los sustratos se sumergieron primero en tricloroetileno, luego acetona y posteriormente metanol, durante 15 minutos dentro de un baño ultrasónico, esto con el objetivo de remover cualquier tipo de impureza sobre el sustrato. Finalmente, los sustratos se secaron utilizando nitrógeno a presión.

3.1.2.2 Depósito por Spin Coating

Partiendo de la disolución inicial, esta se calentó a 90 °C y hasta evaporar el agua, llegando a un volumen final de 10 mL, esto con la finalidad de aumentar la viscosidad y tener una disolución apta para depositar por spin coating. Se utilizó el *Spin-Coater* Laurell Technologies modelo WS-650MZ-23NPPB con las condiciones que se presentan en la Tabla 3.1. Posterior al depósito, las muestras se sometieron a un tratamiento térmico en una mufla con rampa de calentamiento de 1 °C/min hasta 750 °C y posteriormente se mantuvo 2 horas a 750 °C antes de apagarse.

Tabla 3.1. Condiciones de depósito por Spin Coating

Muestra	Programa	Volumen depositado (μL)	rpm	Aceleración (rpm/s)	Tiempo (min:s)
RG-S1	Dinámico	500	2000	200	03:00
RG-S2	Dinámico	500	2000	200	03:00

3.1.2.3 Depósito manual

Se depositó 1.0 mL de la disolución inicial directamente sobre la superficie del sustrato, con la única condición de evitar derramarla por las orillas del sustrato. Posterior a eso, la muestra se introdujo a la mufla con una rampa de calentamiento de 1 °C/min hasta 750 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 2 horas.

3.1.2.4 Depósito por rocío pirolítico asistido por ultrasonido

Se realizó el depósito utilizando una disolución con una concentración inicial de $Zr(AcAc)_4$ 0.025 M. También se preparó una disolución 0.1 M de NaOH en metanol.

El sustrato se colocó sobre una placa a 170 °C, se nebulizaron ambas disoluciones por separado y cada una se depositó con un flujo portador de 4 Lpm, durante 5 minutos, utilizando un flujo director de 4.5 Lpm, utilizando aire como gas de arrastre. Después del depósito, las muestras se llevaron a la mufla con rampa de calentamiento de 1 °C/min hasta 750 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 2 horas.

3.2 Producción de biodiésel

Como una primera prueba para evaluar las propiedades catalíticas del Na_2ZrO_3 por esta nueva ruta de síntesis, se realizó producción de biodiésel mediante la reacción de transesterificación del aceite de soya, tomando como referencia condiciones previamente reportadas [71] de primera instancia. Se utilizaron aceite de soya comercial Nutrioli® y metanol (Sigma-Aldrich), como materias primas.

Se utilizaron 2 mL de aceite con una relación molar 1:45 aceite:metanol, a una temperatura de 65 °C con un 3% en peso de catalizador con respecto al aceite, durante 3 horas. La reacción se llevó a cabo dentro de un matraz de fondo redondo de 25 mL acoplado a un refrigerante para evitar la pérdida de metanol durante la reacción, con agitación constante y utilizando un baño de aceite. En la Figura 3.1 se muestra el montaje experimental para tres reacciones simultáneas.

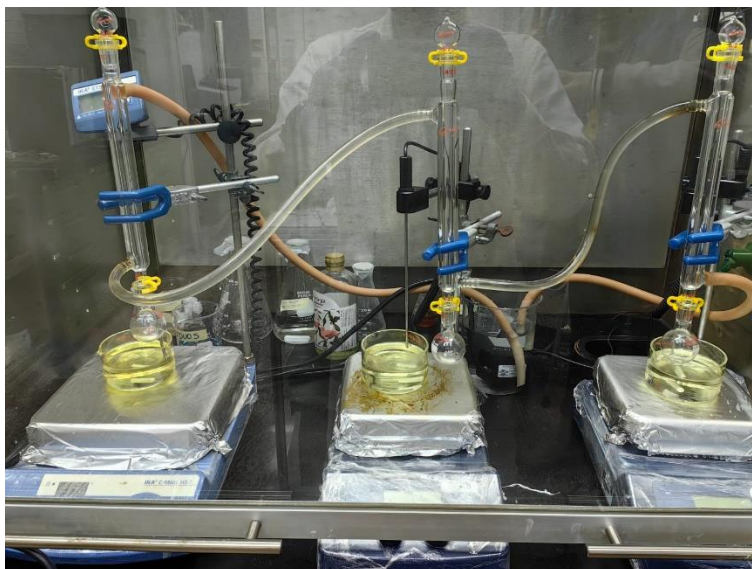


Figura 3.1. Montaje experimental para la producción de biodiésel.

Una vez concluido el tiempo de reacción, el matraz se dejó enfriar para posteriormente centrifugar la mezcla y así separar las fases líquidas (una que contiene al biodiésel y al aceite sin reaccionar, y otra que contiene al metanol con el glicerol) de la fase sólida, que es el Na_2ZrO_3 en polvo.

3.3 Caracterización

3.3.1 Caracterización del Na_2ZrO_3

3.3.1.1 TGA-DTA

La termogravimetría es una técnica en la que la masa de la muestra es medida mediante una balanza para observar su variación, con respecto al tiempo o la temperatura, en una atmósfera específica, de forma programada. Esta técnica da información tanto cualitativa como cuantitativa y todo el proceso se representa en una gráfica de peso vs temperatura, llamada termograma [82].

Con esta técnica podemos realizar tres modos de medición:

- Modo isotérmico (temperatura constante)
- Modo cuasi-isotérmico (cambio mínimo en la temperatura)
- Modo dinámico (cambio en la temperatura)

Actualmente la termogravimetría se está usando muy ampliamente acoplada a otras técnicas, como por ejemplo DTA, DSC o FTIR. Asimismo, en los últimos años se viene hablando de la Termogravimetría de Alta Resolución (HRTG), en la cual, y mediante software, es posible modificar la velocidad de variación de la temperatura en función de que se produzcan o no variaciones de masa de la muestra.

Aplicaciones SDT-Simultaneo TGA-DTA:

Las señales observadas se asocian a variaciones de temperatura y a cambios de peso (termogravimetría). La información obtenida permite diferenciar entre eventos endotérmicos y exotérmicos no asociados a la pérdida de peso (por ejemplo, la fusión y la cristalización) y aquellos que involucran pérdida de peso (por ejemplo, la degradación) [83].



Figura 3.2. Equipo SDT Q600 puede determinar cambios simultáneos de masa y reacciones caloríficas en el material.

Las muestras se midieron utilizando el equipo SDT Q600 (Figura 3.2) de la marca TA Instruments bajo una atmósfera de aire con una rampa de temperatura de 20 a 800 °C.

3.3.1.2 Difracción de rayos X

Es una técnica no destructiva utilizada para la caracterización de materiales cristalinos, la cual nos brinda información acerca de su estructura, las fases,

orientación preferencial (textura); y otros parámetros estructurales como son el tamaño de partícula, cristalinidad, deformaciones y defectos de cristal [84].

Los rayos X son un tipo específico de radiación electromagnética, descubiertos por Wilhelm Conrad Roentgen a finales de 1895. Entre sus características y propiedades se encuentran las siguientes [85]:

- Son eléctricamente neutros (al igual que las otras radiaciones electromagnéticas), por lo que no experimentan desviación o deflexión dentro de un campo eléctrico, magnético o combinado.
- Viajan en línea recta a la velocidad de la luz, por lo que pueden ser redirigidos y enfocados para irradiar zonas específicas del objeto de estudio.
- Producen efectos biológicos y químicos, por lo que pueden afectar a un organismo por la ionización producida y/o por cambios celulares, responsables de trastornos o posteriores mutaciones.
- Pertenecen a una región del espectro electromagnético, por lo que poseen frecuencias entre 0.01 y 1×10^{-10} m, dependiendo de la diferencia de potencial suministrado.
- No son visibles para el ojo humano o animal, por lo que su detección únicamente es posible por instrumentos especializados (detectores) o métodos fotográficos.
- Pueden producir radiación secundaria y dispersa, por lo que una muestra biológica que recibe rayos X produce, de vuelta, nuevos rayos con diferentes características. Esto es perjudicial para quienes trabajan constantemente con este tipo de radiación.

Mediante una relación conocida como la ley de Bragg, se explica que, para una familia de planos, ocurre una interferencia constructiva si la diferencia entre distancias de los planos es igual a un número entero de longitudes de onda, como se puede observar en la Figura 3.3, expresada de la siguiente manera:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

Donde λ es la longitud del rayo X, d_{hkl} es la distancia entre los planos cristalográficos sucesivos de una familia de planos paralelos definidos por los índices de Miller hkl , y θ es el ángulo entre la dirección del haz incidente y el plano, siendo la mitad del ángulo de dispersión 2θ .

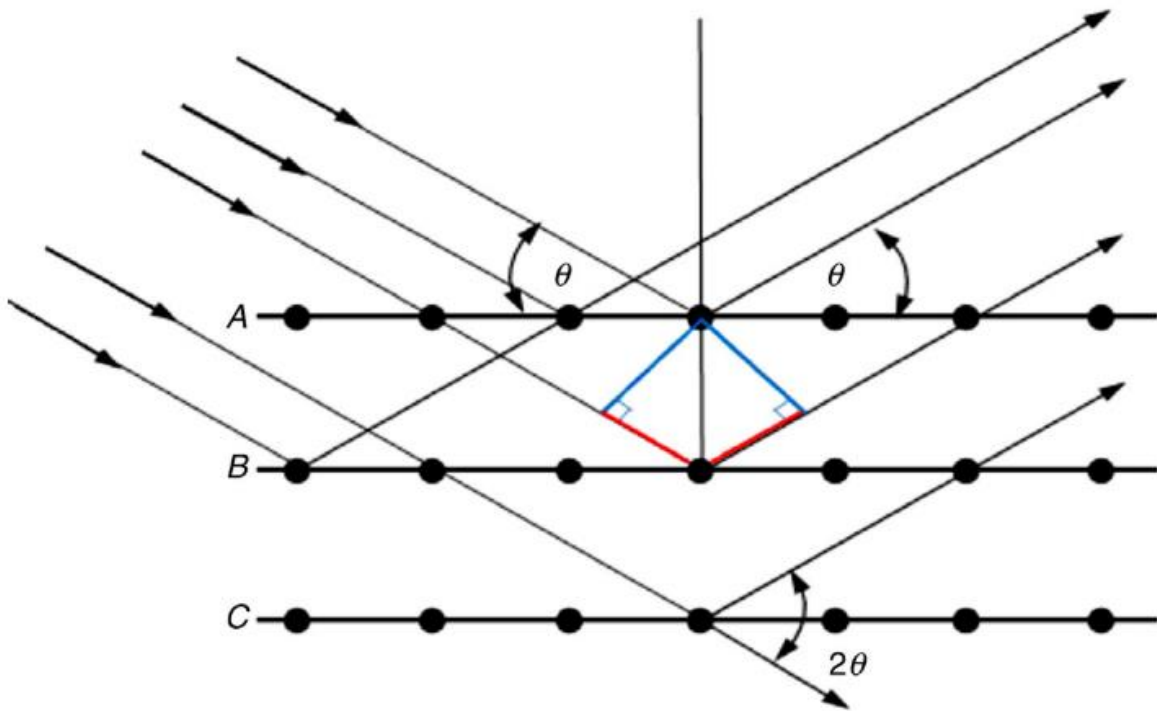


Figura 3.3. Gráfico para la deducción de la ley de Bragg [86]

Las señales producidas en un patrón de difracción se deben a la interferencia constructiva de los rayos X dispersados en ángulos específicos por cada conjunto de planos en la muestra. La intensidad de los picos está determinada por las posiciones atómicas dentro de los planos de la red. Entonces, un patrón de rayos X es como la huella digital de un material determinada por los arreglos atómicos periódicos de su estructura [84].

Para la caracterización estructural de los materiales en polvo, se utiliza la configuración "Bragg-Brentano". Como se ilustra en la Figura 3.4, la muestra tiene una superficie plana, y la divergencia del haz incidente está definida por una rendija ubicada entre la fuente F1 y la muestra. La muestra siempre mantiene una orientación simétrica con respecto a los haces incidente y difractado (mediante una

rotación de θ); por lo tanto, los haces difractados durante el escaneo $\theta - 2\theta$ convergen en las posiciones de la apertura de resolución del detector, F2. Se coloca un monocromador de cristal (grafito u otros monocristales) en la trayectoria del haz difractado para eliminar los componentes de radiación no deseados (como la radiación $K\beta$ y la porción continua del espectro de emisión). Por lo que cuando la muestra no se encuentra en la circunferencia del círculo de enfoque (también llamado círculo de Rowland), la medición no será adecuada.

En la práctica, debido a que el círculo de Rowland cambia su radio durante el escaneo $\theta - 2\theta$, se pueden usar dos configuraciones: (1) un haz incidente fijo con rotación simultánea de la muestra, θ , y del detector, 2θ ; o (2) una muestra fija (generalmente horizontal), con el haz incidente y el detector (haz difractado) girando $\theta - \theta$ [86].

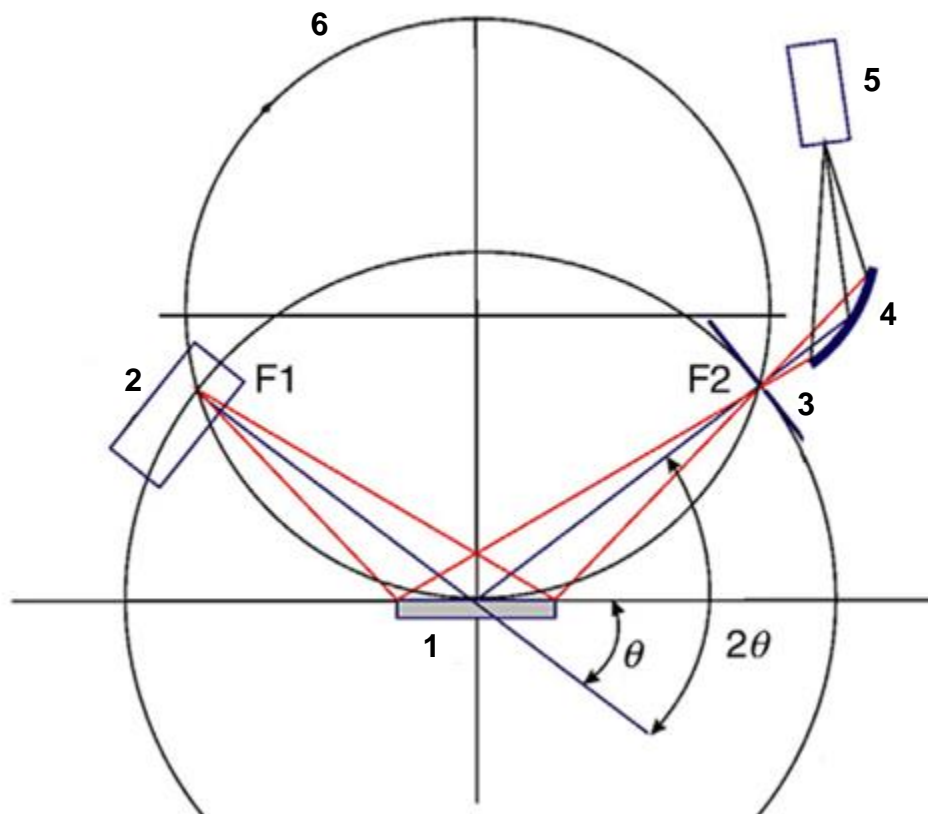


Figura 3.4. Geometría Bragg-Brentano en DRX. 1. Muestra. 2. Fuente de Rayos X. 3. Rendija 4. Monocromador 5. Detector. 6. Círculo de Rowland [86].

