



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MEXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



TESIS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES P/Zr-SBA-15 y P/Al-SBA-15 PARA LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL UTILIZANDO ACEITE DE JATROPHA CURCAS

Que para obtener el Grado de
Maestra en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta

Ing. Sandra Irene Martínez Torres

G11070490

Directora de Tesis

Dra. Rebeca Silva Rodrigo

Co-directora de Tesis

Dra. Fabiola Erika Lugo del Ángel



EDUCACIÓN

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero
Subdirección Académica
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Cd. Madero, Tam. **09 de junio de 2021**

OFICIO No. : U.047/21
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE
IMPRESIÓN DE TESIS

C. SANDRA IRENE MARTÍNEZ TORRES
No. DE CONTROL G11070490
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES P/Zr-SBA-15 y P/AI-SBA-15 PARA LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL UTILIZANDO ACEITE DE JATROPHA CURCAS”

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
SECRETARIO:	DRA. FABIOLA ERIKA LUGO DEL ANGEL
VOCAL:	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
SUPLENTE:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
DIRECTOR DE TESIS:	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DRA. FABIOLA ERIKA LUGO DEL ANGEL

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica

"Por mi patria y por mi bien"

MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo
MACG 'mdcoa'



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos,
C.P. 89440 Cd. Madero, Tam. Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110
e-mail: depi_cdmadero@tecnm.mx
tecnm.mx | cdmadero.tecnm.mx



Dedicatoria

En esta vida nada es coincidencia, sólo Dios tiene sus planes perfectos y nunca se equivoca, él siempre guía mis pasos y me llevó hasta donde me encuentro ahora, me puso en éste camino porque sabía que era un reto más en mi vida y que lo lograría. Gracias Dios por todas tus bendiciones.

Quiero dedicarle éste trabajo a mis padres, quienes son unas de las personas más importantes en mi vida y desde que llegué al mundo han estado ahí para mí incondicionalmente. Siempre estarán en mi mente y mi corazón a donde quiera que vaya. Esto es para ustedes.

También quiero dedicarle éste trabajo a mi esposo, Armando, la persona más importante en mi vida y con quien formaré una gran familia. Sabes lo que significa para mí cumplir con esta meta, gracias por siempre ser mi hombro cuando lo necesito, mi pañuelo de lágrimas, por tu comprensión, por tu apoyo incondicional, por ser mi maestro, de quien aprendo día con día, que me enseña a ser la mejor y del que me siento muy orgullosa, gracias por ser mi motivación, mi equipo. Pero, sobre todo, gracias por tu amor. Este logro es tan tuyo como mío.

A mis hermanos Miguel, Guillermo y Lucirene, también a mis padrinos Isabel y Efraín, quienes considero son mis segundos padres, por inculcarme valores y ser parte de mi formación humana. Gracias por todo su apoyo y por siempre celebrar conmigo mis éxitos.

A mis amigas y amigos, quienes me han acompañado durante todo este camino y he compartido momentos inolvidables, gracias por sus buenos deseos y por motivarme a ser una profesionista exitosa.

Su orgullo, su tesoro y su vida

Agradecimientos

Dra. Rebeca Silva Rodrigo, muchas gracias por darme la oportunidad de ser su alumna y poder trabajar con usted, gracias por el apoyo y la guía durante este periodo, el cual fue totalmente distinto y con varios retos debido a la pandemia, gracias por ser un pilar fundamental en mi formación académica.

Dra. Fabiola Erika Lugo Del Ángel, agradezco todos los consejos y la asesoría brindada para la realización adecuada de este trabajo.

Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala gracias por su asesoría y sugerencias para la realización de este proyecto, así como de las pruebas de cromatografía de gases acoplado a masas.

Dr. José Aarón Melo Banda, agradezco su apoyo facilitando varios reactivos y material para este proyecto, así como su asesoría y comentarios a lo largo del mismo.

Dr. José Luis Rivera Armenta, gracias por su colaboración con los análisis térmicos realizados a los soportes.

Dr. Ricardo García Alamilla, le agradezco el apoyo en la realización de las pruebas de Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier.

M. C. Diego García Ramos, gracias por el apoyo y la asesoría durante éste trabajo de investigación.

A mis amigos y compañeros de generación, Leslie, Nadia, Vianey, Abraham, Jorge y Antonio, gracias por los momentos compartidos, por su ayuda, por sus consejos, pero sobre todo por su amistad.

Gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por brindarme la oportunidad de realizar este proyecto con el número de beca 733048.

ÍNDICE

	página
NOMENCLATURA.....	ix
RESUMEN	xi
ABSTRACT	xiii
Introducción	xv
Planteamiento del problema.....	xvi
Justificación	xvii
Hipótesis	xviii
Objetivos.....	xviii
CAPÍTULO 1. GENERALIDADES	1
1.1 Biocombustibles.....	1
1.2 Biodiesel	3
1.3 Reacción de Transesterificación	4
1.3.1 Mecanismo de reacción.....	5
1.3.2 Factores influyentes en el proceso de transesterificación.	7
1.4 Tipos de catálisis para transesterificación de un aceite.....	9
1.4.1 Catálisis Homogénea	10
1.4.2 Catálisis Enzimática.....	10
1.4.3 Catálisis Heterogénea	10
1.5 Métodos más utilizados para la preparación de catalizadores	12
1.5.1 Precipitación.....	12
1.5.2 Impregnación.....	12
1.5.3 Método Sol-Gel	13
1.6 SBA-15	14
1.6.1 Síntesis del SBA-15	15

1.7 Circonia	16
1.8 Aluminio	17
1.9 <i>Jatropha curcas</i>	18
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	21
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA	24
3.1 Síntesis de SBA-15	25
3.2 Síntesis de soporte SBA-15 modificado con Zr.....	27
3.3 Síntesis de soporte SBA-15 modificado con Al	29
3.4 Impregnación de P en los soportes SBA-15 modificados con Zr y Al	31
3.5 Reacción de Transesterificación	34
3.6 Técnicas de caracterización	38
3.6.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)	39
3.6.2 Difracción de Rayos X.....	40
3.6.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	42
3.6.4 Fisisorción de Nitrógeno	43
3.6.5 Espectroscopia de Infrarrojo de Adsorción de Piridina	45
3.6.6 Cromatografía de gases acoplado a Espectrometría de masas	46
CAPÍTULO 4. RESULTADOS	49
4.1 Análisis Térmicos (TGA)	49
4.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	53
4.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	58
4.4 Fisisorción de Nitrógeno.....	64
4.5 Espectroscopia Infrarroja de Adsorción de Piridina.....	69
4.6 Cromatografía de gases acoplado a Espectrometría de masas	73
CONCLUSIONES	79

