



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE
TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE SOYA
CON METANOL EN PRESENCIA DE CATALIZADOR
HETEROGÉNEO”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A

JUAN IGNACIO BERNABÉ BUSTAMANTE GARCÍA



MÉXICO, D. F.

2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor Rafael Herrera Nájera

VOCAL: Profesor Ángel Enrique Chávez Castellanos

SECRETARIO: Profesora Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

1^{er} SUPLENTE: Profesor Néstor Noé López Castillo

2^o SUPLENTE: Profesora Leticia Valle Arizmendi

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE NANOCATÁLISIS (LABORATORIO 222), EDIFICIO DE
INGENIERÍA QUÍMICA, CONJUNTO E, FACULTAD DE QUÍMICA,
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en I. Patricia Hernández Hipólito

SUSTENTANTE:

Juan Ignacio Bernabé Bustamante García

NOMENCLATURA

AGL	Ácidos grasos libres
EIA	Administración de Información Energética de los Estados Unidos
ASTM	American Society for Testing Material
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CEN	Comité Europeo para la Estandarización
TDP-CO ₂	Desorción de CO ₂ a temperatura programada
DRX	Difracción de rayos X de polvos
Ea	Energía de activación
A	Factor preexponencial
IR	Infrarrojo
NIR	Infrarrojo cercano
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
E10	Mezcla combustible con 10 % de etanol y 90 % de gasolina
E15	Mezcla combustible con 15 % de etanol y 85 % de gasolina
B20	Mezcla combustible con 20 % de biodiesel y 80 % de diésel
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
ME	Microscopio electrónico
MO	Microscopio óptico
EN 14214	Norma Europea que verifica la calidad de biodiesel
ASTM D6751-08	Norma Norteamericana que verifica la calidad de biodiesel
SO _x	Óxidos de azufre
NO _x	Óxidos de nitrógeno
% peso	Porcentaje en peso
rf	Radiofrecuencia
X _E	Rendimiento de biodiesel (ésteres metílicos)

RMN de ^1H	Resonancia magnética nuclear de protón
SAED	Selected Area Electron Diffraction
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	Trititanato de sodio
TSN	Trititanato de sodio nanoestructurado
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada

ÍNDICE

RESUMEN	1
1 INTRODUCCIÓN	2
2 ANTECEDENTES	6
2.1 Biocombustibles	6
2.2 Biodiesel	8
2.3 Procesos de producción de biodiesel	11
2.3.1 Esterificación	11
2.3.2 Transesterificación	13
2.3.3 Factores que influyen en la reacción de transesterificación	15
2.3.4 Tipos de catálisis para la reacción de transesterificación	18
2.3.5 Catalizadores nanoestructurados	23
3 OBJETIVOS	27
4 DESARROLLO EXPERIMENTAL	28
4.1 Síntesis del material catalítico	28
4.2 Caracterización del material catalítico	28
4.2.1 Fisisorción de nitrógeno (Métodos BET y BJH)	28
4.2.2 Difracción de rayos X de polvos (DRX)	35
4.2.3 Desorción de CO ₂ a temperatura programada (TPD-CO ₂)	37
4.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM)	38
4.2.5 Espectroscopia de infrarrojo (IR)	41
4.3 Evaluación catalítica del material sintetizado	42
4.3.1 Producción de biodiesel	42
4.4 Caracterización del biodiesel producido	43
4.4.1 Rendimiento por resonancia magnética nuclear de protón (RMN de ¹ H)	43

4.4.2	Viscosidad	48
4.4.3	Espectroscopia de infrarrojo (IR)	49
4.5	Estudio cinético	50
5	RESULTADOS	55
5.1	Caracterización del material catalítico	55
5.1.1	Fisorción de nitrógeno	55
5.1.2	Difracción de rayos X de polvos (DRX)	57
5.1.3	Desorción de CO ₂ a temperatura programada (TPD- CO ₂)	58
5.1.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	59
5.1.5	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	61
5.1.6	Espectroscopia de infrarrojo (IR)	62
5.2	Caracterización del biodiesel producido	64
5.2.1	Rendimiento y viscosidad	65
5.2.2	Espectroscopia de infrarrojo (IR)	68
5.3	Estudio cinético	70
6	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	73
7	CONCLUSIÓN	78
8	BIBLIOGRAFÍA	80
9	ANEXOS	82
9.1	ANEXO A: Balance de materia y rector por lotes	84
9.2	ANEXO B: Viscosidad	86
9.3	ANEXO C: Tarjetas JCPDS	89
9.4	ANEXO D: Espectros de RMN de ¹ H	91

LISTADO DE FIGURAS

Figura 2.1	Esquema general de la reacción de esterificación.	11
Figura 2.2	a) Acido palmítico, un ejemplo de ácido graso saturado. b) Ácido oleico, un ejemplo de ácido graso insaturado.	11
Figura 2.3	Mecanismo para la reacción de esterificación de un ácido graso con metanol en presencia de un catalizador ácido.	12
Figura 2.4	Esquema general de la reacción de transesterificación.	13
Figura 2.5	Ejemplo de una molécula de triglicérido.	13
Figura 2.6	Mecanismo para la reacción de transesterificación de un triglicérido con metanol en presencia de un catalizador básico.	14
Figura 2.7	Esquema general de formación de jabón a partir de triglicéridos.	16
Figura 2.8	Mecanismo para la reacción de transesterificación de un triglicérido con metanol en presencia de un catalizador ácido.	20
Figura 2.9	Representación esquemática del proceso de formación de nanotubos de titania. (a) Estructura tridimensional cristalina de TiO_2 , (b) ruptura y formación de enlaces por puentes de Ti-OH , (c) crecimiento de la estructura en dos dimensiones, (d) formación y enrollamiento de nanohojas, (e) formación de nanotubos.	25
Figura 4.1	Tipos de isotermas de adsorción.	29
Figura 4.2	Tipos de histéresis.	31
Figura 4.3	Representación de las etapas del fenómeno de adsorción y desorción en una isoterma.	32
Figura 4.4	Difracción de rayos X sobre un cristal.	36
Figura 4.5	Fases presentes durante la separación de biodiesel.	43

Figura 4.6	Orientación de los espines de los átomos, al azar sin la influencia de un campo magnético y en estado α o β con la influencia de un campo magnético.	44
Figura 4.7	Apantallamiento de una molécula de metanol.	45
Figura 4.8	Ejemplo de un espectro de RMN de ^1H . Donde A corresponde a los protones $\alpha\text{-CH}_2$ del aceite vegetal, G a los protones glicéricos del aceite vegetal, y M a los protones de ésteres metílicos.	47
Figura 4.9	Protones de relevancia en el espectro de resonancia magnética de una muestra de biodiesel.	47
Figura 4.10	Viscosímetro de rutina Cannon Fenske #200.	48
Figura 4.11	Perfil de concentraciones para una reacción de primer orden.	51
Figura 4.12	Perfil de conversiones para una reacción de primer orden.	52
Figura 4.13	Forma lineal para una reacción de primer orden.	53
Figura 4.14	Forma lineal de la ecuación de Arrhenius.	54
Figura 5.1	Isotermas de adsorción-desorción de N_2 en TSN y anatasa.	55
Figura 5.2	Distribuciones de diámetros de poro para TSN y anatasa obtenidos a partir de la isoterma de desorción de N_2 .	56
Figura 5.3	Difractogramas de rayos X de polvos de (a) anatasa y (b) TSN.	57
Figura 5.4	Perfil TPD- CO_2 de TSN.	58
Figura 5.5	Imágenes de SEM de anatasa a escala de $1\ \mu\text{m}$.	59
Figura 5.6	Imágenes de SEM de TSN a escala de $1\ \mu\text{m}$.	60
Figura 5.7	Micrografías de TEM del material catalítico TSN a una escala de (a) $200\ \text{nm}$ y (b) $10\ \text{nm}$.	61
Figura 5.8	Patrón de difracción SAED del catalizador TSN.	62
Figura 5.9	Espectro IR de (a) TSN y (b) anatasa.	63
Figura 5.10	Ampliación de la región $1200\text{-}500\ \text{cm}^{-1}$ del espectro IR de TSN.	63
Figura 5.11	Rendimiento de biodiesel obtenido a diferentes temperaturas.	65
Figura 5.12	Relación entre viscosidad y rendimiento de ésteres de metilo en las muestras evaluadas.	67

Figura 5.13	Espectros de IR del producto (a) biodiesel y las materias primas (b) aceite, (c) metanol.	68
Figura 5.14	Espectros de IR de las muestras de biodiesel (a) 70-150, (b) 70-120, (c) 70-90, (d) 70-60, (e) 70-30, (f) 70-15.	69
Figura 5.15	Espectros de IR de las muestras de biodiesel (a) 100-150, (b) 100-120, (c) 100-90, (d) 100-60, (e) 100-30, (f) 100-15.	69
Figura 5.16	Ajuste de los datos experimentales obtenidos a 70, 80, 90 y 100 °C a la cinética de una reacción irreversible del orden 1. Para todos de los resultados se utilizaron los mismos lotes de aceite de soya, metanol y catalizador.	70
Figura 5.17	Gráfica de la forma lineal de la ecuación de Arrhenius.	71
Figura 9.1	Perfil de velocidades para un líquido entre dos placas, si la placa inferior se mueve con velocidad V.	86
Figura 9.2	Perfil de velocidades para un fluido en un cilindro bajo influencia de las fuerzas gravitacionales.	88
Figura 9.3	Espectro RMN de ^1H de la muestra 70-015 (Rendimiento de 7 %).	91
Figura 9.4	Espectro RMN de ^1H de la muestra 80-060 (Rendimiento de 54 %).	92
Figura 9.5	Espectro RMN de ^1H de la muestra 100-150 (Rendimiento de 99 %).	93

LISTADO DE TABLAS

Tabla 2.1	Clasificación de los biocombustibles por generación y materia prima de origen.	6
Tabla 2.2	Especificaciones del biodiesel de acuerdo con las normas ASTM D6751-08 y EN 14214.	9
Tabla 2.3	Ventajas y desventajas sobre el uso de biodiesel.	10
Tabla 2.4	Ejemplos de catalizadores básicos homogéneos en transesterificación.	19
Tabla 2.5	Resultados con catalizadores heterogéneos empleados en la reacción de transesterificación de aceite de soya.	23
Tabla 4.1	Lista de desplazamientos químicos más comúnmente encontrados en los espectros de RMN de ^1H .	46
Tabla 4.2	Parámetros de los viscosímetros de rutina Cannon-Fenske #100 y #200.	49
Tabla 5.1	Propiedades texturales del precursor y el catalizador sintetizado.	56
Tabla 5.2	Señales más intensas características de anatasa observadas en DRX del precursor.	58
Tabla 5.3	Señales observadas en el patrón DRX de TSN que corresponden a la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.	58
Tabla 5.4	Resultados de la caracterización de basicidad de TSN por TPD- CO_2 .	59
Tabla 5.5	Composición química del precursor y el material catalítico TSN.	61
Tabla 5.6	Parámetros de la estructura cristalina del trititanato de sodio.	62
Tabla 5.7	Señales IR y asignación de bandas a TSN.	64
Tabla 5.8	Rendimiento y viscosidad cinemática de biodiesel producido a distintas temperaturas.	66

Tabla 5.9	Constantes de velocidad obtenidas a diferentes temperaturas de reacción.	71
Tabla 5.10	Resultados de la regresión lineal del modelo de Arrhenius.	72
Tabla 5.11	Energía de activación y factor preexponencial de la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol catalizada con TSN.	72
Tabla 6.1	Resultados de energías de activación para transesterificación de aceite encontrados en la bibliografía.	76

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizó trititanato de sodio nanoestructurado (TSN) mediante el tratamiento hidrotérmico de anatasa. Posteriormente se caracterizó por fisisorción de nitrógeno para determinar sus propiedades texturales; difracción de rayos X de polvos (DRX), para identificar las fases cristalinas en la muestra, desorción de CO₂ a temperatura programada (TPD-CO₂), para caracterizar los sitios básicos del material; microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) para determinar la composición química del catalizador así como la morfología de las nanoestructuras y espectroscopia de infrarrojo (IR) para confirmar las vibraciones de enlaces características en el material.

Se evaluó su actividad catalítica en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol para la producción de biodiesel. El biodiesel producido se caracterizó mediante resonancia magnética nuclear de protón (RMN de ¹H) para obtener el rendimiento de la reacción. Se midió la viscosidad de las muestras para determinar si este parámetro supera la especificación de calidad en normas internacionales y se realizó espectroscopia IR para identificar las vibraciones de enlaces características de las estructuras químicas presentes en el producto.

Los datos de actividad catalítica se utilizaron para realizar un estudio cinético con el modelo de pseudoprimer orden con respecto a triglicéridos. Se encontró que el modelo propuesto ajusta con un coeficiente de correlación de 0.99.

Se determinó una energía de activación (E_a) de 60 kJ mol⁻¹ para la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol en una relación molar alcohol:aceite de 20:1, con 1 % en peso de TSN como catalizador y agitación continua en un intervalo de 70 °C a 100 °C.

INTRODUCCIÓN

Los combustibles fósiles han sido la principal fuente de energía desde inicios del siglo XX y un pilar muy importante en el desarrollo de la civilización humana moderna. En el año 2012, el 78 % de la energía mundial consumida tuvo su origen en fuentes fósiles, de acuerdo con los datos estadísticos que presenta la Administración de Información Energética de los Estados Unidos (EIA, por sus siglas en inglés) [1].

En el año 2014, la población humana ha ascendido a poco más de 7.2 miles de millones de personas y se pronostica que para el año 2050 excederá los 9 miles de millones [2]. La evolución tecnológica acelerada que ha favorecido el crecimiento poblacional ha generado el uso desmesurado de las fuentes energéticas, provocando sustanciales efectos negativos en los ecosistemas del planeta.

El sector de transporte ocupa el segundo lugar en consumo de energía (siendo el principal consumidor el sector industrial) y es responsable del 60 % de la demanda global de petróleo actual, que se estima aumentará a niveles críticos en el futuro.

El consumo de combustibles fósiles contribuye en gran medida al incremento en los niveles atmosféricos de CO₂, el cual se asocia directamente a la problemática del calentamiento global. Además del CO₂, la quema de combustibles fósiles produce óxidos de azufre (SO_x), los cuales resultan especialmente dañinos para la salud de los seres vivos [3].

Con base en las estadísticas de la EIA, se espera que el suministro global de fuentes fósiles cubra, al menos de forma adecuada, la demanda global de combustibles durante los próximos 25 años. Por su parte, el Foro de Energía Global ha pronosticado que las reservas se agotarán por completo en menos de 10 décadas [1].

Debido a la preocupante situación que enfrentaría nuestra sociedad si llegaran a agotarse las reservas energéticas de origen fósil, en conjunto a la preocupación

global que crece día a día respecto a la importancia de preservar el medio ambiente; en años recientes se ha priorizado e impulsado la búsqueda de fuentes energéticas alternativas que sean rentables y ambientalmente amigables [4].

Entre las principales alternativas que se han propuesto en los últimos años se encuentran los biocombustibles, los cuales presentan numerosas ventajas como: se obtienen a partir de materia orgánica renovable, por lo que se les asocia una toxicidad casi nula; son altamente biodegradables, y en general son compatibles con los motores de combustión existentes.

Los biocombustibles que más se producen (debido a su facilidad de síntesis, así como su uso a corto plazo) son el bioetanol y el biodiesel.

El biodiesel es el combustible que sustituye al diesel de petróleo; el cual es uno de los más utilizados en la industria automotriz. Su proceso de producción en la industria es la transesterificación de aceites o grasas por medio de catálisis homogénea alcalina, siendo el hidróxido de sodio el catalizador más empleado.

Entre las ventajas que presenta el uso de catalizadores homogéneos en este proceso, se encuentran: bajos costos de los catalizadores, altos rendimientos de producción, condiciones de temperatura y presión moderadas, tiempos cortos de reacción y empleo de pequeñas cantidades de catalizador. Sin embargo, el uso de catalizadores homogéneos presenta la desventaja que no puede volver a ser utilizado y se emplean recursos adicionales en los procesos de separación, purificación, así como para la disposición de residuos corrosivos del catalizador, lo que aumenta los costos de producción [5].

En la actualidad, la dirección de las investigaciones se ha encaminado al desarrollo de nuevos materiales que puedan ser utilizados como catalizadores heterogéneos de naturaleza básica para sustituir a los empleados convencionalmente y cuyo objetivo principal es solucionar los inconvenientes mencionados anteriormente.

Entre las ventajas que genera el empleo de catalizadores heterogéneos, se encuentra su facilidad de remoción de la mezcla de reacción y con ello, se promueve

su posible reutilización. También, se simplifica el proceso de purificación de los productos de interés y soluciona los problemas asociados a la excesiva generación de aguas residuales. Por estas razones, los catalizadores heterogéneos se consideran una alternativa económica y ambientalmente favorable con respecto al uso de catalizadores homogéneos.

Hoy en día, existe una extensa variedad de materiales que se han probado como catalizadores heterogéneos básicos en la producción de biodiesel, entre los que destacan los óxidos de metales alcalinotérreos como: calcio, magnesio y estroncio, así como óxidos mixtos e hidrotalcitas [6].

El reto en futuras investigaciones para el desarrollo de nuevos materiales catalíticos, es la reducción de los tiempos de reacción y la cantidad de catalizador utilizado, además se desea producir materiales que no necesiten pre-tratamiento y cuyo proceso de producción resulte económico y viable.

Adicionalmente, se desea obtener catalizadores con adecuadas propiedades texturales (alta área superficial y volumen de poro adecuado), resistencia mecánica (a las condiciones de reacción) y actividad catalítica selectiva.

Recientemente, numerosos materiales nanoestructurados en base a dióxido de titanio, como lo son nanocables, nanotubos y nanobarras han sido sintetizados de forma exitosa. El trititanato de sodio nanoestructurado (TSN), ha recibido gran atención debido a su elevada área superficial específica, volumen de poro y la forma tubular de sus estructuras, las cuales aumentan el número de posibles sitios activos para la reacción y que por consecuencia, mejora las propiedades catalíticas del material [7].

Debido a lo anterior y al hecho de que en el grupo de Investigación del Laboratorio de Nanocatálisis se han llevado a cabo diversas pruebas para evaluar al TSN como catalizador en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol; en el presente trabajo se llevó a cabo el estudio cinético de este proceso para conocer los valores de la E_a y el factor preexponencial.

ANTECEDENTES

2.1 Biocombustibles

A lo largo del presente siglo, se han evaluado diversos recursos con el fin de diversificar las fuentes de energía y disminuir la alta dependencia hacia los derivados del petróleo. En este sentido, los biocombustibles se encuentran entre las opciones de diversificación con mayor respaldo y aceptación [3].

Los biocombustibles son productos de origen biológico, que se utilizan como sustituto (parcial o total) de los combustibles derivados del petróleo. Se obtienen mediante la transformación de materias primas como madera, cultivos agrícolas, plantas acuáticas y desperdicios o residuos, tanto vegetales como animales.

Existen varias formas de clasificar a los biocombustibles, que van desde su apariencia hasta su materia prima de origen; en la **Tabla 2.1** se presenta la clasificación de los biocombustibles por generación, considerando la materia prima de la que se producen.

Tabla 2.1. Clasificación de los biocombustibles por generación y materia prima de origen [4].

Calificación	Materia Prima
Primera Generación	Semillas oleaginosas comestibles, cultivos alimentarios, grasas animales.
Segunda Generación	Semillas oleaginosas no comestibles, aceite de cocina usado, materiales lignocelulósicos (paja de cereales, bagazo de caña de azúcar), residuos forestales.
Tercera Generación	Cultivos de algas.
Cuarta Generación	Cultivos de una diversidad mayor de algas y otros microorganismos.

Otra forma de clasificar a los biocombustibles es de acuerdo a su estado de agregación y a continuación se mencionan los más importantes:

Biocombustibles sólidos: se encuentra la madera, el carbón vegetal y el bagazo, que se utilizan ampliamente en actividades domésticas dentro de las áreas rurales en la mayoría de los países en desarrollo.

Biocombustibles gaseosos: se utilizan en motores de combustión interna y comprenden el biogás, que se genera a través de la fermentación anaeróbica de biomasa en descomposición y el gas de madera, que se genera por la pirolisis o gasificación de madera y desechos agrícolas.

Biocombustibles líquidos: se utilizan en motores de combustión interna (ciclo Otto) así como en motores diesel. Esta clasificación se aplica al bioetanol y al biodiesel, de los cuales un alto porcentaje se genera a partir de campos de cultivo de productos destinados al consumo humano.

El bioetanol posee propiedades muy similares a las de la gasolina, por lo que se considera una alternativa adecuada para este combustible. A pesar de que el contenido energético del bioetanol es 30 % menor al de la gasolina, el oxígeno que conforma su estructura promueve una combustión más completa que éste, por lo que si se sustituye a bajas concentraciones, no es preocupante la diferencia de contenido energético.

En la actualidad el bioetanol se utiliza para reemplazar parcialmente el uso de gasolina con mezclas E10 (10 % bioetanol y 90 % gasolina) y E15 (15 % bioetanol y 85 % gasolina).

Una desventaja que presenta el uso de bioetanol, es que los autos con antigüedad mayor a diez años no se encuentran equipados para funcionar adecuadamente con mezclas E10. Además, se trata de un combustible higroscópico y genera corrosión en los motores.

El bioetanol se produce por la fermentación de carbohidratos de tres fuentes: materia prima que contiene azúcar, como la caña (India, Brasil y Colombia); materias primas que contienen almidón, como el maíz (Estados Unidos, Unión Europea y China) y materias primas que contienen celulosa, como residuos agrícolas y madera [8].

El único combustible alternativo que puede utilizarse directamente en un motor sin requerir modificaciones significativas es el biodiesel, ya que posee propiedades similares al diesel de petróleo. Ambos combustibles se pueden mezclar en cualquier proporción [3]. Las mezclas se codifican como "BX" donde X indica el porcentaje en volumen de biodiesel. Por ejemplo, B20 indica que la mezcla contiene 20 % volumen de biodiesel y el 80 % restante de diesel fósil, etc. [5].

2.2 Biodiesel

El uso de aceites vegetales como combustibles ya se investigaba al momento que se diseñó el motor de combustión diesel a finales del siglo XIX. Su desempeño como combustible resultó satisfactorio, pero debido a problemas de formación de depósitos en el motor atribuidos a su alta viscosidad, se comenzaron a buscar otras alternativas.

En 1938, se determinó que el esqueleto de glicerina en los triglicéridos no aporta valor calorífico y es responsable de la alta viscosidad del aceite vegetal y por lo tanto, se debe suponer su eliminación en los aceites vegetales para ser considerado como combustible [5].

El término biodiesel fue utilizado por primera vez en la literatura en el año 1988 [9]. Físicamente, es un líquido de tonalidad amarilla (la intensidad del color depende de la fuente de la que proviene) y es prácticamente inmiscible en agua. Se define de acuerdo a la ASTM (American Society for Testing Material) como una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de fuentes renovables como grasas de origen animal y aceites de plantas oleaginosas (entre ellas canola, palma aceitera, girasol y soya) y que puede utilizarse en motores tipo diesel [10].

Debido a que las propiedades del biodiesel dependen directamente de la materia prima de la que se prepare, las especificaciones que debe cumplir para su correcto funcionamiento se encuentran reguladas y estandarizadas. Los organismos encargados de regular su producción y uso son la ASTM y el CEN (Comité Europeo para la Estandarización). En la **Tabla 2.2**, se presentan las especificaciones establecidas para este combustible, de acuerdo a estos dos organismos.

Tabla 2.2. Especificaciones del biodiesel de acuerdo con las normas ASTM D6751-08 [11] y EN 14214 [12].

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

El biodiesel resulta un combustible ideal por sus bajas emisiones; sobre todo en las grandes ciudades, debido a su origen biológico. Además, por su alto punto de inflamabilidad (aproximadamente 130 °C) en comparación con el diesel fósil (alrededor de 70 °C), se considera un combustible más seguro para transporte y manejo. En Estados Unidos se preparan mezclas para su uso en el transporte público.

A continuación en la **Tabla 2.3** se presenta un resumen de las ventajas y desventajas del biodiesel como combustible.

Tabla 2.3. *Ventajas y desventajas del uso de biodiesel [13].*

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> - Combustible renovable. - Menor toxicidad en comparación con el diesel fósil. - Se degrada más fácilmente que el diesel fósil, minimizando el impacto que ocasiona el derrame de combustible. - Emisiones imperceptibles de contaminantes: CO, material particulado, hidrocarburos aromáticos policíclicos, aldehídos. - Menor riesgo a la salud por emisión de sustancias carcinógenas. - Sin emisiones de dióxido de azufre. - Punto de inflamabilidad alto. 	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento en el consumo de combustible, debido a que el contenido calorífico de los ésteres es menor al del diesel fósil. - Un ligero aumento en las emisiones de óxidos de nitrógeno (NOx) en comparación con la combustión de diesel fósil. - Puede degradar el plástico y gomas naturales. - Disuelve los depósitos de sedimentos y otros contaminantes en los tanques, causando problemas en las válvulas y sistemas de inyección. - Inestable a la oxidación (vida útil de 6 meses).

Debido a que la viscosidad del biodiesel es ligeramente mayor a la del diesel fósil, su inclusión en el segundo se considera un aditivo para mejorar la lubricidad, pues cuando es muy baja la cantidad de azufre en el diesel, pierde propiedades lubricantes [3].

2.3 Procesos de obtención de biodiesel

Para la producción de biodiesel, existen dos mecanismos de reacción: esterificación y transesterificación.

2.3.1 Esterificación

Es el proceso en el cual se requiere el uso de catálisis ácida y se utiliza cuando la materia prima es de calidad inferior (mayor contenido de ácidos grasos libres, agua, impurezas o materia carbonizada) y por lo tanto más barata, la cual generalmente contiene un porcentaje alto de ácidos grasos libres (AGL). La reacción general de esterificación se presenta en la **Figura 2.1**.

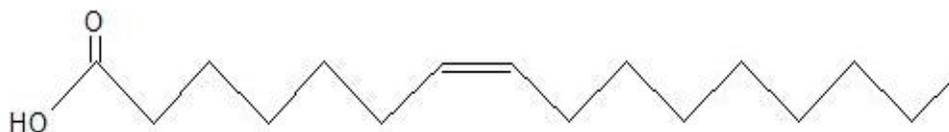


Figura 2.1. Esquema general de la reacción de esterificación.

Los ácidos grasos poseen una cadena hidrocarbonada larga, la cual generalmente contiene entre 12 y 26 átomos de carbono, y en uno de sus extremos se encuentra un grupo carboxilo. La cadena hidrocarbonada puede ser saturada, es decir, con enlaces sencillos entre carbono y carbono (**Figura 2.2 (a)**) o insaturada, presentando uno o más enlaces dobles (**Figura 2.2 (b)**).