Sin embargo, con el avance de nuevas tecnologías en la industria de la catálisis, recubrimientos, lubricantes, semiconductores, entre otras, experimentalmente se requiere un nuevo arreglo para estudiar estas estructuras, dado que mediante la geometría Bragg-Brentano convencional el haz incidente interactúa con los sustratos que, a menudo, absorben fuertemente los rayos X.

En la mayoría de los casos, debido a que el espesor del sustrato es mucho mayor que el espesor de la película, la dispersión del sustrato puede ser significativamente mayor que la dispersión de las nanoestructuras en la película. Por estas razones, la configuración experimental más adecuada para estudiar películas delgadas es aquella en la que el haz primario incide sobre la superficie de la muestra en un ángulo rasante; y por ende, las estructuras cercanas a la superficie dispersarán los rayos X, que solo serán absorbidos parcialmente por la capa de película que está encima de ellas (si dicha capa está presente) [86].

En la difracción de rayos X de incidencia rasante (GIXRD), se dirige un haz de rayos X sobre una muestra con un ángulo de incidencia muy bajo, generalmente menos de un grado, lo que hace que los rayos X interactúen solo con pocos nanómetros de la superficie del material. Esto da como resultado un patrón de difracción que es altamente sensible a las propiedades cristalográficas de la región de la superficie [87].

La caracterización por XRD de las películas se realizó con un Difractómetro de rayos X Rigaku Ultima IV ($\text{CuK}\alpha$ 1.5406 Å, 40kV, 44 mA) para determinar la fase cristalina. O bien con un difractómetro Siemens modelo D5000 operado a 34 kV y 30 mA, con mediciones de 1° por minuto.

Las muestras en polvo se midieron con un difractómetro de polvos Bruker AXS modelo D8 Advance, con software Diffrac Plus Release 2000, con un ánodo de cobre ($\lambda = 1.5418$ Å) a 30 kV y 30 kA con mediciones de 1° por minuto.

3.3.1.3 Microscopía electrónica de barrido

Es una técnica que, mediante el uso de un haz de electrones acelerados en alto vacío, permite obtener imágenes de una muestra con una resolución de unos 4

nanómetros con magnificaciones de hasta 300000x [88]. El haz es colimado por una serie de lentes electrónicas y focalizado sobre la muestra analizada.

Las imágenes de un microscopio electrónico se obtienen mediante la detección, procesamiento y visualización de las señales resultantes del barrido de un haz de electrones de alta energía con la materia. A medida que el haz se va desplazando por la superficie, este barrido se produce línea por línea, y finalmente la imagen es procesada y visualizada en el sistema final de observación (pantalla o monitor) donde se puede procesar convenientemente.

Las lentes electrónicas (magnéticas) se encargan de desviar las trayectorias del haz de electrones, de manera análoga a una lente óptica que desvía un haz de luz. Los electrones producidos por el filamento emisor son focalizados por el campo magnético de la lente electrónica, con el objetivo de proyectar sobre la muestra un haz de dimensiones mínimas [88].

Existen distintos tipos de señales que se emiten debido a la interacción entre el haz de electrones y la muestra y, por lo tanto, distintos tipos de detectores con los que puede estar equipado el microscopio.

Electrones secundarios (SEI, por sus siglas en inglés). Son electrones dispersados inelásticamente, se caracterizan por tener una baja energía (<50 eV) y son los responsables de las imágenes de máxima resolución debido a la interacción con una pequeña zona superficial dada su baja energía.

Electrones Retrodispersados (BEI, por sus siglas en inglés). Son electrones de energía próxima la del haz incidente (10-30 keV) dispersados de forma elástica por los átomos de la muestra. Estos electrones no ofrecen una imagen de alta resolución, sino que ofrecen información acerca de la composición a partir de una imagen en tonalidades de grises. A mayor número atómico, la zona aparecerá más brillante.

Detector de rayos X de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés). Una muestra alcanzada por el haz de electrones emite rayos X característicos que permiten la identificación de los elementos que componen dicha muestra. Los rayos

X son detectados por un sistema que produce pulsos de altura proporcional a la energía del fotón incidente. El análisis cuantitativo se lleva a cabo si la presencia del elemento en el área de la muestra es superior al 1% [88].

Las muestras se observaron con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7600F.

3.3.2 Caracterización de los productos de transesterificación

3.3.2.1 *Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier*

La espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier usa energía del infrarrojo medio modulada para analizar una muestra. La luz infrarroja se absorbe a frecuencias específicas directamente relacionadas con las energías de enlace vibratorio interatómico de la molécula

Cuando la energía de enlace y la luz infrarroja media son equivalentes, el enlace puede absorber dicha energía. Los diversos enlaces de una molécula vibran con energías diferentes y, por lo tanto, absorben longitudes de onda distintas de la radiación por infrarrojos IR. La posición (frecuencia) e intensidad de cada una de estas bandas de absorción contribuye al espectro total, lo que crea una identificación característica de la molécula. La técnica de espectroscopía IR permite la caracterización de los compuestos a través de las señales de los grupos funcionales que poseen. Las señales se muestran en un gráfico de la energía absorbida por la molécula, llamado espectro de infrarrojo, como función de la frecuencia o de la longitud de onda [89].

El espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) usa un interferómetro para llevar a cabo la medición, automáticamente la computadora del equipo transforma esa señal del dominio del tiempo al dominio de frecuencias mediante una transformada de Fourier [90].

3.3.2.1.1 *Reflectancia Total Atenuada (ATR)*

Es una tecnología de muestreo utilizado para FTIR, que permite analizar muestras sólidas y líquidas de forma ordenada. Es un método basado en el reflejo interno y el paso de luz de la muestra depende de la profundidad de penetración de la energía

infrarroja en la muestra. Así si una muestra sólida tiene un grosor de 100 micrones o 100 μm , el espectro infrarrojo registrado tendrá básicamente el mismo aspecto. Si una muestra de líquido o lodo está en contacto con la superficie de la ATR, se registra el espectro infrarrojo de la porción líquida. Es este último fenómeno el que hace que ATR sea tan eficaz para el control de las reacciones químicas [91].

Entre las ventajas que tiene la técnica se encuentran las siguientes [92]:

- Genera espectros de “identificación” detallados de las materias primas, los productos intermedios, los productos y los productos secundarios.
- Una medición en tiempo real, efectuada en un minuto o menos.
- No es destructiva.
- Mide las reacciones en medios acuosos, no acuosos y en un amplio intervalo de pH.
- El sensor de ATR no suele verse afectado por los reactivos corrosivos.
- Puede medir muestras corrosivas, tóxicas o peligrosas sin muestreo.
- Mide la fase de disolución limpia; sin interferencia de burbujas ni sólidos.
- Proporciona un mecanismo primario de obtener datos cinéticos importantes y pruebas objetivas que respaldan los mecanismos propuestos.

Se utilizaron un Espectrómetro Bruker FT-IR ALPHA-Platinum utilizando la técnica de Reflectancia Total Atenuada o ATR (por sus siglas en inglés). Para el análisis se realizó un barrido de 400 a 4000 cm^{-1} con 60 repeticiones y un espectrómetro Nicolet 210 con ayuda del software Omnic con las mismas condiciones de barrido.

3.3.2.2 *Cromatografía de gases*

La cromatografía es un método ampliamente utilizado para la separación, identificación y determinación de los componentes químicos de mezclas complejas.

Los diferentes sistemas y técnicas de cromatografía tienen en común el uso de una fase estacionaria y el de una fase móvil. Los componentes de una mezcla son llevados a través de la fase estacionaria por la fase móvil, y la separación se basa en las diferencias de las velocidades de migración entre los componentes de la fase móvil.

Si un detector que responde a la concentración de soluto se coloca al final de la columna durante una elución y su señal se grafica en función del tiempo (o del volumen de la fase móvil añadida), se obtienen una gráfica con una serie de picos. Dicha gráfica se denominará cromatograma y es útil para los análisis tanto cualitativos como cuantitativos. Las posiciones del máximo de los picos en el eje que representa al tiempo pueden ser utilizadas para identificar los componentes de la muestra, mientras que las áreas debajo de los picos proporcionan una medida cuantitativa de la cantidad de cada especie química en la muestra.

La cromatografía es una herramienta poderosa y versátil para separar especies químicas cercanamente relacionadas. Además, como se mencionó anteriormente, puede ser utilizada para la identificación cualitativa y la determinación cuantitativa de las especies químicas separadas.

En la cromatografía de gases, los componentes de una muestra vaporizada se separan al ser distribuidos entre una fase móvil gaseosa y una fase estacionaria líquida o sólida retenida en una columna. Al realizar una separación por cromatografía de gases, la muestra es vaporizada e inyectada en la parte superior de una columna cromatográfica. La elución ocurre por el flujo de una fase móvil inerte gaseosa. En contraste con la mayoría de los tipos de cromatografía, la fase móvil no interactúa con las moléculas del analito. La única función de la fase móvil es transportar al analito a través de la columna [93].

El equipo utilizado para la caracterización fue un Shimadzu GCMS-QP2010. El gas acarreador fue helio con un flujo de 3.75 mL/min; una columna capilar Rtx-Biodiésel TGww/2m x 0.53 mm Grd (95% polidimetilsiloxano y 5% difenil) de 10 metros de longitud, 0.32 mm de diámetro interno y 0.1 μm de espesor. La temperatura de la columna fue 100 a 280 $^{\circ}\text{C}$ con una rampa de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Las muestras se diluyeron en hexano. El volumen inyectado fue de 1 μL con la técnica de Split.

4 Resultados

En este capítulo se presentan, en primer lugar, los resultados obtenidos para la síntesis de Na_2ZrO_3 en polvo. Estos permitieron obtener las relaciones molares adecuadas de los diferentes precursores. Se evaluó el efecto del ácido cítrico en la formación de la fase deseada y las muestras con esa fase fueron probadas en la producción de biodiésel. Posteriormente, se procedió al depósito de las películas de Na_2ZrO_3 , su caracterización y evaluación en el mismo proceso catalítico (producción de biodiésel).

4.1 Polvos

4.1.1 TGA-DTA

Se propuso una nueva ruta de síntesis utilizando acetilacetonato de zirconio y citrato de sodio, como precursores de los iones metálicos; y diferentes ácidos, con el objetivo de lograr una disolución estable que pudiera ser utilizada para ser depositada sobre un sustrato. Para ello se realizaron distintas pruebas con ácido acético, cítrico y nítrico, con una relación molar 1:1 con respecto al precursor de zirconio, así como una muestra control sin ácido.

En la Figura 4.1 se observan los termogramas correspondientes a estas diferentes disoluciones precursoras de Na_2ZrO_3 . En el inciso a se puede observar que en la muestra control existen tres pérdidas de masa significativas, la primera entre 50 y 100 °C, una segunda pérdida entre 370 y hasta 470 °C y por último una tercera cercana a los 800°C, las cuales se pueden corroborar con la primera derivada con respecto a la temperatura las cuales tienen sus máximos en 70, 400 y posiblemente 800 °C.

Para el resto de los termogramas, correspondientes a los diferentes ácidos, estas pérdidas no ocurren de la misma manera, dado que en la mayoría de las muestras existe una sola gran pérdida de la cantidad inicial. Para el caso del ácido acético (Figura 4.1 b) empieza a ocurrir una pérdida de masa a partir de los 65 °C, sin embargo, cuando la temperatura es cercana a los 300 °C ocurre una pérdida

significativa de masa cercana al 20% de la muestra inicial y posteriormente sigue perdiendo masa de manera progresiva hasta los 800 °C.

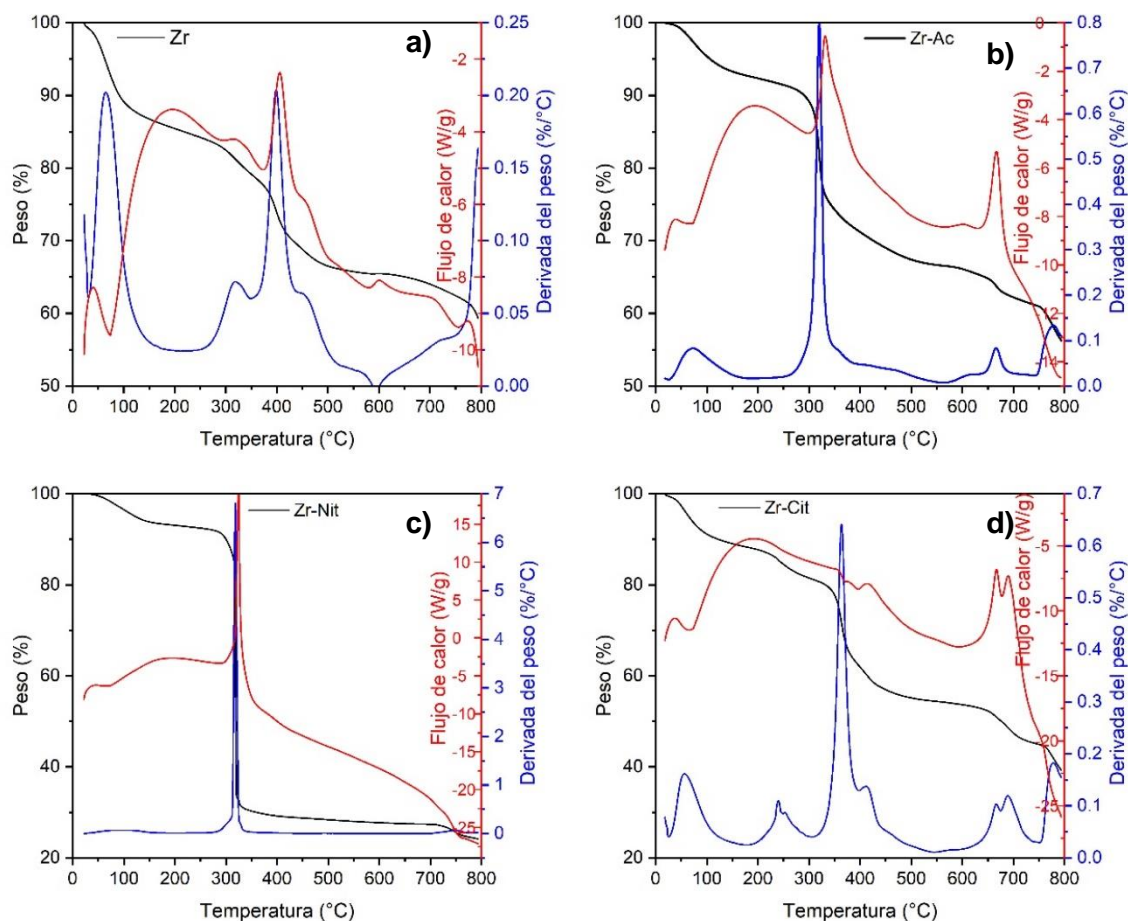


Figura 4.1. TGA de disoluciones de acetilacetato de zirconio con diferentes ácidos: a) Muestra sin ácido (control), b) ácido acético, c) ácido nítrico y d) ácido cítrico.