Referencias bibliográficas.....	82
APÉNDICE A.....	90
APÉNDICE B.....	91
APÉNDICE C.....	96

Índice de tablas

No.	Descripción	Página
1.1	Parámetros biodiesel (jatropha) y diésel convencional. Norma estadounidense (E. U.) y Unión Europea (U. E.).....	20
3.1	Reactivos utilizados en la síntesis de SBA-15	25
3.2	Reactivos utilizados en la síntesis de SBA-15 modificada con Zr	27
3.3	Reactivos utilizados en la síntesis de SBA-15 modificada con Al.....	30
3.4.	Reactivos utilizados en la impregnación de P en los soportes sintetizados.	32
3.5	Nomenclatura y descripción de los soportes.	33
3.6	Nomenclatura y descripción de los catalizadores.	33
3.7	Propiedades químicas del aceite de <i>Jatropha Curcas</i> de Veracruz.....	34
3.8	Composición de ácidos grasos de aceite de <i>Jatropha</i> (%).....	35
3.9	Factores en el proceso de transesterificación	37
3.10	Bandas características de la adsorción de piridina	46
3.11	Condiciones para el CGEM.....	48
4.1	Materiales realizados en el trabajo de investigación.	49
4.2	Distancias interplanares de los soportes.....	58
4.3	Propiedades texturales de los soportes preparados	68
4.4	Espesor de pared	69
4.5	Resultados de acidez de los soportes sintetizados	73
4.6	Principales ésteres presentes en el biodiesel de aceite de Jatrofa.....	74
4.7	Ácidos carboxílicos en biodiesel PS	74
4.8	Ácidos carboxílicos en biodiesel PZS.....	75
4.9	Ácidos carboxílicos en biodiesel PAS	76
4.10	Rendimiento de biodiesel.....	77

Índice de figuras

No.	Descripción	Página
1.1	Transesterificación de un aceite a biodiesel	5
1.2.	Mecanismo LH para transesterificación heterogénea.....	6
1.3	Proceso Sol-gel.....	14
1.4.	Esquema de canales micro y mesoporosos que conforman el SBA-15	15
1.5.	Formación del SBA-15	16
1.6	Fases cristalinas de la ZrO_2 : cúbica (a), tetragonal (b), y monoclinica(c).	16
1.7	Planta <i>Jatropha curcas</i> (piñón mexicano)	19
3.1	Metodología de la investigación.....	24
3.2	Preparación de SBA-15.....	26
3.3	Preparación de SBA-15 modificada con Zr	29
3.4	Preparación de SBA-15 modificada con Al	31
3.5	Impregnación de P por humedad incipiente	32
3.6	Diagrama del proceso para la reacción de transesterificación	37
3.7	Técnicas de caracterización realizadas en los catalizadores.	38
3.8	Arreglo hexagonal (d100) y diámetro de poro del material SBA-15 para cálculo de espesor de pared.....	42
4.1	Termograma del soporte 1SX.....	50
4.2	Termograma del soporte ZSX	51
4.3	Termograma del soporte ASX.....	52
4.4	Difractograma a ángulo bajo del soporte 1S	53
4.5	Difractograma a ángulo amplio del soporte 1S	54
4.6	Difractograma a ángulo bajo del soporte ZS.....	55
4.7	Difractograma a ángulo amplio del soporte ZS.....	55

4.8	Difractograma a ángulo bajo del soporte AS	56
4.9	Difractograma a ángulo amplio del soporte AS	57
4.10	Espectro FTIR del soporte SBA-15 sin calcinar (1SX) y calcinado (1S).....	60
4.11	Espectro FTIR del soporte Zr-SBA-15 sin calcinar (ZSX) y calcinado (ZS).....	60
4.12	Espectro FTIR del soporte Al-SBA-15 sin calcinar (ASX) y calcinado (AS).....	61
4.13	Espectro FTIR de los soportes impregnados con fósforo	63
4.14	Isoterma de adsorción del soporte 1S	65
4.15	Distribución del diámetro de poro del soporte 1S	65
4.16	Isoterma de adsorción del soporte ZS	66
4.17	Distribución del diámetro de poro del soporte ZS.....	66
4.18	Isoterma de adsorción del soporte AS	67
4.19	Distribución del diámetro de poro del soporte AS	67
4.20	Espectro IR de adsorción de piridina del soporte 1S	70
4.21	Espectro IR de adsorción de piridina del soporte ZS.....	71
4.22	Espectro IR de adsorción de piridina del soporte AS	72
4.23	Ácido oléico en biodiesel PS, PZS, PAS	77

NOMENCLATURA

%	Porcentaje
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Fosfato diamónico
°C	Grados Celsius
μ	Micra
Å	Angstrom
a_0	Parámetro de celda
AGL	Ácidos grasos libres
Al	Aluminio
Al_2O_3	Trióxido de aluminio, alúmina
As	Área específica
B	Boro
BaO	Óxido de bario
BET	Brauner Emet y Teller
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}_3\text{Al}$	Trisecbutóxido de aluminio
CG	Cromatógrafo de gases
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$	Ácido sulfónico
CH_3OK	Metóxido de potasio
CH_3ONa	Metóxido de sodio
CH_4	Metano
CO_2	Dióxido de carbono
CuO	Óxido de cobre
d_{100}	Distancia interplanar
Dp	Diámetro de poro
DRX	Difracción de rayos X
DTA	Análisis térmico diferencial
E. U.	Estados Unidos
$\text{EO}_{20}, \text{PO}_{70}, \text{EO}_{20}$	Pluronic 123
ER	Eley-Rideal
Fe	Hierro
FTIR	Infrarrojo por transformada de Fourier
g	Gramos
h	Hora
H_2O	Agua
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido Clorhídrico
He	Helio
IR	Infrarrojo
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	Potasio
KBr	Bromuro de potasio
kg	Kilogramo
KOH	Hidróxido de potasio
L	Litro