Figura 2.2. a) Ácido palmítico, un ejemplo de ácido graso saturado.



b) Ácido oleico, un ejemplo de ácido graso insaturado.

A pesar de poseer un nombre de acuerdo a la nomenclatura IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) con terminación “oico”, los ácidos grasos son conocidos por otros nombres, derivados de su origen. Por ejemplo, el ácido graso monoinsaturado de dieciocho carbonos, ácido cis-octadecen-9-enoico, se conoce como ácido oleico debido a su presencia en el aceite de oliva.

En la reacción de esterificación, el catalizador ácido protona el grupo carboxilo en los AGL, que posteriormente reacciona directamente con un alcohol para producir un intermediario tetraédrico. Finalmente se regenera el catalizador y se produce una molécula de éster y una de agua. Generalmente se utiliza como catalizador el ácido sulfúrico, debido a que su uso es adecuado a temperaturas bajas con tiempos de reacción cortos. Otros ácidos que también son utilizados incluyen al clorhídrico y fosfórico.

Cabe destacar que se trata de una reacción reversible y es necesario conocer las condiciones adecuadas para desplazar el equilibrio hacia la formación de productos. En la **Figura 2.3** se presenta el mecanismo de la reacción de esterificación de un ácido graso utilizando metanol.

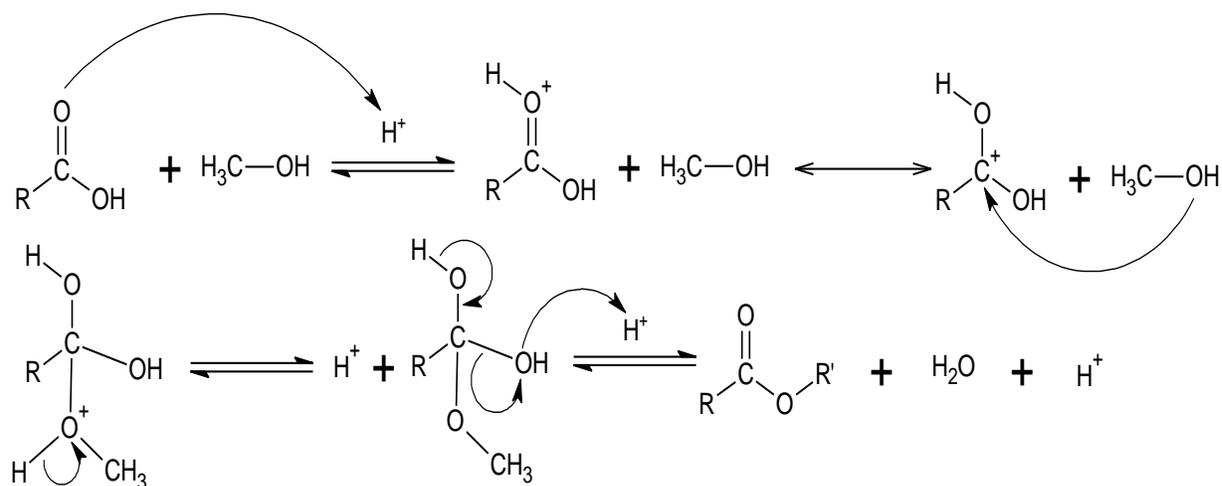


Figura 2.3. Mecanismo para la reacción de esterificación de un ácido graso con metanol en presencia de un catalizador ácido.

2.3.2 Transesterificación

La transesterificación por su parte, consiste en sustituir el grupo alcoxi de un éster por la cadena hidrocarbonada del alcohol con el que reacciona. La reacción general de transesterificación se presenta en la **Figura 2.4**. En el caso específico de los triglicéridos presentes en un aceite vegetal o grasa animal (en donde se requiere una presencia < 3 % de AGL), éstos se transforman a ésteres de ácidos grasos utilizando alcoholes de cadena ligera en presencia de catalizador básico, el cual es necesario para incrementar la velocidad y el rendimiento de reacción.



Figura 2.4. Esquema general de la reacción de transesterificación.

Los triglicéridos están formados por la unión de tres ácidos grasos a una molécula de glicerina (**Figura 2.5**). Es importante mencionar que los triglicéridos contienen diferentes ácidos grasos, dependiendo del aceite o grasa donde se obtengan y representan el 97 % de contenido en peso en una muestra de aceite vegetal [14].

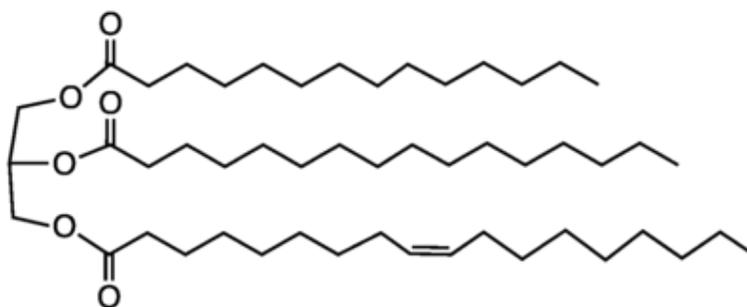


Figura 2.5. Ejemplo de una molécula de triglicérido.

En la **Figura 2.6** se muestra el mecanismo de reacción para la transesterificación entre un triglicérido y metanol en presencia de un catalizador alcalino, en el cual se observa que la transesterificación es una secuencia de reacciones reversibles consecutivas donde los triglicéridos son transformados sucesivamente a diglicéridos, monoglicéridos y finalmente a glicerina, la cual también suele ser

recuperada y utilizada debido a sus diversas aplicaciones industriales y se obtiene un mol de éster en cada etapa (paso).

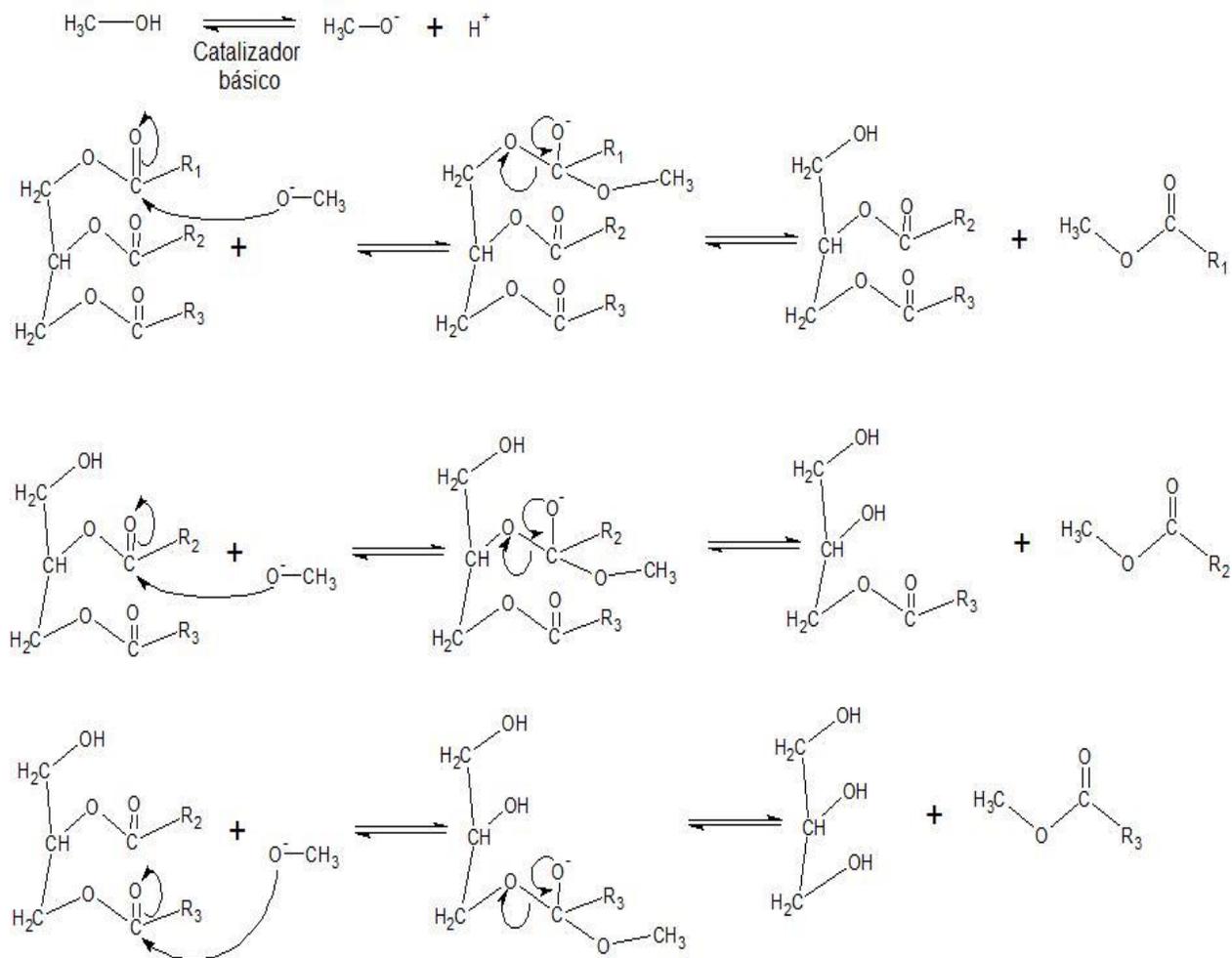


Figura 2.6. Mecanismo para la reacción de transesterificación de un triglicérido con metanol en presencia de un catalizador básico.

Estequiométricamente, se requieren 3 moles de alcohol por cada mol de triglicérido, aunque en la práctica se emplea exceso de alcohol para desplazar el equilibrio de la reacción. Los alcoholes más frecuentemente utilizados son el metanol y el etanol, debido a su bajo costo [15].

Algunas materias primas con $\text{AGL} > 4\%$ requieren pretratamiento, mediante un proceso de esterificación ácida. Posteriormente los triglicéridos se transforman en biodiesel a través de la reacción de transesterificación básica.

Cuando se mezcla el aceite o la grasa con el alcohol y el catalizador, se requiere agitación continua para minimizar los problemas de transferencia de masa entre las fases, así como incrementar la temperatura para que se lleve a cabo la reacción.

En ocasiones se forman emulsiones durante el curso de la reacción, que posteriormente causan dificultades al separar y purificar el biodiesel.

Debido a que la temperatura de ebullición del metanol es de aproximadamente 68 °C, a presión atmosférica es recomendable llevar a cabo la reacción a temperaturas más altas [15].

2.3.3 Factores que influyen en la reacción de transesterificación

Materia prima

Las materias primas para la producción de biodiesel son diversas (aceites vegetales y grasas animales) y dependen de la disponibilidad de la región en la que éste se desee producir. Países como: Malasia, Indonesia, Argentina, Estados Unidos, Brasil, Países Bajos, Alemania, Filipinas, Bélgica y España representan en conjunto más del 80 % de la producción total de biodiesel. En éstos, los más utilizados son principalmente aceite de soya (28 %), aceite de palma (22 %) y grasas animales (20 %).

Entre las diferentes grasas animales que pueden utilizarse para la producción de biodiesel se encuentra el sebo de ganado vacuno doméstico o bovino, manteca de cerdo y grasa de pollo. Éstas se generan en mataderos y en instalaciones procesadoras de carne. Su composición es una mezcla de triglicéridos derivados de ácido mirístico (C14:0), ácido palmítico (C16:0) y ácido esteárico (C18:1) [15].

El uso de una u otra clase de aceite vegetal depende de factores geográficos. En la actualidad el uso de aceite de soya domina la producción mundial de biodiesel y se utiliza en la mayor parte de las publicaciones para realizar investigación en el área de biocombustibles. La semilla de soya contiene un 21 % de aceite y los triglicéridos que lo componen se derivan del ácido oleico (C18:1) y del ácido linoleico (C18:2).

Debido a su resistencia a bajas temperaturas, la colza es cultivada en las regiones de climas fríos. Sus semillas contienen aproximadamente un 40 % de aceite, compuesto de ácido oleico, ácido linoleico y ácido erúxico (C22:1).

El aceite de palma, por su parte, se encuentra más saturado que el de soja y el de colza, pues incluye ácido palmítico, ácido esteárico y ácido linoleico.

La especie jatropha es ampliamente cultivada en India y contiene aproximadamente 35 % de aceite, siendo el ácido oleico y el ácido linoleico los ácidos grasos en mayor proporción [15].

Ácidos grasos libres y agua

Todas las materias primas (aceite o grasa, alcohol y catalizador) deben ser anhidros. El contacto prolongado de catalizadores alcalinos con el aire atmosférico reduce su eficiencia debido a la interacción con la humedad y el dióxido de carbono.

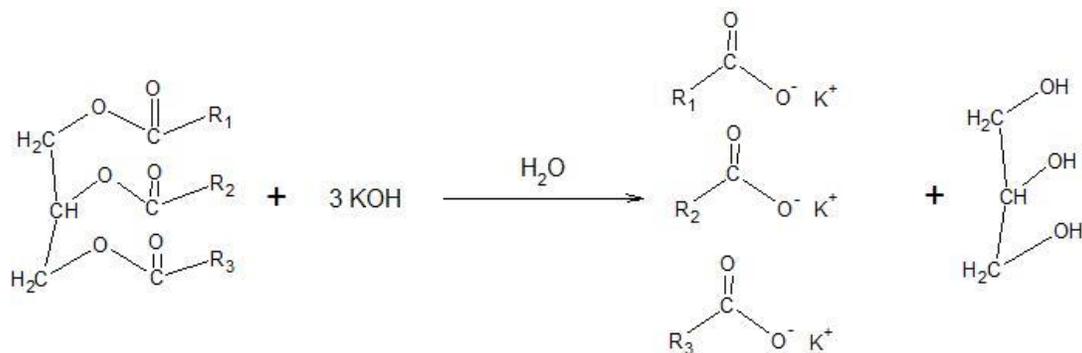


Figura 2.7. Esquema general de formación de jabón a partir de triglicéridos.

Respecto a AGL, mientras mayor sea su porcentaje, el rendimiento de biodiesel será menor, pues de utilizarse catálisis alcalina, parte del catalizador se utilizará en la neutralización de AGL. Tanto la humedad como la neutralización de AGL producen saponificación, lo que incrementa la viscosidad del producto y genera una consistencia de gel (emulsificación), que interfiere con la transesterificación y la posterior separación del producto (**Figura 2.7**).

Tanto los AGL como el agua se pueden remover de aceites vegetales por medio de destilación desde 100 °C hasta 180 °C bajo condiciones de vacío [15].

Alcohol

Debido a la naturaleza reversible de la reacción, por lo general se utiliza un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio de la reacción hacia la formación de productos. Numerosas publicaciones recomiendan el uso de relaciones molares en exceso (estequiométricamente, la relación molar corresponde a 3:1 alcohol:aceite) respecto al aceite para asegurar que la materia prima se transforme completamente a ésteres [16].

El metanol es ampliamente utilizado por su bajo costo; sin embargo, entre sus desventajas se encuentra que se produce principalmente a partir de fuentes fósiles y que los triglicéridos son poco solubles en él. La baja inmiscibilidad por lo general repercute en una resistencia a la transferencia de masa que se puede resolver utilizando diversos métodos, como un mezclado uniforme [17].

En ocasiones también se utiliza etanol, sin embargo resulta menos reactivo que el metanol. Debido a su baja polaridad, posee la ventaja de disminuir la resistencia inicial a la transferencia de masa y por lo tanto aumenta la rapidez de reacción inicial. Sin embargo, la misma polaridad promueve la miscibilidad con la glicerina y la saponificación (**Figura 2.7**), complicando el proceso de separación [18].

Tiempo de reacción

La conversión aumenta proporcionalmente con el tiempo de reacción. Al inicio es lenta debido a los problemas de transferencia de masa citados en la sección anterior referente a alcohol como un factor que influye en la reacción de transesterificación, pero una vez que se forman diglicéridos y monoglicéridos, estos actúan como agentes tensoactivos y mejoran el mezclado entre el metanol y los triglicéridos [17]. Debido a que la reacción es reversible, no es posible obtener un cien por ciento de conversión, sin embargo a tiempos moderadamente prolongados es posible obtener un producto conforme a las especificaciones ASTM-D6751 y EN-14214.

Temperatura

La reacción de transesterificación es dependiente de la temperatura y se favorece a valores altos de ésta. Así mismo, la viscosidad de la mezcla disminuye a temperaturas altas y facilita la mezcla de los reactivos, por lo que se disminuye el tiempo de reacción.

Catalizador

El tipo de catalizador es uno de los parámetros más importantes en la reacción de transesterificación. Seleccionarlo es una etapa crucial, pues se debe tomar en cuenta el tipo y la calidad de la materia prima, así como las condiciones a las que se llevará a cabo la reacción.

2.3.4 Tipos de catálisis para la reacción de transesterificación

Catálisis homogénea:

En este tipo de catálisis todos los reactivos se encuentran en la misma fase (generalmente líquida) y de acuerdo a la naturaleza del catalizador hay de tres tipos: básica, ácida y enzimática, a continuación se describe brevemente cada uno.

Básica: en general, la mayoría de los procesos comerciales emplean catalizadores básicos homogéneos, debido su bajo costo, alto rendimiento de reacción (97 % o mayor), tiempos cortos (de 10 minutos a 2 horas) y temperaturas moderadas (25-70 °C) [19].

El catalizador básico reacciona con el alcohol para producir un alcóxido que a su vez reacciona con el grupo carbonilo de una molécula de triglicérido para formar un intermediario tetraédrico (**Figura 2.6**). Posteriormente el intermediario tetraédrico reacciona con alcohol para regenerar el ion alcóxido. Finalmente, el intermediario tetraédrico se reacomoda para formar una molécula de éster y otra de diglicérido. Este mecanismo se extiende a la reacción de diglicérido y monoglicérido.

En la **Tabla 2.4** se presentan ejemplos de catalizadores básicos homogéneos empleados en algunas publicaciones consultadas.

Tabla 2.4. Ejemplos de catalizadores básicos homogéneos en transesterificación.

Catalizador	Materia prima	Condiciones	Rendimiento (%)	Ref.
CH ₃ ONa	Aceite de soya	Catalizador = 0.5 % peso T = 75 °C, t=30 min Metanol:Aceite= 10:1	94	[20]
NaOH		Catalizador = 0.3 % peso T = 45 °C, t=10-20 min Metanol:Aceite= 6:1	45	[21]
NaOH	Aceite de girasol	Catalizador = 0.5 % peso T = 60 °C, t=30 min Metanol:Aceite= 6:1	90	[22]

Este tipo de catálisis se encuentra limitada por la calidad de la materia prima, pues todos los reactivos deben ser completamente anhidros y sin AGL. El uso de metóxidos resulta más adecuado, pues no produce saponificación [23].

Su mayor desventaja es que no se puede volver a utilizar el catalizador. También resulta importante resaltar que el proceso de separación es muy complejo y requiere el lavado del producto, lo que genera cantidades de aguas residuales extremadamente contaminantes debido a sus valores altos de pH [23].

Ácida: presenta la ventaja que cataliza la esterificación y la transesterificación de manera simultánea. Se recomienda para obtener biodiesel a partir de materia prima que contiene un porcentaje alto de AGL, evitando así la saponificación. Las desventajas de esta catálisis son que requiere una temperatura de reacción alta, tiempo de reacción más largo y que el reactor utilizado sea resistente a la corrosión colateral a la que se somete al usar el catalizador ácido. Desafortunadamente, la reacción de transesterificación con catálisis ácida produce agua, que conduce a la reacción no deseada de hidrólisis de los ésteres formados, la cual disminuye el rendimiento de biodiesel [24]. El mecanismo se muestra en la **Figura 2.8**.

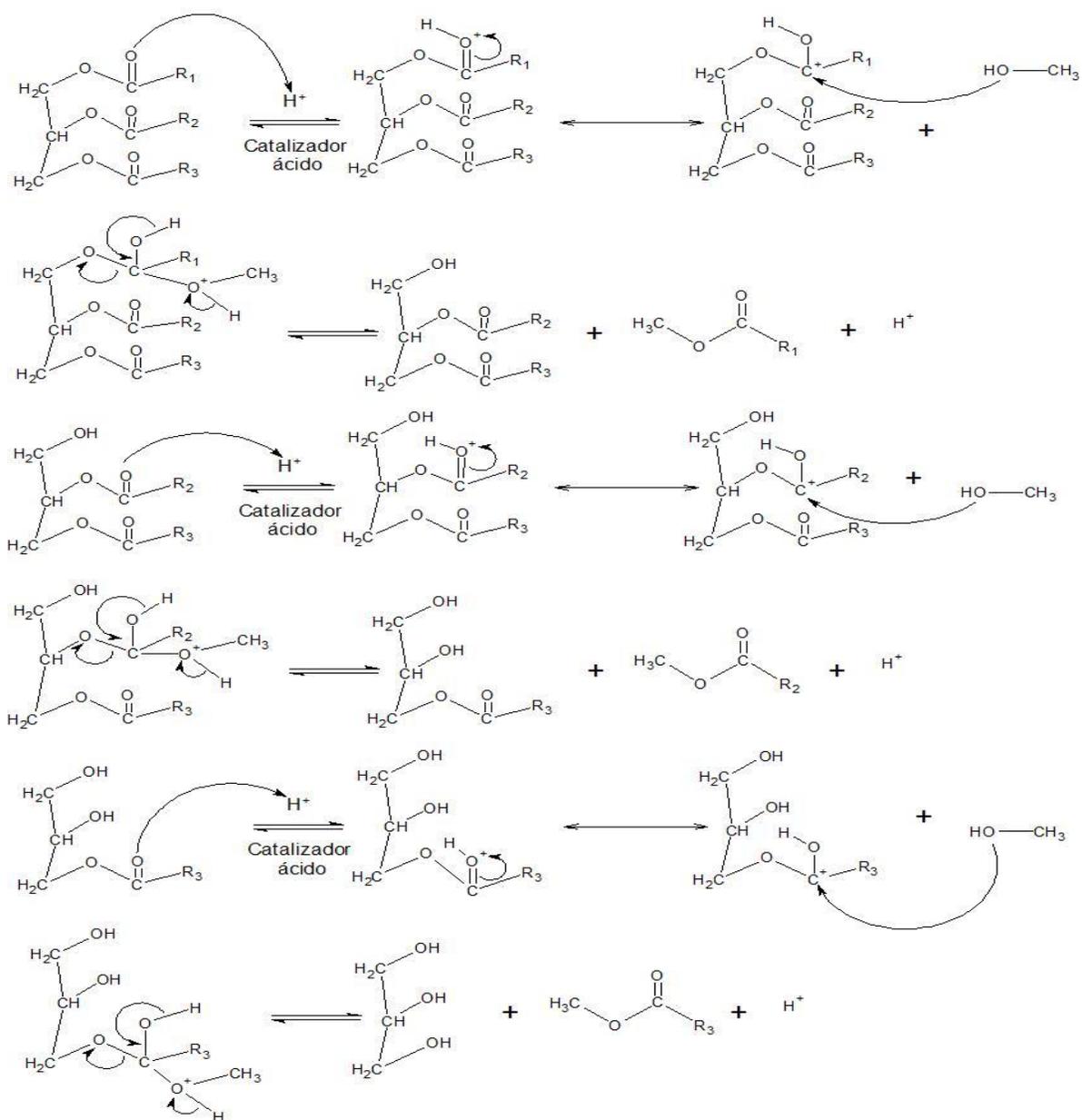


Figura 2.8. Mecanismo para la reacción de transesterificación de un triglicérido con metanol en presencia de un catalizador ácido.

El mecanismo de transesterificación ácida consiste en protonar el grupo carbonilo del ácido graso unido a la molécula de glicerina, formando un carbocatión. Posteriormente éste reacciona con el alcohol y produce un intermediario tetraédrico. Finalmente, el intermediario tetraédrico se reacomoda para formar una molécula de

éster y otra de diglicérido. Este mecanismo se extiende a la reacción de diglicérido y monoglicérido.

Entre los catalizadores ácidos homogéneos más utilizados se encuentran H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl , BF_3 , y $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ [5].

Enzimática: en este proceso se utilizan lipasas y se ha vuelto una opción cada vez más recurrente y atractiva para la producción de biodiesel, ya que los biocatalizadores permiten una síntesis específica con un rendimiento superior al 80 %. El principal obstáculo para la producción de biodiesel a nivel industrial utilizando lipasas es el costo de la enzima, ya que su síntesis requiere un proceso complejo de extracción y purificación [25].

Catálisis heterogénea:

Los catalizadores heterogéneos son muy prometedores para la producción de biodiesel, pues simplifican las etapas de purificación y su reutilización hace factible la implementación de un proceso continuo.

Ácida: Los catalizadores ácidos heterogéneos conservan la atractiva característica de reaccionar con materias primas de baja calidad y un índice alto de AGL, como sus análogos homogéneos. Las resinas de intercambio iónico de la serie Amberlyst y los catalizadores ácidos sólidos de sílice compuesto fueron los primeros catalizadores ácidos heterogéneos utilizados en la producción de biodiesel [26].

Entre las desventajas que presenta el uso de catalizadores ácidos heterogéneos es que el producto lixivia el material catalítico y aumenta su valor ácido por encima de los estándares especificados (alcanzando valores de hasta 3.3 mg KOH/g) [5].

Básica: los catalizadores básicos heterogéneos han llamado la atención de numerosos investigadores en el campo del biodiesel, debido a que el proceso de separación es más simple y no genera aguas residuales a causa del lavado necesario en la catálisis básica homogénea [27]. Un beneficio del uso de catalizadores sólidos es el menor consumo de catalizador en la reacción. Por ejemplo, para producir 80,000 toneladas de biodiesel, se requieren 88 toneladas de

hidróxido de sodio, mientras que si se utiliza como catalizador sólido MgO, son suficientes 5.6 toneladas [6].

Adicionalmente, los catalizadores heterogéneos se pueden regenerar y reutilizar, pudiendo utilizarse en un proceso de producción continuo, como los catalizadores heterogéneos ácidos.

Cuando se utiliza materia prima de alta calidad, presenta la ventaja de catalizar a temperaturas de reacción bajas y tiempos cortos de reacción. Se ha concluido que mientras más básico sea el catalizador, presenta mayores sitios activos, lo que mejora el desempeño de los materiales empleados [6].

Entre los catalizadores heterogéneos más utilizados se encuentran óxidos de metales alcalinotérreos.

A continuación se enlistan los resultados de diversas publicaciones donde se utilizaron catalizadores básicos heterogéneos en la producción de biodiesel (**Tabla 2.5**).