De manera análoga, las muestras con ácido nítrico (Figura 4.1 c) y ácido cítrico (Figura 4.1 d) exhiben una primera pérdida de masa en los primeros 120 °C, sin embargo, se puede observar que la muestra con ácido nítrico presenta un periodo de estabilidad en la cantidad de material desde 150 y hasta 285 °C ya que posteriormente se presenta una pérdida correspondiente al 60% de la cantidad inicial, entre 300 y 310 °C, y finalmente existe otra pérdida de material alrededor de los 750 °C. Por otra parte, la muestra con ácido cítrico muestra múltiples pérdidas de material a diferentes temperaturas, una segunda pérdida correspondiente a un 5% de la masa inicial, a los 250 °C; una tercera pérdida y la más significativa de 350

y hasta 400 °C, cercana al 20% de la masa total; seguido de otro cambio en la masa entre 670 y 700 °C, y un último cambio entre 750 y alrededor de 800 °C, el cual presenta un máximo en el valor de la derivada en 770 °C.

De acuerdo con estos resultados, las muestras que perdieron mayor cantidad de masa fueron las de ácido nítrico y cítrico, lo que es deseable para evitar la presencia de precursores en ese intervalo de temperaturas, de igual manera, fueron las muestras que experimentalmente tardaron menos tiempo en disolverse. Por estas razones, y aunado a la compatibilidad de contraiones de los precursores, se optó por utilizar ácido cítrico en la síntesis de Na_2ZrO_3 .

4.1.2 Difracción de rayos X

El Na_2ZrO_3 presenta dos estructuras cristalinas, una hexagonal y una monoclinica, donde la primera presenta baja actividad catalítica en comparación con su contraparte monoclinica [76]. La estructura monoclinica se presenta en la Figura 4.2, donde las esferas de color azul representan al zirconio, las de color rojo al oxígeno y las de color morado al sodio. Con parámetros de celda $a = 11.1270$, $b = 9.7491$ y $c = 5.6233$ Å, de acuerdo con la ficha cristalográfica PDF-00-035-0770.

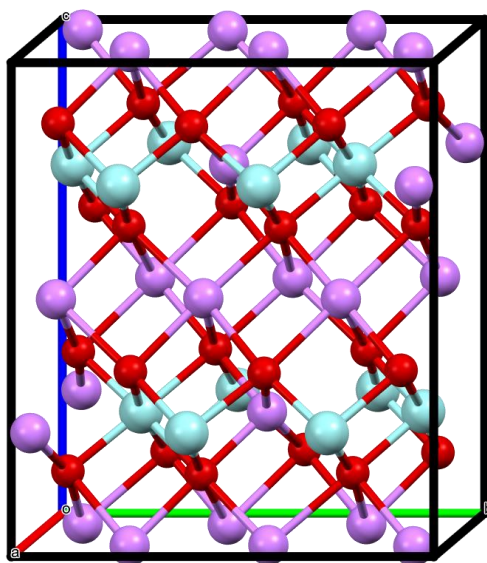


Figura 4.2. Estructura cristalina de la fase monoclinica del Na_2ZrO_3 , azul: zirconio; rojo: oxígeno; y morado: sodio.

En la Figura 4.3 se presentan los patrones de DRX para todas las muestras en polvo con diferentes relaciones molares de los precursores utilizados. Para nombrar las muestras, se utilizó la nomenclatura ZNC-###, donde el símbolo # representa la relación molar de los precursores utilizados de zirconio, sodio y ácido, respectivamente; y donde la muestra ZNC-163 representa la muestra con mayor cantidad de sodio y ácido cítrico con respecto al zirconio y la muestra ZNC-121 es la que tiene menor cantidad.

Las muestras presentaron la fase cristalina monoclinica del Na_2ZrO_3 , identificado con la ficha cristalográfica PDF 00-035-0770. Las señales con mayor intensidad relativa aparecen en 16.16, 33.64 y 38.74°. Otras señales incipientes pertenecientes a este material están en 55.34 y 56.62°.

Se puede observar que en las muestras que no contienen ácido cítrico o contienen en una baja relación molar (ZNC-130 y ZNC-121) está presente una fase de ZrO_2 , y a medida que va aumentando la relación de ácido cítrico, la fase de Na_2ZrO_3 se ve favorecida. El efecto del ácido se puede observar a partir de la muestra ZNC-131, debido a que las señales pertenecientes a la fase de ZrO_2 desaparecen por completo, y conforme se aumenta la relación de ácido (ZNC-132 y ZNC-133) las intensidades de las señales aumentan hasta coincidir con la ficha cristalográfica del Na_2ZrO_3 .

Comparando los patrones de DRX para las muestras ZNC-133 y ZNC-163 se puede observar que son bastante similares, a pesar de que ZNC-163 tiene el doble de la relación molar de sodio y el triple con respecto a la estequiometría de la fase. Este exceso pudo observarse experimentalmente debido a que el sodio queda impregnado en las paredes del crisol, y comparando con los resultados previos para las otras muestras, se decidió estudiar más a profundidad las muestras ZNC-131, 132 y 133.

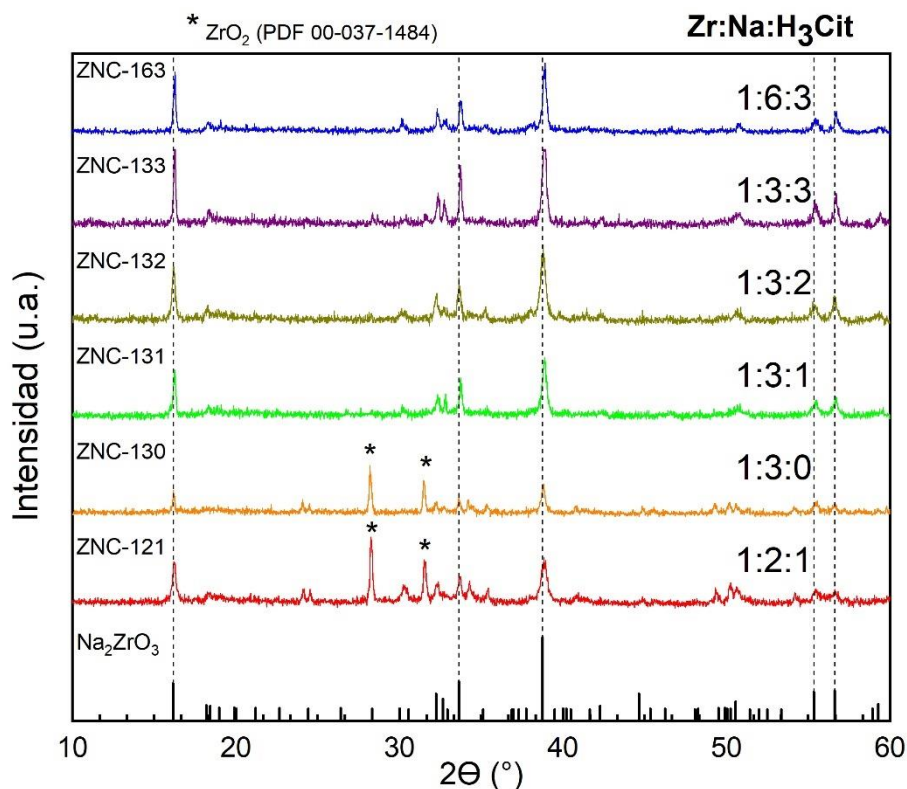


Figura 4.3 Patrones de DRX para las muestras en polvo del Na₂ZrO₃ con diferentes relaciones molares de sodio y ácido cítrico.

4.1.3 Producción de biodiésel

Una vez que se confirmó la fase cristalina de Na₂ZrO₃ en los polvos se procedió a realizar una comparación entre las diferentes muestras y así observar su rendimiento en la reacción de producción de biodiésel. Las condiciones del experimento se eligieron de acuerdo con trabajos previos con este material como un preámbulo de las condiciones óptimas, utilizándolas como un indicador de la eficiencia del polvo para la reacción.

En la Figura 4.4 se muestra el rendimiento calculado para cada una de las muestras de Na₂ZrO₃ en polvo a diferentes tiempos de reacción. Una vez que terminó el tiempo de reacción, se procedió a separar las fases presentes en la mezcla mediante el uso de la centrifugadora durante 5 minutos a 10,000 rpm. Posteriormente se separaron las dos fases líquidas y se trató la fase con glicerol y metanol, con el objetivo de purificar el glicerol mediante destilación de la mezcla con metanol y posteriormente realizar la cuantificación de la reacción.

El rendimiento se calculó de la siguiente manera:

$$\%Rendimiento = \frac{M_{Glicerol\ Exp}}{M_{Glicerol\ Teo}} \times 100\% \quad (2)$$

Donde $M_{Glicerol\ Exp}$ es la cantidad de glicerol en g del experimento obtenido y $M_{Glicerol\ Teo}$ es la cantidad de glicerol que se puede obtener con un rendimiento teórico del 100%.

En la Figura 4.4 se puede observar que todas las muestras alcanzaron rendimientos por encima del 100%, seguramente debido a que las muestras todavía contenían remanentes de alcohol al momento de ser cuantificadas.

A pesar de ello, se puede observar que el rendimiento de la reacción para la muestra ZNC-131 decrece después de 15 minutos de reacción y vuelve a aumentar su rendimiento a partir de los 90 min, mientras que para la muestra ZNC-132 se observa un máximo en el rendimiento a los 60 minutos de reacción para posteriormente decrecer hasta un 85.2% a los 90 minutos.

Cabe destacar que la muestra ZNC-163, la cual mostró una buena correlación con la ficha cristalográfica de Na_2ZrO_3 , fue aquella que exhibió los menores rendimientos a tiempos de 15 y 30 minutos, logrando un rendimiento cercano al 100% hasta los 60 minutos, manteniéndose hasta los 90 minutos.

Por otra parte, la muestra que presenta los mayores rendimientos es la ZNC-133, y de igual forma, es aquella que presenta los mayores valores de producción de biodiésel sin mostrar un decremento considerable en su rendimiento a diferentes tiempos de experimentación.

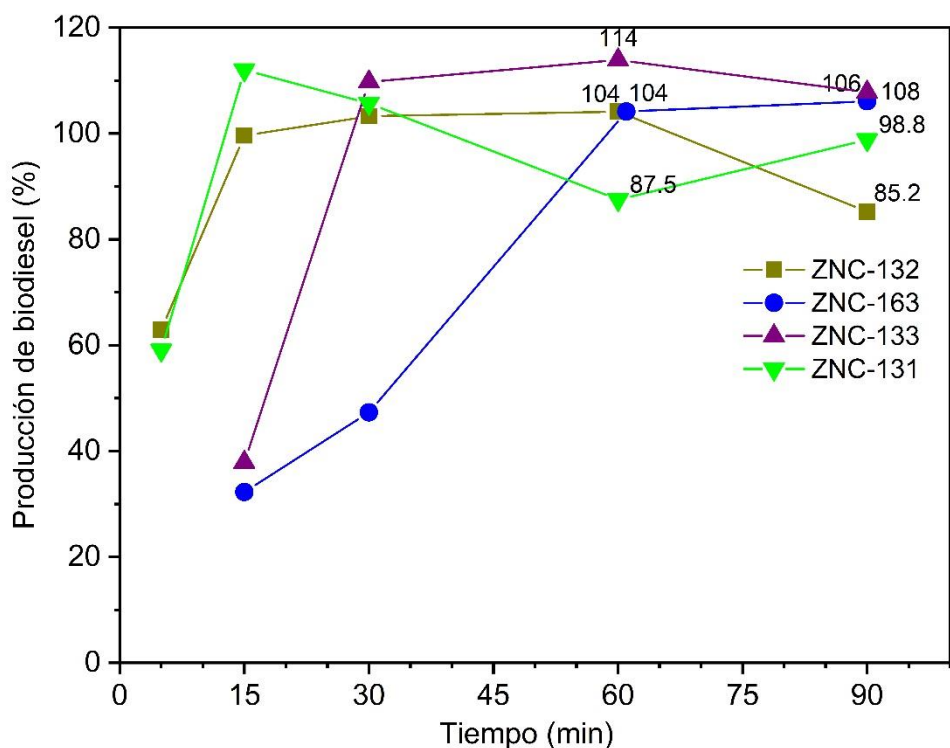


Figura 4.4 Rendimiento del Na_2ZrO_3 en polvo para la reacción de producción de biodiésel para las muestras ZNC-131, ZNC-132, ZNC-133 y ZNC-163.

4.1.4 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

Se utilizó la espectroscopía infrarroja para analizar las fases líquidas producto de la reacción de producción de biodiésel, con el objetivo de realizar la identificación de los grupos funcionales presentes en las muestras.

Los resultados de esta técnica se pueden observar en la Figura 4.5a, para biodiésel y su materia prima, donde se pueden observar ciertas diferencias que permiten distinguir el biodiésel del aceite, como son las señales de 1460 y 1160 cm^{-1} , que en el biodiésel se encuentra conectado un grupo metilo ($-\text{CH}_3$) al oxígeno alfa del grupo carbonilo debido a los modos vibracionales de tijerejo (scissoring) y antisimétricos [11], los cuales muestran dos señales; mientras que en el aceite, debido a la presencia de un grupo metileno ($-\text{CH}_2-$), estas dos señales no aparecen y se ve una sola.

También se pueden observar los grupos característicos de ambos compuestos, como la banda del grupo éster, en 1741 cm^{-1} ; así como una señal característica en 720 cm^{-1} correspondiente a los isómeros cis del $-\text{CH}$ y la señal de cercana a los 1015 cm^{-1} corresponde a las vibraciones $\text{C}(\text{OH})$, que pueden ser debido a la presencia de metanol o glicerol remanente que aún está presente en la muestra [71].

Por otra parte, se realizó una comparación similar para el glicerol y el metanol (Figura 4.5 b), donde esta vez se colocó un estándar de glicerol y se comparó con el producido en la reacción y el metanol usado como precursor. La señal más importante se encuentra cercana a los 900 cm^{-1} , una señal doble que nos indica la presencia del esqueleto de glicerol, con enlaces $-\text{C}-\text{O}-$, la cual no está presente en el espectro del metanol. Esto indica que en efecto se tiene glicerol como producto de reacción de transesterificación. De igual forma la señal de 1027.5 cm^{-1} perteneciente a la señal $\text{C}(\text{OH})$ está presente en todas las muestras.

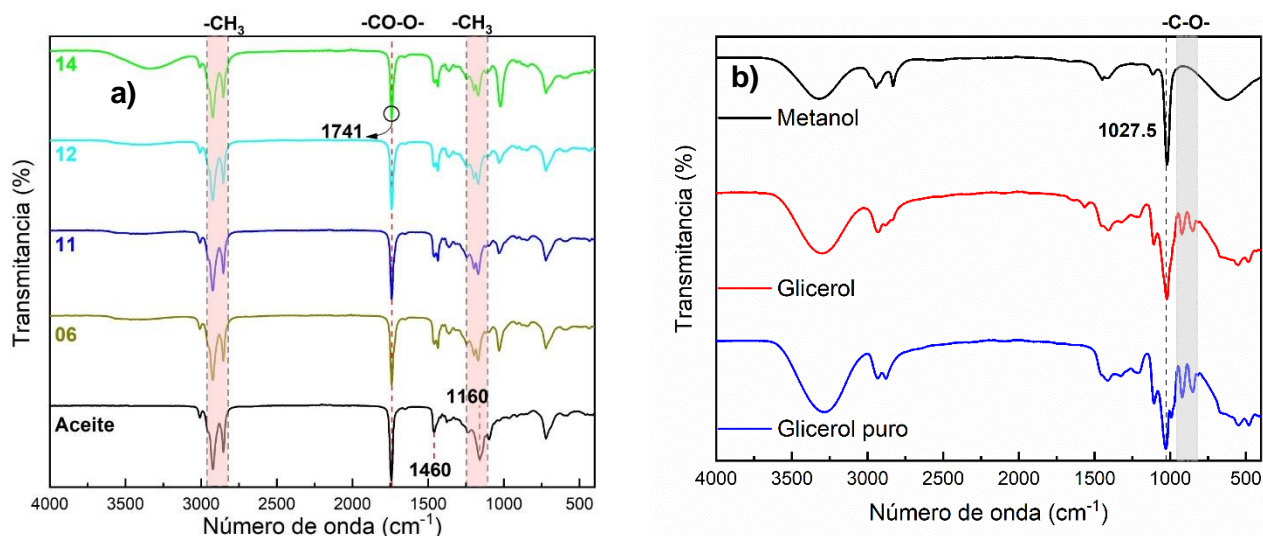


Figura 4.5 Espectros de ATR-FTIR de a) biodiésel obtenido con las diferentes muestras del Na_2ZrO_3 en polvo; b) glicerol obtenido en la reacción de producción de biodiésel a 60 minutos de reacción.