LH	Langmuir-Hinshelwood
Li	Litio
LiZrO ₂	Óxido de circonia con litio
M	Molar
m ²	Metros cuadrados
MCM-41	Mobil crystalline material 41
mg	Miligramos
MgO	Óxido de magnesio
min	Minutos
MJ	Mega joule
Mo	Molibdeno
MoO ₂	Óxido de molibdeno
n	Orden de reflexión de Bragg
N ₂	Nitrógeno
N ₂ O	Óxido nitroso
Na	Sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
NaZrO ₂	Óxido de circonia sódica
Ni	Níquel
OH	Grupo hidroxilo
P	Fósforo
Pd	Paladio
pH	Potencial de hidrógeno
psi	Libra por pulgada cuadrada
Pt	Platino
PyH ⁺	Ión piridinio
rpm	Revoluciones por minuto
SAXS	Small angle X ray scattering
SBA-15	Santa Barbara Amorphous 15
SDT	Analizador térmico simultáneo
Si	Silicio
SO ₂	Dióxido de azufre
SO ₃ H	Ácido sulfónico
SO ₄	Sulfato
TEOS	Tetraetilortosilicato
TGA	Análisis termogravimétrico
TiO ₂	Óxido de titanio
U. E.	Unión Europea
Vp	Volumen de poro
WAXS	Wide angle X ray scattering
Zr	Circonia
ZrC ₁₂ H ₂₈ O ₄	Propóxido de circonia
ZrO ₂	Óxido de circonia
δ	Espesor de pared
θ	Ángulo entre los planos y la difracción del haz de rayos X
λ	Longitud de onda
d	Distancia interplanar

RESUMEN

En este trabajo se prepararon catalizadores soportados en SBA-15 modificada con Zr y Al con relaciones molares de $Zr/Si = 0.07$ y $Al/Si = 0.10$, los cuales se sintetizaron a través del método sol-gel, con la finalidad de mejorar las propiedades fisicoquímicas del catalizador.

La impregnación de fósforo, usando fosfato diamónico como fuente de fósforo, se realizó por el método de humedad incipiente con 1 % en peso de P en los tres soportes sintetizados.

Se obtuvo biodiesel llevando a cabo la reacción de transesterificación a una temperatura de 60 °C, utilizando metanol, aceite de *Jatropha Curcas*, con una relación molar de alcohol-aceite de 9:1, respectivamente, y los catalizadores sintetizados.

La caracterización de los soportes preparados fue realizada mediante las siguientes técnicas: Análisis térmicos (TGA), Espectroscopía infrarroja de adsorción de piridina, Fisisorción de N_2 , Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). La caracterización de los catalizadores fue llevada a cabo por las siguientes técnicas: Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

El biodiesel obtenido de la reacción de transesterificación se analizó por la técnica de Cromatografía de gases acoplado a Espectrometría de masas.

Los resultados de los análisis térmicos de los soportes mostraron que al adicionar Zr y Al se obtienen soportes con mejor estabilidad térmica, así como la confirmación de una buena temperatura de calcinación usada.

Los difractogramas de los soportes mostraron los picos característicos de difracción del material SBA-15, los cuales son (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0) por lo cual, se confirma que la adición de Zr y Al en la matriz no afectan el arreglo ordenado del soporte SBA-15.

El espesor de pared aumenta un 14% en el soporte modificado con Al, respecto al del soporte SBA-15, debido a que la adición del aluminio en relación molar Si/Al de 0.1 influye más significativamente en el espesor de pared en la matriz del SBA-15.

En la técnica de fisisorción de nitrógeno, se obtuvo una alta área específica para el material de referencia SBA-15 puro (1521 m²), en el soporte modificado con Zr se obtuvo un área específica de 774 m² y en el soporte modificado con Al, el área específica de 502 m².

En los espectros de FTIR se observaron las bandas características de los enlaces Si-O, Si-O-Si y Si-O-Zr, Si-O-Al, P=O, O-P, lo cual indicaría que el Zr y Al forman parte de la matriz del soporte, anclándose a los oxígenos y formando éstos enlaces, así como la presencia de P en los materiales. En el análisis de adsorción de piridina se obtuvo una mejoría en la cantidad de sitios ácidos (Brönsted y Lewis) en el soporte Zr-SBA-15.

En Cromatografía de gases acoplado a Espectrometría de masas, el catalizador PZS (P/Zr-SBA-15) tuvo un mayor rendimiento de biodiesel del 50.6 %, siguiendo el catalizador de PAS (P/Al-SBA-15) con 45.3 % y finalmente el catalizador PS (P/SBA-15) con 40 %. El catalizador PZS (P/Zr-SBA-15) es favorable para llevar a cabo el proceso para la obtención de biodiesel.

El catalizador PZS (relación Zr/Si = 0.07) presentan los resultados más significativos en las técnicas de caracterización realizadas, por lo que su desempeño en la reacción de transesterificación es prometedor.

ABSTRACT

In this work, catalysts supported in SBA-15 modified with Zr and Al were prepared with molar ratios of $Zr / Si = 0.07$ and $Al / Si = 0.10$, which were synthesized through the sol-gel method, in order to improve the physicochemical properties of the catalyst.

The phosphorus impregnation, using diammonium phosphate as a phosphorous source, was carried out by the incipient humidity method with 1% by weight of P in the three synthesized supports.

Biodiesel was obtained by carrying out the transesterification reaction at a temperature of $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, using methanol, *Jatropha Curcas* oil, with an alcohol-oil molar ratio of 9: 1, respectively, and the synthesized catalysts.

The characterization of the prepared supports was carried out using the following techniques: Thermal analysis (TGA), Infrared pyridine adsorption spectroscopy, Nitrogen physisorption, X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The characterization of the catalysts was carried out by the following techniques: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

The biodiesel obtained from the transesterification reaction was analyzed by the Gas Chromatography technique coupled to mass spectrometry.

The results of the thermal analysis of the supports showed that when adding Zr and Al, supports with better thermal stability are obtained, as well as the confirmation of a good calcination temperature used.

The diffractograms of the supports showed the characteristic diffraction peaks of the SBA-15 material, which are (1 0 0), (1 1 0) and (2 0 0), therefore, it is confirmed that the addition of Zr and Al in the matrix they do not affect the crystallinity of the SBA-15 support.

The wall thickness increases 14% in the Al-modified support, compared to that of the SBA-15 support, because the addition of aluminum in a Si / Al molar ratio of 0.1 has a more significant influence on the wall thickness in the matrix of the SBA-15.

In the nitrogen physisorption technique, a high specific area was obtained for the pure SBA-15 reference material (1521 m²), in the support modified with Zr a specific area of 774 m² was obtained and in the support modified with Al, the specific area of 502 m².

In the FTIR spectra, the characteristic bands of the Si-O, Si-O-Si and Si-O-Zr, Si-O-Al, P = O, OP bonds were observed, which would indicate that Zr and Al form part of the support matrix, anchoring itself to oxygens and forming these bonds, as well as the presence of P in the materials. In the pyridine adsorption analysis, an improvement was obtained in the amount of acidic sites (Brönsted and Lewis) on the Zr-SBA-15 support.