De los catalizadores mencionados, el CaO es el catalizador sólido básico más utilizado, ya que presenta ventajas como un periodo de actividad catalítica largo, requiere condiciones de reacción moderadas y el uso de pequeñas cantidades de catalizador [6].

La mayoría de los catalizadores heterogéneos presentan rendimientos altos; sin embargo, algunos requieren pretratamiento térmico o los tiempos de reacción son considerablemente largos, lo que eleva los costos de producción y los convierte en alternativas menos atractivas.

Tabla 2.5. Resultados obtenidos con catalizadores heterogéneos empleados en la reacción de transesterificación de aceite de soya.

Catalizador	Condiciones	Rendimiento (%)	Ref.
-------------	-------------	-----------------	------

Li/MgO	Catalizador = 2 % peso, T = 60 °C, t=2 h, Metanol:Aceite= 12:1	93.9	[28]
KI/Mg-Al y óxidos metálicos mixtos	Catalizador = 2 % peso, T = 70 °C, t=8 h, Metanol:Aceite= 20:1	>90	[29]
CaO / sílice mesoporosa	Catalizador = 1 % peso, T = 60 °C, t=8 h, Metanol:Aceite= 16:1	95.2	[30]
Silicato de sodio	Catalizador = 5 % peso, T = 60 °C, t=1 h, Metanol:Aceite= 7.5:1	≈100	[31]
CaZrO ₃	Catalizador = 10 % peso, T = 60 °C, t= 10 h Metanol:Aceite= 6:1	96	[32]

2.3.5 Catalizadores nanoestructurados

Se conoce como nanomateriales a aquellos materiales en los que al menos una de sus dimensiones es menor a 100 nm [33].

Éstos han encontrado importancia en diversas áreas como farmacia, medicina, ingeniería ambiental, ingeniería química, entre muchas más, siendo la investigación en catálisis una en la que se ha extendido notablemente su uso [33-35].

Desde la década de 1960 se reportan partículas dispersas sobre soportes y sus excelentes propiedades catalíticas para diversas reacciones químicas [36]. Un objetivo importante en la investigación enfocada a catálisis es diseñar materiales que posean cualidades de selectividad y actividad ideales, minimizando la formación de desechos, reduciendo los requerimientos de energía, separación y purificación [37].

El dióxido de titanio (TiO₂), también conocido como titania, ha atraído considerable atención y se ha investigado extensamente en las últimas décadas, debido a sus múltiples aplicaciones en diversos procesos como: purificación de agua, aire y suelo, descomposición de contaminantes, fotocatalisis, celdas solares y baterías, así como en la producción y almacenamiento de energía [38].

Existen tres fases cristalinas para el dióxido de titanio: anatasa, rutilio y brookita, siendo la primera con base en la cual se han desarrollado una mayor cantidad de aplicaciones.

Su principal desventaja se debe a su baja área superficial, que dificulta ciertas aplicaciones, entre ellas la catálisis; por esta razón, se ha optado por modificar la estructura del óxido de titanio a nanopartículas, lo que mejora notablemente las aplicaciones que se lleven a cabo mediante adsorción, ya que aumenta el área superficial y por lo tanto el área de contacto.

Los métodos desarrollados para la fabricación de nanotubos son muy variados, desde procesos sol-gel, tratamiento hidrotérmico hasta oxidación electroquímica [39, 40].

Kasuga y sus colaboradores [38], reportaron por primera vez el método de preparación de nanotubos de titania por medio de tratamiento hidrotérmico, el cual ha sido ampliamente reconocido debido a que conduce a un alto grado de pureza en la morfología deseada y se aplica adecuadamente a una producción a gran escala.

El método consiste en la reacción de titania con una solución concentrada de hidróxido de sodio en un reactor por lotes a temperaturas moderadas (entre 90 y 170 °C) durante 20 horas. Posteriormente se requiere un lavado con agua, para finalizar con un procedimiento de secado, en el que se remueve la mayor cantidad de humedad en las nanoestructuras sintetizadas [39, 41, 42].

Existen diversas teorías para explicar el mecanismo de formación de nanotubos de trititanato de sodio, pero aún no se ha comprobado cuál es el correcto. En la **Figura 2.9** se muestra un esquema que representa los pasos del proceso de formación de los nanotubos de titania descrito por Wang y colaboradores [40].

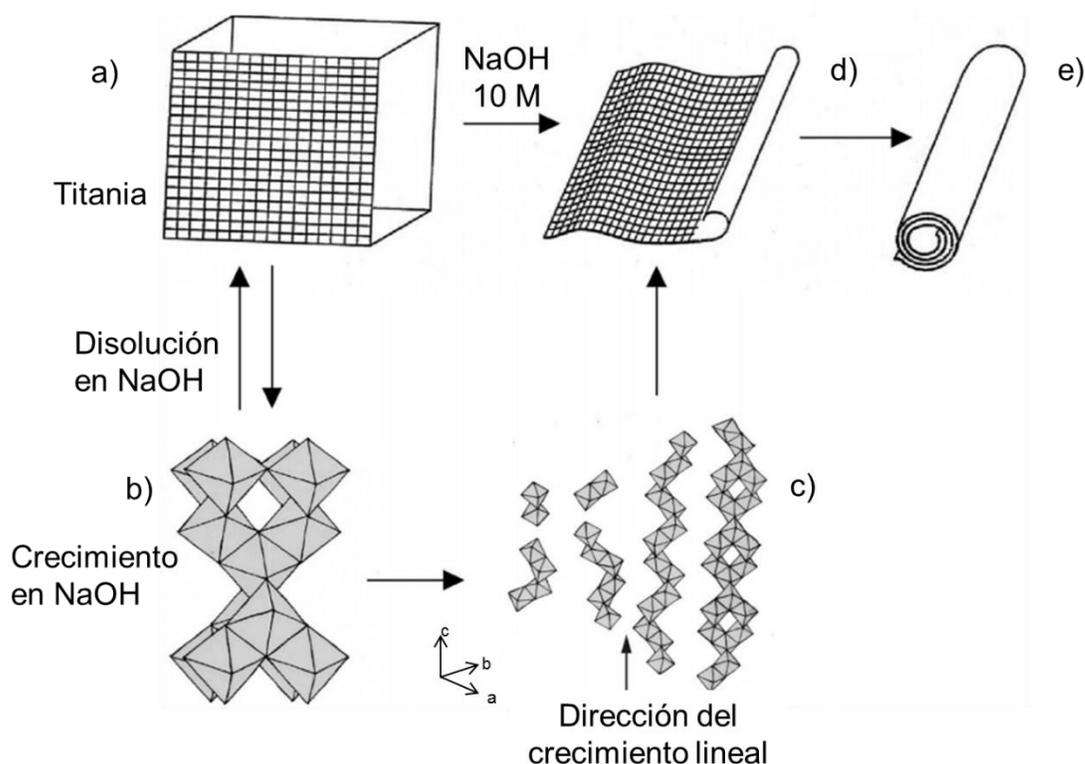


Figura 2.9. Representación esquemática del proceso de formación de nanotubos de titanio. (a) Estructura tridimensional cristalina de TiO_2 , (b) ruptura y formación de enlaces por puentes de $Ti-OH$, (c) crecimiento de la estructura en dos dimensiones, (d) formación y enrollamiento de nanohojas, (e) formación de nanotubos [40].

Una de sus propuestas plantea que el $NaOH$ reacciona con el dióxido de titanio (a), perturbando la estructura de sus cristales primarios formados por unidades octaédricas, unidos por medio de enlaces $Ti-O-Ti$ (b). Durante la reacción con $NaOH$, los enlaces $Ti-O-Ti$ se rompen y los octaedros se separan, disolviéndose en la solución concentrada de $NaOH$ y reaccionando para formar titanato de sodio. Los octaedros de titanato de sodio libres se vuelven a acoplar, donde lugar a una estructura en zigzag (c). El crecimiento de las estructuras en zigzag da lugar a la formación de hojas cristalinas bidimensionales (d). Al aumentar la temperatura, aumentan los enlaces insaturados sobre la superficie de las hojas cristalinas, lo que la convierte en una estructura inestable. Posteriormente las láminas se enrollan, con lo que se reduce su energía total y su relación superficie/volumen disminuye (e).

La otra propuesta plantea que la solución concentrada de NaOH exfolia la anatasa (a), formando las hojas cristalinas bidimensionales (d) que posteriormente se enrollarán en una estructura más estable de menor energía (e). Debido a que las nanoestructuras cilíndricas presentan varias capas, se respalda la teoría de que las nanohojas son enrolladas hasta alcanzar la estructura de tubos. Algunas veces, un solo nanotubo tiene diferente número de capas de forma transversal.

OBJETIVOS

Objetivo General:

Realizar el estudio cinético de la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol en presencia de un catalizador nanoestructurado de titania (TSN), para obtener los parámetros cinéticos: energía de activación (E_a) y factor preexponencial (A).

Objetivos Particulares:

- Sintetizar y caracterizar el material catalítico mediante las técnicas de fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X de polvos (DRX-P), desorción de CO_2 a temperatura programada (TPD- CO_2), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) y espectroscopia de infrarrojo (IR).
- Evaluar la actividad del material catalítico en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol a diferentes temperaturas para obtener los parámetros cinéticos.
- Caracterizar el biodiesel obtenido mediante las técnicas de resonancia magnética nuclear de protones (RMN de ^1H), medición de viscosidad y espectroscopia de infrarrojo (IR).
- Establecer el modelo cinético a partir de los resultados de actividad catalítica y obtener los valores de constante de velocidad de reacción (k); así como los parámetros cinéticos: energía de activación (E_a) y factor preexponencial (A).

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Síntesis del material catalítico

El trititanato de sodio nanoestructurado (TSN) fue sintetizado utilizando el método de tratamiento hidrotérmico propuesto por Kasuga et al. [37, 38] Se utilizó como precursor TiO_2 en fase anatasa (reactivo Aldrich con pureza de 99.8 % en peso), agua destilada e hidróxido de sodio (reactivo J. T. Baker, con pureza de 98.4 %). Se preparó una solución concentrada de NaOH 10 M, se colocó dentro de un vaso de teflón y se agregó la anatasa con agitación moderada y constante. Posteriormente, se cerró el vaso de teflón y se fijó en un autoclave con mantilla de calentamiento. Se realizó la reacción entre el precursor y la solución concentrada de NaOH durante 20 horas a 140 °C y agitación continua de 600 rpm.

Tras finalizar el tiempo de reacción, el producto sólido de color blanco y consistencia esponjosa se filtró y lavó con agua desionizada varias veces. Después se secó durante 24 horas a temperatura ambiente para posteriormente realizar un secado más profundo en una mufla a 120 °C durante 6 horas.

Una vez sintetizado, el material se encuentra listo para usarse como catalizador en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol.

4.2 Caracterización del material catalítico

4.2.1 Fisisorción de nitrógeno (Métodos BET y BJH)

Se utilizó esta técnica para obtener las propiedades texturales (isoterma de adsorción y desorción, área superficial específica y distribución de diámetro de poro) del material TSN y del precursor anatasa.

El equipo de fisisorción mide el volumen de nitrógeno adsorbido en función de la presión relativa a la temperatura de ebullición de N_2 líquido (77 K), construyendo a través de la medición de una serie de datos, la isoterma de adsorción característica del material, cuya forma depende de las texturas porosas del mismo.

Inicialmente, la muestra se desgasifica a 250 °C con una presión de vacío menor a 5 μmHg , con el objetivo de remover las moléculas adsorbidas en la muestra y posteriormente se realiza la adsorción de nitrógeno en ésta.

En la **Figura 4.1** se ilustran los tipos de isotermas más comunes de acuerdo a la clasificación IUPAC.

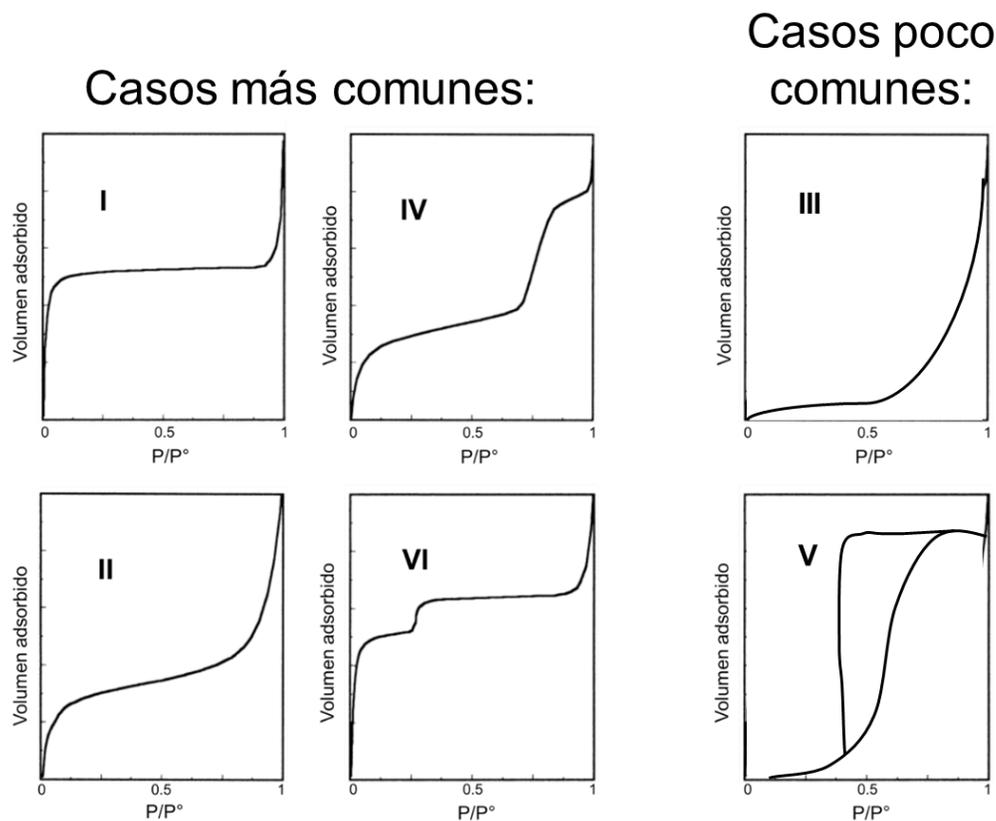


Figura 4.1. Tipos de isotermas de adsorción [41].

La descripción del material que corresponde a cada isoterma de la figura anterior se presenta a continuación.

Tipo I: Sólidos microporosos. Para estos materiales la adsorción ocurre a presiones bajas debido a una interacción muy fuerte entre las paredes del poro y el adsorbato. En este caso los poros se llenan sin condensación capilar en la región de presión relativa baja (<0.3). Por esta razón, el proceso de condensación capilar no se distingue de la formación de la monocapa. Una vez que los microporos se han llenado, la adsorción continúa en la capa externa.

Tipo II: Sólidos macroporosos. En este caso, a presión relativa baja prevalece la adsorción en monocapa, pero a presión relativa alta se forman múltiples capas. El espesor de las capas de adsorción aumenta hasta que se alcanza la presión de condensación. Si la interacción entre adsorbato y adsorbente es fuerte, la presión de formación de la primera capa es menor, pero los procesos de formación de monocapa y multicapa se enmascaran mutuamente.

Tipo IV: Sólidos mesoporosos. A presión relativa baja prevalece la adsorción en monocapa, pero a presión relativa alta se forman múltiples capas hasta que a una presión (mientras más grande sea el mesoporo mayor será la presión), ocurre la condensación capilar, lo que conduce a un incremento brusco del volumen adsorbido. Mientras se llenan los mesoporos, la adsorción continúa en la superficie externa.

Tipo VI: Sólidos ultramicroporosos uniformes. El intervalo de presión al que ocurre la adsorción depende de la interacción entre adsorbato y superficie. Si el sólido es energéticamente uniforme (todos los sitios adsorben de la misma forma), el proceso ocurre a una presión definida. Si por el contrario, la superficie contiene pocos grupos de sitios energéticamente uniformes, se forma una isoterma escalonada.

Las isothermas del tipo III y V surgen bajo condiciones en las cuales las moléculas adsorbidas presentan mayor afinidad entre ellas que la que tienen por el sólido. Su ocurrencia es muy baja y se presenta en casos poco comunes [41].

Una vez que se alcanza la saturación del material (cuando termina el proceso de adsorción), ocurre la desorción de adsorbato. En materiales mesoporosos, ocurre a presiones más bajas que la condensación capilar, lo que da como resultado el fenómeno de histéresis. A continuación en la **Figura 4.2** se describen los diferentes tipos de histéresis que han sido reconocidos de acuerdo a la clasificación IUPAC.

La histéresis tipo H1 es característica de sólidos con poros de tamaño uniforme. Su forma se atribuye a la diferencia de tamaño entre la entrada y el cuerpo del poro. Por su parte las histéresis tipo H2 se identifica con materiales que no presentan uniformidad en forma y tamaño de sus poros. La histéresis tipo H3 se presenta en

sólidos con poros en forma de rendija de forma y tamaño no uniforme y, finalmente, los materiales que poseen poros en forma de rendija de forma y tamaño uniformes, se asocian a histéresis de tipo H4.

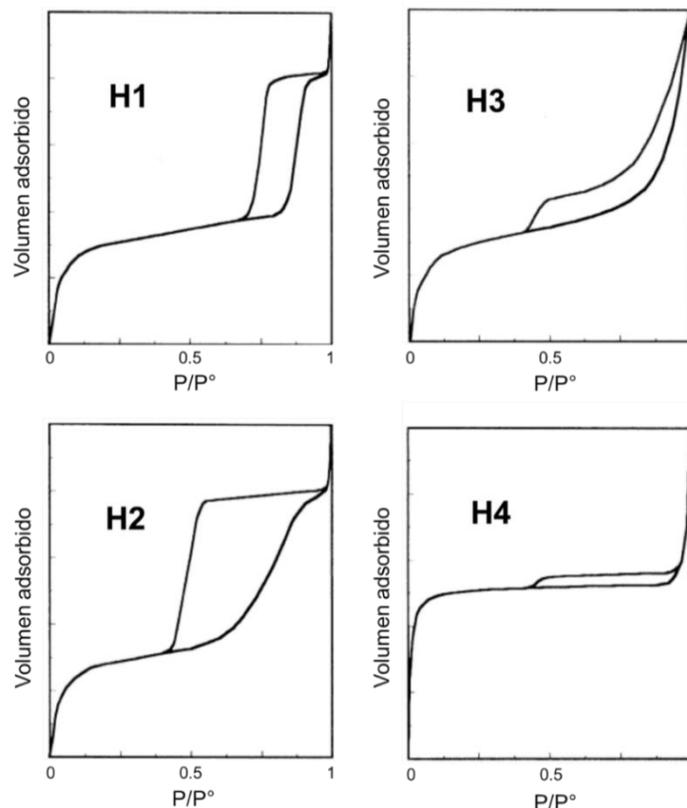


Figura 4.2. Tipos de histéresis [41].

En la **Figura 4.3** se representan las etapas en las que se lleva a cabo la adsorción del nitrógeno dentro de un poro. Se pueden describir de la siguiente forma:

Punto A: A bajas presiones se forma la monocapa sobre la superficie del material, en esta región se puede determinar el área específica del material.

Punto B: Comienza la formación de múltiples capas.

Punto C: Tras la formación de las multicapas, se lleva a cabo la condensación capilar dentro de los poros (transición del punto C al D).

Punto D: Se ha alcanzado la saturación de los mesoporos, en este punto termina la etapa de adsorción en los mesoporos.

Punto E: Inicio de la etapa de desorción, mediante la evaporación del líquido contenido dentro del poro. La presión a la que se lleva a cabo el proceso es menor en comparación con la que se presentó en la condensación capilar. Por tal razón se presenta el fenómeno de histéresis.

Punto F: A presiones bajas (entre los puntos F y A), se observa la reversibilidad de la adsorción física.

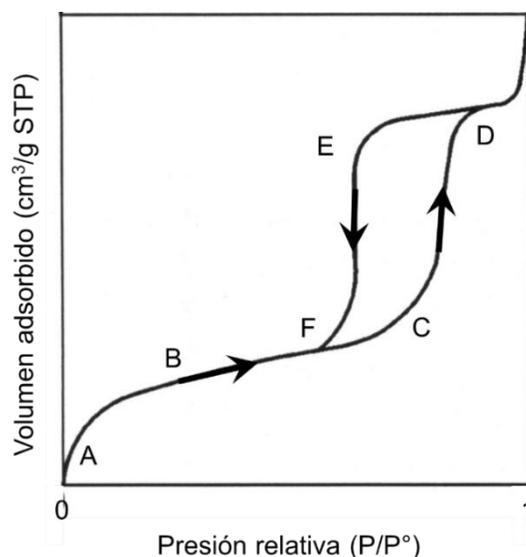


Figura 4.3. Representación de las etapas del fenómeno de adsorción y desorción en una isoterma [42].

Para determinar parte de las propiedades texturales del material (volumen de la monocapa y área superficial específica) se utilizó el método BET (Brunauer-Emmett-Teller), publicado por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, y Edward Teller en 1938 [43]. En su propuesta, se considera que el proceso de adsorción se lleva a cabo en múltiples capas y se omiten las interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.

A continuación se presenta la ecuación BET:

$$\frac{V_m}{V} = \frac{C \cdot P}{(P^0 - P) \left[1 + (C - 1) \frac{P}{P^0} \right]} \quad (4.1)$$

Donde:

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

- P = presión del gas en equilibrio con el gas adsorbido
P⁰ = presión de saturación del adsorbato
V = volumen del gas adsorbido a condiciones estándar (STP)
V_m = volumen de la monocapa a condiciones estándar (STP)
C = constante de la ecuación de BET

La ecuación se ordena en el siguiente arreglo lineal:

$$\frac{P}{V(P^0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{(C - 1)}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P^0} \quad (4.2)$$

Donde $\frac{P}{V(P^0 - P)}$ es la variable dependiente, $\frac{P}{P^0}$ es la variable independiente, $\frac{1}{C \cdot V_m}$ es la ordenada al origen y $\frac{(C-1)}{C \cdot V_m}$ es la pendiente.

Obteniendo datos de $\frac{P}{V(P^0 - P)}$ vs $\frac{P}{P^0}$ con presiones relativas desde 0.05 hasta 0.3, se halla el valor de volumen de la monocapa a partir del cociente entre la pendiente y la ordenada al origen. Posteriormente con este valor, se puede calcular el área superficial específica del material a partir de la siguiente ecuación [43]:

$$S_{BET} = \frac{\sigma \cdot N_a \cdot V_m}{V_{STP}} \quad (4.3)$$

Donde:

- S_{BET} = área superficial específica (m²/g)
σ = área transversal de una molécula de nitrógeno
(16.2 x 10⁻²⁰ m²/molécula)
N_a = número de Avogadro (6.022 x 10²³ moléculas/mol);
V_m = volumen de la monocapa (cm³/g STP)
V = volumen molar de nitrógeno STP (2.2414 x 10⁵ cm³/mol)

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se utilizó el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda), publicado por Elliott P. Barrett, Leslie G. Joyner y Paul P. Halenda en 1951 [44] para determinar la distribución del tamaño de poro. Para utilizar este método, se supone que los poros son cilíndricos con una misma longitud y que los poros de un material mesoporoso se llenan con el adsorbato condensado a presiones menores de la presión de vapor del gas saturado. El modelo supone que ocurren dos fenómenos de adsorción diferentes: adsorción física en las paredes de los poros y condensación capilar (este último proceso, en la región $P/P^0 > 0.4$). Cada incremento de presión causa un aumento en el grosor de la capa adsorbida en las paredes de los poros, lo que puede demostrarse por medio de la ecuación de Kelvin [44].

$$\ln \frac{P^0}{P} = \frac{2 \cdot \gamma \cdot M \cdot \cos(\alpha)}{R \cdot T \cdot r \cdot \rho} \quad (4.4)$$

Donde:

P^0 = presión de saturación

P = presión a la que se llena el poro

M = peso molecular

α = ángulo de mojado del líquido de la pared del tubo capilar

r = radio de la curvatura del menisco

ρ = densidad del líquido

R = constante de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T = temperatura (K)

γ = tensión superficial

Para cada presión de equilibrio hay un radio verdadero r_v , que es igual al radio r de la ecuación de Kelvin más un incremento correspondiente al espesor t_e que se asocia a la capa adsorbida. Por lo tanto, el radio del poro se puede calcular por medio de la siguiente ecuación:

$$r_v = t_e + r = t_e + \frac{2 \cdot \gamma \cdot M \cdot \cos(\alpha)}{R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P^0}{P}\right) \cdot \rho} \quad (4.5)$$

Para la adsorción de nitrógeno, se puede determinar el espesor t_e por medio de la ecuación empírica de Halsey [44].

$$t_e(\text{\AA}) = 3.54 \left[\frac{5}{\ln\left(\frac{P^0}{P}\right)} \right]^{1/3} \quad (4.6)$$

Posteriormente, se utiliza la siguiente ecuación para calcular el diámetro de poro:

$$D = 2 \cdot r_v \quad (4.7)$$

La distribución del diámetro de poro de desorción se obtiene realizando una gráfica $\frac{dV}{d \log(D)}$ vs D .

Para realizar el análisis mediante la técnica se utilizó el equipo ASAP 2020 de Micromeritics.

4.2.2 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

Se utilizó esta técnica para determinar los difractogramas de rayos X característicos del material catalítico TSN y el precursor anatasa y para identificar las señales características a sus componentes cristalinos.

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética altamente energética y se caracterizan por una longitud de onda corta (de 10 a 0.01 nm).

Los materiales sólidos se pueden clasificar como amorfos y cristalinos. En los materiales amorfos, los átomos se encuentran dispuestos de forma aleatoria, en un desorden similar al que presenta una fase líquida: un ejemplo de este tipo de material es el vidrio. Por su parte, los materiales cristalinos poseen átomos ordenados en un patrón regular y en relación a un elemento de volumen representativo (el elemento simétrico más pequeño encontrado en la estructura) por repetición en tres dimensiones.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La técnica de DRX, permite caracterizar las fases cristalinas en una muestra sólida. Cuando los rayos X interactúan con una fase cristalina, se obtiene un patrón de difracción. Cada fase cristalina tiene asociado un patrón de difracción específico y en una mezcla, cada una proyecta su patrón de forma independiente de las otras.

La difracción de polvos facilita la identificación de componentes cristalinos en una muestra finamente molida (para asegurar que los cristales se encuentren orientados en todas las direcciones posibles) al comparar el patrón obtenido con tablas de referencia.