4.1.5 Cromatografía de gases

De igual manera, se lograron analizar diferentes muestras de biodiésel, por cromatografía de gases, provenientes de las reacciones con polvos, donde para las muestras 131 y 133 se midieron dos diferentes tiempos, a 60 minutos (131-60 y

133-60) y a 90 minutos (131-90 y 133-90), estos resultados se encuentran en la Figura 4.6.

Se puede observar que todas las muestras presentaron el mismo cromatograma y, mediante un análisis cualitativo, por comparación de los trabajos reportados por Torres-Rodríguez [11] y Lara-García [94] donde se pueden asociar que el primer pico (8.6 min) corresponde con el éster metílico del ácido hexadecanoico ($\text{CH}_3\text{-O-CO-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-CH}_3$); el segundo pico (10 min) corresponde al éster metílico del ácido del ácido *cis*-9-octadecenoico ($\text{CH}_3\text{-O-CO-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH}_3$); el tercer pico (10.1 min) corresponde con éster metílico del ácido *cis*-octadeca-9-,12-dienóico ($\text{CH}_3\text{-O-CO-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_3$); y finalmente un cuarto pico (10.3 min) que corresponde al éster metílico del ácido *cis*-octadeca-9,12,15-trienóico ($\text{CH}_3\text{-O-CO-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_3$).

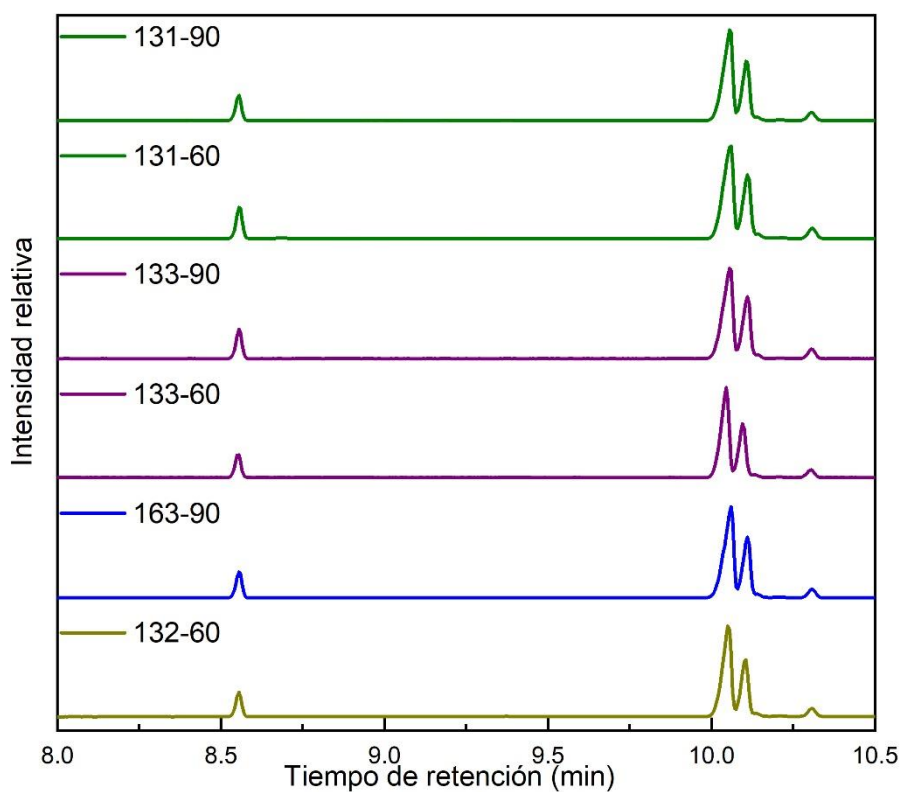


Figura 4.6. Cromatogramas de biodiésel obtenidos a diferentes tiempos, a 65 °C utilizando 3% en peso del Na_2ZrO_3 en polvo como catalizador.

4.2 Películas

Dado que la formación de Na_2ZrO_3 se lleva a cabo a temperaturas superiores a los $700\text{ }^\circ\text{C}$, la elección del sustrato es un tema primordial y el primer requisito es que soporte altas temperaturas ($>1000\text{ }^\circ\text{C}$). Los sustratos de vidrio, que son los típicamente usados para depositar películas delgadas, no soportan temperaturas superiores a los $550\text{ }^\circ\text{C}$. Por esta razón, se optó por usar sustratos de cuarzo, que tienen la misma composición química que el vidrio (SiO_2) pero cuya temperatura de fusión es de $1630\text{ }^\circ\text{C}$.

Se realizaron múltiples depósitos sobre sustratos de cuarzo, primero mediante rocío pirolítico, posteriormente *Spin Coating* y, finalmente, por depósito manual, cada uno sin éxito en encontrar la fase de Na_2ZrO_3 , ya que no había depósito o únicamente se encontraba una mezcla de SiO_2 (Baddeleyita) y ZrO_2 , de acuerdo con DRX.

Al observar la ausencia de sodio, se propuso el cambio de disolvente o mezcla de disolventes para evitar que, durante algún proceso del depósito, el agua desionizada lavara al ion sodio y se lo llevara. La disolución inicial resultó ser compatible en un 10% con metanol y en un 50% con acetona, sin embargo, no se obtuvo un resultado favorable.

Después, se propuso añadir una mayor cantidad de sodio, ya fuese en la disolución o como otra disolución aparte de la inicial. Finalmente, después de realizar un depósito con hidróxido de sodio en metanol como fuente extra de sodio, en DRX se observó que el sodio se difundía con gran facilidad hacia el sustrato de SiO_2 , llegando a formar la fase de silicato de sodio (Na_2SiO_3), como se puede observar en la Figura 4.7, por lo que, a partir de ese momento, se dejaron de utilizar sustratos a base de silicio y se optó por otros tipos de materiales cerámicos que soportan altas temperaturas.

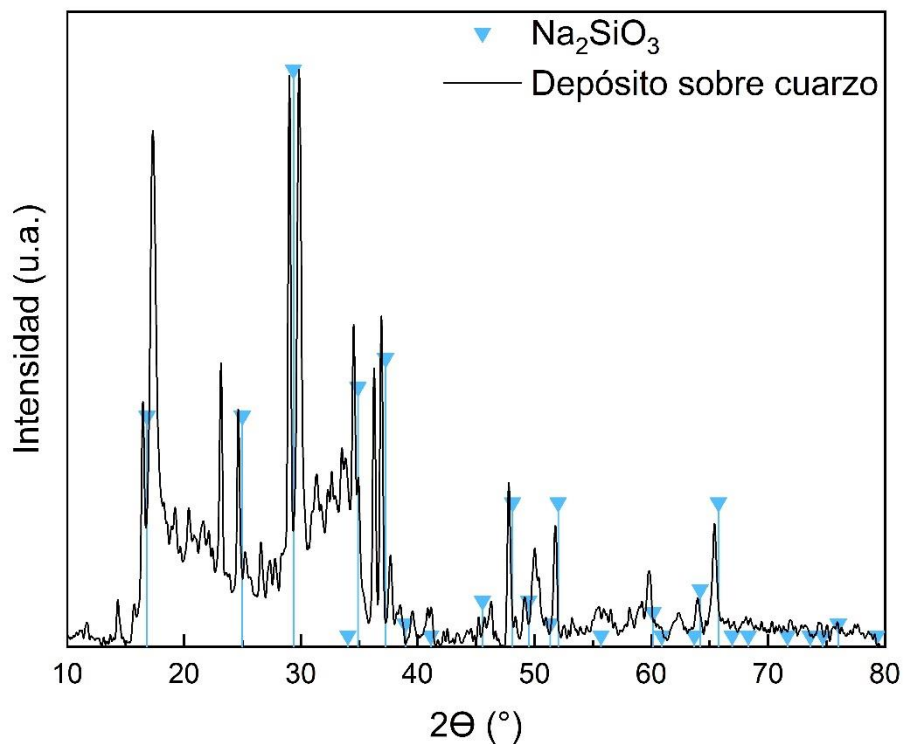


Figura 4.7 Patrón de difracción de rayos X de un sustrato de cuarzo dopado con sodio durante el depósito de una película de Na_2ZrO_3

Se probó entonces un sustrato cerámico de nitruro de aluminio (AlN) para hacer el depósito y se verificó que el sodio no se difundiera a través de él como con el SiO_2 .

Se obtuvieron las primeras películas de Na_2ZrO_3 sobre sustratos de nitruro de aluminio (AlN). El material deseado se obtuvo tanto mediante rocío pirolítico asistido por ultrasonido, como por el depósito manual. La fase se comprobó mediante los patrones de difracción de rayos X.

En la Tabla 4.1 se especifican las condiciones para las diferentes muestras depositadas de Na_2ZrO_3 .

<i>Tabla 4.1. Muestras de Na₂ZrO₃ depositadas en forma de película</i>					
Muestra	Tipo de depósito	Temperatura de depósito (°C)	Volumen depositado (mL)	Tipo de sustrato	Tratamiento térmico
NaOH	RPU	170	---	AlN	750 °C (1 °C/min) x 2h
RT2	Manual	20	1	AlN	750 °C (1 °C/min) x 2h

4.2.1 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de las muestras de Na₂ZrO₃ sobre AlN pueden observarse en la Figura 4.8, donde tanto en la muestra NaOH como en la RT2 se pueden apreciar las señales de la fase monoclinica del Na₂ZrO₃. Sin embargo, también aparecen otras señales como las del ZrO₂ (PDF 01-070-7360) en la muestra NaOH, así como del sustrato (PDF 96-900-8861) para ambas muestras.

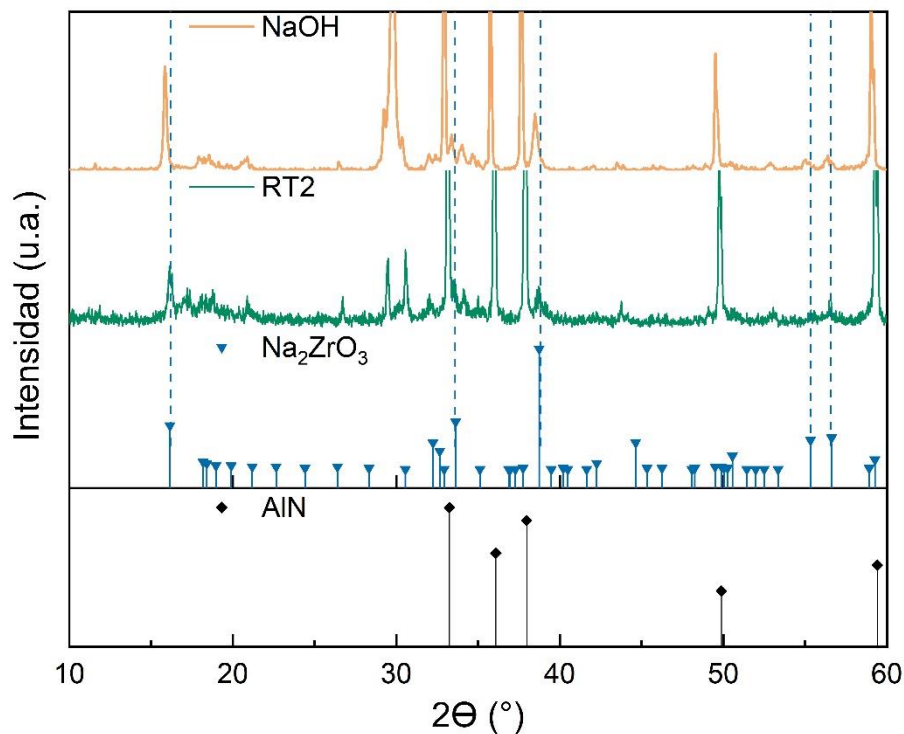


Figura 4.8 Patrón de DRX para las muestras de Na_2ZrO_3 depositadas sobre un sustrato de AlN.

Una vez corroborado que el material sí se depositó como película sobre el sustrato cerámico de AlN, se realizaron más depósitos sobre sustratos de alúmina (Al_2O_3) para realizar la caracterización completa, así como las pruebas de producción de biodiésel, esto debido a que es un material más económico y de fácil de cortar.

Se prepararon 50 mL de la disolución precursora con una concentración inicial de $[\text{Zr}^{4+}] = 0.05 \text{ M}$, se calentó a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta su completa solubilización y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente, se goteó directamente la disolución sobre los sustratos de Al_2O_3 para finalmente ingresarlos a la mufla con un tratamiento térmico de $750 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas con una rampa de calentamiento de $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

En el difractograma de la Figura 4.9 se pueden observar las señales tanto del Na_2ZrO_3 como del sustrato, cabe destacar que todas las señales parecen estar desplazadas a ángulos menores con respecto a su ficha cristalográfica, lo que podría indicarnos un tamaño de celda unitaria mayor. En esta ocasión las señales de 15.85° , 33.36° y 38.34° tuvieron intensidades similares entre ellas, siendo

también las más intensas del material. Las señales incipientes en 55 y 56° también están presentes en la muestra, por lo que se confirma que el depósito de la fase de Na_2ZrO_3 fue exitoso.

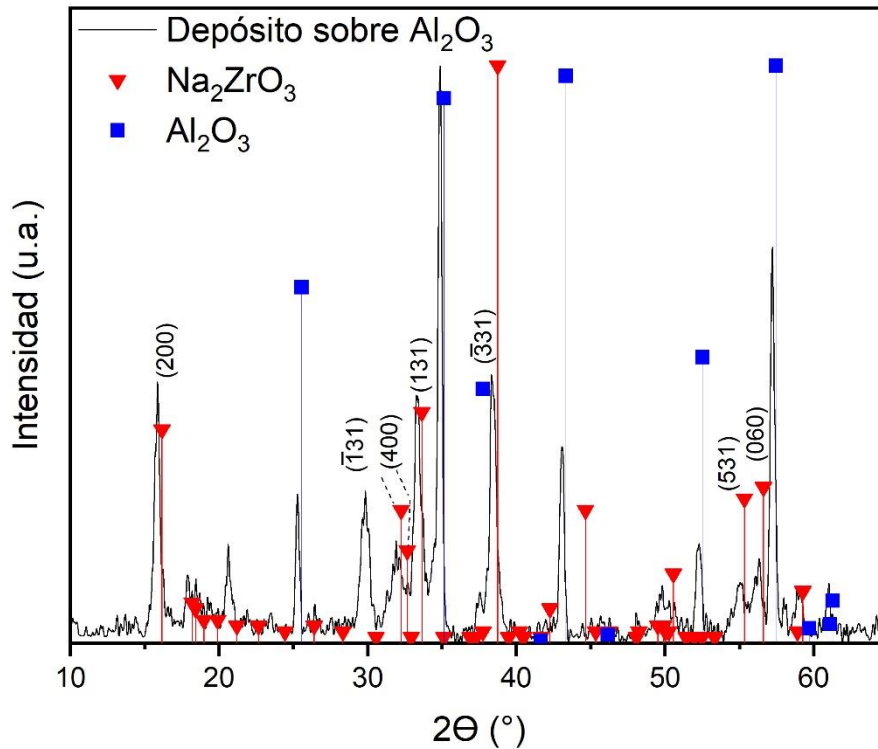


Figura 4.9. Patrón de DRX de una película de Na_2ZrO_3 sobre Al_2O_3 .