In Gas Chromatography coupled to mass spectroscopy, the PZS (P/Zr-SBA-15) catalyst had a higher biodiesel yield of 50.6 %, following the PAS catalyst (P/Al-SBA-15) with 45.3 % and finally the PS catalyst (P/SBA-15) with 40 %. The PZS (P/Zr-SBA-15) catalyst is favorable to carry out the process for obtaining biodiesel.

The PZS catalyst (Zr/Si ratio= 0.07) show the most significant results in the characterization techniques carried out, so its performance in the transesterification reaction is promising.

Introducción

Durante las últimas décadas, el petróleo ha sido la principal fuente de energía utilizada por la humanidad. Este recurso finito ha provocado grandes avances en la calidad de vida de las personas, aunque, por otra parte, el uso excesivo de este recurso ha generado diversos problemas, entre ellos y el más urgente es la contaminación provocada por el uso del petróleo y sus derivados, además basados en proyecciones actuales, se espera que las reservas mundiales de petróleo duren aproximadamente 40 años, hablando específicamente de México, la Comisión Nacional de Hidrocarburos estima que se cuenta con poco más de 10 años de reservas probadas de petróleo en el país ^[1,2].

Debido a esto, la humanidad ha apostado por el desarrollo y uso de otras fuentes de energía, como lo son la energía renovable y la energía nuclear. Enfocándose en la primera de estas opciones, en los últimos años se ha suscitado un gran desarrollo e interés por el suministro de energía mediante estas fuentes (solar, geotérmica, hidráulica, eólica y biomasa).

Cada una de ellas está enfocada a la generación de electricidad, excepto la energía de biomasa donde se obtienen los biocombustibles. El término biocombustible refiere a aquellos líquidos o gases combustibles, usados en el sector del transporte que son producidos por la biomasa. Entre los biocombustibles convencionales o de primera generación se encuentra el biodiesel, que es un biocombustible hecho de ésteres de alcohol, derivados de aceites y grasas de fuentes biológicas renovables ^[3].

El biodiesel es un tipo de energía verde que tiene la significación estratégica del desarrollo sostenible y sustentable. Siendo el biocombustible el mejor sustituto del diésel derivado del petróleo, ya que este por ser de origen vegetal, tiene un menor impacto ambiental, desarrollo económico en la agricultura, entre otros.

La síntesis de biodiesel, metil éster de ácidos graso, se realiza a través de la transesterificación, convencionalmente conducida en un reactor discontinuo, de aceites

vegetales o grasas animales y un alcohol de bajo peso molecular como el metanol o etanol libre de agua, en presencia de un catalizador que promueve la reacción en un tiempo apreciable. Ese catalizador puede ser un ácido o una base, ya sea en forma homogénea o heterogénea.

Actualmente, la investigación de producción de biodiesel con catalizadores heterogéneos ha aumentado considerablemente derivado de las ventajas que presenta el uso de catalizadores heterogéneos, entre ellas, mayor estabilidad mecánica y térmica, fácil separación de los componentes, etc., en comparación con los homogéneos.

En este proyecto se pretende estudiar la obtención de biodiesel mediante la utilización de catalizadores P/Zr-SBA-15 y P/Al-SBA-15 con 1 % peso de fósforo y la utilización de aceite de *Jatropha curcas*.

La novedad de este proyecto es el método de preparación de los catalizadores, el método Sol-Gel, ya que permite obtener materiales catalíticos de alta pureza con buenas propiedades fisicoquímicas, en comparación con los métodos tradicionales que existen y suelen ser muy costosos. Otra aportación es el dopaje con fósforo de los soportes Zr-SBA-15 y Al-SBA-15, por el método de impregnación, con lo cual se espera mejorar la acidez de los materiales y por ende mejorar su actividad catalítica en la reacción de producción de biodiesel.

Planteamiento del problema

En los últimos años, la emisión de gases de efecto invernadero debido a la combustión de combustibles fósiles ha aumentado de manera dramática, provocando grandes problemas en el ambiente (calentamiento global). Las concentraciones atmosféricas de los gases de efecto invernadero, dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) y óxido nitroso (N₂O) han aumentado desde 1750 debido a las emisiones derivadas principalmente de los combustibles fósiles en aproximadamente 40%, 150 % y el 20 % respectivamente ^[4].

Aunado a la problemática ambiental, el costo de los combustibles se ha incrementado debido a que cada vez es más difícil y costoso extraer el petróleo. Una manera de sustituir a los combustibles fósiles en el área del transporte, es utilizando biocombustibles provenientes de cultivos como el árbol de *Jatropha curcas*, debido a que son combustibles renovables que no producen gases de efecto invernadero.

Una de las áreas de oportunidad en el desarrollo de biocombustibles utilizando como materia prima aceite de *Jatropha curcas*, es mejorar el proceso de obtención de biodiesel empleando catalizadores heterogéneos, los cuales tienen como ventaja que al terminar la reacción de transesterificación, no se necesitan etapas de lavado para separar el catalizador de la mezcla obtenida de la reacción. Para poder mejorar el desempeño de los catalizadores, es necesario realizar combinación de materiales, matrices mesoporosas con metales, esperando obtener mejores resultados en comparación con los resultados individuales de cada material. Es por esto que se modificó el SBA-15 con Zr, Al y P, para conseguir mejores desempeños catalíticos.

Justificación

La catálisis heterogénea se presenta como una alternativa para la solución integral a los problemas operacionales y ambientales que presenta la producción convencional del biodiesel. Para la transesterificación de aceites con un alto contenido de ácidos grasos libres como los aceites de cocina, grasa animal u otro tipo de material graso, se necesitan desarrollar nuevos catalizadores para realizar procesos simultáneos de transesterificación y esterificación a un bajo costo ^[5].

Entre los distintos procesos que se conocen para la síntesis de un catalizador sólido, el método de sol-gel se considera una buena alternativa comparado con otros procesos. Entre las ventajas del método del sol-gel se tiene que hay un control de la pureza de los reactivos, el grado de homogeneidad de la mezcla de precursores es favorable, hay una buena formación de la microestructura, mejora en las condiciones de reacción ya que se puede preparar a bajas

temperaturas y se obtienen materiales muy puros, con alto grado de homogeneidad, que no siempre pueden conseguirse por los métodos tradicionales. [6]

En este proyecto se sintetizaron catalizadores soportados en SBA-15, modificados con Zr y Al, así como la impregnación con P del soporte utilizando fosfato diamónico, lo que añadirá carácter ácido al material, lo cual es favorable en la reacción de producción de biodiesel. Como precursor para la obtención del biodiesel se utilizó el aceite de *Jatropha* debido a que se puede extraer un buen porcentaje en peso de grasas, el valor calorífico y el número de cetano son comparables con el del diésel [7].