Si se considera que un haz de rayos X con longitud de onda λ incide en un cristal formando un ángulo θ , la mayoría de los fotones del haz atraviesa sin ningún cambio de dirección. Sin embargo, una fracción choca con la nube electrónica de los átomos cristalinos que forman el plano y son dispersados en un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia por la superficie. Los fotones del haz que no sufrieron cambio de dirección continúan penetrando el cristal y subsecuentemente son reflejados por las siguientes capas. Este fenómeno se conoce como difracción y se representa de forma transversal en la **Figura 4.4** [45].

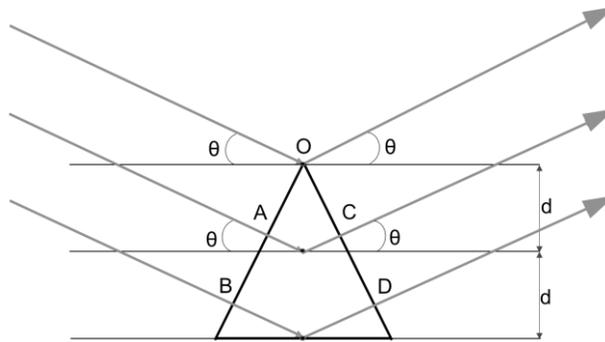


Figura 4.4. Difracción de rayos X sobre un cristal.

Para esta técnica, la ecuación de Bragg supone que los rayos X son reflejados por el cristal si el ángulo de incidencia satisface la ecuación:

$$\text{sen}(\theta) = \frac{n\lambda}{2d} \quad (4.8)$$

Donde:

θ = ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

n = número entero

λ = longitud de onda de los rayos X

d = distancia entre los planos de la red cristalina

Los patrones de DRX se obtuvieron desde 3° hasta 80° (2θ) en un difractómetro Bruker D8 Advance utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y una velocidad de goniómetro de $1^\circ(2\theta) \text{ min}^{-1}$.

4.2.3 Desorción de CO_2 a temperatura programada (TPD- CO_2)

Esta técnica se utilizó para determinar la cantidad y fuerza de los sitios básicos (alcalinos) en el material catalítico TSN.

La desorción de CO_2 a temperatura programada (TPD- CO_2) es muy útil para caracterizar las propiedades básicas de materiales, donde las temperaturas de desorción reflejan la fuerza de los sitios básicos y por lo tanto la intensidad con la que son adsorbidas las moléculas de CO_2 , mientras que la cantidad de sitios básicos donde el CO_2 es desorbido se correlaciona con el área de pico.

Durante una evaluación de TPD- CO_2 , generalmente se determina la cantidad de CO_2 desorbido mediante el uso de espectrometría de masas.

Debido a que la técnica se basa en el fenómeno de quimisorción, la energía de interacción entre el adsorbato y la superficie se encuentra en el intervalo de 40-800 kJ/mol, un orden de energía que se requiere para la formación de enlaces. Por tanto, el CO_2 es capaz de interactuar químicamente con la superficie básica.

La quimisorción tiene lugar entre la primera capa de CO_2 adsorbido y la superficie del material. Las otras capas están fisisorbidas y por tanto su unión a la superficie es débil. Esto implica que antes de hacer una evaluación se deben eliminar todas las capas fisisorbidas, para lo cual se utiliza un sistema de vacío o se purga con gas inerte [46]. Esta técnica fue utilizada para evaluar y cuantificar la fuerza de los sitios básicos en el material catalítico sintetizado.

El análisis TPD- CO_2 se realizó colocando 0.1 g de catalizador un reactor de cuarzo de lecho fijo en forma de U. La muestra se precalentó con un flujo de 30 mL min^{-1} de He a 350°C durante 2 horas, después se enfrió a temperatura ambiente y se

ingresó con un flujo de 30 mL min⁻¹ de mezcla gaseosa CO₂/He al 50 % de CO₂ durante 30 minutos. Posteriormente se purgó el CO₂ remanente con flujo de He. Finalmente el TPD-CO₂ se realizó desde temperatura ambiente hasta 600 °C a una velocidad de calentamiento constante de 10 °C min⁻¹. El efluente gaseoso se analizó por espectroscopia de masas con el equipo MS HPR20, Hiden Analytical.

4.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) fue utilizada para determinar la morfología del precursor y de TSN a una escala microscópica. También se determinó por medio de esta técnica la composición química de ambos materiales.

Se utilizó la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para corroborar la existencia de estructuras en una escala igual y menor a 200 nanómetros.

El campo de aplicación de la microscopía electrónica se ha extendido a la mayoría de disciplinas científicas, incluidas las especializadas en materiales. La principal ventaja de esta técnica es que alcanza una extraordinaria amplificación de la muestra, manteniendo una resolución mil veces mayor que la obtenida a partir de un microscopio óptico (MO). En un microscopio electrónico (ME), la imagen se forma por la dispersión de los electrones, mientras que en el óptico la imagen se produce por absorción de los fotones.

Los lentes del ME son electromagnéticos y actúan como los de un MO, desviando la trayectorias seguidas por los electrones en el vacío. Los aumentos en este tipo de lentes se obtienen modificando la intensidad de la corriente que se hace pasar por las bobinas que conforman los lentes, provocando un aumento del campo de fuerza y en consecuencia, un desvío mayor o menor del haz de electrones. Mientras las lentes de un MO tienen una distancia focal fija, los lentes electromagnéticos del ME tienen una distancia focal variable, por lo que para incrementar los aumentos no es necesario cambiar de lente sino aumentar el campo de fuerza del lente electromagnético.

El haz de electrones se obtiene por la excitación de un filamento metálico que actúa como cátodo y es atraído por la diferencia de potencial producida en el ánodo (50,000-100,000 voltios). Esto ocurre cuando el cátodo y el ánodo se encuentran en vacío. Como el haz de electrones es divergente, se usa una lente condensadora para dirigir el haz hacia la muestra. Los electrones que no son totalmente dispersados vuelven a ser conducidos por el lente objetivo, produciéndose el aumento de la imagen, que es proyectada por el lente objetivo. Como los electrones no son visibles estos se observan en un negativo impresionado. Las partes de la imagen donde gran parte de los electrones han sido desviados no resultan muy intensas, dando una tonalidad clara en el negativo.

Por tanto, aquellas áreas de la muestra que tienen un mayor índice de dispersión y que son más densas a los electrones, aparecerán oscuras en la imagen final.

En la microscopía óptica el poder de resolución está limitado por la longitud de onda de los fotones, pero en el microscopio electrónico se tiene la ventaja de una pequeñísima longitud de onda en la propagación de los electrones, por lo que el poder de resolución es muy elevado. Esto permite, que la imagen pueda ser aumentada posteriormente por métodos digitales para observar detalles. El poder de resolución de la microscopía electrónica de barrido en algunos equipos es de hasta 50 nm.

En el microscopía electrónico de transmisión (TEM) la imagen se forma sobre una pantalla fluorescente como lo haría en un televisor.

Las principales ventajas de la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) son su alta resolución (aproximadamente 1 μm), la gran profundidad de campo que resuelve una imagen tridimensional de la muestra y la relativa sencillez en la preparación de muestras. El microscopio electrónico de barrido puede encontrarse equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución; detector de electrones retrodispersado, que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie; así como un detector de energía dispersiva, que

permite detectar los rayos X generados por la muestra y realizar un análisis de distribución de elementos en superficie.

En consecuencia, un microscopio electrónico de barrido equipado con los detectores anteriormente mencionados, proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos, así como un análisis de la composición química de los mismos.

El microscopio electrónico de barrido no tiene la resolución que se alcanza con el microscopio electrónico de transmisión, pero su ventaja es una excelente impresión tridimensional, que se deriva de la amplificación de señales que se generan al irradiar la superficie de las muestras con un haz muy estrecho de electrones [47].

El equipo utilizado para el análisis de la morfología y la composición química del catalizador TSN fue el microscopio de barrido JEOL 5900 LV con el equipo de análisis químico OXFORD ISIS.

Para caracterizar la estructura del TSN se utilizó un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010, con un voltaje de aceleración de 200 kV y una resolución de punto a punto de 1.9 Å.

4.2.5 Espectroscopia de infrarrojo (IR)

Ésta técnica se utilizó para caracterizar el catalizador nanoestructurado.

Es una técnica que cualifica y cuantifica las diferentes frecuencias en la porción infrarroja del espectro electromagnético que absorben las moléculas en vibración de una muestra. El objetivo principal de los análisis espectroscópicos IR es determinar los grupos funcionales en una muestra, debido a que cada uno absorbe frecuencias características de radiación IR. Se trata de un procedimiento muy empleado para elucidar estructuras e identificar compuestos.

La radiación IR abarca una sección del espectro electromagnético desde 13,000 hasta 10 cm^{-1} . Por lo general, la información que recopila esta técnica se presenta

en un espectro con intensidad de absorción o porcentaje de transmitancia en función de longitud de onda o de número de onda.

La región IR se puede dividir en IR cercano ($13,000\text{--}4,000\text{ cm}^{-1}$), IR medio ($4,000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$) e IR lejano ($200\text{--}10\text{ cm}^{-1}$) y tiene fronteras con la luz visible roja y las microondas.

Existen dos modos principales de vibración: alargamiento y flexión. La absorción de luz infrarroja de cierta frecuencia excita a cada molécula desde su estado fundamental hasta un estado excitado, produciéndose la vibración. Una molécula absorberá energía cuando ésta sea igual a la necesaria para que se produzca una transición vibracional, lo que resulta en que la molécula vibra de un modo determinado gracias a la energía que se le ha suministrado.

La frecuencia o longitud de onda de absorción es función de la masa relativa de los átomos, de la fuerza de los enlaces y la geometría de la vibración. Esto hace posible asignar frecuencias características de alargamiento y flexión a grupos funcionales específicos.

Únicamente se registrará un pico en el espectro de infrarrojo en el caso de que el movimiento de vibración, alargamiento o flexión, vaya acompañado de un cambio en el momento dipolar de la molécula. Así mismo, mientras más polar sea un enlace, más intenso será el pico correspondiente a su frecuencia de vibración [48].

Se utilizó la espectroscopia IR, en el presente trabajo, para caracterizar el catalizado nanoestructurado. Los espectros fueron obtenidos con el equipo Varian 640-IR.

4.3 Evaluación catalítica del material sintetizado

Para evaluar el desempeño del material nanoestructurado, se utilizó como catalizador en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol.

4.3.1 Producción de biodiesel

La reacción de transesterificación se llevó a cabo en un reactor operado por lotes marca Parr. Las cantidades utilizadas fueron: 27.0 g de aceite de soya (Marca Nutriolli, grado alimenticio), 25.6 mL de metanol anhidro (Marca Aldrich, 99.8 %),

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

que corresponde a una relación molar alcohol:aceite de 20:1 y 0.5 g de catalizador (1 % en peso respecto a la masa total de la mezcla reaccionante). Se realizaron reacciones a 15, 30, 60, 90, 120 y 150 min a cada una de las siguientes temperaturas: 70, 80, 90 y 100 °C; controlando y manteniendo constante la agitación y la temperatura, mediante una mantilla de calentamiento y una consola control.

Tras finalizar la reacción, la mezcla heterogénea se centrifugó a 5000 rpm durante 5 minutos para separar el catalizador. Posteriormente, la mezcla líquida se vertió en un embudo de separación. Todas las muestras se mantuvieron en reposo durante una semana hasta completar la separación de fases.

Se definió la nomenclatura de cada muestra de biodiesel utilizando las condiciones de temperatura y tiempo a las que se llevó a cabo la reacción. Por ejemplo, la muestra 100-030 corresponde a la reacción a 100 °C durante 30 minutos. De aquí en adelante se utilizará esta nomenclatura para referirse a las muestras de biodiesel.

En la **Figura 4.5**, se presenta la imagen de una muestra de la mezcla después de la reacción cuando se ha separado por completo, en ella se pueden observar dos fases bien definidas; la fase superior es la que contiene al biodiesel y la inferior es la mezcla de glicerina y alcohol remanente de la reacción. Después de esta etapa se puede llevar a cabo la caracterización del biodiesel.



Figura 4.5. Fases presentes durante la separación de biodiesel.

4.4 Caracterización del biodiesel obtenido

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

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear fue desarrollada a finales de los años cuarenta para estudiar los núcleos atómicos. En 1951, se demostró que la espectroscopia de resonancia magnética nuclear podía ser utilizada para determinar las estructuras de los compuestos orgánicos. Puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta condición se cumple en los átomos de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P , que son magnéticamente activos, es decir, poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y generan un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes.

En ausencia de un campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo, cuando una muestra se coloca en un campo magnético, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín α , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β . Existen más núcleos en el estado de espín α que en el β . En la **Figura 4.6** se representa la orientación de espines en ausencia y presencia de un campo magnético.

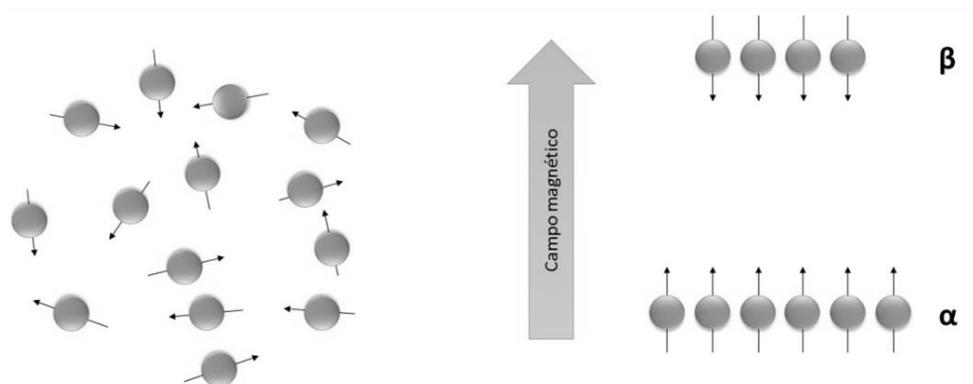


Figura 4.6. Orientación de los espines de los átomos, al azar sin la influencia de un campo magnético y en estado α o β con la influencia de un campo magnético.

La diferencia de energía entre los dos estados de espín α y β , depende de la fuerza del campo magnético aplicado. Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín.

El término resonancia magnética nuclear procede del hecho de que los núcleos están en resonancia con la radiación de radiofrecuencia (radiación rf), es decir, los núcleos pasan de un estado de espín a otro como respuesta a la radiación rf a la que son sometidos. Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín α son promovidos al estado de espín β . Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía entre los estados de espín α y β . El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra mediante una gráfica de intensidad contra frecuencia, que es llamado espectro de RMN.

En cualquier molécula la nube electrónica que existe alrededor de cada núcleo actúa como una corriente eléctrica en movimiento que, como respuesta al campo magnético externo, genera una pequeña corriente inducida que se opone a dicho campo. El resultado es que el campo magnético que realmente llega al núcleo es más débil que el campo externo, por tanto, se dice que el núcleo está apantallado. Por esta razón, el campo magnético efectivo que siente un protón dentro de una molécula es siempre menor que el campo externo, y por lo tanto, para que el núcleo entre en resonancia, el campo externo debe ser mayor.

Los protones se hallan dentro de entornos electrónicos diferentes y se encuentran apantallados de diversas formas.

En la **Figura 4.7** se representa el apantallamiento de una molécula de metanol. El átomo de oxígeno retira densidad electrónica del entorno electrónico que rodea al protón del grupo hidroxilo, quedando este átomo de hidrógeno menos protegido que los protones del grupo metilo. La consecuencia es que el protón del grupo hidroxilo resuena a un campo magnético menor que los protones del grupo metilo.

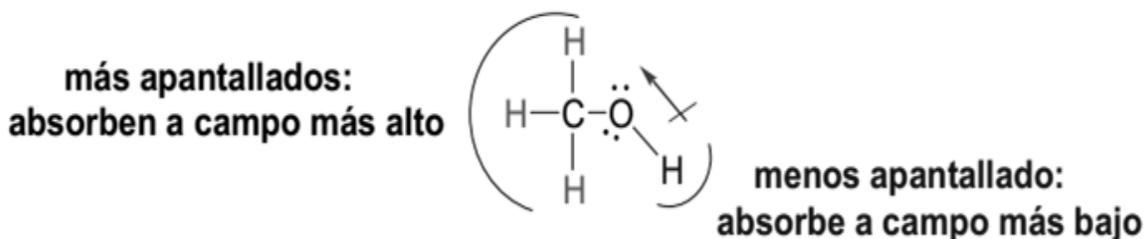


Figura 4.7. Apantallamiento de una molécula de metanol.

Por lo general, los efectos de apantallamiento de las nubes electrónicas que rodean a cada protón son diferentes, lo que provoca diversas frecuencias de emisión.

Las variaciones en las frecuencias de absorción de resonancia magnética nuclear, que tienen lugar debido al distinto apantallamiento de los núcleos, reciben el nombre de desplazamientos químicos (con unidades δ o ppm) [49].

Se han construido tablas con valores representativos de desplazamientos químicos para protones. En la **Tabla 4.1** se enlistan los valores de desplazamiento químico más representativos.

Tabla 4.1. Lista de desplazamientos químicos más comúnmente encontrados en los espectros de RMN de ^1H [49].

Tipo de protón	Desplazamiento químico (ppm)	Tipo de protón	Desplazamiento químico (ppm)
RCH_3	0.9	HC-OH	3.4 – 4
R_2CH_2	1.3	HC-OR	3.3 – 4
R_3CH	1.5	RCOO-CH	3.7 – 4.1
C=C-H	4.6 – 5.9	HC-COO-R	2 – 2.2
$\text{C}\equiv\text{C-H}$	2 – 3	HC-COOH	2 – 2.6
Ar-H	6 – 8.5	HC-C=O	2 – 2.7
Ar-C-H	2.2 – 3	RCHO	9 – 10
C=C-CH_3	1.7	R-OH	2 – 4

HC-F	4 – 4.5	Ar-OH	4 – 12
HC-Cl	3 – 4	C=C-OH	15 – 17
HC-Br	2.5 – 4	R-COOH	10 – 13.2
HC-I	2 – 4	R-NH ₂	1 – 5

G. Knothe [50] y su equipo de investigación encontraron una correlación entre el uso de espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR) con la técnica de espectroscopia de RMN de ¹H en el seguimiento de la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol.

La conversión de aceite de soya a biodiesel se puede calcular utilizando los valores de integración de los desplazamientos para protones α-CH₂ presentes en los ácidos grasos, así como los protones de ésteres metílicos en la siguiente ecuación empírica [50]:

$$X_E = 100 \times \frac{2 \times I_E}{3 \times I_{\alpha-CH_2}} \quad (4.9)$$

Donde:

X_E = rendimiento de biodiesel (%)

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

$I_{\alpha-CH_2}$ = valor de la señal integrada correspondiente a los protones α-CH₂ (localizada aproximadamente en 2.3 ppm)

Esta ecuación se utilizó para conocer la conversión en las reacciones realizadas en la presente tesis, pues las materias primas son las mismas (aceite de soya y metanol). En la **Figura 4.8** se muestran los picos de relevancia para la ecuación empírica de Knothe y en la **Figura 4.9** se señalan los protones del triglicérido y de los metil ésteres que se identifican en este espectro de RMN de ¹H.

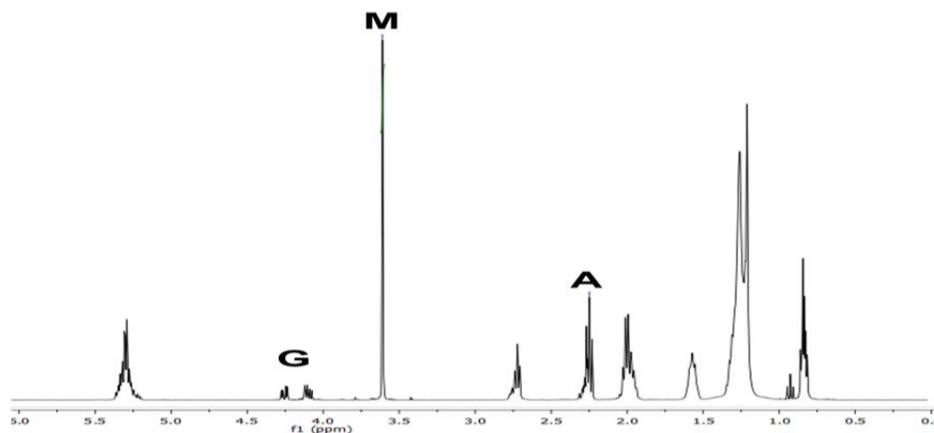


Figura 4.8. Ejemplo de un espectro de RMN de ^1H donde **A** corresponde a los protones $\alpha\text{-CH}_2$ del aceite vegetal, **G** a los protones glicéricos del aceite vegetal, y **M** a los protones de ésteres metílicos [50].

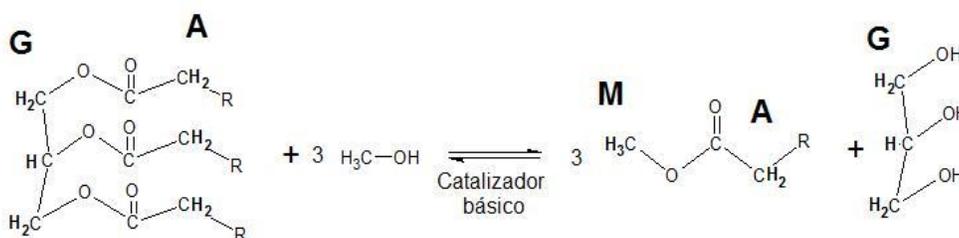


Figura 4.9. Protones de relevancia en el espectro de resonancia magnética de una muestra de biodiesel.

4.4.2 Viscosidad

La viscosidad es una propiedad característica de un fluido, inherente a la fricción que experimenta. Para cada una de las muestras de biodiesel producido, se midió de acuerdo al procedimiento de la norma ASTM-D6751 en viscosímetros de rutina Cannon-Fenske #100 y #200 (**Figura 4.10.** y **Tabla 4.2**).

Por lo general la viscosidad cinemática es uno de los primeros parámetros medidos por la mayoría de los laboratorios donde se analizan combustibles (tanto de origen fósil como biológico) debido a la importancia de la lubricación en un motor de combustión interna. Un producto fuera del intervalo de viscosidad generalmente

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

tiene un rendimiento pobre como combustible y por lo tanto se clasifica con una baja calidad.



Figura 4.10. Viscosímetro de rutina Cannon Fenske #200.

Para realizar el procedimiento, se requirió utilizar un baño de agua para mantener la temperatura del sistema a 40 °C, pues el instrumento se encuentra calibrado a esta temperatura.

Tabla 4.2. Parámetros de los viscosímetros de rutina Cannon-Fenske #100 y #200.

	Viscosímetro #100	Viscosímetro #200
K (mm ² /s ²)*	0.01680	0.1022
Intervalo de viscosidad (mm ² /s)	3 – 15	20 – 100

*K es la constante del viscosímetro.

En este tipo de viscosímetros, se determina la viscosidad cinemática de un líquido midiendo el tiempo de flujo del líquido desde el menisco superior hasta que cae al inferior en el tubo capilar del viscosímetro, bajo la influencia de la gravedad. Como se detalla en el **ANEXO B**, para calcular la viscosidad cinemática se utiliza la siguiente ecuación:

$$\nu = K t \quad (4.10)$$

Donde:

t = tiempo de flujo (segundos)

K = constante del instrumento calibrado (mm^2/s^2)

ν = viscosidad cinemática (mm^2/s)

La viscosidad de cada muestra se determinó como el promedio de tres evaluaciones, para verificar la reproducibilidad de los datos.

4.4.3 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

Debido a que permite identificar incluso pequeñas cantidades de contaminantes, la espectroscopia IR es muy útil en el área de control de calidad.

Esta técnica se utilizó para determinar la cantidad de metanol presente en las muestras de biodiesel. Se trabajó con el mismo equipo Varian 640-IR del apartado 4.2.3.

4.5 Estudio cinético

Como se detalló en el Capítulo 2 correspondiente a Antecedentes, la transesterificación de triglicéridos es un proceso que se lleva a cabo mediante tres reacciones reversibles consecutivas en presencia de un catalizador heterogéneo. Sin embargo, para efecto de simplificación en el presente estudio cinético, las etapas se condensan en la siguiente reacción global [51]:



Donde:

TG	=	Triglicérido
Me	=	Metanol
G	=	Glicerina
E	=	Éster metílico
k	=	Constante de velocidad de la reacción directa
k'	=	Constante de velocidad de la reacción inversa

La ecuación general para la velocidad de la reacción anterior se puede escribir de la siguiente forma:

$$r = -\frac{dC_{TG}}{dt} = k \cdot C_{TG}^{\alpha} \cdot C_{Me}^{\beta} - k' \cdot C_G^{\gamma} \cdot C_E^{\delta} \quad (4.12)$$

Donde:

$-\frac{dC_{TG}}{dt}$	=	velocidad de consumo de triglicéridos (mol L ⁻¹ min ⁻¹)
C_{TG}	=	concentración de triglicéridos (mol L ⁻¹)
C_{Me}	=	concentración de metanol (mol L ⁻¹)
C_G	=	concentración de glicerina (mol L ⁻¹)
C_E	=	concentración de ésteres metílicos (mol L ⁻¹)
k	=	constante de velocidad de reacción directa (min ⁻¹)
k'	=	constante de velocidad de reacción inversa (min ⁻¹)

α , β , γ y δ son órdenes de reacción para triglicérido, metanol, glicerina y ésteres metílicos, respectivamente.

En el presente trabajo, se realizaron algunas consideraciones para la determinación de los parámetros cinéticos.

Debido a que se utilizó exceso de metanol en la reacción para desplazar el equilibrio hacia la formación de productos, la reacción inversa se puede despreciar [52]. Así mismo, la consideración anterior simplifica el modelo cinético, pues se supuso que con exceso de metanol la reacción es de pseudoprimer orden con respecto a los triglicéridos, por lo tanto se reduce a la siguiente expresión [53]:

$$r = -\frac{dC_{TG}}{dt} = k \cdot C_{TG} \quad (4.13)$$

La integración de la ecuación 4.12 desde $t=0$ y $C_{TG}=C_{TG_0}$, hasta $t=t$ y $C_{TG}=C_{TG}$ da por resultado:

$$-\left[\ln(C_{TG}) - \ln(C_{TG_0})\right] = kt \quad (4.14)$$

Si la temperatura es constante, se puede determinar la concentración de triglicéridos a diferentes tiempos y conociendo la concentración inicial de triglicéridos, calcular la constante de velocidad (**Figura 4.11**).