También se calculó el tamaño de cristalita utilizando los picos de difracción de los planos (200), (-131), (400), (131), (-331), (531) y (060), obteniendo un valor de 16.8 ± 0.2 nm mediante la ecuación de Scherrer [95], la cual se expresa como

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

Donde D es el tamaño de cristalito, $K=0.9$, λ es la longitud de onda de los rayos X (1.54056 \AA), β es el ancho a la mitad de la altura del pico de difracción (full width at half maximum o FWHM), y θ es el ángulo de difracción.

Adicionalmente, se calculó el coeficiente de textura (T_{Chkl}) para los diferentes planos del Na_2ZrO_3 , esto con el fin de observar si existe un crecimiento preferencial a lo

largo de algún plano en particular. Para determinar el coeficiente de textura se utiliza la siguiente ecuación:

$$T_{Chkl} = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{\frac{1}{n} \sum_n I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}} \quad (4)$$

Donde $I_{0(hkl)}$ es la intensidad del plano (hkl) del estándar o ficha cristalográfica, $I_{(hkl)}$ es la intensidad del plano (hkl) de la muestra, y n corresponde al número de picos de difracción considerados. Si $T_{Chkl} \approx 1$, significa que los cristales que conforman la muestra están distribuidos de manera aleatoria, mientras que si $T_{Chkl} > 1$, la mayoría de los cristales se encuentran orientados en la dirección de ese plano [96].

Los resultados obtenidos para el coeficiente de textura de la película de Na_2ZrO_3 mostrada en la Figura 4.9 se presentan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Coeficientes de textura (T_{Chkl}) para el Na_2ZrO_3 en película.						
(200)	(-131)	(400)	(131)	(-331)	(531)	(060)
1.58	0.99	1.20	1.39	0.60	0.54	0.70

Con este cálculo del coeficiente de textura se puede observar que existe un crecimiento preferencial en el plano (200), pues $T_{Chkl} = 1.58$. En los planos (400) y (131) T_{Chkl} es ligeramente mayor que 1, indicando que también son planos favorables de crecimiento, aunque no tan preferencial. Hay que tomar en cuenta que los planos (200) y (400) pertenecen a la misma familia de planos, en los cuales se encuentran únicamente átomos sodio y zirconio, de acuerdo con la estructura cristalina del material, como se muestra en la Figura 4.10.

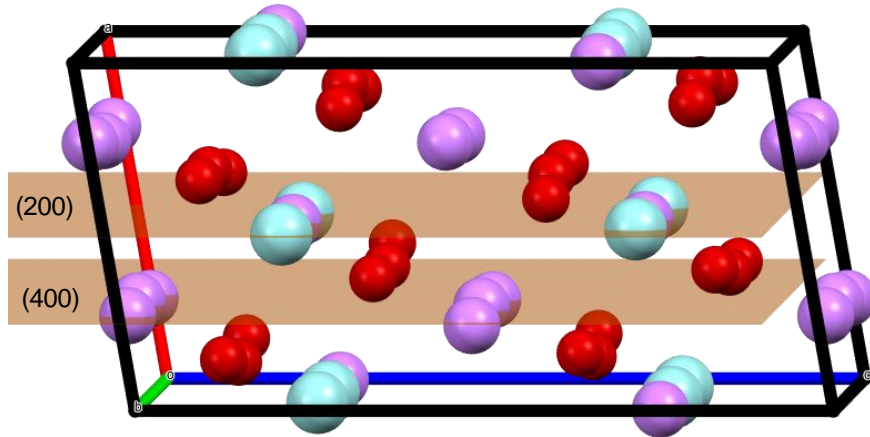


Figura 4.10. Planos cristalográficos (200) y (400) del Na_2ZrO_3 ; azul: zirconio; rojo: oxígeno; y morado: sodio.

Sin embargo, también existe un decremento en la intensidad de la señal asociada al plano (-331), así como al plano (531), donde, por el contrario, el crecimiento en la dirección de esos planos no se ve favorecido. El crecimiento preferencial a lo largo de determinados planos es una característica común que se presenta en películas delgadas. Esto se debe en gran medida a la influencia del sustrato sobre el que crece el material.

4.2.2 Microscopía electrónica de barrido

Para analizar la morfología de los materiales se utilizó la técnica de SEM con electrones secundarios (Figura 4.11 A), donde se muestra que las películas de Na_2ZrO_3 son gruesas y compactas, pero con algunas grietas, probablemente debidas a la alta temperatura de tratamiento. Presentan rugosidad y morfología irregular en la superficie de la película, existiendo lugares donde hay una mayor cantidad de material en forma de montañas.

Mediante electrones retrodispersados (Figura 4.11 B) podemos observar con mayor detalle la composición de la película y se pueden observar regiones más brillantes en ciertas zonas de la imagen, posiblemente debido a una aglomeración de átomos de zirconio presentes.

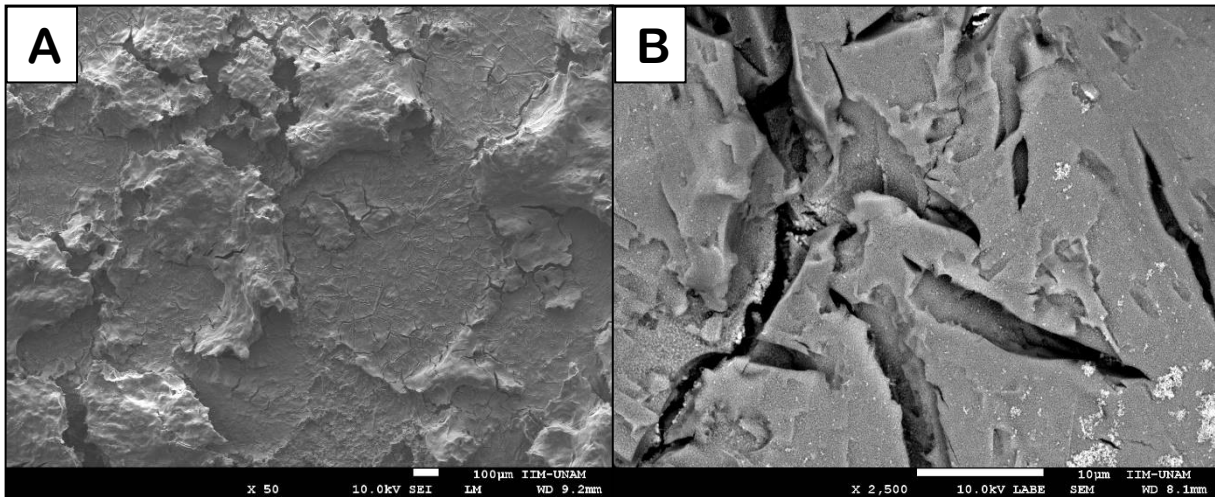


Figura 4.11. Imágenes de SEM de las películas de Na_2ZrO_3 por electrones A) secundarios y B) retrodispersados.

También se hizo un análisis del grosor de las películas mediante el software de ImageJ obteniendo un espesor promedio de $21 \mu\text{m}$ ($\pm 4 \mu\text{m}$), tales mediciones se realizaron a la Figura 4.12.

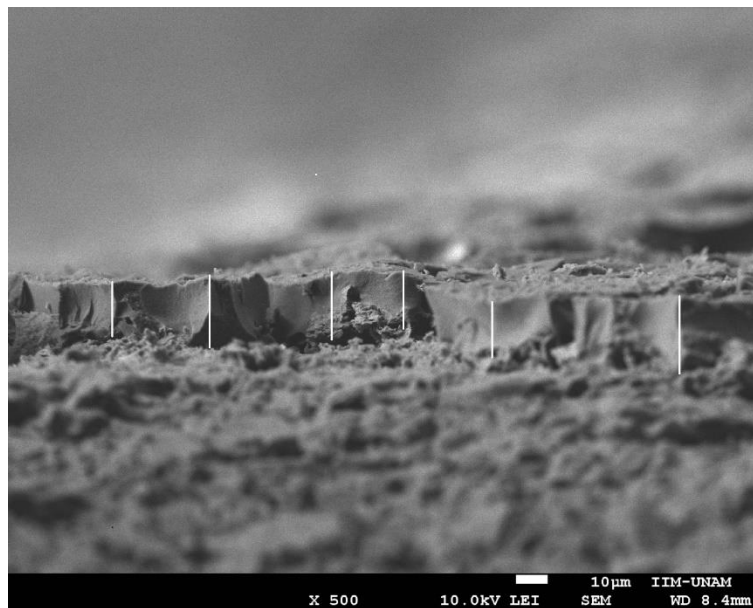


Figura 4.12. Grosor de una película de Na_2ZrO_3 por imagen de SEM.

De igual manera se realizó un estudio de composición elemental por EDS para conocer la composición de la superficie en una zona del material. Los resultados se muestran en la Tabla 4.3.

Se puede observar que existe un exceso en el porcentaje real de sodio y de oxígeno y una disminución en el de Zr. Sin embargo, esto también puede deberse a la presencia de otras fases como ZrO_2 o algún óxido de sodio, pudiendo decir que la relación entre los porcentajes es aceptable. También se realizó un mapeo de elementos químicos, presentado en la Figura 4.13, donde se aprecia la distribución de las especies presentes en la muestra, así como una mayor porción de átomos de zirconio presentes en las regiones en blanco de la muestra, lo que corroboraría la presencia de ZrO_2 .

Tabla 4.3. Composición atómica de las muestras por EDS.

% Atómicos	Zr	Na	O	Al	Total
Real	5.4	20.4	51.1	23.1	100.0
Teórico	9.1	18.2	54.5	18.2	100.0

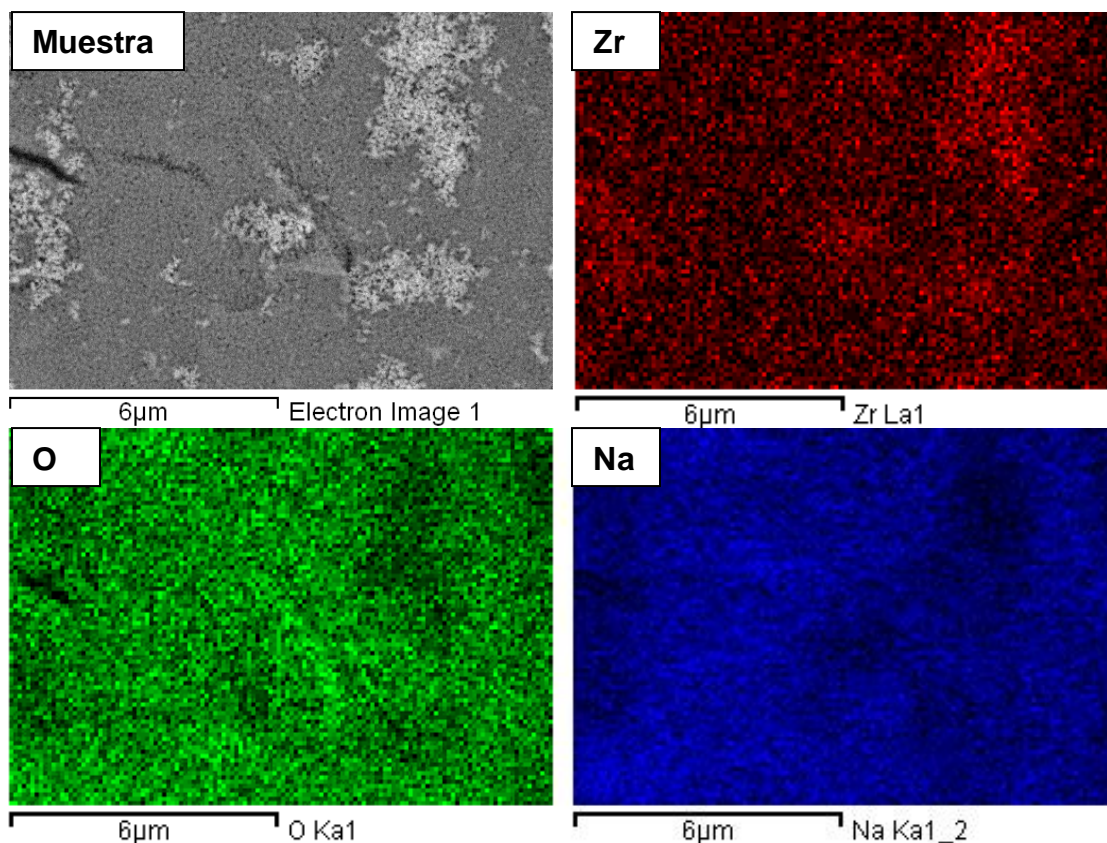


Figura 4.13. Mapeo de elementos químicos de una película de Na_2ZrO_3 .

4.2.3 Evaluación de las películas

Una vez depositadas las películas, se procedió a evaluar su actividad catalítica en la reacción de transesterificación para la producción de biodiésel.

El primer parámetro por evaluar fue el tiempo de la reacción, donde se realizaron experimentos para conocer el rendimiento de las películas, manteniendo las condiciones de temperatura y relación molar MeOH:Aceite sin cambios.

En la Figura 4.14 se puede observar que el porcentaje de rendimiento se duplicó de 30 a 60 minutos, sin embargo, después de eso la mejora fue sólo de un 50% del rendimiento anterior, hasta que a partir de los 120 min se mantuvo constante. Sin embargo, los productos de reacción no sólo presentaron un aspecto distinto entre ellos, sino que, a cortos tiempos, la separación de los componentes fue más complicada.

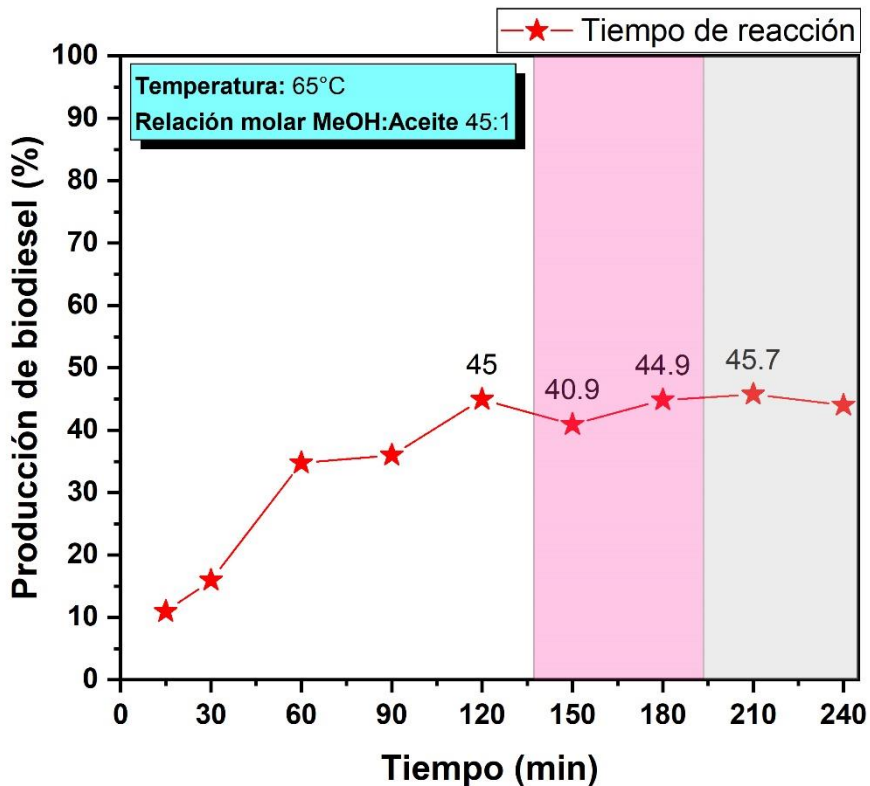


Figura 4.14. Evaluación del tiempo en la producción de biodiésel utilizando películas de Na_2ZrO_3 .