A su vez, estos materiales (SBA-15 modificado con Zr y Al) han sido probados anteriormente en la reacción de hidrodesulfuración de crudos pesados, y los materiales SBA-15 en combinación con otros metales, tienen resultados significativos en la producción de biodiesel, por lo que se probará su desempeño en la reacción de transesterificación esperando resultados favorables.

Hipótesis

La adición de Zr y Al en síntesis de SBA-15, así como la posterior impregnación con P, modificará las propiedades del SBA-15 para una favorable obtención de biodiesel en la reacción de transesterificación ácida del aceite de *Jatropha Curcas*.

Objetivos

Objetivo general

- Evaluar el efecto de la modificación con Zr y Al en la matriz del SBA-15, así como la impregnación con P en una serie de catalizadores heterogéneos preparados por el método sol-gel (P/Zr-SBA-15 y P/Al-SBA-15), para la producción de biodiesel utilizando aceite de *Jatropha Curcas*.

Objetivos específicos

- Sintetizar soportes SBA-15, Zr-SBA-15 y Al-SBA-15 por el método Sol-Gel.
- Impregnar soportes SBA-15, Zr-SBA-15 y Al-SBA-15 con 1 % peso de P.
- Evaluar las propiedades físicas y químicas de los catalizadores obtenidos mediante técnicas de caracterización (Análisis Termogravimétrico, Difracción de rayos X, Espectroscopia FTIR, Fisisorción de nitrógeno y Espectroscopia IR de Adsorción de Piridina).
- Obtener biodiesel mediante la reacción de transesterificación ácida, en un matraz de tres bocas, utilizando metanol, aceite de *Jatropha curcas* y los catalizadores sintetizados.
- Determinar el grado de conversión del aceite en la reacción analizando la eficiencia de los catalizadores mediante Cromatografía de gases acoplado a Espectrometría de masas.

CAPÍTULO 1. GENERALIDADES

Desde tiempos inmemorables se ha usado la biomasa como una forma de energía, proveniente de los troncos y ramas de los árboles, que al ser quemados obtenían luz y calor, esta energía era utilizada para la cocción de los alimentos y protegerse de los fríos. Con la llegada de la revolución industrial, se utilizaron como combustibles para la producción de vapor en trenes y automóviles. Con la llegada del auge petrolero, fueron sustituidos por gasolinas y diésel. Lo que, a su vez, el impacto ambiental que estos generan, ha provocado grandes afectaciones hacia la atmósfera y contaminación del medio ambiente, y el uso de biocombustibles se ha convertido en una alternativa viable para minimizar los daños y capaz de sustituir a los combustibles fósiles debido a su valor energético.

1.1 Biocombustibles

Los biocombustibles son energía derivada de materiales biológicos, pueden ser sólidos líquidos o gaseosos, esta forma de energía es sostenible y renovable, debido a que son producidas a partir de plantas o animales que pueden ser remplazadas en corto tiempo a diferencia de los combustibles fósiles.

Los biocombustibles son divididos en cuatro generaciones, dependiendo de la biomasa utilizada para su producción.

Primera Generación

La materia prima utilizada para la obtención de los biocombustibles es de procedencia agrícola. Se utilizan las partes alimenticias de las plantas con alto contenido en almidón, azúcares y aceites. Algunas de estas materias son la caña de azúcar, los granos de maíz, y diversos aceites de semilla de girasol, soya, palma, ricino, semilla de algodón, coco y cacahuete.

Las ventajas de los biocombustibles de primera generación son su facilidad de procesamiento y sus bajas o nulas emisiones de gases de efecto invernadero. Su desventaja es el desvío de los recursos alimenticios hacia la producción de energéticos, lo cual resulta en el aumento de precios.

Segunda Generación

Los combustibles de segunda generación también se conocen con el nombre de biocombustibles avanzados. Lo que les diferencia de los de primera generación es el hecho de que la materia prima usada para su producción no son cosechas que pueden destinarse para alimentación. Por ejemplo, un aceite virgen sería un biocombustible de primera generación, pero no así los aceites obtenidos mediante extracción química que no sirven para alimentación humana, por ejemplo, de la paja de trigo, el aserrín, el bagazo de la caña de azúcar, los tallos y las hojas del maíz, y las hojas y ramas secas de los árboles, el aceite de semilla de *Jatropha*, entre otros. También se diferencian en que se cultivan aprovechando áreas marginales improductivas en cultivos para alimentación y que no se requiere agua o fertilizantes para su cultivo.

Tercera Generación

Las materias primas son vegetales no alimenticios de crecimiento rápido y de alta densidad energética almacenada en sus componentes químicos. Se les denomina como cultivos energéticos. Algunos de estos insumos son los pastos perennes, árboles y plantas de crecimiento rápido, así como las algas verdes y verde azules.

Estos procesos producen biodiesel y etanol. Las ventajas son la toma de CO₂ para la producción de los insumos y un balance positivo en la emisión de gases de efecto invernadero. Su desventaja es el uso de tierras de cultivo de alimentos para sembrar las plantas, exceptuando las algas verdes y micro algas que pueden crecer básicamente en cualquier lugar.

Cuarta Generación

Estos biocombustibles se producen a partir de bacterias genéticamente modificadas. Se emplea dióxido de carbono o alguna otra fuente de carbono para la obtención del producto.

Esta generación todavía se encuentra en desarrollo, pero por lo pronto se sabe que se puede obtener etanol. ^[8]

1.2 Biodiesel

En el año de 1892 Rudolf Diésel inventó el primer motor que utilizaba aceites vegetales, usaba aceite de palma y cacahuete como combustible, sin embargo, la viscosidad causante del mal comportamiento de los aceites vegetales fue la limitante en su utilización. El aceite fue reemplazado por petróleo por ser más económico. Este motor fue utilizado rápidamente en motores de barcos, automóviles, camiones, tuberías eléctricas etc. El motor fue llamado Diésel en honor a su inventor.

En 1913 Rudolf Diésel escribió, “El uso de aceites vegetales como combustibles puede parecer insignificante hoy. Pero con el tiempo pueden convertirse en combustibles tan importantes como el petróleo o el carbón lo son en nuestros días”. Un siglo antes predijo que los combustibles fósiles no durarían siempre y se deben de buscar alternativas para satisfacer las demandas energéticas ^[9].