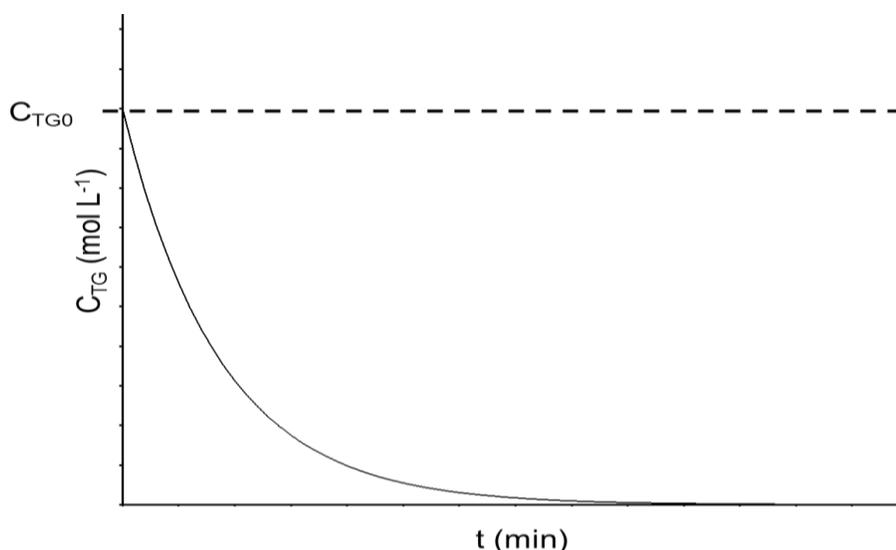


Figura 4.11. Perfil de concentraciones para una reacción de primer orden.

Del balance de materia, se puede obtener la conversión de triglicéridos [54]:

$$X_{TG} = \frac{C_{TG_0} - C_{TG}}{C_{TG_0}} \quad (4.15)$$

Donde:

X_{TG} = conversión de triglicéridos (adimensional)

Con la técnica de RMN de ^1H se cuantifica la cantidad de ésteres metílicos (biodiesel), lo que permite determinar la concentración de triglicéridos que no han reaccionado.

En la bibliografía y en trabajos previos se ha hecho la consideración de que la conversión de triglicéridos es igual al rendimiento de biodiesel, pues se desprecia la presencia de productos intermedios.

$$X_{TG} = X_E \quad (4.16)$$

Donde:

$$X_E = \text{rendimiento de biodiesel (adimensional)}$$

En la **Figura 4.12** se presenta el perfil de conversiones para una reacción de primer orden.

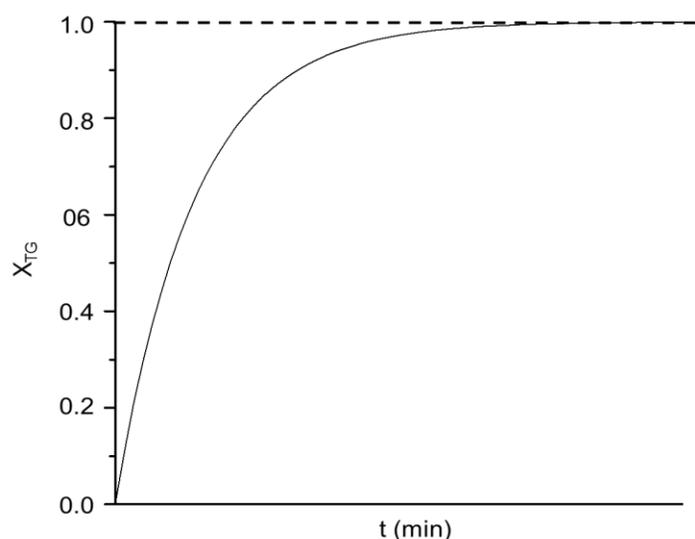


Figura 4.12. Perfil de conversiones para una reacción de primer orden.

Reacomodando la ecuación 4.14 en términos de conversión, se obtiene la siguiente expresión:

$$-\ln(1 - X_{TG}) = kt \quad (4.17)$$

Ajustando los datos experimentales a la ecuación 4.16, se pueden obtener constantes de velocidad a distintas temperaturas. Debido a que se ajusta linealmente la ecuación 4.17, la pendiente de la recta ajustada al origen es la constante de velocidad. En la **Figura 4.13** se representa la forma lineal para datos de una reacción de primer orden.

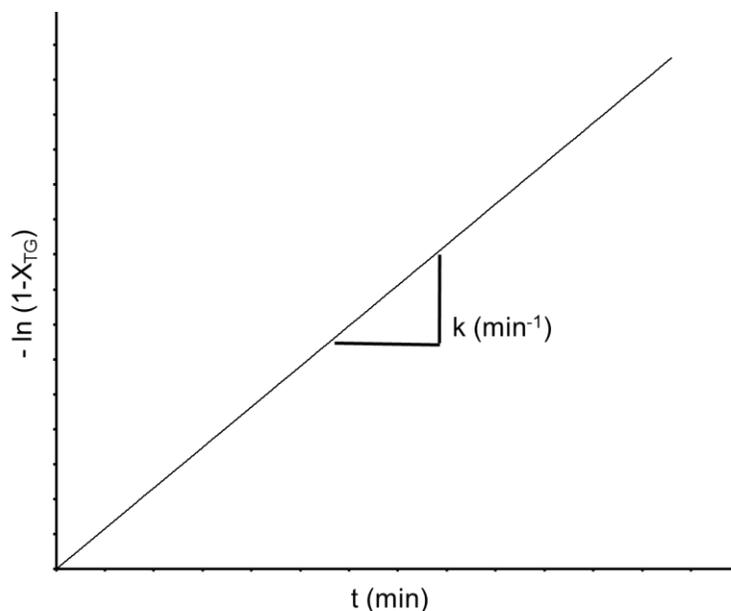


Figura 4.13. Forma lineal para una reacción de primer orden.

La relación de la velocidad de reacción con la temperatura se utiliza para calcular la energía de activación de la reacción. En cinética química, la energía de activación es la barrera energética que necesitan las moléculas para poder reaccionar.

La energía de activación (E_a) y el factor preexponencial (A) para la reacción de transesterificación se pueden obtener a partir de la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (4.18)$$

Donde:

- E_a = energía de activación (J mol^{-1})
- T = temperatura (K)
- R = constante universal de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
- A = factor preexponencial (min^{-1})

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

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (4.19)$$

Donde E_a y A se pueden determinar a partir de la pendiente y la ordenada al origen, respectivamente (**Figura 4.14**).

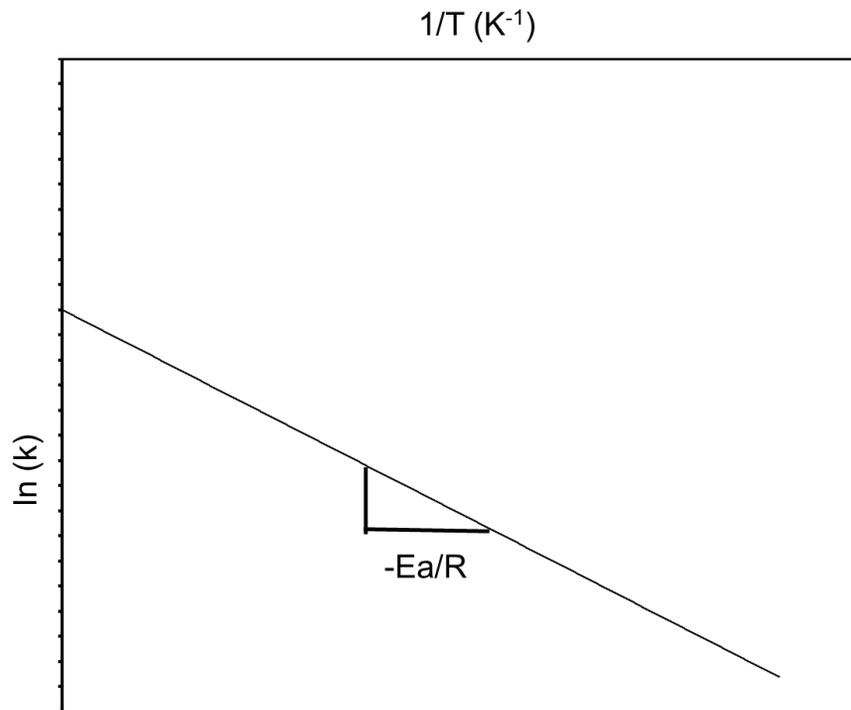


Figura 4.14. Forma lineal de la ecuación de Arrhenius.

RESULTADOS

5.1 Caracterización del material catalítico

5.1.1 Fisisorción de nitrógeno

En la **Figura 5.1** se muestran las isotermas de adsorción y desorción del precursor anatasa y del material catalítico TSN. Ambas corresponden a isotermas tipo IV con histeresis H3, de acuerdo a la clasificación IUPAC.

Al comparar las curvas, se observa un incremento en volumen de N₂ adsorbido en el material catalítico nanoestructurado con respecto al precursor, lo cual trae como consecuencia el aumento en sus propiedades texturales.

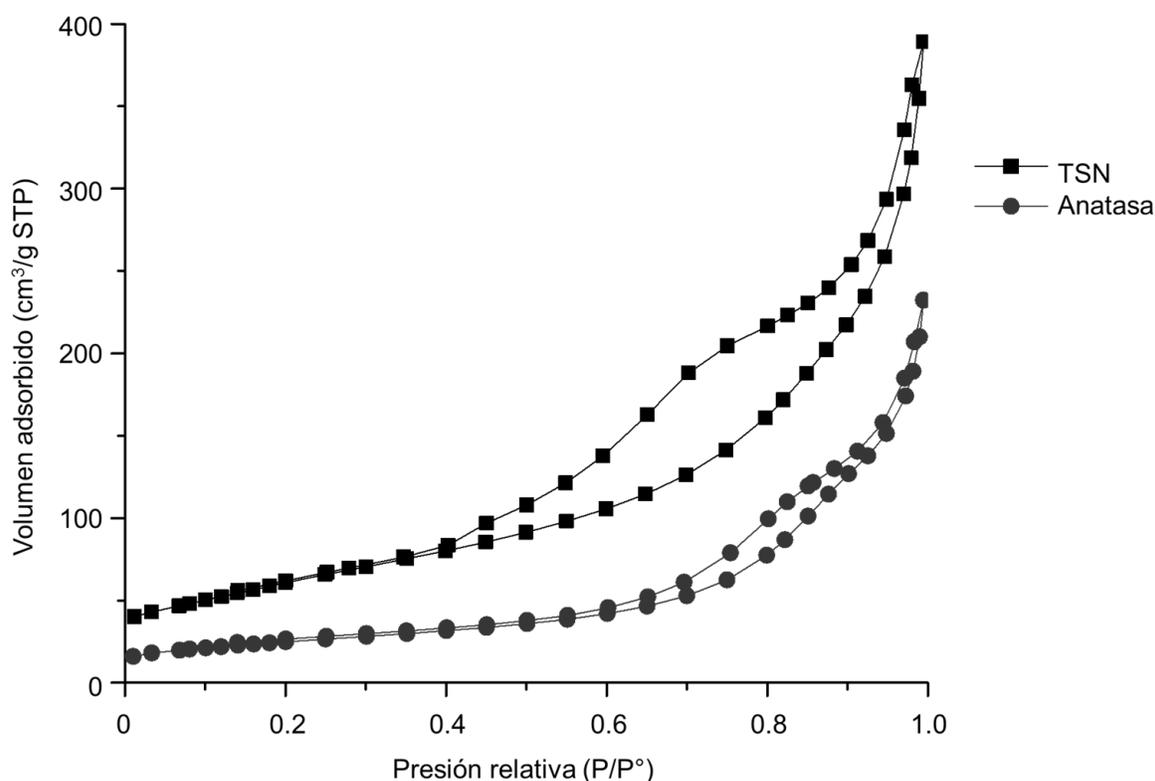


Figura 5.1. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ en TSN y anatasa.

En la **Tabla 5.1** se muestran las propiedades texturales determinadas por la técnica de fisisorción de nitrógeno. Al comparar los resultados obtenidos para el precursor

y el material sintetizado se observa que aumentó tanto el área superficial como el volumen total de poros.

Tabla 5.1. Propiedades texturales del precursor y el catalizador sintetizado.

Muestra	Área superficial BET (m ² /g)	Volumen total de poros (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)
Anatasa	89	0.37	91
TSN	222	0.61	53, 448

Otra propiedad importante del material es el diámetro de poro, en la **Figura 5.2** se muestra la distribución del diámetro de poro del precursor y del material nanoestructurado. La anatasa presenta una distribución unimodal con el máximo del diámetro de poro de 91 Å. Para el material catalítico TSN, se observa una distribución bimodal, donde el primer máximo se encuentra a 53 Å y el segundo a 448 Å.

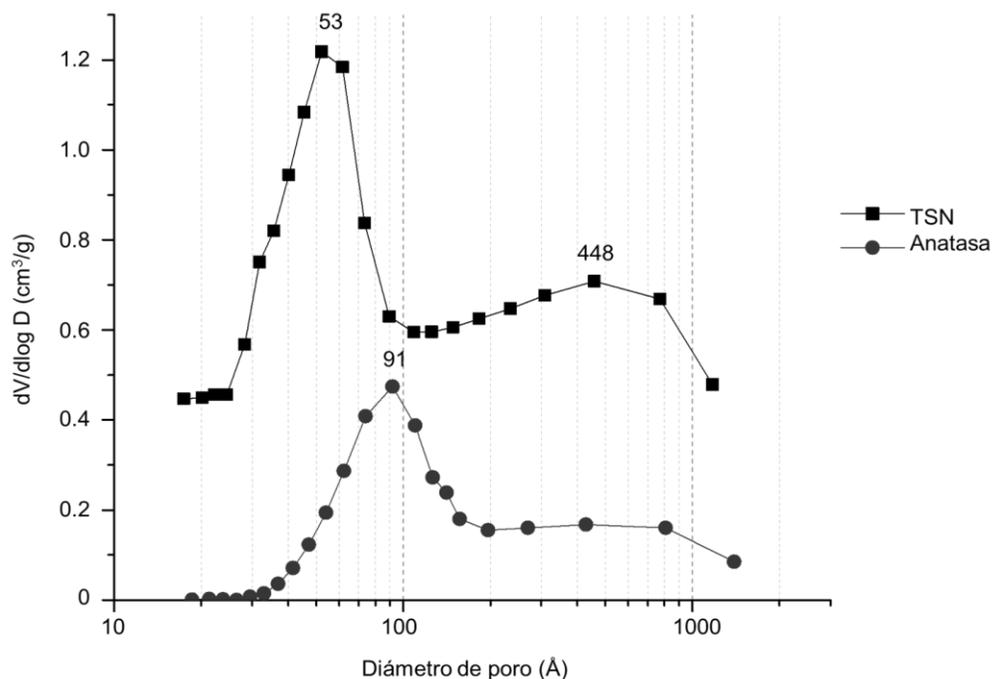


Figura 5.2. Distribuciones de diámetros de poro para TSN y anatasa obtenidos a partir de la isoterma de desorción de N₂.

5.1.2 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

El precursor utilizado y el catalizador sintetizado también se caracterizaron mediante la técnica de DRX y en la **Figura 5.3** se muestran los difractogramas obtenidos. En el difractograma correspondiente al precursor, se confirma la presencia de la fase cristalina TiO_2 anatasa. Todos los picos observados en este difractograma corresponden a esta fase cristalina. Los picos más intensos están señalados con el símbolo \bullet . Estos picos concuerdan con las señales reportadas en la tarjeta JCPDS 21-1272 (consultar **ANEXO C**). En la **Tabla 5.2** se presentan las posiciones de picos de difracción obtenidos en grados 2θ y los valores de distancias interplanares asociados.

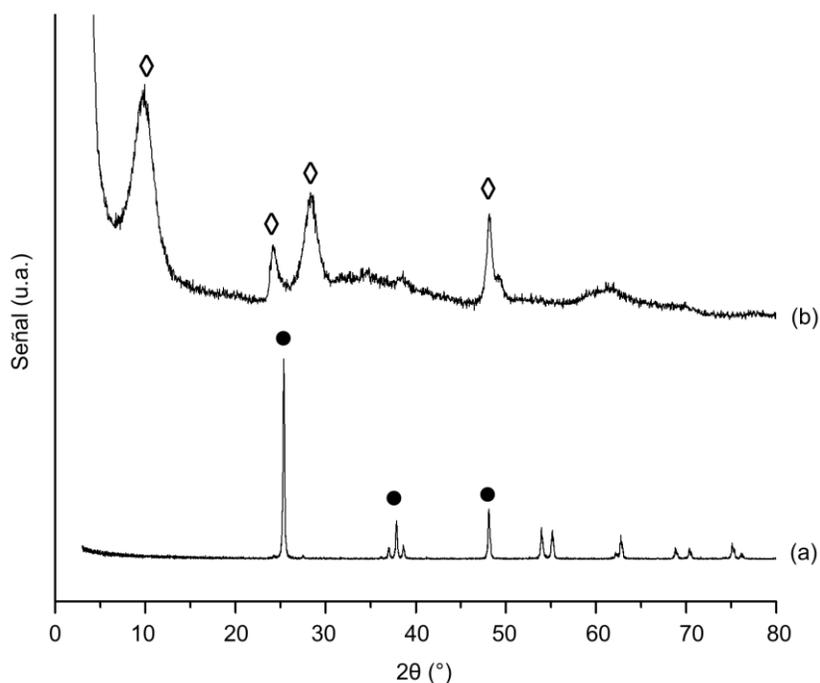


Figura 5.3. Difractogramas de rayos X de polvos de (a) anatasa y (b) TSN.

Con respecto al difractograma del material catalítico TSN (b), se observan señales que corresponden a la fase cristalina $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, las cuales se encuentran reportadas en la tarjeta JCPDS 31-1329 (**ANEXO C**). Estas señales se encuentran marcadas con el símbolo \diamond . En la **Tabla 5.3** se presentan los valores de las señales de mayor intensidad, así como los valores de distancias interplanares a los que corresponden.

Tabla 5.2. Señales más intensas características de anatasa observadas en DRX del precursor.

Pico	2 θ	d (Å)
1●	25.43	3.50
2●	37.75	2.38
3●	48.06	1.89

Tabla 5.3. Señales observadas en el patrón DRX de TSN que corresponden a la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Pico	2 θ	d (Å)
1◇	10.23	8.64
2◇	24.10	3.69
3◇	28.25	3.16
4◇	48.29	1.88

5.1.3 Desorción de CO_2 a temperatura programada (TPD- CO_2)

Para caracterizar la cantidad de sitios básicos y su fuerza en el material sintetizado se utilizó la técnica de desorción de CO_2 a temperatura programada. En la **Figura 5.4** se muestra el perfil TPD- CO_2 del materia catalítico TSN; donde se pueden observar los picos de desorción de CO_2 de sitios básicos con diferente fuerza.

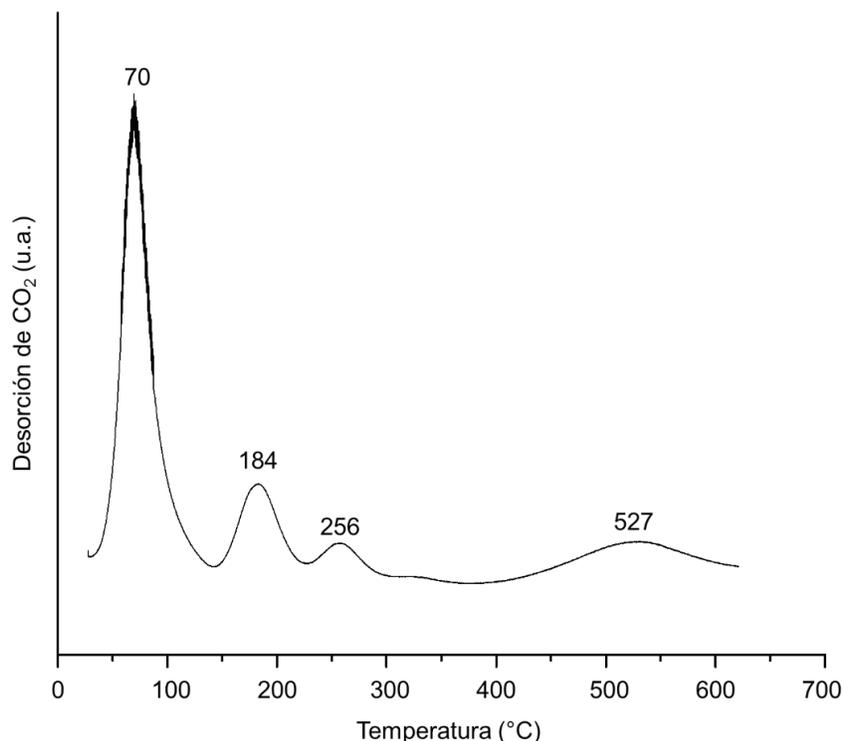


Figura 5.4. Perfil TPD- CO_2 de TSN.

El primer pico de desorción se encuentra a una temperatura cercana a 70 °C y se atribuye a la interacción de CO₂ con sitios básicos débiles; se obtuvo otra señal intermedia con un máximo a 184 °C, que corresponde a la desorción de CO₂ de sitios básicos de fuerza media y; finalmente, se observan dos picos de intensidad baja a 256 °C y 527 °C, que se relacionan con sitios básicos fuertes.

En la **Tabla 5.4** se presentan los resultados de la cuantificación de sitios básicos totales clasificados de acuerdo a su fuerza, obtenidos de la figura anterior. Aproximadamente el 35 % de la basicidad del material es de fuerza media a fuerte.

Tabla 5.4. Resultados de la caracterización de basicidad de TSN por TPD-CO₂.

Cantidad total de CO ₂ desorbido (μmol/g)	Sitios básicos débiles (μmol/g) 30-140 °C	Sitios básicos medios (μmol/g) 140-230 °C	Sitios básicos fuertes	
			(μmol/g) 230-320 °C	(μmol/g) 320-610 °C
146.9	117	12.5	3.9	13.5

5.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

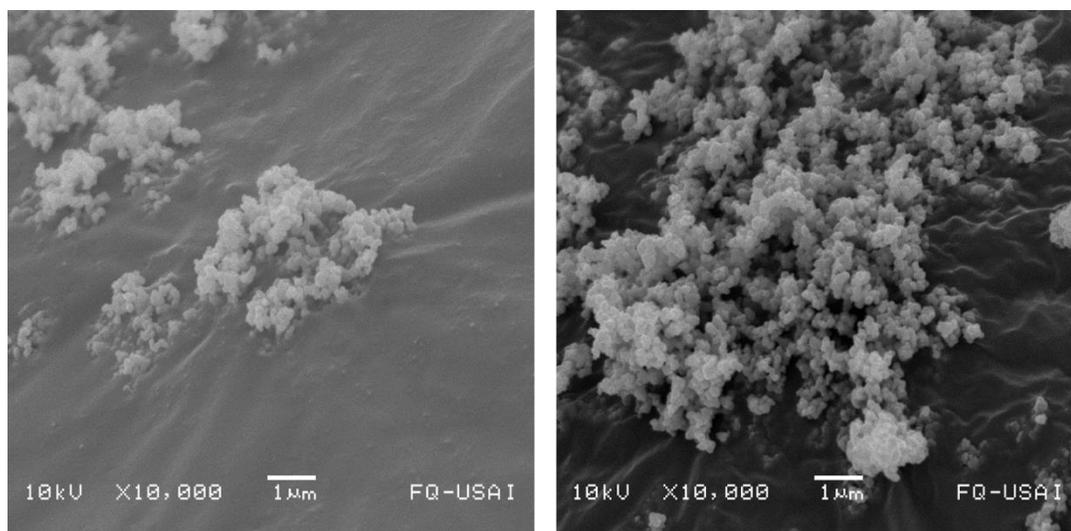


Figura 5.5. Imágenes de SEM de anatasa a escala de 1 μm.

En la **Figura 5.5** se muestran las micrografías SEM correspondientes al precursor, a escala de 1 μm . En ellas se observa que la estructura de anatasa está conformada por partículas esféricas de aproximadamente 0.26 μm , agrupadas en aglomerados con dimensiones desde 20 hasta 200 μm . No se observa la presencia de nanoestructuras.

Las imágenes del material catalítico TSN obtenidas con la técnica de SEM se muestran en la **Figura 5.6**.

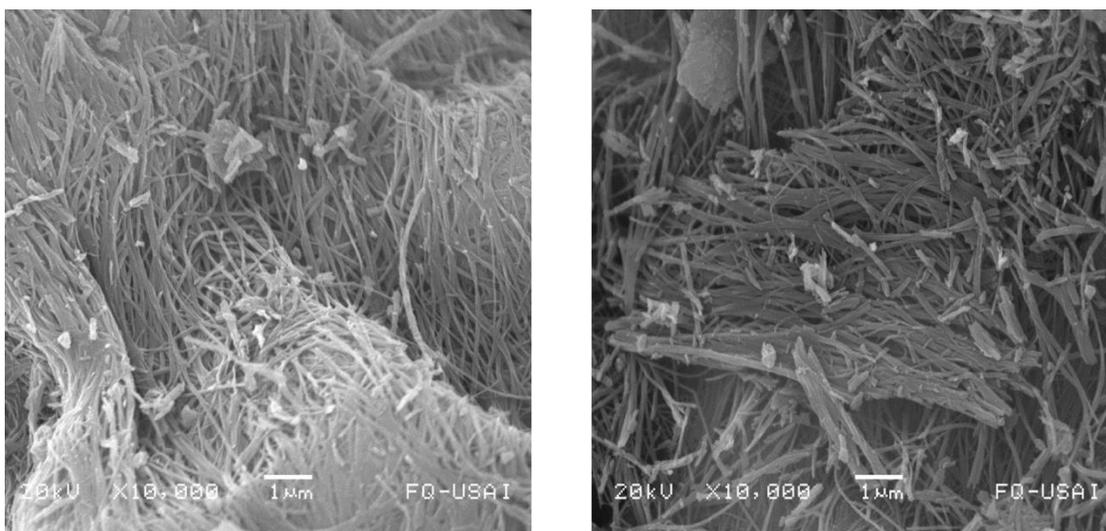


Figura 5.6. Imágenes de SEM de TSN a escala de 1 μm .

Se puede observar que tras el tratamiento hidrotérmico, la morfología del precursor se modificó. En las figuras correspondientes al catalizador TSN, se observa la presencia de hebras y fibras alargadas y entrelazadas de tamaño uniforme. En algunas de las imágenes se distinguen trazas del precursor. La resolución de la técnica no permite confirmar la presencia de nanoestructuras cilíndricas.

Mediante SEM-EDX también se determinó la composición química del material sintetizado. Los resultados se presentan en la **Tabla 5.5**, donde se puede observar que el material sintetizado presenta sodio en su composición química a diferencia del precursor.

Tabla 5.5. Composición química del precursor y el material catalítico TSN.