Debido a esto, se realizaron pruebas de FTIR a los productos, para corroborar que efectivamente se estuviera llevando a cabo la reacción y que se estuviera cuantificando de manera correcta.

En la Figura 4.15 se observan los resultados de la medición de los espectros de FTIR del biodiésel obtenido, y acercándonos a la zona entre 1375 y 1250 cm^{-1} se puede observar una diferencia entre las muestras, la cual es la presencia, para las muestras de 150 y 180 minutos (B150 y B180), de las dos señales pertenecientes al grupo metilo unido al oxígeno alfa del carbonilo, mientras que en las muestras de 120 minutos (B120) o menos sólo se observa una señal, tal como pasaba en el aceite e incluso para las muestras de 15 y 30 minutos (B15 y B30), por lo que antes B180 minutos las señales de los triglicéridos están más presentes en comparación a B180, aunque tienen porcentajes similares de conversión.

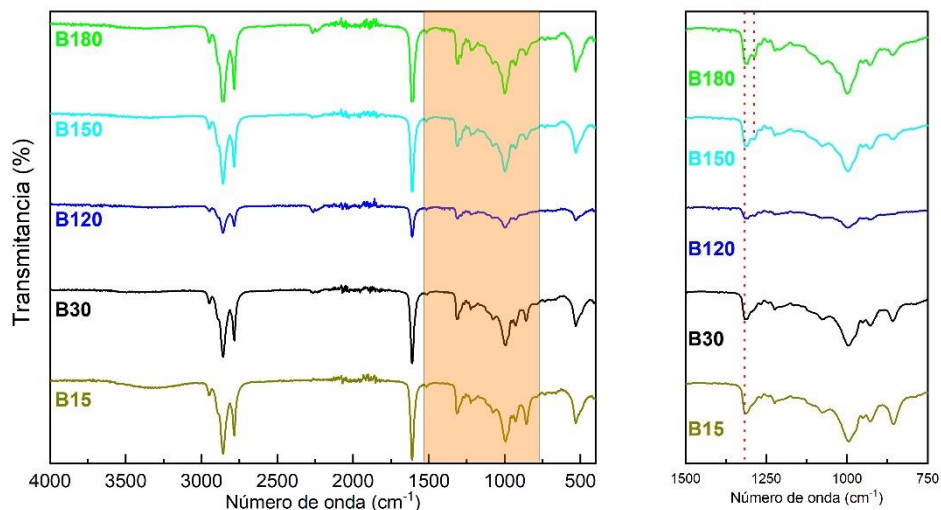


Figura 4.15. FTIR de biodiésel a diferentes tiempos de reacción.

Gracias a estos resultados se pudo elegir un tiempo óptimo de 180 minutos, ya que las señales del metilo se ven más definidas y el siguiente tiempo de reacción tiene un porcentaje de rendimiento muy similar.

Posteriormente se evaluó la relación molar de MeOH con respecto al aceite, para observar el comportamiento de la reacción con el aumento o disminución de éste.

En la Figura 4.16 se puede observar una tendencia lineal al aumentar la cantidad de MeOH en la reacción, logrando alcanzar rendimientos del 98% con una relación molar 50:1 MeOH: Aceite. Experimentalmente esto también se vio reflejado ya que, a partir de una relación molar 40:1, a 65°C y con agitación constante, las fases líquidas del medio de reacción eran miscibles entre sí, hasta que, a temperatura ambiente, se empezaban a separar. Posiblemente esto también haya contribuido en el aumento en los rendimientos de reacción.

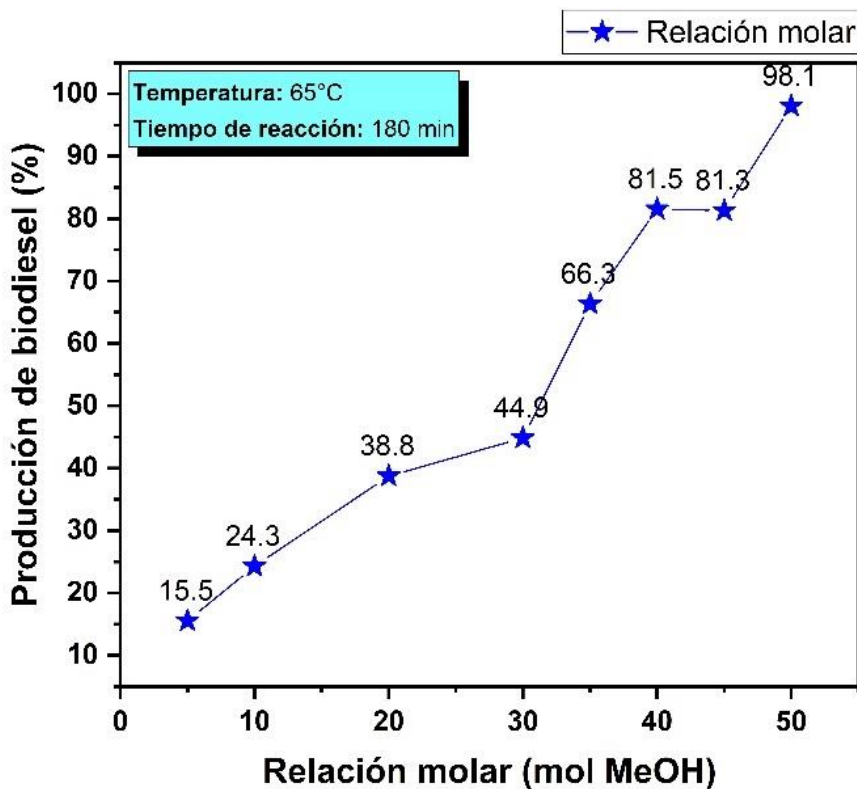


Figura 4.16. Evaluación de la relación molar de MeOH en la producción de biodiésel utilizando películas de Na_2ZrO_3 .

Por lo anterior, se eligió una relación molar 50:1 MeOH:Aceite como relación óptima para la reacción de producción de biodiésel por su alto rendimiento.

Por último, se evaluó la reusabilidad de una película durante 5 ciclos de reacción. Para llevar a cabo el experimento, se eligió una muestra con 10.4 mg de Na_2ZrO_3 depositado, y se comparó con 10.4 mg del mismo material, pero en polvo. Entre cada ciclo se recuperaba el catalizador, se lavaba con metanol y se calentaba a 65°C para evaporar el disolvente.

En la Figura 4.17 se observa la comparación de la producción de biodiésel para ambas muestras, donde se puede apreciar que el material depositado en película tiene mejores rendimientos que el material en polvo a lo largo de todos los ciclos de prueba; de igual forma, en ambas muestras disminuye su rendimiento conforme avanzan los ciclos de reacción. Antes de volverse a utilizar, los catalizadores se lavaron con MeOH y se dejaron secar a 100°C .

Hay que tomar en cuenta que en ambos casos los catalizadores están propensos a perder material durante la reacción, y que en el siguiente ciclo la cantidad de catalizador presente pudo ser menor que en el anterior. En la película debido al desprendimiento del material por el contacto directo con el agitador magnético; y, por otro lado, el material en polvo es mucho más difícil de recuperar.

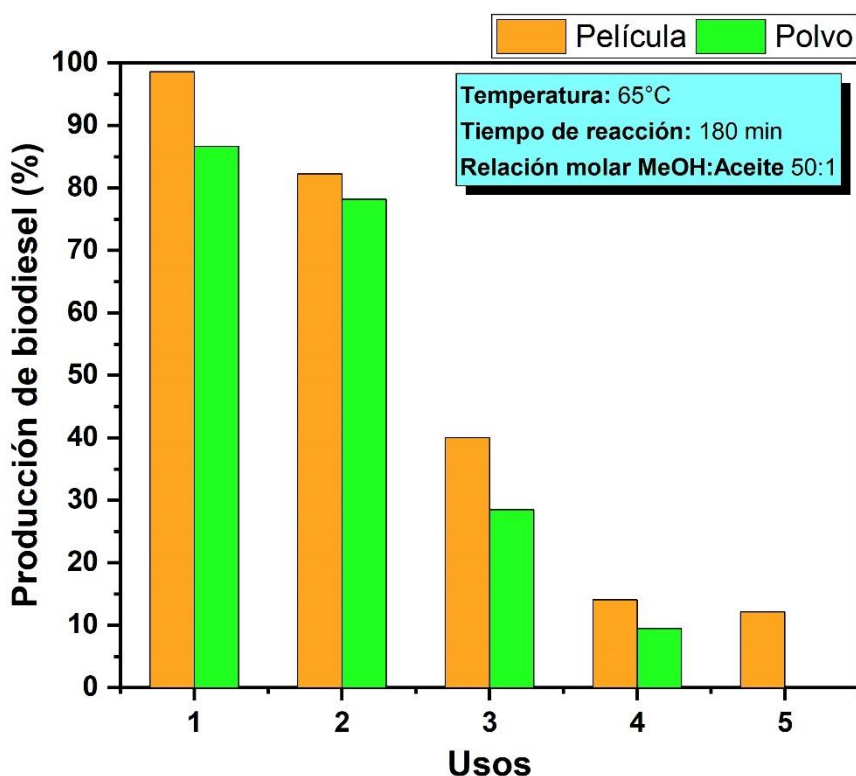


Figura 4.17. Evaluación de la reusabilidad del Na_2ZrO_3 durante 5 ciclos.

Para el final del cuarto ciclo, el material en polvo era incuantificable y muy difícil de recuperar, sin embargo, se decidió continuar un ciclo extra con la película. Para este quinto ciclo el material se llevó a calcinación a la temperatura de formación (750°C) con el objetivo de activar de nuevo el material [22], y así aumentar su rendimiento.

Para el final del quinto ciclo, el material depositado sobre el sustrato era de 2.7 mg (26% de la cantidad inicial) y logró un 13% de rendimiento.

5 Discusión

5.1 Propuesta de una nueva síntesis

Realizando una búsqueda en los trabajos reportados acerca de los métodos de síntesis del zirconato de sodio, se puede observar que la mayoría de los artículos publicados utilizan métodos por estado sólido, el cual únicamente está enfocado en la síntesis de polvos o material en bulto; por lo que, para lograr el depósito del material en forma de película, se requirió adaptar estos métodos de síntesis en uno diferente.

Sin embargo, aunque para polvos, también se encuentran reportadas otras técnicas de síntesis como sol-gel, coprecipitación o liofilización, en las cuales se puede observar una tendencia en usar sustancias que modifiquen el valor del pH (principalmente ácidas), esto con el objetivo de poder disolver u homogeneizar las soluciones precursoras; de igual forma se observó que los intervalos de temperatura para la síntesis de zirconato de sodio oscilan entre los 700 y 900 °C [12], [15], [71], [72].

5.2 Efecto del ácido

Entre los diferentes métodos de síntesis del Na_2ZrO_3 , están reportados el uso de distintos tipos de ácidos, con el objetivo de mejorar la disolución e incluso favorecer la fase cristalina, por lo que uno de los factores importantes en la síntesis del Na_2ZrO_3 fue el uso y elección de un ácido. Narasimharao y Ali [97] realizaron las síntesis utilizando ácido acético y ácido nítrico, con el objetivo de evaluar las condiciones por rutas orgánicas e inorgánicas, descubriendo que la ruta orgánica exhibía mejor actividad catalítica en la reacción de transesterificación de la tributirina.

Además Zhou y colaboradores [98] utilizaron ácido cítrico para la síntesis del material por sol-gel, donde observaron que su uso produjo múltiples poros en la superficie del material.

Estequiométricamente, cada una de las muestras debe perder cerca del 75% en masa antes de formar el Na_2ZrO_3 , sin embargo, se puede observar que únicamente

la muestra con HNO_3 alcanzaría ese porcentaje, seguida por la muestra con H_3Cit y finalmente por la muestra de HAcO ; seguido de eso, se sintetizó una muestra en polvo de cada una de las muestras, se calcinaron hasta 750°C y posteriormente se llevaron a analizar por DRX.

La muestra con H_3Cit exhibió señales del patrón de difracción del ZrO_2 con mezcla del Na_2ZrO_3 , mientras que las muestras con ácido nítrico y ácido acético mostraron principalmente un patrón de ZrO_2 y Na_2CO_3 . Por otra parte, cabe destacar que de todas las muestras que se sintetizaron, la muestra con H_3Cit fue la que se disolvió en menor tiempo, mientras que la muestra con ácido acético tardó hasta 6 horas en disolverse por completo.

Por lo que la ventaja y la simplicidad de uso del H_3Cit , aunado a todo lo anterior, lo hizo el mejor candidato para la reacción de síntesis del Na_2ZrO_3 .

Tomando en cuenta que todos los depósitos se iban a llevar a cabo con el H_3Cit , se realizó un estudio acerca del efecto del ácido cítrico en la síntesis del material para conocer cómo afecta la formación de la fase Na_2ZrO_3 en el polvo; y de acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 4.3, se puede observar una tendencia favorable de la fase a medida que la relación molar con H_3Cit aumenta.

Por otro lado, no sólo favoreció la fase de Na_2ZrO_3 , también se observó que, a mayor relación molar con el ácido, la eficiencia del material en la reacción de producción de biodiésel mejora, como se muestra en la Figura 4.4.

5.3 Depósito de películas

Inicialmente se propuso el uso de sustratos de vidrio para el depósito del material, sin embargo, esta idea se descartó rápidamente debido a que la temperatura de síntesis del material es de al menos 700°C , temperaturas que el vidrio no soportaría sin reblandecerse. Por lo anterior, se optó por cambiar el sustrato de vidrio por unos de cuarzo, el cual resiste temperaturas de hasta 1100°C y cuyas características físicas son muy similares al vidrio y composición química idéntica (SiO_2).

Otro reto importante en la síntesis del material en forma de película fue alcanzar la temperatura suficiente para formar la fase del Na_2ZrO_3 , ya que las temperaturas óptimas de formación de la fase son a partir de los 700°C .

Al observar que el sodio no estaba presente en las muestras sino hasta la aparición de la fase del Na_2SiO_3 , se observó que la difusión del ion sodio (Na^+) era significativa en sustratos de SiO_2 . Previamente se ha reportado que Frischat [99] estudió el fenómeno de difusión del sodio en SiO_2 utilizando marcadores radiactivos y llegando a la conclusión que existe un mecanismo de difusión del sodio que aumenta conforme incrementa la temperatura, y cuya energía de activación es menor en comparación a otros cationes como Ca^{2+} o Al^{3+} .