En la actualidad la energía utilizada en el transporte proviene principalmente de los combustibles fósiles, pero existen dos grandes problemas energéticos, el inminente agotamiento del petróleo, y la contaminación causada por estos combustibles que produce gases de efecto invernadero, y el calentamiento global.

Esto ha llevado a los países a investigar nuevas alternativas energéticas que sustituyan el uso de los combustibles fósiles, una de ellas es el uso de biocombustibles, como el biodiesel, el biogás, y el bioetanol.

El biodiesel es un biocombustible líquido compuesto de alquil-ésteres de alcoholes de cadena corta como etanol y metanol, con ácidos grasos de cadena larga obtenidos a partir de biomasa renovable: aceites vegetales, grasas animales y aceites de microalgas ^[10]. Es utilizado en los motores de los automóviles en forma pura o mezclado con el diésel convencional, y tiene características fisicoquímicas similares al del diésel derivado del petróleo.

El biodiesel tiene las principales ventajas de ser una fuente de energía potencialmente renovable y biodegradable, durante su combustión produce menos emisiones nocivas de sulfuros, hidrocarburos aromáticos y partículas de hollín ^[11], posee propiedades lubricantes que reducen el desgaste de los motores, es un producto seguro para su transporte y manejo debido a su elevado punto de inflamación 150 °C y baja volatilidad ^[12]. Además, el biodiesel puede utilizar la infraestructura actual de almacenamiento y distribución del diésel del petróleo ^[13].

Existen diversas metodologías para la producción de biodiesel algunas de ellas son: uso directo de aceites o mezclas de biodiesel con diésel fósil, micro emulsiones, pirólisis y transesterificación ^[14]. De las cuatro técnicas la conversión química o transesterificación de aceites es la solución más factible al problema de altas viscosidades ^[15].

1.3 Reacción de Transesterificación

La transesterificación consiste en la reacción de un triglicérido con un alcohol para formar alquil ésteres y glicerol. La transesterificación ocurre por pasos, primero los triglicéridos se convierten a diglicéridos; después a monoglicéridos y al final produce metil ésteres, que es el biodiesel y el glicerol ^[16]. Pero se debe tener cuidado al realizar este proceso debido a que la presencia de agua en el reactante produce una cantidad de jabón que a temperatura ambiente tiende a solidificarse, produciendo una masa que es difícil de recuperar.

El objetivo principal de realizar la reacción de transesterificación es reducir la viscosidad, por ese motivo se deben obtener moléculas en forma de cadena larga muy parecidas a las

moléculas de los hidrocarburos y así la viscosidad no causaría daño en los motores de los automóviles. La figura 1.1 muestra la reacción de transesterificación de un aceite hasta obtener metil ésteres y glicerina.

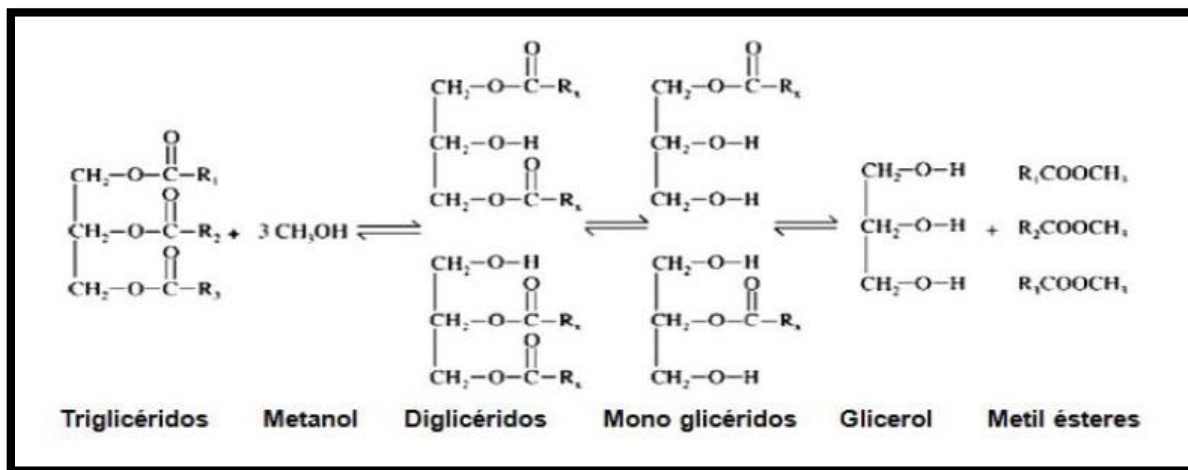


Figura 1.1 Transesterificación de un aceite a biodiesel ^[16].

Para realizar la transesterificación se requieren 3 moles de alcohol por cada mol de triglicérido para producir una mol de glicerol y 3 moles de metil ésteres, pero para los procesos industriales se utiliza metanol en exceso, 6 moles por cada mol de triglicérido, para asegurar que la reacción sea orientada a la producción de metil ésteres (biodiesel).

1.3.1 Mecanismo de reacción

El mecanismo de la reacción de transesterificación por catálisis heterogénea tiene principios similares a los establecidos en la catálisis homogénea de sistemas ácidos o básicos ^[17], el cual se fundamenta en las características nucleofílicas y electrofílicas del grupo carbonilo de los triglicéridos y del alcohol. Se han propuesto 2 hipótesis sobre el mecanismo de reacción heterogéneo, mecanismo de un solo sitio (tipo Eley-Rideal [ER]) o de doble sitio (modelo de Langmuir-Hinshelwood [LH]) ^[18, 19]. En el mecanismo de reacción de un solo sitio, un carbonilo del triglicérido se adsorbe en el sitio activo del catalizador y luego es atacado por el alcohol en la fase líquida. El mecanismo del doble sitio sugiere que los dos reactantes (triglicérido y alcohol) se adsorben en sitios activos del catalizador, de manera que la reacción ocurre con las dos especies adsorbidas. En la figura 1.2 se muestra el mecanismo

de doble sitio, el cual tiene cuatro pasos importantes. El primer paso 1(a) y 1(b) consiste en la adsorción de ambos reactantes en la superficie del catalizador. En el segundo paso (2) se produce un intermediario tetraédrico a partir del grupo alcóxido. Un éster del ácido graso se produce en el tercer paso y un diglicérido es el producto en el último paso [20].