Material	Composición (% en peso)		
	Na	Ti	O
Anatasa	0	74.8	25.2
TSN	8.1	53.8	38.1

5.1.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

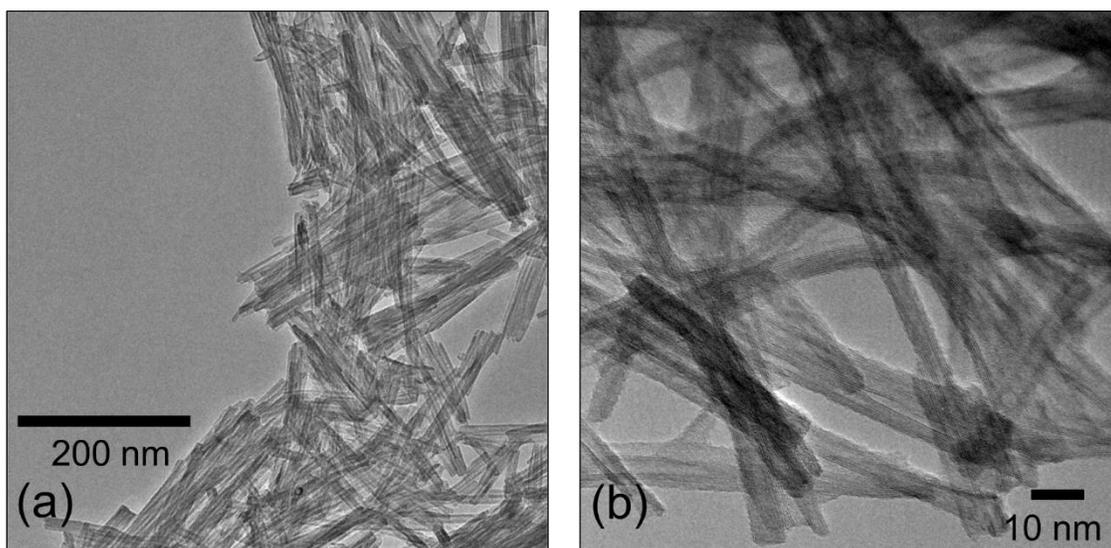


Figura 5.7. Micrografías de TEM del material catalítico TSN a escala de (a) 200 nm y (b) 10 nm.

Mediante esta técnica se corroboró la existencia de estructuras nanotubulares en el catalizador. En las micrografías que se muestran en las **Figuras 5.7 (a)** y **(b)** se observa la presencia de nanotubos de diferentes longitudes, en algunos casos superiores a los 250 nm.

En la **Figura 5.7 (b)** se observa con claridad que las nanoestructuras tubulares presentan una morfología constituida por multicapas con números desiguales de capas en cada lado. Se encuentran huecas de ambos extremos y presentan un diámetro relativamente uniforme a lo largo de su estructura entre 3 y 5 nm. En la literatura se han reportado valores de diámetro interno desde 2 hasta 20 nm [40].

En la **Figura 5.8** se muestra el patrón SAED (Selected Area Electron Diffraction) obtenido para el catalizador TSN. Los círculos concéntricos corresponden a las distancias existentes entre los distintos planos que conforman la fase cristalina $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, como se reporta en la tarjeta JPCDS 31-1329 (**ANEXO C**). Los planos de reflexión y sus distancias interplanares correspondientes se resumen en la **Tabla 5.6.**, estos planos están relacionados con las señales más intensas de esta fase cristalina.

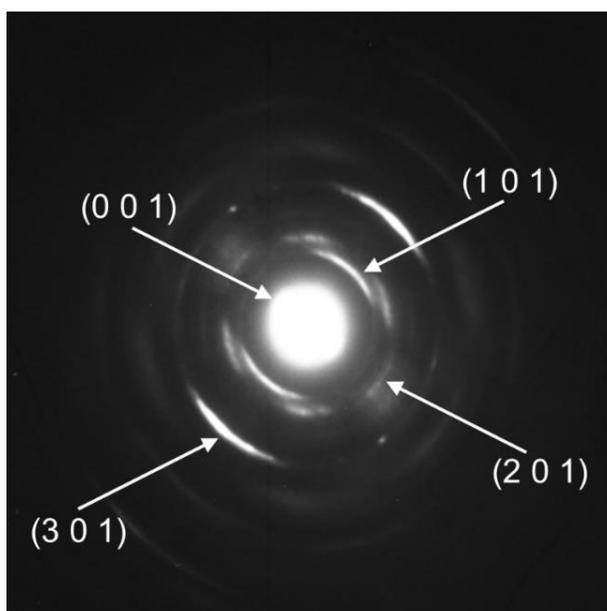


Figura 5.8. Patrón de difracción SAED del catalizador TSN.

Tabla 5.6. Parámetros de la estructura cristalina del trititanato de sodio.

d (Å)	2θ	h	k	l
8.711	10.14	0	0	1
6.877	12.96	1	0	1
3.663	24.28	2	0	1
3.062	29.14	3	0	1

5.1.6 Espectroscopia de infrarrojo (IR)

En la **Figura 5.9** se muestran los espectros IR del catalizador sintetizado y su precursor.

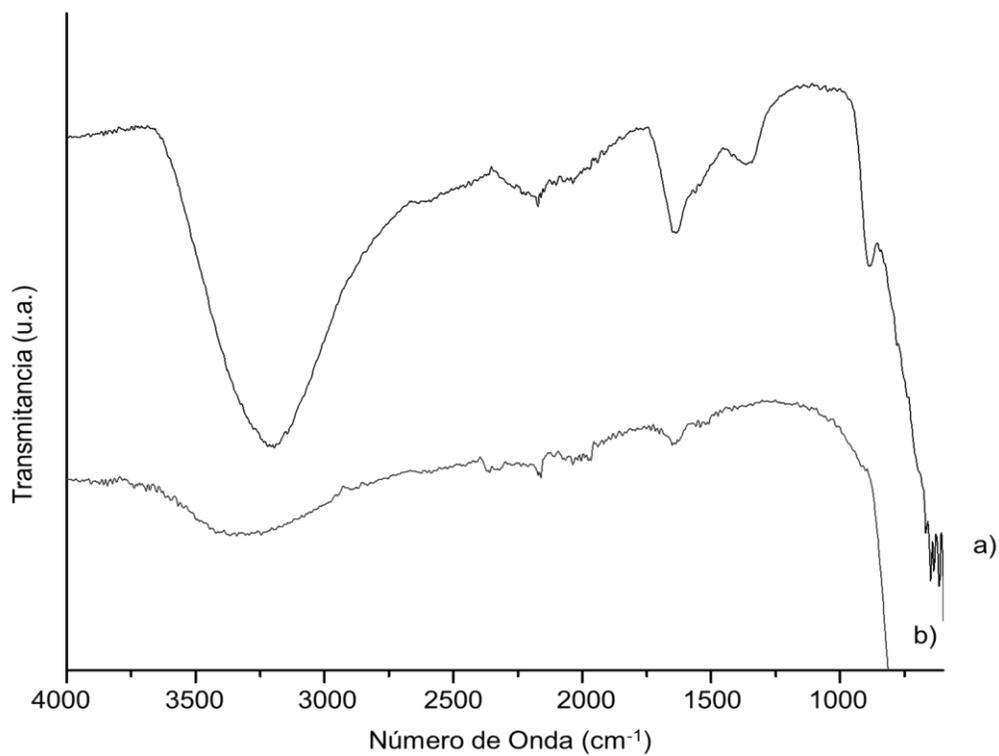


Figura 5.9. Espectro IR de (a) TSN y (b) anatasa.

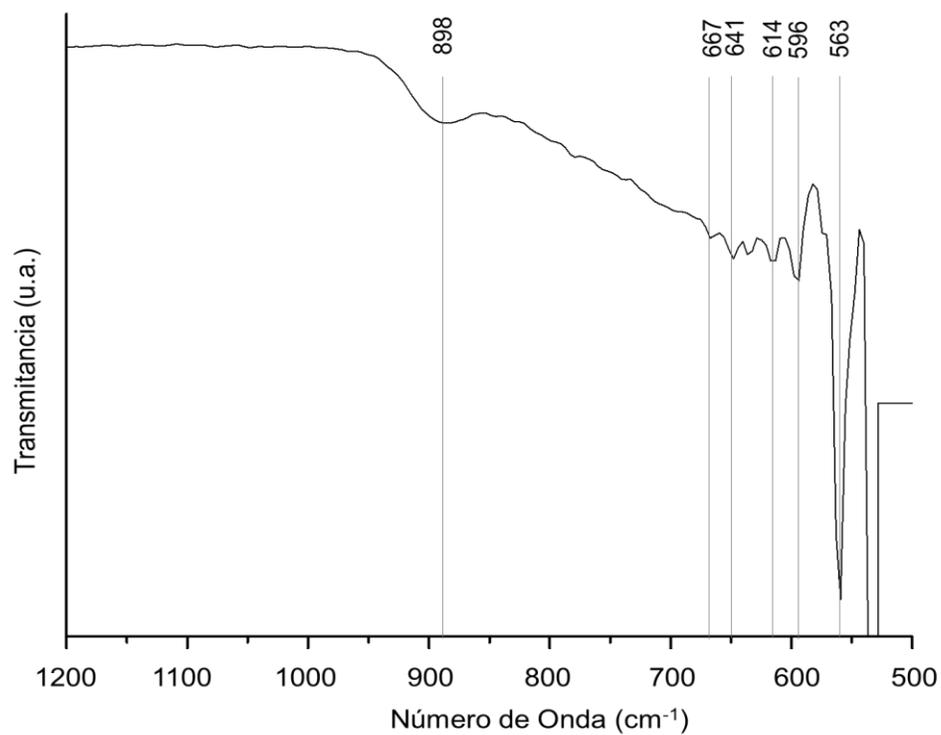


Figura 5.10. Ampliación de la región $1200\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ del espectro IR de TSN.

El material catalítico TSN muestra varias bandas características (**Figura 5.9**). La región de 500-600 cm^{-1} se asocia a enlaces Ti-O-Ti. En la región de 600-700 cm^{-1} se localizan vibraciones asignadas a enlaces Ti-O-Na. En 898 cm^{-1} la señal corresponde a vibraciones del enlace Ti-O, en su forma octaédrica TiO_6 . A 1330 cm^{-1} se localiza una señal correspondiente a vibraciones del enlace Ti-O-H. A 1318 cm^{-1} y 3283 cm^{-1} se conservan las vibraciones del grupo OH.

En la **Figura 5.10** se observa un acercamiento a la región 1200-500 cm^{-1} donde se muestran las bandas correspondientes a las vibraciones de Ti-O (563, 596 y 614 cm^{-1}), Ti-O-Na (641 y 667 cm^{-1}) y Ti-O-H (898 y 1357 cm^{-1}) [55].

En la **Tabla 5.7** se resumen las señales de las bandas encontradas en los espectros IR del catalizador TSN.

Tabla 5.7. Señales IR y asignación de bandas a TSN.

Número de onda (cm)	Tipo de enlace	Tipo de vibración
563	Ti-O	Esqueletal
596	Ti-O	Esqueletal
614	Ti-O	Esqueletal
641	Ti-O-Na	
667	Ti-O-Na	
898	Ti-O-H	Tensión
1357	Ti-O-H	
1637	O-H	Flexión
3204	O-H	Tensión

5.2 Caracterización del biodiesel producido

Como se describió en el desarrollo experimental, las reacciones se llevaron a cabo en un reactor por lotes isotérmico a presión atmosférica y agitación continua. Todas las muestras se separaron de forma adecuada en dos fases y la correspondiente a la mezcla de ésteres metílicos presentó una coloración de tonalidad amarillo muy clara. En ningún experimento se detectó la formación de jabón.

5.2.1 Rendimiento y viscosidad

Se utilizó la *ecuación 4.9* para calcular rendimientos de biodiesel a partir de la integración de los espectros RMN de ^1H obtenidos para cada muestra. En el **ANEXO D** se muestran los espectros para tres muestras de biodiesel. Los resultados completos se presentan en la **Tabla 5.8**. Adicionalmente, se midió la viscosidad cinemática del aceite de soya, obteniéndose un valor de $31.2 \text{ mm}^2/\text{s}$, así como de las muestras de biodiesel obtenidas.

En la **Figura 5.11** se relaciona el rendimiento de biodiesel con el tiempo de reacción a cada una de las temperaturas evaluadas.

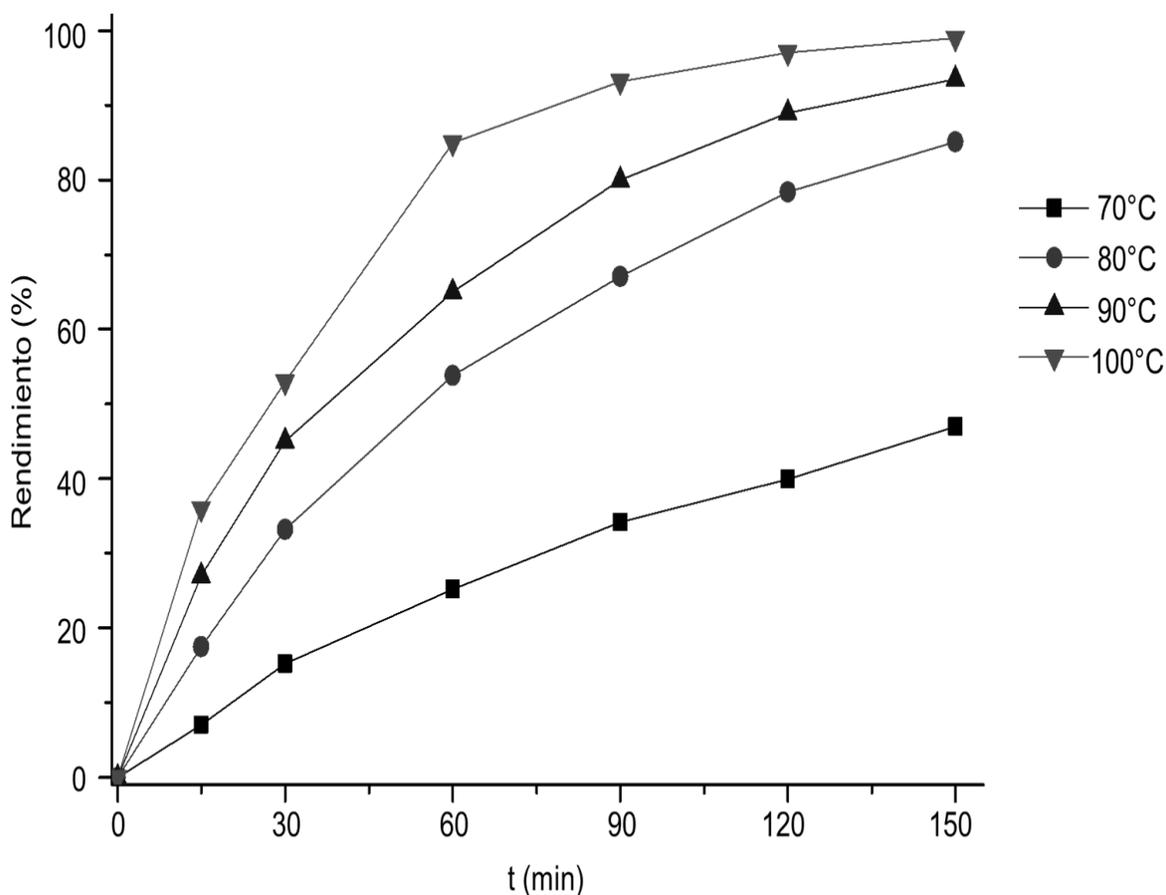


Figura 5.11. Rendimiento de biodiesel obtenido a diferentes temperaturas.

Es importante resaltar que los datos de rendimiento contra tiempo a cada una de las temperaturas evaluadas presentan similitudes con la curva teórica que se mostró como ejemplo para una reacción de primer orden en la **Figura 4.11**.

Tabla 5.8. Rendimiento y viscosidad cinemática de biodiesel producido a distintas temperaturas.

Muestra	Temperatura (°C)	Rendimiento (%)	Viscosidad cinemática (mm ² /s)
70-015	70	7	22.4
70-030		15	18.2
70-060		25	15.9
70-090		34	15.7
70-120		40	14.3
70-150		47	12.1
80-015	80	18	19.1
80-030		33	11.7
80-060		54	9.2
80-090		67	7.6
80-120		78	7.3
80-150		85	6.7
90-015	90	27	11.8
90-030		45	8.3
90-060		65	7.3
90-090		80	6.6
90-120		89	5.8
90-150		94	4.2
100-015	100	36	7.7
100-030		53	7.3
100-060		85	5.7
100-090		93	4.3
100-120		97	4.1
100-150		99	3.8

En todas las reacciones evaluadas, los rendimientos presentaron valores más grandes cuando el tiempo de reacción y las temperaturas fueron mayores.

En la **Figura 5.12** se muestra la relación entre viscosidad y rendimiento de biodiesel de las muestras evaluadas. Se puede apreciar que la viscosidad tiene una tendencia a disminuir significativamente a valores altos de rendimiento, y depende de la temperatura a la que se llevó a cabo la reacción de transesterificación, esto se debe a que a mayor temperatura de reacción hay una conversión a biodiesel más grande y como los ésteres metílicos son menos viscosos que los triglicéridos, la viscosidad disminuye en las muestras con conversiones más altas (temperaturas de reacción de 90 y 100 °C durante tiempos de reacción prolongados).

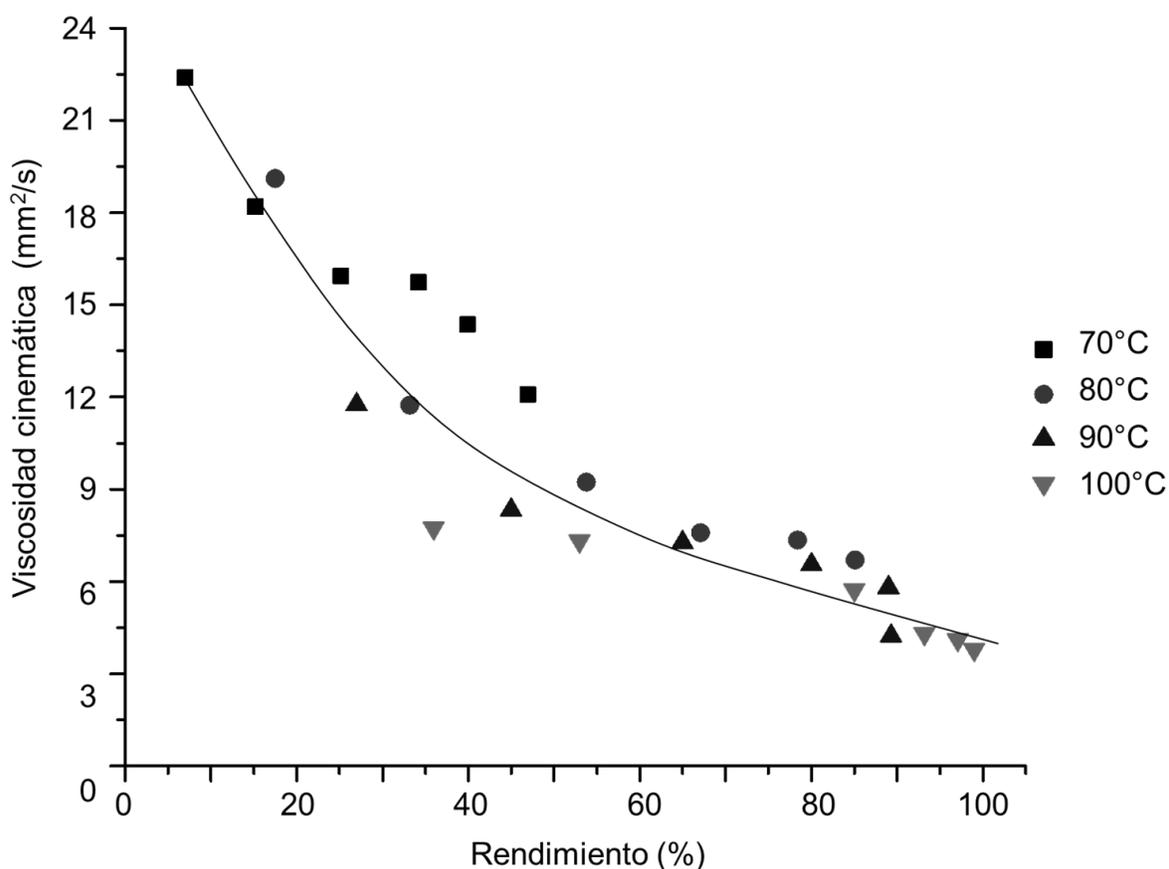


Figura 5.12. Relación entre viscosidad y rendimiento de ésteres de metilo en las muestras evaluadas.

5.2.2 Espectroscopia de infrarrojo (IR)

En la **Figura 5.13** se muestran los espectros IR del aceite de soya, metanol y una muestra de biodiesel (90-150). Se identifican las señales principales del grupo funcional carbonilo en las curvas (a) y (b). Se observa una señal en el espectro IR de aceite a aproximadamente 1155 cm^{-1} , correspondiente al enlace C-O mientras que el enlace C=O a 1739 cm^{-1} . En el espectro de biodiesel se encuentran las anteriormente mencionadas señales, a 1168 cm^{-1} y 1743 cm^{-1} , respectivamente. Ambas señales se desplaza en el espectro de biodiesel debido a la presencia del grupo metilo cerca del carbonilo.

En el espectro de aceite de soya (b) se observa una banda a 1457 cm^{-1} que se puede asignar al grupo metilo, mientras que en el espectro de biodiesel en esta región se observan dos señales (1462 y 1434 cm^{-1}).

La señal característica en el espectro de metanol (c) a 3309 cm^{-1} , relacionada con una vibración de tensión del grupo funcional OH, se desvanece casi por completo en el espectro de biodiesel, lo que indica que la cantidad de metanol en la muestra de biodiesel es despreciable.

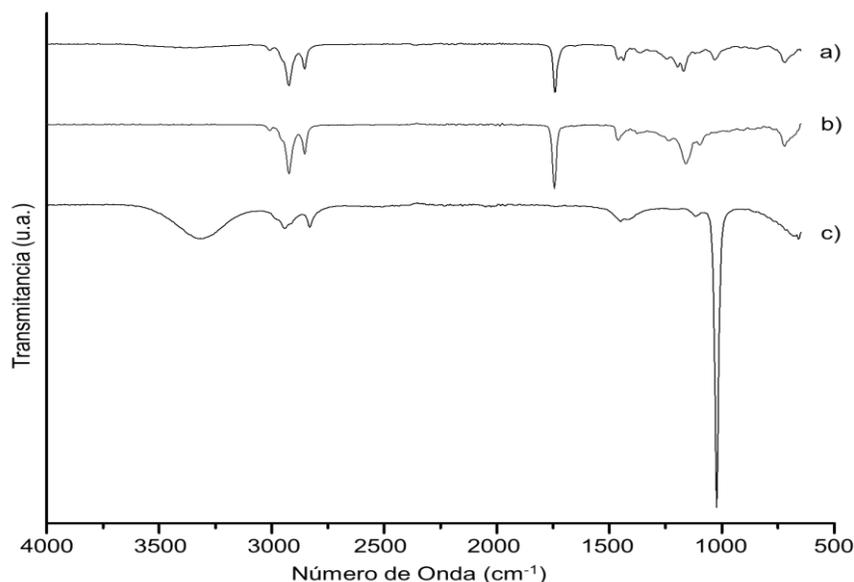


Figura 5.13. Espectro IR del producto (a) biodiesel y las materias primas (b) aceite, (c) metanol.

En las **Figuras 5.14** y **5.15** se muestran los espectros IR de las muestras de biodiesel obtenido a 70 y 100 °C, respectivamente.

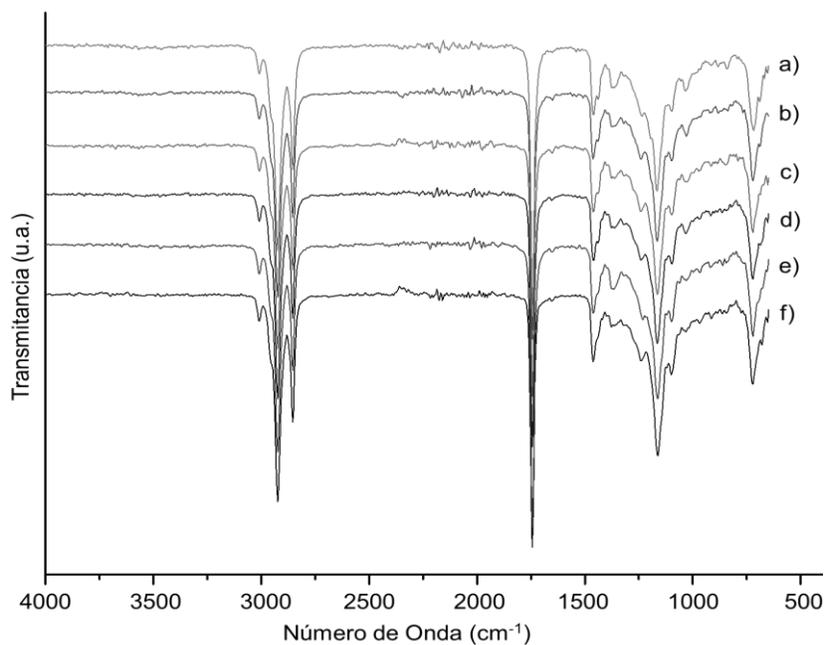


Figura 5.14. Espectros de IR de las muestras de biodiesel (a) 70-150, (b) 70-120, (c) 70-90, (d) 70-60, (e) 70-30, (f) 70-15.

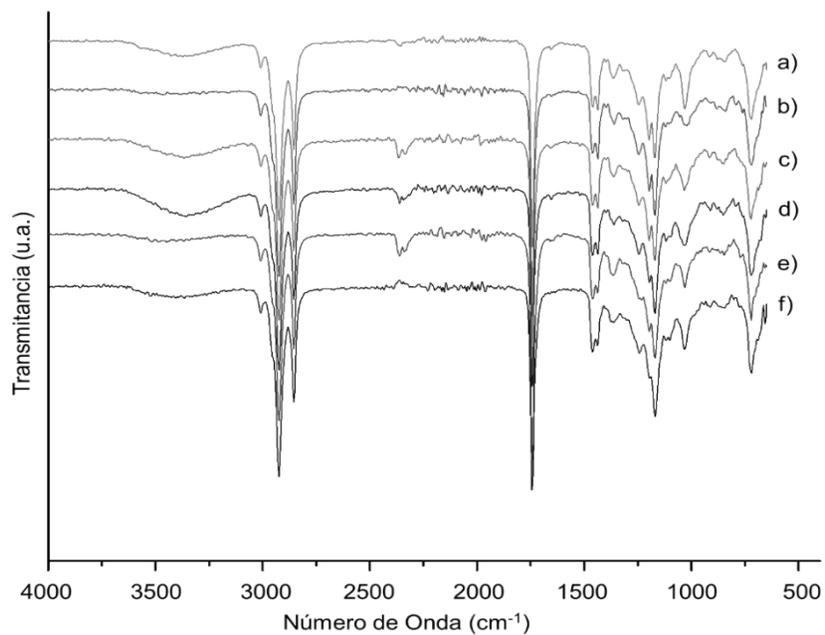


Figura 5.15. Espectro IR de las muestras de biodiesel (a) 100-150, (b) 100-120, (c) 100-90, (d) 100-60, (e) 100-30, (f) 100-15.