Estos resultados llevaron a la búsqueda de otros sustratos que pudieran ser utilizados y que soportaran altas temperaturas, por lo que se optó por cerámicos como es el Al_2O_3 que soporta altas temperaturas, estable químicamente y además es un material accesible.

En cuanto a la diferencia de intensidades en los picos de DRX para las muestras sobre Al_2O_3 , cabe mencionar que estos crecimientos preferenciales pueden explicarse debido a que el crecimiento del material se ve restringido por el sustrato al estar creciendo en forma de película, por lo que no es un crecimiento aleatorio como en el polvo.

Otro aspecto importante que tomar en cuenta es que la cantidad de catalizador depositado sobre cada película variaba entre ellas, principalmente dependiendo del volumen depositado. Experimentalmente, si las muestras variaban en la cantidad de material entre ellas, esto se notaba en los rendimientos de reacción, donde las muestras con menor cantidad de material depositado exhibían menor rendimiento en comparación con aquellas con mayor cantidad depositada. Sin embargo, aunque existe esta tendencia, en película, no se puede asegurar que a mayor cantidad de material depositado exista mayor rendimiento catalítico.

5.4 Pruebas de producción de biodiésel

De los dos parámetros evaluados durante las pruebas de optimización para la producción de biodiésel con las películas, la relación molar MeOH:Aceite fue aquel que mostró cambios graduales constantes a lo largo de todo el estudio, permitiendo llegar a rendimientos por encima del 95% y con una tendencia que parece lineal. Por otra parte, el tiempo de reacción se mantuvo en valores similares a partir de los 120 minutos, sin embargo, de acuerdo con los resultados de IR, la reacción estaba incompleta y necesitaba más tiempo para continuar con la conversión.

Cabe destacar que, aunque no fue un parámetro que se evaluó directamente, la cantidad de material depositado sobre los sustratos sí tiene un papel importante en la actividad catalítica de las películas, debido a que si las películas no tenían un peso similar entre ellas (± 1 mg) la producción de biodiésel sí se veía afectada, dando resultados fuera de las tendencias, como se observa en la Figura 4.16, donde el punto perteneciente a la relación molar de 45 se ve mitigado debido a que la muestra tenía menor cantidad de material que el promedio.

Relacionado con lo anterior, el factor más importante en la prueba de reusabilidad fue la cantidad de material presente en forma de película, que después de 4 ciclos disminuyó hasta un 20% de su valor inicial, esto por el constate golpeteo del agitador al sustrato durante todo el tiempo de reacción, por lo que se recomendaría no sólo evitar que el sustrato tenga un contacto directo con la agitación, sino formar un arreglo que incluya a más de una película.

6 Conclusiones

Se logró la obtención de la fase monoclinica del Na_2ZrO_3 , por medio de una nueva ruta de síntesis en disolución tanto en polvo como en forma de película a partir de acetilacetato de zirconio, citrato de sodio y ácido cítrico. La temperatura óptima de formación es de 750 °C.

Es la primera vez que se reporta una síntesis del Na_2ZrO_3 en forma de película sobre un sustrato.

El Na_2ZrO_3 en película delgada se puede obtener favorablemente sobre sustratos de alúmina (Al_2O_3) a temperatura de 750 °C con la disolución propuesta, tanto por rocío pirolítico como por depósito manual. Las proporciones molares adecuadas de la disolución son 1:3:3 de Zr:Na:H₃Cit, respectivamente.

Los resultados de DRX indican que el depósito del Na_2ZrO_3 no se ve favorecido sobre sustratos de silicio debido a la difusión del ion sodio hacia el sustrato, esto independientemente del método de síntesis, obteniendo únicamente la fase de ZrO_2 y, en un ambiente rico en sodio, Na_2SiO_3 .

Las películas de Na_2ZrO_3 sobre sustratos de Al_2O_3 exhibieron hasta un 98% de rendimiento en la reacción de producción de biodiésel. La reacción se llevó a cabo durante 180 minutos, a 65°C y con una relación molar 50:1 de MeOH:Aceite, utilizando una película de 10 mg.

Las películas de Na_2ZrO_3 demostraron tener una mayor eficiencia en comparación a la misma cantidad de material en polvo.

La efectividad de las películas disminuye hasta en un 80% después de 5 ciclos de reusabilidad, esto principalmente por la pérdida de material durante cada experimento.

6.1 Perspectiva a futuro

Es la primera vez que se reporta la síntesis del Na_2ZrO_3 en forma de película, por lo que aún es necesaria una mayor investigación para la optimización de los parámetros de depósito, debido a que uno de los defectos de las películas fue la

adherencia del material al sustrato, por lo que se considera necesario mejorar el depósito ya sea utilizando alguna de las técnicas de depósito mencionadas anteriormente o con alguna otra técnica. Para esto hay que tomar en cuenta no sólo la disolución precursora que se vaya a utilizar, sino también la naturaleza química del sustrato que se emplee, debido a que debe de cumplir ciertos requisitos, como la resistencia a altas temperaturas y una buena estabilidad química.

Otro factor importante para desarrollar sería el diseño de un reactor o sistema adecuado para el uso de materiales depositados en forma de película, debido a que, como la mayoría de las pruebas se realizan en sistemas adecuados para polvo, no se aprovechan eficientemente las películas, por lo que es necesario optimizar este parámetro en la producción de biodiésel como un paso previo a sistemas de producción más grandes o escalables.

Si bien, la síntesis de materiales en forma de película facilita la recuperación del material del medio de reacción, aún faltan estudios para poder hacer un análisis más completo acerca de películas de Na_2ZrO_3 , y poner en perspectiva sus ventajas y desventajas. Además, existen otros materiales catalizadores para la producción de biodiésel que aún no se cuentan con estudios en forma de película, sin embargo, se espera que este estudio sirva como un preámbulo a nuevas tecnologías y se realicen investigaciones de materiales catalíticos en forma de película.

7 Bibliografía

- [1] S. Foster and D. Elzinga, “El papel de los combustibles fósiles en un sistema energético sostenible,” *ONU*, p. 1, 2016.
- [2] R. Rozina, S. Asif, M. Ahmad, M. Zafar, and N. Ali, “Prospects and potential of fatty acid methyl esters of some non-edible seed oils for use as biodiesel in Pakistan,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 74, no. January, pp. 687–702, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.02.036.
- [3] L. T. Thanh, K. Okitsu, L. Van Boi, and Y. Maeda, “Catalytic technologies for biodiesel fuel production and utilization of glycerol: A review,” *Catalysts*, vol. 2, no. 1, pp. 191–222, 2012, doi: 10.3390/catal2010191.
- [4] Z. Helwani, M. R. Othman, N. Aziz, W. J. N. Fernando, and J. Kim, “Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 12, pp. 1502–1514, 2009, doi: 10.1016/j.fuproc.2009.07.016.
- [5] T. L. Alleman and R. L. McCormick, “Biodiesel handling and use guide,” 2016.
- [6] M. M, S. Banga, and V. V. Pathak, “Biodiesel production from waste cooking oil: A comprehensive review on the application of heterogenous catalysts,” *Energy Nexus*, vol. 10, no. May, p. 100209, 2023, doi: 10.1016/j.nexus.2023.100209.
- [7] I. M. Atadashi, M. K. Aroua, and A. A. Aziz, “Biodiesel separation and purification: A review,” *Renew. Energy*, vol. 36, no. 2, pp. 437–443, 2011, doi: 10.1016/j.renene.2010.07.019.
- [8] Y. C. Sharma, B. Singh, and J. Korstad, “Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review,” *Fuel*, vol. 90, no. 4, pp. 1309–1324, 2011, doi: 10.1016/j.fuel.2010.10.015.
- [9] L. Rocha-Meneses *et al.*, “Recent advances on biodiesel production from

waste cooking oil (WCO): A review of reactors, catalysts, and optimization techniques impacting the production,” *Fuel*, vol. 348, no. May, p. 128514, 2023, doi: 10.1016/j.fuel.2023.128514.

- [10] K. A. Zahan and M. Kano, “Technological progress in biodiesel production: An overview on different types of reactors,” *Energy Procedia*, vol. 156, no. September 2018, pp. 452–457, 2019, doi: 10.1016/j.egypro.2018.11.086.
- [11] D. A. Torres-Rodríguez, I. C. Romero-Ibarra, I. A. Ibarra, and H. Pfeiffer, “Biodiesel production from soybean and *Jatropha* oils using cesium impregnated sodium zirconate as a heterogeneous base catalyst,” *Renew. Energy*, vol. 93, pp. 323–331, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.renene.2016.02.061.
- [12] L. Martínez-delaCruz and H. Pfeiffer, “Cyclic CO₂ chemisorption-desorption behavior of Na₂ZrO₃: Structural, microstructural and kinetic variations produced as a function of temperature,” *J. Solid State Chem.*, vol. 204, pp. 298–304, 2013, doi: 10.1016/j.jssc.2013.06.014.
- [13] D. Peltzer, J. Múnera, and L. Cornaglia, “The effect of the Li:Na molar ratio on the structural and sorption properties of mixed zirconates for CO₂ capture at high temperature,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 2, p. 102927, 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.102927.
- [14] J. A. Mendoza-Nieto, H. Martínez-Hernández, H. Pfeiffer, and J. F. Gómez-García, “A new kinetic model for CO₂ capture on sodium zirconate (Na₂ZrO₃): An analysis under different flow rates,” *J. CO₂ Util.*, vol. 56, no. December 2021, 2022, doi: 10.1016/j.jcou.2021.101862.
- [15] G. G. Santillán-Reyes and H. Pfeiffer, “Analysis of the CO₂ capture in sodium zirconate (Na₂ZrO₃). Effect of the water vapor addition,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 5, no. 6, pp. 1624–1629, 2011, doi: 10.1016/j.ijggc.2011.09.009.
- [16] D. J. Fauth, E. A. Frommell, J. S. Hoffman, R. P. Reasbeck, and H. W. Pennline, “Eutectic salt promoted lithium zirconate: Novel high temperature sorbent for CO₂ capture,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 86, no. 14–15, pp.

1503–1521, 2005, doi: 10.1016/j.fuproc.2005.01.012.

- [17] J. A. Mendoza-Nieto, S. Tehuacanero-Cuapa, J. Arenas-Alatorre, and H. Pfeiffer, “Nickel-doped sodium zirconate catalysts for carbon dioxide storage and hydrogen production through dry methane reforming process,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 224, no. July 2017, pp. 80–87, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.10.050.
- [18] J. A. Mendoza-Nieto, Y. Duan, and H. Pfeiffer, “Alkaline zirconates as effective materials for hydrogen production through consecutive carbon dioxide capture and conversion in methane dry reforming,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 238, no. May, pp. 576–585, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.07.065.
- [19] T. Kandaramath Hari and Z. Yaakob, “Effect of calcination temperature on the application of sodium zirconate solid base catalyst for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil,” *Int. J. Green Energy*, vol. 14, no. 14, pp. 1163–1171, 2017, doi: 10.1080/15435075.2016.1253573.
- [20] V. Singh, L. Belova, B. Singh, and Y. C. Sharma, “Biodiesel production using a novel heterogeneous catalyst, magnesium zirconate ($\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}$): Process optimization through response surface methodology (RSM),” *Energy Convers. Manag.*, vol. 174, no. June, pp. 198–207, 2018, doi: 10.1016/j.enconman.2018.08.029.
- [21] J. R. de Oliveira Lima *et al.*, “Strontium zirconate heterogeneous catalyst for biodiesel production: Synthesis, characterization and catalytic activity evaluation,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 445–446, pp. 76–82, 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2012.08.005.
- [22] A. Kaur and A. Ali, “Lithium Zirconate as a Selective and Cost-Effective Mixed Metal Oxide Catalyst for Glycerol Carbonate Production,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, no. 7, pp. 2667–2679, 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.9b05747.
- [23] Thermo Fisher Scientific, “Zirconium oxide,” Revision 4. p. 7, 2021, [Online]. Available:

<https://www.fishersci.com/store/msds?partNumber=Z83500&countryCode=US&language=en>.

- [24] European Renewable Energy Directive, “Biomass,” 2021. <https://europa.eu/!tFNTv> (accessed Sep. 02, 2023).
- [25] N. S. Topare, R. I. Jogdand, H. P. Shinde, R. S. More, A. Khan, and A. M. Asiri, “A short review on approach for biodiesel production: Feedstock’s, properties, process parameters and environmental sustainability,” *Mater. Today Proc.*, vol. 57, pp. 1605–1612, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.12.216.
- [26] BP p.l.c., “5 diferencias principales entre diésel y gasolina,” 2021. https://www.bp.com/es_es/spain/home/noticias/blog/5-diferencias-principales-entre-diesel-y-gasolina-.html (accessed Jan. 08, 2024).
- [27] K. S. Tyson and R. L. McCormick, “2006 Biodiesel Handling and Use Guidelines DOE/GO-102006-2358,” Golden, CO, 2006.
- [28] SEDEMA, “Separación de grasas y aceites de origen animal y/o vegetal residuales,” 2018. http://data.sedema.cdmx.gob.mx/nadf24/separacio_grasas.html (accessed Jan. 09, 2024).
- [29] Sedema, “Norma ambiental para el Distrito Federal NADF-012-AMBT-2015, que establece las condiciones y especificaciones técnicas para el manejo integral de grasas y aceites de origen animal y/o vegetal residuales en el territorio de la Ciudad de México,” *Vigésima Época Np. 341*, no. 341, 2018, [Online]. Available: [http://data.sedema.cdmx.gob.mx/nadf24/images/infografias/GACETA OFICIAL_431_NORMA GRASAS Y ACEITES.pdf](http://data.sedema.cdmx.gob.mx/nadf24/images/infografias/GACETA_OFICIAL_431_NORMA_GRASAS_Y_ACEITES.pdf).
- [30] B. Freedman, E. H. Pryde, and T. L. Mounts, “Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 61, no. 10, pp. 1638–1643, Oct. 1984, doi: 10.1007/BF02541649.
- [31] J. M. Cerveró, J. Coca, and S. Luque, “Production of biodiesel from vegetable

- oils,” *Grasas y Aceites*, vol. 59, no. 1, pp. 76–83, Mar. 2008, doi: 10.3989/gya.2008.v59.i1.494.
- [32] M. M. Canakci and J. J. Van Gerpen, “Biodiesel production Via acid catalysis,” vol. 42, no. 1984, pp. 1203–1210, 1999, doi: 10.13031/2013.13285.
- [33] N. U. Soriano, R. Venditti, and D. S. Argyropoulos, “Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification,” *Fuel*, vol. 88, no. 3, pp. 560–565, 2009, doi: 10.1016/j.fuel.2008.10.013.
- [34] M. J. Nye *et al.*, “Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: Preliminary tests,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 60, no. 8, pp. 1598–1601, 1983, doi: 10.1007/BF02666593.
- [35] M. I. Al-Widyan and A. O. Al-Shyoukh, “Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel,” *Bioresour. Technol.*, vol. 85, no. 3, pp. 253–256, 2002, doi: 10.1016/S0960-8524(02)00135-9.
- [36] B. Thangaraj, P. R. Solomon, B. Muniyandi, S. Ranganathan, and L. Lin, “Catalysis in biodiesel production - A review,” *Clean Energy*, vol. 3, no. 1, pp. 2–23, 2019, doi: 10.1093/ce/zky020.
- [37] U. Schuchardt, R. Sercheli, and R. Matheus, “Transesterification of Vegetable Oils : a Review General Aspects of Transesterification Transesterification of Vegetable Oils Acid-Catalyzed Processes Base-Catalyzed Processes,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 9, no. 1, pp. 199–210, 1998.
- [38] A. W. Schwab, M. O. Bagby, and B. Freedman, “Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils,” *Fuel*, vol. 66, no. 10, pp. 1372–1378, 1987, doi: 10.1016/0016-2361(87)90184-0.
- [39] N. Sajjad *et al.*, “Biodiesel Production from Alkali-Catalyzed Transesterification of Tamarindus indica Seed Oil and Optimization of Process Conditions,” *Molecules*, vol. 27, no. 10, pp. 1–15, 2022, doi: 10.3390/molecules27103230.
- [40] V. Vargha and P. Truter, “Biodegradable polymers by reactive blending trans-

esterification of thermoplastic starch with poly(vinyl acetate) and poly(vinyl acetate-co-butyl acrylate),” *Eur. Polym. J.*, vol. 41, no. 4, pp. 715–726, 2005, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2004.10.044.