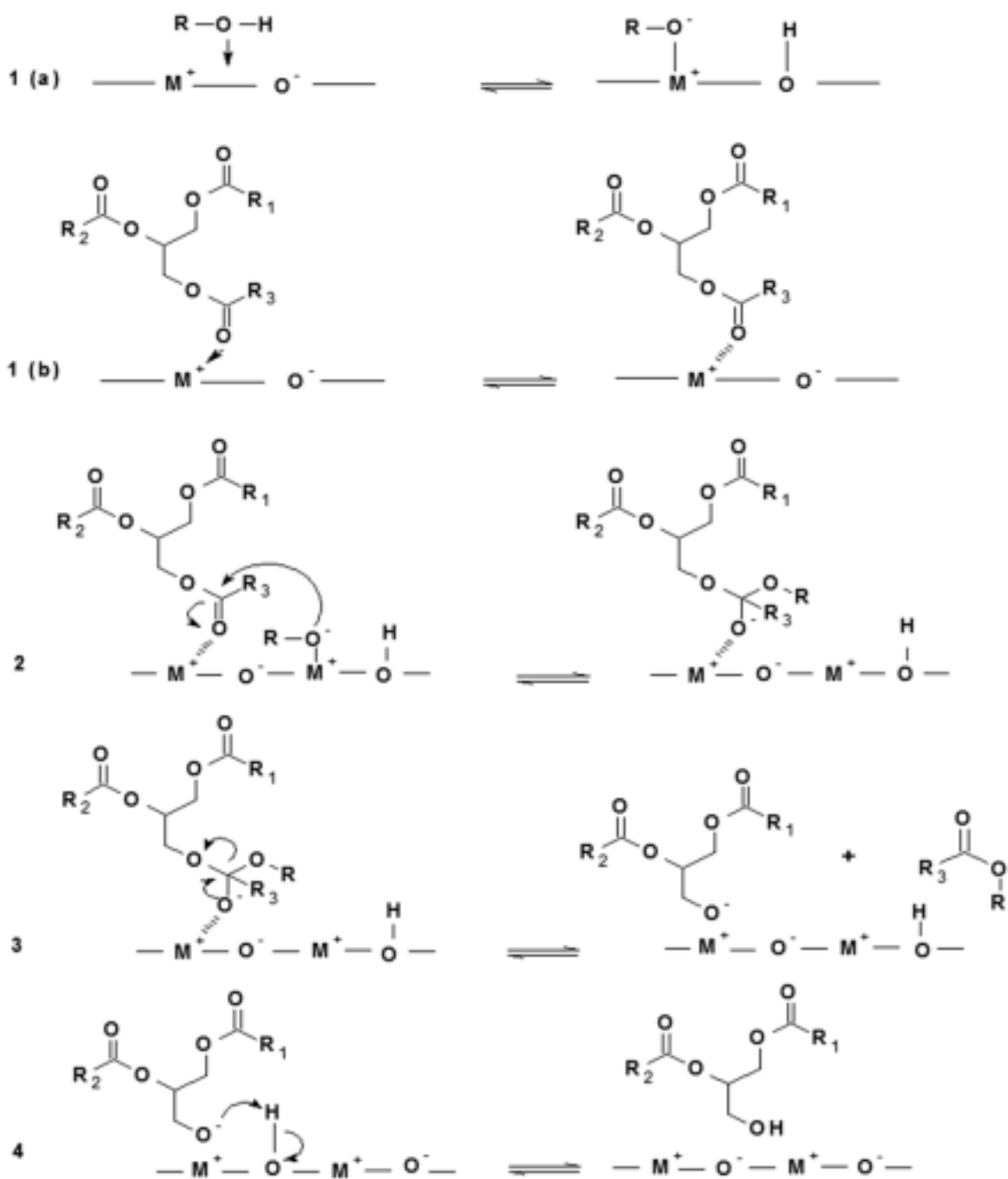


Figura 1.2. Mecanismo LH para transesterificación heterogénea. [21].

1.3.2 Factores influyentes en el proceso de transesterificación.

El proceso de transesterificación en aceites vegetales se ve afectado por diversos factores, los cuales se mencionan a continuación:

- Temperatura y tiempo de reacción.

Son factores que afectan la reacción, la velocidad de conversión se incrementa con el tiempo de reacción. La transesterificación puede transcurrir a diferentes temperaturas dependiendo del tipo de aceite y del alcohol que se emplee ^[22,23]. Aunque al incrementar la temperatura el rendimiento aumenta y el tiempo de reacción se reduce, se recomienda que la temperatura no exceda la temperatura de ebullición del alcohol, porque se vaporiza y forma burbujas que limitan la reacción en la interfase alcohol/aceite/biodiesel, y que el rendimiento aumenta con el tiempo de reacción ^[24].

- Concentración molar alcohol: aceite vegetal

La proporción estequiométrica requerida, la relación molar alcohol-triglicérido, debe ser mayor de tres moles de alcohol por cada mol de triglicérido para producir tres moles de éster del ácido graso y una mol de glicerol. Debido a que el proceso de transesterificación es un proceso reversible, se requiere un exceso de alcohol para forzar la reacción hacia la formación del biodiesel y el glicerol. Esto influye en la separación de la glicerina debido al incremento de su solubilidad. La proporción para utilizar depende de la materia prima que se utilice. Para el metanol se recomienda una razón molar de 6:1. Si el alcohol no es suficiente, el producto contendrá monoglicéridos y diglicéridos, los cuales cristalizan muy fácilmente en el biodiesel y pueden causar taponamiento de los filtros y otros problemas en el motor ^[22,23].

- Tipo de alcohol

El alcohol más utilizado comercialmente es el metanol, pudiéndose utilizar otros como el etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, pentanol e isopentanol. Su selección

dependerá de los costos, del desempeño en la etapa de separación y que provenga de fuentes renovables [22,23].