Se compararon los espectros de todas las muestras de biodiesel agrupados por temperatura y se encontraron similares. Las pequeñas diferencias se observaron sólo para la señal a 3309 cm^{-1} correspondiente a las trazas de metanol, sin encontrar mayor diferencia entre los espectros en las señales principales.

5.3 Estudio cinético

Anteriormente se ha explicado que en el presente trabajo se realizó la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol utilizando un exceso considerable del alcohol. Por lo anterior, se consideró al proceso de producción de biodiesel como una cinética de la reacción irreversible de pseudoprimer orden con respecto al aceite, siendo la reacción del orden cero para metanol. Se procedió a obtener los gráficos de $-\ln(1-X_{TG})$ como función del tiempo para los resultados obtenidos a diferentes temperaturas (**Figura 5.16**).

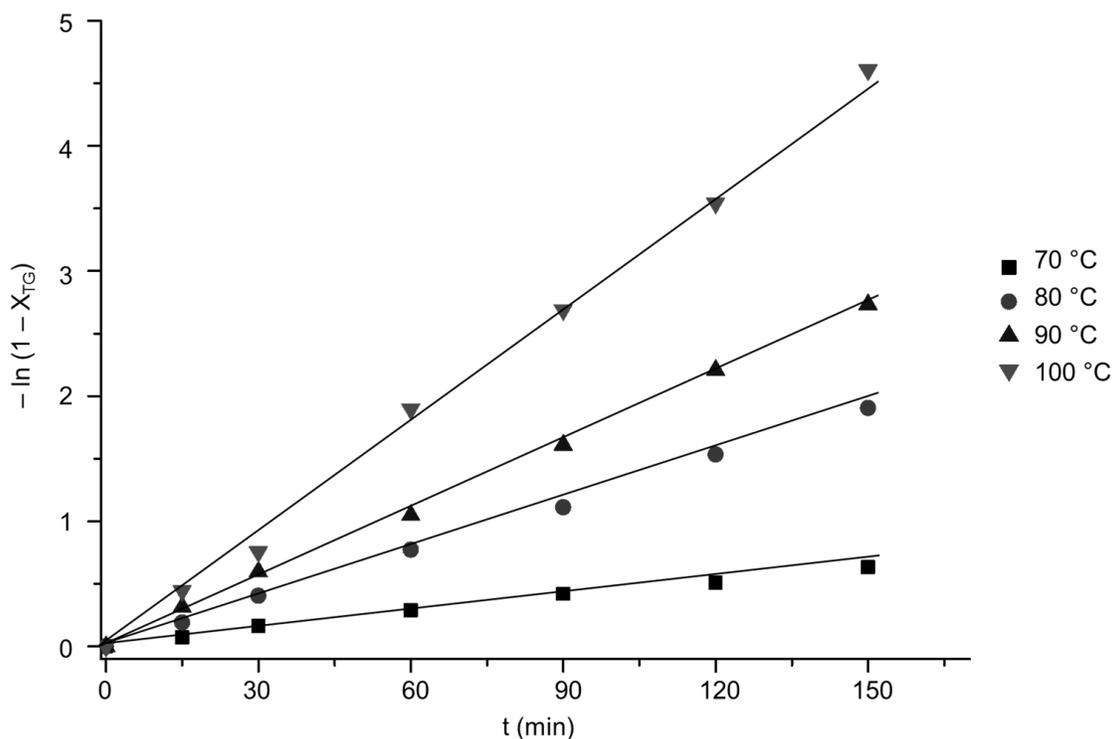


Figura 5.16. Ajuste de los datos experimentales obtenidos a 70, 80, 90 y 100 °C a la cinética de una reacción irreversible del orden 1. Para todos de los resultados se utilizaron los mismos lotes de aceite de soya, metanol y catalizador.

En la **Tabla 5.9** se presentan los valores de los coeficientes de reacción obtenidos de los gráficos anteriores.

Tabla 5.9. Constantes de velocidad obtenidas a diferentes temperaturas de reacción.

T(°C)	k (min ⁻¹)	Error Estándar	r ²
70	43 x 10 ⁻⁴	1.48 x 10 ⁻⁴	0.97
80	112 x 10 ⁻⁴	1.28 x 10 ⁻⁴	0.98
90	178 x 10 ⁻⁴	2.68 x 10 ⁻⁴	0.99
100	257 x 10 ⁻⁴	6.49 x 10 ⁻⁴	0.99

Se observa que el coeficiente de reacción aumenta 5 veces al elevar la temperatura de reacción de 70 a 100 °C. Con los valores de k de la **Tabla 5.8** se hizo el gráfico de $\ln k$ vs $1/T$ en el intervalo de temperaturas estudiado, el cual se presenta en la **Figura 5.17**.

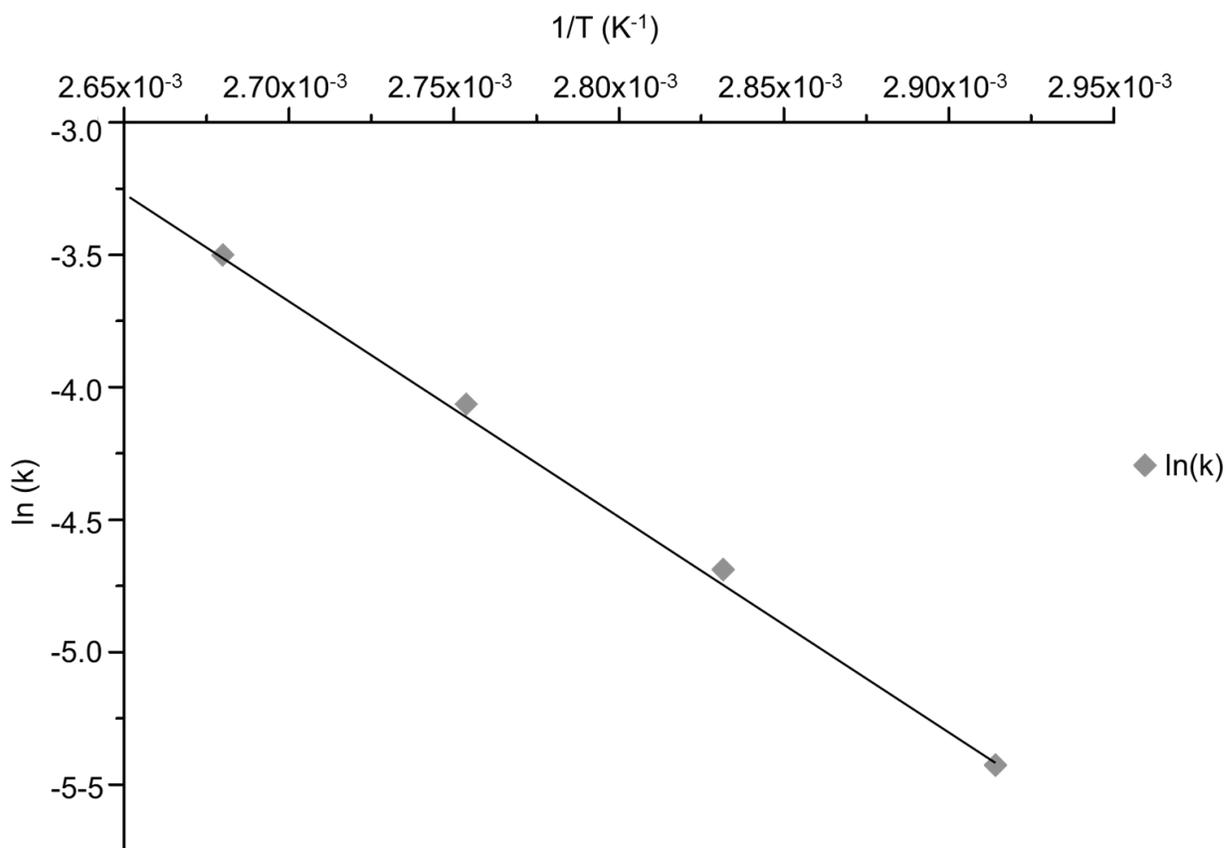


Figura 5.17. Gráfica de la forma lineal de la ecuación de Arrhenius.

En las **Tablas 5.10** y **5.11** se presentan los resultados para la energía de activación y el factor preexponencial calculados, así como el coeficiente de correlación de la regresión lineal.

Tabla 5.10. Resultados de la regresión lineal del modelo de Arrhenius.

	Valor	Error Estándar	r ²
Intersección	13.99	0.59	0.99
Pendiente	-7209.3	212.80	

Tabla 5.11. Energía de activación y factor preexponencial de la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol catalizada con TSN.

Ea (kJ mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)
59.9	1.19 x10 ⁶

En el capítulo de Discusión de resultados se hace un análisis más detallado de los resultados obtenidos para la energía de activación y se compara con valores reportados en la literatura.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las propiedades texturales del catalizador TSN sintetizado determinadas por la técnica de fisisorción de nitrógeno, confirman un aumento de volumen total de poros equivalente a 1.65 veces el volumen correspondiente al precursor TiO_2 . La misma tendencia se observa para el valor de área superficial, la cual aumenta de $89 \text{ m}^2/\text{g}$ (precursor) a $222 \text{ m}^2/\text{g}$ (TSN).

Como se reportó en el Capítulo de Resultados, la isoterma de adsorción y desorción de N_2 sobre TSN se clasificó como de Tipo IV de acuerdo a la IUPAC y presenta histéresis H3, característica de materiales con poros en forma de rendijas o que presentan bordes como cubos de tamaño y forma uniforme. Esto concuerda con lo reportado en investigaciones previamente publicadas [56].

Para la distribución de diámetros de poro, el precursor de anatasa presenta una distribución unimodal con diámetro de poro de 9.1 nm , el cual corresponde a espacios vacíos entre partículas de TiO_2 . Para TSN se identificó una distribución bimodal. El primer máximo a 5 nm , se asocia a los poros dentro de los nanotubos y el segundo a 44 nm , se relaciona a los espacios vacíos entre agregados de nanotubos. Esto se confirma con las imágenes obtenidas mediante la técnica TEM, donde se midió un diámetro de poro interno entre 3 y 5 nm .

Se puede observar en los resultados de rayos X de polvos, que las señales correspondientes al precursor desaparecen por completo en el difractograma correspondiente al catalizador TSN, lo que confirma su transformación en $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ durante el tratamiento hidrotérmico con NaOH 10 M .

La primera señal en el difractograma de TSN, representa la distancia entre láminas que forman nanotubos y se asocia al contenido de sodio presente a la muestra. Mientras más porcentaje de sodio hayan retenido los nanotubos, más intensa será la señal debido que el sodio se incorpora entre las láminas enrolladas que forman la estructura nanotubular.

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Con base en los resultados de TDP-CO₂, se concluye que en el material catalítico TSN los sitios básicos débiles y medios fueron predominantes. Sólo una pequeña fracción de sitios básicos (12 %) corresponde a sitios básicos fuertes. Los resultados son similares a los reportados por P. Hernández-Hipólito y colaboradores en una investigación previa [51].

Mediante la técnica de SEM, se determinó que el contenido de sodio en el catalizador TSN fue de 8 % en peso. Este resultado confirma que los iones de sodio se incorporaron a la estructura del material sintetizado y se mantuvieron a pesar de que tras su síntesis fue sometido a un lavado con agua desionizada. La anterior aseveración se confirma con los resultados de DRX, donde se identificaron señales correspondientes a la fase cristalina Na₂Ti₃O₇.

Las imágenes TEM confirman la presencia de estructuras nanotubulares y la agrupación de las mismas respalda la distribución bimodal de diámetros de poro. Los diámetros externos de los tubos se encontraron en el intervalo de 6-8 nm, los internos de 3-5 nm y su longitud entre 100-250 nm, la presencia de las nanoestructuras tubulares también fue confirmada mediante el patrón SAED, que se asemeja a lo publicado en investigaciones previas [39, 57, 58].

La evaluación de la actividad catalítica del material sintetizado se llevó a cabo mediante la transesterificación de aceite de soya con metanol en condiciones de reacción (relación molar metanol: aceite, cantidad de catalizador) previamente optimizadas en el trabajo [51]. Como se confirma en los resultados, el material TSN fue capaz de catalizar la reacción debido a su carácter básico, consecuencia de su alto contenido de sodio (8 % en peso).

En general, el rendimiento de metil ésteres aumentó cuando el tiempo de reacción y la temperatura fueron más altos. Las muestras con rendimientos superiores a 83 %, cumplen las especificaciones de viscosidad requeridas por las normas ASTM D6751-08 [11] y EN 14214 [12].

Se comprobó que la actividad del catalizador no cambió a lo largo de la reacción. Esto se corrobora debido a que se obtienen valores de constantes de velocidad de

reacción muy similares cuando se utiliza la serie de datos completa, los datos a tiempos cortos o a tiempos largos.

Para el catalizador TSN se obtuvo una energía de activación de 59.9 kJ mol^{-1} la cual puede ser comparada con las asociadas a otros catalizadores heterogéneos empleados para la producción de biodiesel.

En diversas publicaciones han reportado valores de energía de activación para el uso de catálisis homogénea (utilizando como catalizadores NaOH, KOH y CH_3ONa) en un intervalo de 33.6 a 84 kJ mol^{-1} .

En la literatura no es común que se reporten resultados de E_a para la reacción de transesterificación en catálisis heterogénea, ya que se reportan únicamente resultados de conversión de aceite a los ésteres. Debido a esta limitación, no se encontraron experimentos en los cuales las condiciones de reacción reportadas coincidieran con las utilizadas en el presente trabajo.

En la **Tabla 6.1** se enlistan energías de activación y las condiciones a las que se llevaron a cabo los estudios cinéticos para distintos catalizadores heterogéneos.

Para los dos resultados obtenidos con CaO, en ambos casos se utilizaron aceites de diferente origen y calidad en comparación con el aceite de soya grado alimenticio utilizado en este trabajo. Las cantidades de catalizador son mayores a las utilizadas en el presente trabajo, mientras que la cantidad de metanol utilizada en relación con la de aceite vegetal es menor. El valor de la energía de activación del material TSN (59.9 kJ mol^{-1}) se encuentra a la mitad de ambos experimentos (43 y 79 kJ mol^{-1}). La gran desvenaja que presentan estos materiales (óxidos metálicos) es su pretratamiento térmico a temperaturas muy elevadas (500 - $900 \text{ }^\circ\text{C}$).

El valor de energía de activación utilizando arcilla de coalín como catalizador heterogéneo es el más pequeño, de los reportados en la tabla anterior (aproximadamente cuatro veces menor al obtenido en el presente trabajo para TSN). La diferencia más importante, es que se utilizó un 50% en peso de catalizador y que para activarlo se requirió el pretratamiento térmico más largo en la lista de materiales a comparar.

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para los materiales que no requirieron pretratamiento térmico, $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ y $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$, el intervalo de energías de activación fue de 46 a 71 kJ mol^{-1} ,

Tabla 6.1. Resultados de energías de activación para transesterificación de aceite encontrados en la bibliografía.

Catalizador	Ea (kJ mol^{-1})	Condiciones	Ref
CaO	43	Aceite de palma 6 % en peso de catalizador Metanol:aceite = 12:1 (Catalizador calcinado a 850 °C/2 h, con un 45 % en peso de CaCO_3)	[59]
CaO	79	Aceite de desecho 2 % en peso de catalizador Metanol:aceite = 6.03:1 (Catalizador calcinado a 900 °C/3.5 h)	[53]
Arcilla de Caolín	14	Aceite de soya 50 % en peso de catalizador Metanol:aceite = 20:1 (Catalizador calcinado a 500 °C/6 h)	[54]
$\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$	71	Aceite de soya 1 % en peso de catalizador Metanol:aceite = 9:1	[60]
$\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$	46	Aceite de soya 8 % en peso de catalizador Metanol:aceite = 9:1	[61]
TSN (2-3 nm)	60	Aceite de soya 1 % en peso de catalizador Metanol:aceite= 20:1	[51]

Finalmente, se presenta el resultado obtenido en un trabajo previo realizado en este grupo de trabajo, pero con TSN de diámetro de tubo de 2-3 nm, en el cual se demuestra que la energía de activación no depende del diámetro interno de los nanotubos [51].

Por las razones mencionadas anteriormente, se puede llegar a la conclusión que la producción de TSN es más económica, que la de otros materiales. Sin embargo, para recomendar su uso a nivel más amplio que el laboratorio, se deben realizar

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

estudios adicionales para caracterizar la reusabilidad del catalizador, así como su desempeño con diferentes tipos de materia prima y en formas de pellets, esferas, granulos o extrudidos, debido a que son las presentaciones más recurrentes en el mercado.

CONCLUSIONES

Se llevó a cabo de forma exitosa la síntesis de trititanato de sodio nanoestructurado a través de un tratamiento hidrotérmico de anatasa con hidróxido de sodio.

Las propiedades texturales, señales características en el difractograma de DRX y en el espectro IR, así como las estructuras nanotubulares observadas por TEM, confirmaron la formación de nanotubos de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Se determinó por SEM que el catalizador TSN posee un alto porcentaje de sodio (8.1 % en peso), lo que resulta en la presencia de sitios básicos de diferentes fuerzas (predominantemente, sitios básicos débiles y de fuerza media), de acuerdo con los resultados de TPD- CO_2 .

El trititanato de sodio nanoestructurado puede ser utilizado de forma efectiva como un catalizador básico heterogéneo en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol.

En las condiciones propuestas (relación metanol:aceite = 20:1 y 1 % en peso de catalizador), la velocidad de reacción depende de temperatura y el tiempo.

Se pueden obtener muestras de biodiesel que cumplan las normas ASTM D6751-08 y EN 14214 (respecto a composición de ésteres y viscosidad) a temperatura de 100 °C y tiempo de reacción de dos horas y media.

Cuando se utiliza exceso de metanol, los resultados experimentales se ajustan al modelo de reacción irreversible de pseudoprimer orden y se determinó que la energía de activación es de 59.9 kJ mol^{-1} .

Con base en los resultados de TPD- CO_2 , se respalda la teoría que la actividad catalítica del material es función de la cantidad de sitios básicos y la fuerza de los mismos.

La energía de activación del material TSN se encuentra dentro del intervalo reportado en la bibliografía para catálisis homogénea a diversas condiciones de

reacción ($33.6-84 \text{ kJ mol}^{-1}$), lo que lo convierte en un material promisorio para sustituir al material convencional en catálisis homogénea (NaOH).

En comparación con el trititanato de sodio nanoestructurado de poro chico, la energía de activación es la misma, lo cual indica que la diferencia en el diámetro interno de los nanotubos no afecta los parámetros cinéticos del proceso.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] U. S. Energy Information Administration. www.eia.gov. Portal de Internet.
- [2] K. Dutta, A. Daverey, J-G. Lin. *Renew. Energ.* Vol. 69 (2014); 114-122.
- [3] G. Koçar, N. Civaş. *Renew. Sust. Energ. Rev.* Vol. 28 (2013); 900-916.
- [4] S. N. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout, A. K. Dalai. *Renew. Sust. Energ. Rev.* Vol. 14 (2010); 578-597.
- [5] T. Issariyakul, A. K. Dalai. *Renew. Sust. Energ. Rev.* Vol. 31 (2014); 446-471.
- [6] M. E. Borges, L. Díaz. *Renew. Sust. Energ. Rev.* Vol. 16 (2012); 2839-2849.
- [7] L. B. Fen, T. K. Han, N. M. Nee, B. C. Ang, M. R. Johan. *App. Surf. Sci.* Vol. 258 (2011); 431-435.
- [8] M. Vohra, J Manwar, R. Manmode, S. Padgilwar, S. Patil. *J. Environ. Chem. Eng.* Vol. 2 (2014); 573–584
- [9] G. Knothe. *Inform.* Vol. 12 (2001); 1103–1107.
- [10] ASTM, ASTM D6751-Biodiesel blends stock specification (B100).
- [11] Standard specification for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels. Report n. D6751-08, ASTM 2008.
- [12] European Committee for Standardization. EN 14214: automotive fuels-fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines- requirements and test methods. Report n. EN 14214:2008. Management –Center; (2008).
- [13] P.-L. Boey, G. P. Maniam, S. A. Hamid. *Chem. Eng. J.* Vol.168 (2011); 15–22.
- [14] J. M. Encinar, J. González, F. E. Sabio, M. J. Ramiro. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 38 (1999); 2927-2931.
- [15] I. B. Banković-Ilić, I. J. Stojković, O. S. Stamenković, V. B. Veljkovic, Y.-T. Hung. *Renew. Sust. Energ. Rev.* Vol. 32 (2014); 238–254.
- [16] P. F. Martins. *Sep. Purif. Technol.* Vol. 48 (2006); 78–84.
- [17] B. Freedman, E. H. Pryde, T. L. Mounts. *J. Am. Oil Chem. Soc.* Vol. 61 (1984); 1638–1643.

-
- [18] B. Freedman. *J. Am. Oil Chem. Soc.* Vol. 63 (1986):1375–1380.
- [19] D. E. López, J. G. Goodwin Jr., D. A. Bruce, E. Lotero. *Appl. Catal.* Vol. 295 (2005); 97–105.
- [20] M. Kim, S. Yan, S.O. Salley, K.Y.S. Ng. *Bioresour. Technol.* Vol. 101 (2010); 4409–4414.
- [21] J. Ji, J. Wang, Y. Li, Y. Yu, Z. Xu. *Ultrasonics.* Vol. 44 (2006); 411–414.
- [22] A. V. Tomasevic, S. S. Marinkovic. *Fuel Process. Technol.* Vol. 81 (2003); 1–6.
- [23] F. Ma, L. D. Clements, M. Hanna. *T. ASAE.* Vol. 41 (1998); 1261–1264.
- [24] M. J. Goff. *J. Am. Oil Chem. Soc.* Vol. 81 (2004); 415-420.
- [25] A. Bajaj, P. Lohan, P. N. Jha, R. Mehrotra. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* Vol. 62 (2010); 9–14.
- [26] S. C. M. Dos Reis, E. R. Lachter, R. S. Nascimento, J. A. Rodrigues, M. G. Reid. *J. Am. Oil Chem. Soc.* Vol. 82 (2005); 661–665.
- [27] G. Vicente, M. Martinez, J. Aracil. *Bioresour. Technol.* Vol. 98 (2007); 1724–1733.
- [28] A. A. Refaat. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* Vol. 8 (2011); 203-221.
- [29] Z. Wen, X. Yu, S. T. Tu, J. Yan, E. Dahlquist. *App. Energy.* Vol. 87 (2010); 743–748.
- [30] C. Samart, C. Chaiya, P. Reubroycharoen. *Energ. Convers. Manage.* Vol. 51 (2010); 1428–1431.
- [31] F. Guo, Z. G. Peng, J. Y. Dai, Z. L. Xiu. *Fuel Process. Technol.* Vol. 91 (2010); 322–328.
- [32] S. Semwal, A. K. Arora, R. O. Badoni, D. K. Tuli. *Bioresour. Technol.* Vol. 102 (2011); 2151–2161.
- [33] S. Mozia, E. Borowiak-Palen, J. Przepiórski, B. Grzmił, T. Tsumura, M. Toyoda, J. Grzechulska-Damszel, A.W.Morawski. *J. Phys. Solds.* Vol. 71 (2010); 263-272.
- [34] T. A. Dorling, R. L. Moss. *J. Catal.* Vol. 5 (1966); 111-115.
- [35] H. H. Kung, M. C. Kung. *Catal. Today.* Vol. 97 (2004); 219–224.
- [36] H.-H. Ou, S.-L. Lo. *Sep. Purif. Technol.* Vol. 58 (2007); 179-191.

-
- [37] T. Kasuga. *Thin Solid Films*. Vol. 496 (2006); 141-145.
- [38] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. *Langmuir*; Vol. 14: (1998); 3160-3163.
- [39] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, F. C. Wash. *Adv.Mat.* Vol. 18 (2006); 2807-2824
- [40] W. Wang, O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes, Q. Wang, E. C. Dickey. *J. Mater. Res.* Vol. 19 (2004); 417-422.
- [41] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. *Catal. Today*. Vol. 41: (1998) 207-219.
- [42] G. Q. Lu, X. S. Zhao. *Nonporous Materials*. 1ª edición. Science and Engineering. Imperial College Press. Reino Unido (2004).
- [43] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 60 (1938); 309-319.
- [44] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 73 (1951); 373-380.
- [45] A. W. Hull. *J. Am. Chem. Soc.* Vol.41 (1919); 1168-1175.
- [46] H. Hattori. *Chem. Rev.* Vol. 95 (1995); 537-558.
- [47] M. Aballe, J. López Ruiz, J. M. Badía, P. Adeva. *Microscopía electrónica de barrido y microanálisis de rayos*. 1ª Edición. Ed. Rueda. Madrid (1996).
- [48] J. Coates. *Vibrational spectroscopy*. In *Analytical Instrumentation Handbook*. 2da edición. Ed. Ewing G.W. Nueva York (1997).
- [49] P. J. Hore. *Resonancia Magnética Nuclear*. 1ª. Edición. Universidad de Buenos Aires. Argentina (2000)
- [50] G. Knothe. *J Am. Oil Chem. Soc.* Vol. 77 (2000); 489-493.
- [51] P. Hernández-Hipólito, M. García-Castillejos, E. Martínez-Klimova, N. Juárez-Flores, A. Gómez-Cortés, T. E. Klimova. *Catal. Today*. Vol. 220 (2014); 4-11.
- [52] L. Zhang, B. Sheng, Z. Xin, Q. Liu, S. sun. *Bioresour. Technol.* Vol. 101 (2010); 8144–8510.
- [53] A. Birla, B. Singh, S. N. Upadhyay, Y. C. Sharma. *Bioresour. Technol.* Vol. 106 (2012); 95–100.