- [41] P. Sivakumar, K. Anbarasu, and S. Renganathan, “Bio-diesel production by alkali catalyzed transesterification of dairy waste scum,” *Fuel*, vol. 90, no. 1, pp. 147–151, 2011, doi: 10.1016/j.fuel.2010.08.024.
- [42] A. Demirbas, “Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 49, no. 1, pp. 125–130, 2008, doi: 10.1016/j.enconman.2007.05.002.
- [43] H. P. den Otter, “Derivatives of the oxidation products of glycerol II,” *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas*, vol. 57, no. 4, pp. 427–436, 1938, doi: 10.1002/recl.19380570410.
- [44] M. Allawzi and M. I. Kandah, “Parametric study of biodiesel production from used soybean oil,” *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 110, no. 8, pp. 760–767, 2008, doi: 10.1002/ejlt.200700229.
- [45] J. S. J. Ling, Y. H. Tan, N. M. Mubarak, J. Kandedo, A. Saptoru, and C. Nolasco-Hipolito, “A review of heterogeneous calcium oxide based catalyst from waste for biodiesel synthesis,” *SN Appl. Sci.*, vol. 1, no. 8, pp. 1–8, 2019, doi: 10.1007/s42452-019-0843-3.
- [46] D. E. López, J. G. G. Jr, and D. A. Bruce, “Transesterification of triacetin with methanol on Nafion ® acid resins,” vol. 245, pp. 381–391, 2007, doi: 10.1016/j.jcat.2006.10.027.
- [47] J. A. Melero, J. Iglesias, and G. Morales, “Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: Current status and future challenges,” *Green Chem.*, vol. 11, no. 9, pp. 1285–1308, 2009, doi: 10.1039/b902086a.
- [48] R. Tesser, M. Di Serio, M. Guida, M. Nastasi, and E. Santacesaria, “Kinetics of oleic acid esterification with methanol in the presence of triglycerides,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 21, pp. 7978–7982, 2005, doi:

10.1021/ie050588o.

- [49] J. A. Melero, L. F. Bautista, G. Morales, J. Iglesias, and D. Briones, "Biodiesel production with heterogeneous sulfonic acid-functionalized mesostructured catalysts," *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 1, pp. 539–547, 2009, doi: 10.1021/ef8005756.
- [50] F. A. A. Twaiq, A. R. Mohamad, and S. Bhatia, "Performance of composite catalysts in palm oil cracking for the production of liquid fuels and chemicals," *Fuel Process. Technol.*, vol. 85, no. 11, pp. 1283–1300, 2004, doi: 10.1016/j.fuproc.2003.08.003.
- [51] J. R. S. Dos Anjos, W. De Araujo Gonzalez, Y. L. Lam, and R. Frety, "Catalytic decomposition of vegetable oil," *Appl. Catal.*, vol. 5, no. 3, pp. 299–308, 1983, doi: 10.1016/0166-9834(83)80158-4.
- [52] R. Rodríguez-Ramírez, F. S. Sosa-Rodríguez, and J. Vazquez-Arenas, "Zinc oxide-co-sodium zirconate: A fast heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 10, no. 4, p. 108191, 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.108191.
- [53] L. Wan, H. Liu, and D. Skala, "Biodiesel production from soybean oil in subcritical methanol using MnCO_3/ZnO as catalyst," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 152–153, no. 1, pp. 352–359, 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.01.033.
- [54] L. M. O. Vaz, M. I. Martins, U. Coutinho Filho, V. L. Cardoso, and M. H. M. Reis, "Ultrasound-assisted transesterification reactions for biodiesel production with sodium zirconate supported in polyvinyl alcohol as catalyst," *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 36, no. 4, pp. 1262–1267, Jul. 2017, doi: 10.1002/ep.12571.
- [55] Y. Ju, T. Chen, Z. Wu, and Y. Jiang, "Electrical properties of amorphous titanium oxide thin films," *Bandaoti Guangdian/Semiconductor Optoelectron.*, vol. 33, no. 5, pp. 676–679, 2012.
- [56] P. Praus, L. Svoboda, M. Ritz, I. Troppová, M. Šihor, and K. Kočí, "Graphitic

carbon nitride: Synthesis, characterization and photocatalytic decomposition of nitrous oxide,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 193, pp. 438–446, 2017, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.03.008.

- [57] R. Brenier, C. Urlacher, J. Mugnier, and M. Brunel, “Stress development in amorphous zirconium oxide films prepared by sol-gel processing,” *Thin Solid Films*, vol. 338, no. 1–2, pp. 136–141, 1999, doi: 10.1016/S0040-6090(98)01092-X.
- [58] S. A. Abdul Shukor *et al.*, “Metal Oxide and Activated Carbon as Photocatalyst for Waste Water Treatment,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 557, no. 1, 2019, doi: 10.1088/1757-899X/557/1/012066.
- [59] Y. Li, F. Qiu, D. Yang, X. Li, and P. Sun, “Preparation, characterization and application of heterogeneous solid base catalyst for biodiesel production from soybean oil,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 7, pp. 2787–2795, 2011, doi: 10.1016/j.biombioe.2011.03.009.
- [60] M. L. Granados *et al.*, “Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 73, no. 3, pp. 317–326, 2007, doi: 10.1016/j.apcatb.2006.12.017.
- [61] M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, Y. Sugimoto, S. Yamanaka, and J. Hidaka, “Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production,” *Fuel*, vol. 87, no. 12, pp. 2798–2806, 2008, doi: 10.1016/j.fuel.2007.10.019.
- [62] P. L. Boey, G. P. Maniam, and S. A. Hamid, “Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 168, no. 1, pp. 15–22, 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.01.009.
- [63] W. N. N. Wan Omar and N. A. S. Amin, “Biodiesel production from waste cooking oil over alkaline modified zirconia catalyst,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 12, pp. 2397–2405, 2011, doi: 10.1016/j.fuproc.2011.08.009.
- [64] A. B. R. Moreira, V. H. Perez, G. M. Zanin, and H. F. de Castro, “Biodiesel

synthesis by enzymatic transesterification of palm oil with ethanol using lipases from several sources immobilized on silica-PVA composite,” *Energy and Fuels*, vol. 21, no. 6, pp. 3689–3694, 2007, doi: 10.1021/ef700399b.

- [65] S. H. Ha, M. N. Lan, S. H. Lee, S. M. Hwang, and Y. M. Koo, “Lipase-catalyzed biodiesel production from soybean oil in ionic liquids,” *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 41, no. 4, pp. 480–483, 2007, doi: 10.1016/j.enzmictec.2007.03.017.
- [66] M. K. Modi, J. R. C. Reddy, B. V. S. K. Rao, and R. B. N. Prasad, “Lipase-mediated conversion of vegetable oils into biodiesel using ethyl acetate as acyl acceptor,” *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 6, pp. 1260–1264, 2007, doi: 10.1016/j.biortech.2006.05.006.
- [67] Y. Shimada, Y. Watanabe, A. Sugihara, and Y. Tominaga, “Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing,” *J. Mol. Catal. - B Enzym.*, vol. 17, no. 3–5, pp. 133–142, 2002, doi: 10.1016/S1381-1177(02)00020-6.
- [68] L. A. Nelson, T. A. Foglia, and W. N. Marmer, “Lipase-catalyzed production of biodiesel,” *JAACS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 73, no. 9, pp. 1191–1195, 1996, doi: 10.1007/BF02523383.
- [69] E. Ochoa-Fernández, T. Zhao, M. Rønning, and D. Chen, “Effects of Steam Addition on the Properties of High Temperature Ceramic CO₂ Acceptors,” *J. Environ. Eng.*, vol. 135, no. 6, pp. 397–403, 2009, doi: 10.1061/(asce)ee.1943-7870.0000006.
- [70] A. López-Ortiz, N. G. P. Rivera, A. R. Rojas, and D. L. Gutierrez, “Novel carbon dioxide solid acceptors using sodium containing oxides,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 15, pp. 3559–3572, 2004, doi: 10.1081/SS-200036766.
- [71] N. Santiago-Torres, I. C. Romero-Ibarra, and H. Pfeiffer, “Sodium zirconate (Na₂ZrO₃) as a catalyst in a soybean oil transesterification reaction for biodiesel production,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 120, pp. 34–39, 2014, doi:

10.1016/j.fuproc.2013.11.018.

- [72] H. G. Jo, H. J. Yoon, C. H. Lee, and K. B. Lee, "Citrate Sol-Gel Method for the Preparation of Sodium Zirconate for High-Temperature CO₂ Sorption," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 13, pp. 3833–3839, 2016, doi: 10.1021/acs.iecr.5b04915.
- [73] H. N. Chandrakala, B. Ramaraj, Shivakumaraiah, G. M. Madhu, and Siddaramaiah, "Investigation on the influence of sodium zirconate nanoparticles on the structural characteristics and electrical properties of polyvinyl alcohol nanocomposite films," *J. Alloys Compd.*, vol. 551, pp. 531–538, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.10.188.
- [74] H. Pfeiffer, E. Lima, and P. Bosch, "Lithium-sodium metazirconate solid solutions, L_{2-x}Na_xZrO₃ (0 ≤ x ≤ 2): A hierarchical architecture," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 11, pp. 2642–2647, 2006, doi: 10.1021/cm0600935.
- [75] K. M. Ooi, S. P. Chai, A. R. Mohamed, and M. Mohammadi, "Effects of sodium precursors and gelling agents on CO₂ sorption performance of sodium zirconate," *Asia-Pacific J. Chem. Eng.*, vol. 10, no. 4, pp. 565–579, Jul. 2015, doi: 10.1002/apj.1903.
- [76] T. Zhao, E. Ochoa-Fernández, M. Rønning, and D. Chen, "Preparation and high-temperature CO₂ capture properties of nanocrystalline Na₂ZrO₃," *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 13, pp. 3294–3301, 2007, doi: 10.1021/cm062732h.
- [77] F. Bamiduro, G. Ji, A. P. Brown, V. A. Dupont, M. Zhao, and S. J. Milne, "Spray-Dried Sodium Zirconate: A Rapid Absorption Powder for CO₂ Capture with Enhanced Cyclic Stability," *ChemSusChem*, vol. 10, no. 9, pp. 2059–2067, 2017, doi: 10.1002/cssc.201700046.
- [78] C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Film Formation," *Sol-Gel Sci.*, pp. 786–837, 1990, doi: 10.1016/b978-0-08-057103-4.50018-0.
- [79] S. L. Hellstrom, "Basic Models of Spin Coating," *Physics 210, Stanford University*, Autumn 2007, 2007.

<http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/> (accessed Jan. 11, 2024).

- [80] S. Kumar, S. Saralch, U. Jabeen, and D. Pathak, "Metal oxides for energy applications," in *Colloidal Metal Oxide Nanoparticles*, Elsevier, 2020, pp. 493–494.
- [81] J. A. Arana Trenado, "Heterouniones de BiOBr y BiOI para aplicaciones en fotocatalisis," Universidad Nacional Autónoma de México, 2021.
- [82] L. González, "Aplicaciones De La Termogravimetría (TGA)," *NOVEDADES CIENTÍFICAS*, 2022. <https://blog.analitek.com/aplicaciones-de-la-termogravimetria-tga-0-1> (accessed Jan. 19, 2024).
- [83] Instituto de Investigaciones en Materiales, "Laboratorio análisis térmico," 2019. https://www.iim.unam.mx/lat/std_q600.html (accessed Jan. 19, 2024).
- [84] C. Outline, "Methods for Assessing Surface Cleanliness," in *Developments in Surface Contamination and Cleaning, Volume 12*, vol. 12, R. Kohli and K. L. "Kash" Mittal, Eds. Elsevier, 2019, p. 97.
- [85] G. Avendaño Cervantes, "The basics of x-rays," *Tech. Fundam. Radiol. CT*, 2016, doi: 10.1088/978-0-7503-1212-7ch1.
- [86] D. G. Lamas, M. de Oliveira Neto, G. Kellermann, and A. F. Craievich, *X-Ray Diffraction and Scattering by Nanomaterials*. Elsevier Inc., 2017.
- [87] M. Panalytical, "Grazing Incidence X-Ray Diffraction (GIXRD)." <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/xray-analysis/x-ray-diffraction/grazing-incidence-x-ray-diffraction>.
- [88] M. Ipohorski and P. B. Bozzano, "Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales," *Cienc. Invest.*, vol. 63, no. 3, pp. 43–53, 2013.
- [89] L. G. Wade, Jr., *Organic Chemistry*, 8th ed. Pearson, 2012.
- [90] J. Wright and G. Huicochea Hernández, "Beneficios del análisis FTIR," *Noría*,

2017. <https://noria.mx/lublearn/beneficios-del-analisis-ftir/> (accessed Nov. 28, 2021).

- [91] METTLER TOLEDO, "Reflectancia total atenuada (ATR)," 2022. https://www.mt.com/mx/es/home/applications/L1_AutoChem_Applications/ftir-spectroscopy/attenuated-total-reflectance-atr.html (accessed Jan. 12, 2024).
- [92] METTLER TOLEDO, "Espectroscopia FTIR," 2022. https://www.mt.com/mx/es/home/applications/L1_AutoChem_Applications/ftir-spectroscopy.html (accessed Jan. 12, 2024).
- [93] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Fundamentos de química analítica*, Novena. México, D.F.: CENGAGE Learning, 2014.
- [94] H. A. Lara-García, I. C. Romero-Ibarra, and H. Pfeiffer, "Hierarchical Na-doped cubic ZrO₂ synthesis by a simple hydrothermal route and its application in biodiesel production," *J. Solid State Chem.*, vol. 218, pp. 213–220, 2014, doi: 10.1016/j.jssc.2014.06.040.
- [95] R. Jenkins and R. L. Snyder, "Introduction to X-ray Powder Diffractometry," *Introd. to X-ray Powder Diffractometry*, 1996, doi: 10.1002/9781118520994.
- [96] I. I. Mora Gámez, "Fotocatalizadores en película delgada: efecto del espesor y la intensidad de la radiación," Universidad Nacional Autónoma de México, 2023.
- [97] K. Narasimharao and T. T. Ali, "Effect of preparation conditions on structural and catalytic properties of lithium zirconate," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 1, pp. 1318–1331, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.09.068.
- [98] D. Zhou *et al.*, "The Effect of Na₂ZrO₃ Synthesis Method on the CO₂ Sorption Kinetics at High Temperature," *Carbon Capture Sci. Technol.*, vol. 3, no. April, p. 100050, 2022, doi: 10.1016/j.ccst.2022.100050.
- [99] G. H. Frischat, "Sodium Diffusion in SiO₂ Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 51, no. 9, pp. 528–530, 1968, doi: 10.1111/j.1151-2916.1968.tb15681.x.