- [54] T. H. Dang, B.-H. Chen, D.-J. Lee. *Bioresour. Technol.* Vol. 145 (2013); 175–181.
- [55] C. V. Brtolomeu, O. P. Ferreira, A. G. Souza, A. A. Hidalgo, J. Mendes, O. L. Alves. *Vib. Spectrosc.* Vol. 55 (2011); 183-187.
- [56] E. Morgado Jr., M. A. Santos de Abreu, G. Torres Moure. *Chem. Mater.* Vol. 19 (2007); 665–676.
- [57] T. Kasuga, M. Hiramutsu, M. Sano. *Adv. Mater.* 11 (1999); 1307–1311.
- [58] Q. Chen, G. H. Du, S. Zhang, L.-M. Peng. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* Vol. 58 (2002); 587–593.
- [59] W. W. S. Ho, H. K. Ng, S. Gan, S. H. Tan. *Energy Convers. Manage.* (2014).
- [60] V. G. Deshmane, Y. G. Adewuyi. *Fuel* Vol. 107 (2013); 474–482.
- [61] K. Huang, S. Zhang, Q. Xu, Z. Ren, Y. Yan. *Int. J. Global Energy.* Vol. 31 (2009); 251-261.

ANEXOS

9.1 ANEXO A: Balance de materia y reactor por lotes

Para poder diseñar y utilizar reactores químicos se requiere conocer los fenómenos de transferencia de energía y materia en el interior del mismo. A continuación, se resume en términos generales la conservación de materia dentro del elemento de volumen más pequeño del sistema, siendo j el reactivo de interés:

$$\left[\begin{array}{l} j \text{ que entra al} \\ \text{elemento de} \\ \text{volumen} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} j \text{ que sale} \\ \text{del elemento} \\ \text{del volumen} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} j \text{ transformado} \\ \text{en una reacción} \\ \text{química} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Acumulación de} \\ j \text{ en el elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right]$$

Existen dos mecanismos de entrada y de salida:

- **Convección:** El flujo de materia es controlado por movimiento en función de un vector de velocidad.
- **Difusión:** Es la entrada o salida de un flujo másico gobernado por la ley de Fick en función de un gradiente de concentración.

El término de **transformación** se refiere a la función matemática que describe la reacción o reacciones químicas en las que participa el elemento j . Por lo general, se recurre al uso de la ley de velocidad cinética que mejor se ajuste al comportamiento de la reacción química y es una expresión en función de la temperatura y la concentración.

Por su parte, el término de **acumulación** describe la variación de la masa en función del tiempo dentro del sistema.

Los conceptos anteriormente mencionados se representan como expresiones matemáticas en términos molares en el balance de materia de la siguiente forma:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + \underline{v} \cdot \nabla C_j = D_j \nabla^2 C_j + r_j(T, C_j) \quad (9.1)$$

Donde:

C_j	concentración de la especie j (mol/volumen)
$\frac{\partial C_j}{\partial t}$	término de acumulación (concentración/tiempo)
\underline{v}	vector de velocidad (longitud/tiempo)
∇C_j	divergencia de la concentración (concentración/longitud)
D_j	coeficiente de difusión (área/tiempo)
$D_j \nabla^2 C_j$	término difusivo en función de la ley de Fick (concentración/área)
r_j	transformación química de la especie j (concentración/tiempo)

El primer término del lado izquierdo de la ecuación corresponde a la acumulación, el segundo a la convección, mientras que el primer término del lado derecho de la ecuación corresponde a la difusión y el segundo a la transformación.

Resulta más útil y manejable escribir la ecuación de balance de masa en función de la conversión:

$$\frac{\partial X_j}{\partial t} + \underline{v} \cdot \nabla X_j = D_j \nabla^2 X_j + \frac{1}{C_{j_0}} r_j(T, X_j) \quad (9.2)$$

Donde:

X_j conversión de la especie j , (en términos adimensionales)

C_{j_0} concentración inicial de la especie j (mol/volumen).

Las *ecuaciones 9.1 y 9.2* son válidas en el diseño y uso de cualquier reactor químico. Para poder utilizarlas con un tipo de reactor en específico, es necesario realizar ciertas consideraciones.

El reactor por lotes es usado a menudo en investigaciones cinéticas en laboratorios así como en operaciones industriales. En este tipo de reactores el volumen es constante y no existen entradas ni salidas, por lo tanto el término de convección es igual a cero. Se encuentra bajo agitación continua y no existen gradientes de

concentración, así que el término de difusión también es igual a cero. La ecuación para el reactor por lotes es la siguiente:

$$\frac{dX_j}{dt} = \frac{1}{C_{j_0}} r_j(T, X_j) \quad (9.3)$$

9.2 ANEXO B: Viscosidad

Tomando, por ejemplo, un fluido newtoniano entre dos placas separadas por una distancia L , si la placa inferior se mueve con velocidad constante V , la capa de fluido adyacente se mueve con la misma velocidad, mientras que cada una de las láminas superiores se mueven con un perfil de velocidades que va desde la velocidad de la placa inferior, hasta cero en la capa adyacente a la placa superior, como se muestra en la siguiente figura:

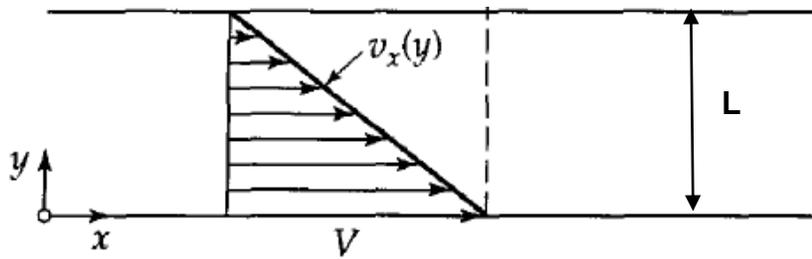


Figura 9.1. Perfil de velocidades para un líquido atrapado entre dos placas, si la placa inferior se mueve con velocidad V .

Se requiere una fuerza constante aplicada a la placa inferior para que este continúe moviéndose con velocidad V y se ha determinado que esa fuerza por unidad de área es proporcional al gradiente de velocidades con signo negativo. A este principio se le conoce como Ley de Viscosidad de Newton, donde la relación de proporcionalidad está dada por la viscosidad dinámica:

$$\tau_{yx} = -\mu \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad (9.4)$$

Donde:

τ_{yx} fuerza tangencial (magnitud del tensor de esfuerzo, con unidades de fuerza/área)

$\frac{\partial v_x}{\partial y}$ gradiente de velocidades (velocidad/longitud)

μ viscosidad dinámica (fuerza área⁻¹ tiempo⁻¹)

La ecuación anterior describe la resistencia al flujo que experimentan los fluidos newtonianos.

La viscosidad se encuentra en función de la temperatura y la presión. En el caso de líquidos, disminuye exponencialmente al aumentar la temperatura.

A la relación entre la viscosidad dinámica y la densidad se le conoce como viscosidad cinemática:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (9.5)$$

Donde:

ρ densidad (masa/volumen)

ν viscosidad cinemática (área/tiempo).

Por razones de conveniencia, la viscosidad cinemática se utiliza en términos de mm²/s, que corresponde a un centiStoke (cSt).

Para medir la viscosidad de las muestras de biodiesel se empleó un viscosímetro Cannon-Fenske. El principio que utiliza el instrumento es la distribución de velocidades en un capilar cilíndrico bajo la influencia de la fuerza gravitatoria. Se puede resumir en términos generales con la ecuación de Hagen-Poiseuille:

$$\frac{dV}{dt} = v_{media} \cdot \pi \cdot r^2 = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8 \mu L} \quad (9.6)$$

Donde:

$\frac{dV}{dt}$ flujo volumétrico en función del tiempo

r radio del capilar

L longitud del capilar

μ viscosidad dinámica

ΔP pérdida de presión entre dos extremos del capilar

$v_{promedio}$ velocidad promedio en una región del capilar con longitud L

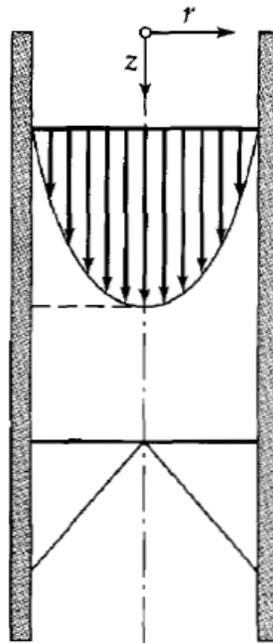


Figura 9.2. Perfil de velocidades para un fluido en un cilindro bajo influencia de las fuerzas gravitacionales.

Integrando la ecuación, dividiendo por la densidad del fluido y acomodando los términos, se puede llegar a la siguiente expresión:

$$v = \frac{\mu}{\rho} = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8 \rho V L} t \quad (9.7)$$

Se puede considerar que la pérdida de presión es proporcional a la densidad del fluido y que los términos de volumen, longitud y radio son específicos del sistema en estudio. Por lo tanto, todos los términos del denominador se pueden agrupar en una constante:

$$v = K t \quad (9.8)$$

En el caso de los viscosímetros de rutina Cannon-Fenske, la constante (K) tiene unidades de mm^2/s^2 y es característica del viscosímetro.

9.3 ANEXO C: Tarjetas JCPDS

Tarjeta JCPDS 21-1272: TiO_2

21-1272		Wavelength= 1.54056								
TiO2	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide	25.281	100	1	0	1	118.434	4	2	1	9
	36.946	10	1	0	3	120.099	2	2	2	8
	37.80	20	0	0	4	121.720	<2	4	1	3
Anatase, syn	38.575	10	1	1	2	122.331	2	4	0	4
	48.049	35	2	0	0	131.029	2	4	2	0
Rad.: λ : Filter: d-sp:	53.890	20	1	0	5	135.991	<2	3	2	7
Cut off: Int.: I/Cor.: 3.3	55.060	20	2	1	1	137.384	4	4	1	5
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25. 7. 82 (1969)	62.119	4	2	1	3	143.879	2	3	0	9
	62.688	14	2	0	4	150.028	4	4	2	4
	68.760	6	1	1	6	152.622	2	0	0	12
	70.309	6	2	2	0					
Sys.: Tetragonal S.G.: $I4_1/amd$ (141)	74.029	<2	1	0	7					
a: 3.7852 b: c: 9.5139 A: C: 2.5134	75.029	10	2	1	5					
α : β : γ : Z: 4 mp:	76.017	4	3	0	1					
Ref: Ibid.	80.725	<2	0	0	8					
	82.136	2	3	0	3					
	82.659	6	2	2	4					
	83.147	4	3	1	2					
	93.217	2	2	1	7					
Dx: 3.893 Dm: SS/FOM: $F_{30} = 74(.0116, 35)$	94.178	4	3	0	5					
Color: Colorless	95.139	4	3	2	1					
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA. ICDD	98.315	2	1	0	9					
rant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. O2 Ti type. PSC: U12. Validated by calculated pattern. See ICSD 9852 (PDF 71-1166). Mwt: 79.90. Volume[CD]: 136.31.	99.801	2	2	0	8					
	101.218	2	3	2	3					
	107.444	4	3	1	6					
	108.959	4	4	0	0					
	112.836	<2	3	0	7					
	113.857	2	3	2	5					
	114.904	2	4	1	1					

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

Tarjeta JCPDS 31-1329: $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

31-1329		Wavelength= 1.54056									
Na ₂ Ti ₃ O ₇		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Sodium Titanium Oxide		9.875	7	1	0	0	39.455	1	$\bar{3}$	0	3
		10.523	100	0	0	1	39.599	<1	$\bar{1}$	1	3
		12.932	4	$\bar{1}$	0	1	40.021	1	2	1	2
		15.841	30	1	0	1	40.301	2	4	0	0
		19.846	7	2	0	0	41.543	2	3	1	1
		21.192	2	0	0	2	41.825	1	$\bar{2}$	1	3
		21.498	5	$\bar{1}$	0	2	42.930	3	1	1	3
		24.353	2	2	0	1	43.101	4	0	0	4
		25.172	1	1	0	2	43.826	35	$\bar{2}$	0	4
		25.696	35	0	1	1	43.915	40	4	0	1
		26.017	5	$\bar{2}$	0	2	46.383	6	3	1	3
		28.382	18	1	1	1	47.123	2	4	1	0
		29.705	7	$\bar{3}$	0	1	47.253	1	3	1	2
		29.940	20	3	0	0	47.807	20	0	2	0
		30.840	6	$\bar{2}$	1	0	48.901	2	3	0	3
		31.294	7	$\bar{2}$	1	1	49.070	3	0	2	1
		31.738	8	0	1	2	49.902	2	4	0	2
		31.948	12	$\bar{1}$	1	2	50.225	10	$\bar{2}$	1	4
		32.042	7	2	0	2	50.344	7	4	1	1
		33.165	5	$\bar{3}$	0	2	50.679	2	1	2	1
		33.862	8	3	0	1	51.688	1	2	0	4
		33.995	9	$\bar{2}$	1	1	52.770	1	$\bar{4}$	1	3
		34.222	16	$\bar{2}$	0	3	52.948	<1	$\bar{1}$	2	2
		34.631	7	1	1	2	53.478	1	$\bar{1}$	0	5
		35.264	6	$\bar{2}$	1	2	54.528	1	5	0	1
		35.495	6	1	0	3	54.878	1	3	1	3
		38.133	3	$\bar{3}$	1	1	55.067	3	$\bar{5}$	0	3
		38.336	4	3	1	0	55.809	7	5	1	1
Rad.: CuK α λ : 1.54056 Filter: Mono d-sp:											
Cut off: Int.: Diffract. I/lor.:											
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 16, 69 (1979)											
Sys.: Monoclinic S.G.: P2 ₁ /m (11)											
a: 9.1279 b: 3.8032 c: 8.5621 A: 2.4001 C: 2.2513											
α : β : 101.60 γ : Z: 2 mp:											
Ref: Ibid.											
Dx: 3.441 Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 95(.0087 . 36)											
Color: Colorless											
Pattern at 25 C. The sample was prepared by dry heating Na ₂ C ₂ O ₄ + TiO ₂ (anatase) at 1250 C. Since Na evaporated, NaOH plus moisture was added to make a paste. The sample was then heated for 45 minutes at 1000 C and then reheated for 17 hours at 950 C after correcting with TiO ₂ . Tungsten used as an internal and. PSC: mP24. To replace 14-85. Plus 2 reflections to 1.3347. mwt: 301.68. Volume[CD]: 291.16.											

2 θ	Int	h	k	l
57.120	2	$\bar{5}$	1	2
57.279	3	$\bar{3}$	2	1
57.439	5	$\bar{3}$	2	0
57.699	2	4	0	3
58.367	1	$\bar{1}$	2	3
59.127	5	$\bar{1}$	1	5
59.968	6	$\bar{2}$	1	5
60.119	6	5	1	1
60.919	4	1	2	3
61.688	2	$\bar{6}$	0	2
62.101	1	4	0	5
62.249	1	6	0	0
62.920	4	2	0	5
63.106	6	4	1	3
64.626	6	$\bar{6}$	0	3
65.406	2	$\bar{1}$	0	6
66.137	5	5	1	4
66.870	14	0	0	6
66.929	14	4	2	1
67.449	1	6	1	0
68.089	6	2	1	5
68.818	2	1	2	4
69.540	1	3	0	5



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

9.4 ANEXO D: Espectros de RMN de ¹H

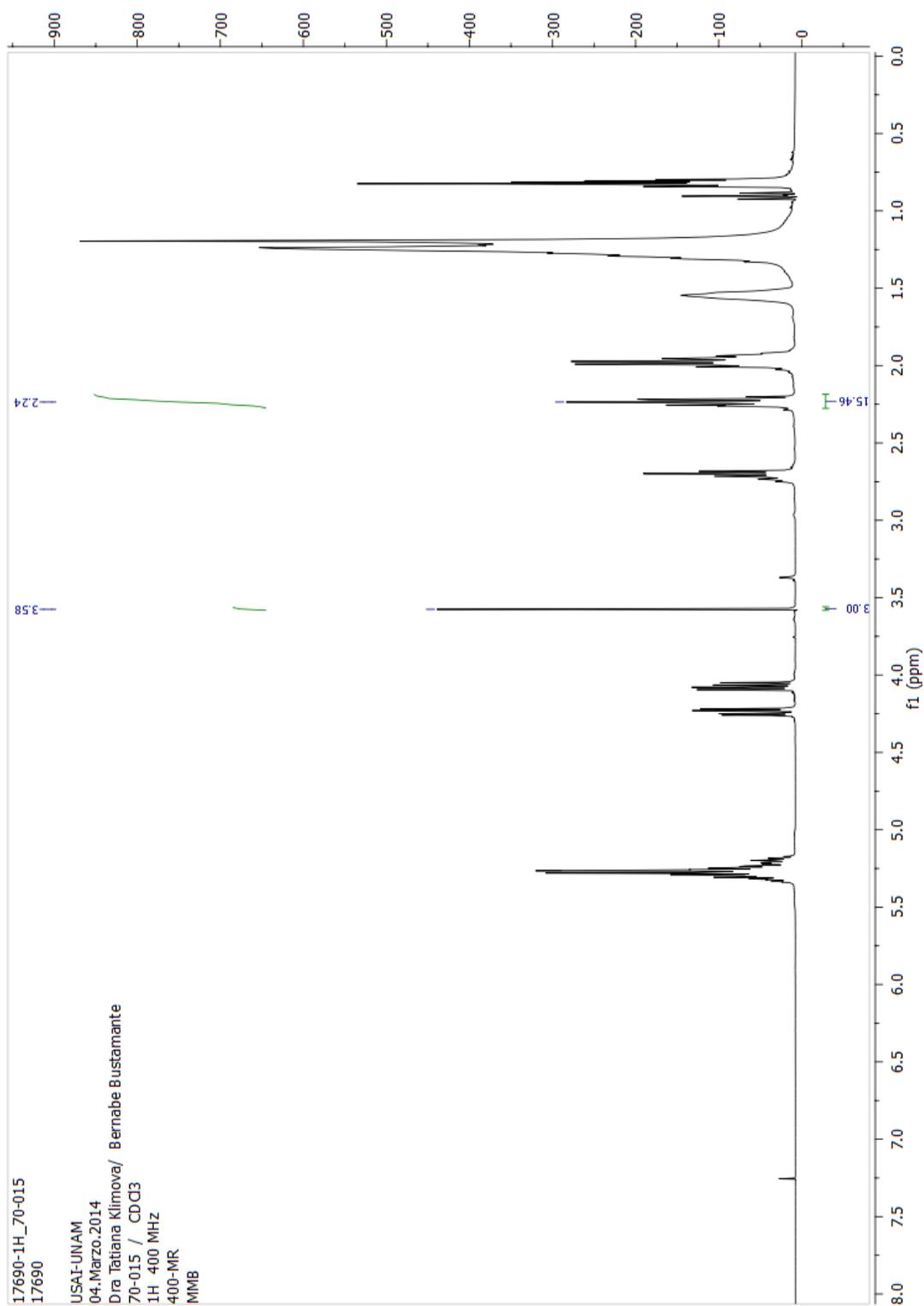


Figura 9.3. Espectro RMN de ^1H de la muestra 70-015 (Rendimiento de 7 %).

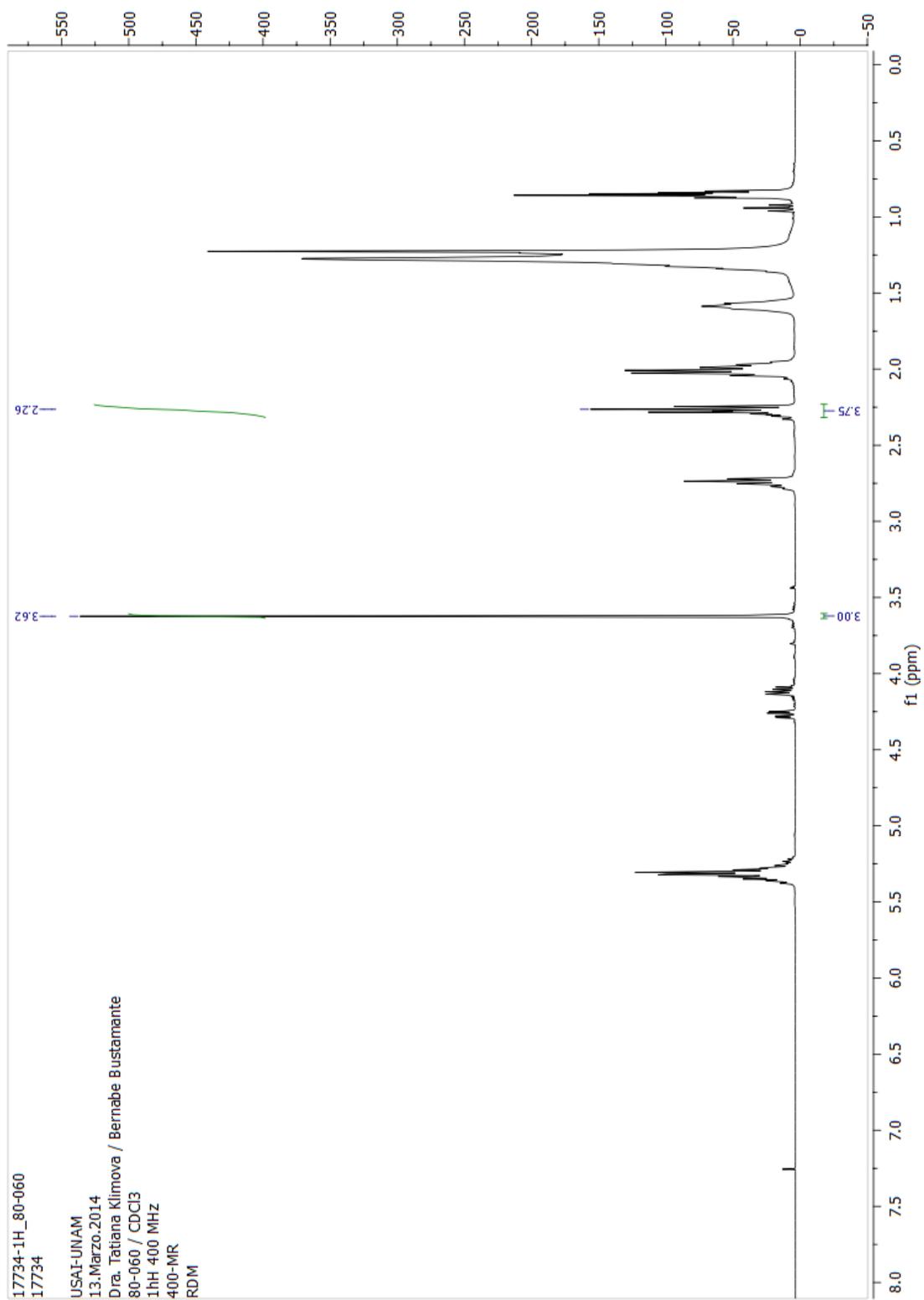


Figura 9.4. Espectro RMN de ^1H de la muestra 80-060 (Rendimiento de 54 %).

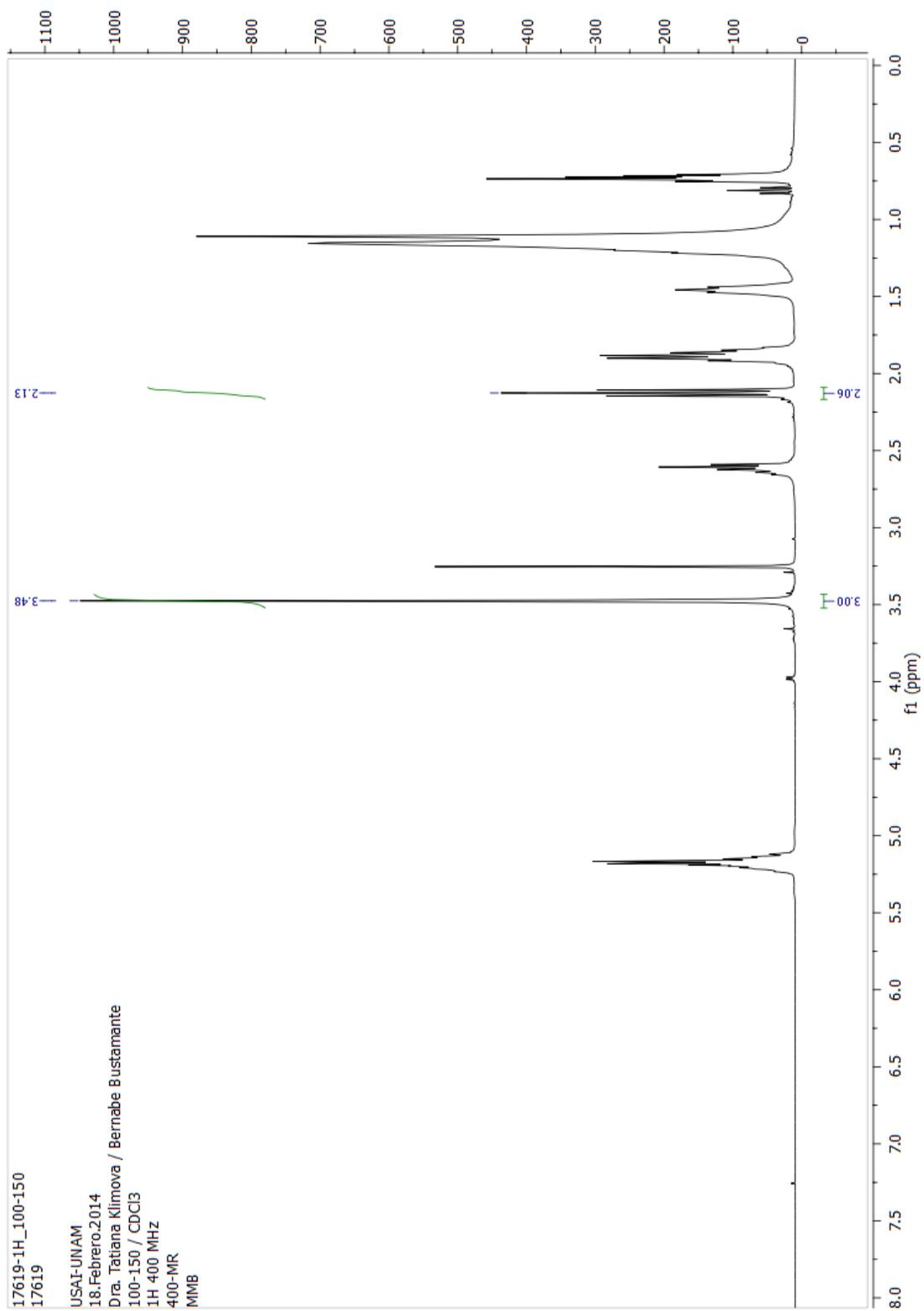


Figura 9.5. Espectro RMN de ^1H de la muestra 100-150 (Rendimiento de 99 %).