- Tipo de catálisis y concentración del catalizador

El proceso de transesterificación se realiza en presencia de un catalizador para mejorar la velocidad de reacción y el rendimiento final; los más utilizados comúnmente son los básicos homogéneos por que se llevan a cabo a velocidades rápidas, temperaturas y presiones moderadas, generar un producto de buena pureza (< 96%) y con rendimientos aceptables (86% – 97%) [25]. Las reacciones catalíticas homogéneas se producen en una sola fase, gaseosa o líquida (siendo ésta la más frecuente) y en ellas el catalizador se encuentra disperso uniformemente. Sin embargo, la aplicación de estos catalizadores es algo limitada, son fuertemente afectados por la presencia del H₂O y por los ácidos grasos libres, además de que son difíciles de separar. La catálisis alcalina se produce en presencia de hidróxido de sodio (NaOH), metóxido de sodio (CH₃ONa), hidróxido de potasio (KOH) o metóxido de potasio (CH₃OK), resultando más efectiva. En este caso, es importante que los catalizadores mantengan un estado anhidro, evitar el contacto prolongado con el aire para que no disminuya su efectividad por la interacción con la humedad y el dióxido de carbono (CO₂). La catálisis ácida es apropiada para aceites con alto porcentaje de Ácidos Grasos Libres (AGL) y agua, empleando ácido sulfúrico (H₂SO₄), sulfónico (CH₃C₆H₄SO₃H-H₂O) o clorhídrico (HCl). En la catálisis heterogénea, los precursores que reaccionan químicamente se encuentran en fase líquida o gaseosa mientras que una superficie sólida actúa como catalizador. Los catalizadores son capaces de adsorber moléculas de reactivo en sus superficies, consiguiendo mayor concentración y superficie de contacto entre reactivos, o debilitando sus enlaces disminuyendo la energía de activación. Los productos abandonan el catalizador cuando se forman, y éste queda libre para seguir actuando. Los catalizadores heterogéneos más usados son metales u óxidos de metales finamente divididos, como el hierro (Fe), platino (Pt), níquel (Ni), el trióxido de aluminio (Al₂O₃) [26].

- Intensidad de mezclado

La intensidad de mezclado es importante al comenzar la reacción, dado que al alimentar los reactivos al reactor se forma un sistema de dos fases líquidas inmiscibles entre el aceite y la solución alcohol/catalizador. Una vez mezcladas las fases e iniciada la reacción, no se requiere de agitación fuerte y sostenida, aunque en la catálisis heterogénea es importante la agitación.

- Presencia de ácidos grasos libres y humedad

Son parámetros que determinan la viabilidad del proceso de transesterificación y su presencia determina la vía catalítica por el que transcurra. La presencia de AGL provoca la formación de jabón y dificulta la separación del subproducto (glicerol). Además, consume el catalizador reduciendo la eficiencia catalítica. La acidez es causada por la acción de la enzima lipasa y es un proceso espontáneo. Por ejemplo, un fruto suelto, recién caído del racimo de la palma tiene un 2% de acidez. Una vez que el racimo es cortado, el proceso de acidificación se acelera considerablemente. Influye también el manejo de los racimos, el número de golpes dados antes de su procesamiento, entre otras condiciones de uso y almacenamiento ^[27]. Para catálisis básica, se requiere una presencia menor del 3% AGL, la alta acidez del aceite influye en una baja conversión. Teniendo aceites con más del 5% AGL, la transesterificación no puede ser por catálisis alcalina debido a la formación de jabones lo que inhibiría la separación del biodiesel de la glicerina y además llevaría a la formación de emulsiones durante el lavado. Para la transesterificación de AGL con un valor porcentual alto, se puede utilizar la catálisis ácida.

1.4 Tipos de catálisis para transesterificación de un aceite

La transesterificación de un aceite se puede llevar a cabo mediante diferentes procesos catalíticos.

- Catálisis Homogénea
- Catálisis Heterogénea
- Catálisis Enzimática

1.4.1 Catálisis Homogénea

Los catalizadores homogéneos alcalinos, como el hidróxido de sodio y el hidróxido de potasio, requieren de un contenido bajo de ácidos grasos libres, menos impurezas y menos agua, de no ser así se necesita un tratamiento previo para llevar a cabo la transesterificación, además de que se necesita un tratamiento posterior para eliminar restos del catalizador ^[28].

Los catalizadores homogéneos ácidos como el H_2SO_4 se utilizan para realizar la transesterificación en aceites con un gran contenido de ácidos grasos libres con un pretratamiento, para después llevar a cabo la catálisis alcalina, también se puede realizar directamente, pero esta reacción es extremadamente lenta ^[28].

1.4.2 Catálisis Enzimática

Los catalizadores enzimáticos como las lipasas son capaces de catalizar la transesterificación de los triglicéridos, el glicerol puede ser removido fácilmente, los AGL pueden ser convertidos totalmente en biodiesel y la presencia de agua no es problemática. Sin embargo, los costos de producción de las lipasas aún son muy costosos ^[28].

1.4.3 Catálisis Heterogénea

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad a la cual una reacción química se acerca al equilibrio, sin ser consumida en el proceso, la presencia de un catalizador en un sistema reaccionante, puede dar lugar a la aparición de reacciones intermedias, que en su ausencia serían difíciles o prácticamente imposibles de lograr, así también como la utilización de un catalizador adecuado sirve para mejorar la selectividad de una reacción, cambiando el rendimiento hacia el producto deseado.

Los catalizadores heterogéneos son aquellos en el que el catalizador se encuentra en una fase distinta a la de la mezcla reaccionante generalmente son catalizadores sólidos ^[29]. Se distinguen dos tipos de catalizadores másicos y soportados. Los másicos están

exclusivamente constituidos por sustancias activas, aunque no por esto presentan centros activos en cualquier punto de su masa. Ejemplos de éstos catalizadores, son la cromita de zinc, el molibdato de cobalto, las zeolitas, etc. En los catalizadores soportados, las especies activas están depositadas sobre un material que en un principio se supone inerte. Ejemplos de éstos catalizadores son Pt/Al₂O₃, Pd/carbón etc. Algunos catalizadores másicos pueden ser empleados como soportes de diversas sustancias activas, ejemplo de éstos catalizadores son, la alúmina de transición, sílice-alúmina amorfa y zeolitas.

Los catalizadores heterogéneos suelen estar formados por tres componentes:

1.- *Fase activa:* esta es la responsable principal de la actividad catalítica de los tres componentes que pueden existir en el catalizador, éste es el único que debe estar siempre presente existiendo catalizadores que solo constan de la fase activa.

2.- *Promotor:* este término hace referencia a sustancias que a veces se añaden en la preparación del catalizador y que no tienen por ellas mismas actividad catalítica, siendo su papel principal aumentar la actividad o la selectividad de la fase activa para una determinada reacción o bien estabilizarla, muchos promotores aumentan el número de centros activos por lo cual la actividad catalítica es mayor. Según la función que ejercen pueden clasificarse en dos grupos: texturales y químicos. Los texturales inhiben el crecimiento de las pequeñas partículas de la fase activa durante la utilización del catalizador, evitando la disminución de la superficie específica de éste (la adición de alúmina a catalizadores de níquel en los procesos de reformado de hidrocarburos) ^[30]. Los promotores químicos son aditivos que mejoran la actividad y selectividad de la fase catalítica ^[31].

3.- *Soporte:* Es un portador de elevada área superficial, que sirve para facilitar la dispersión y estabilidad de la fase catalítica activa. Los soportes más comunes que suelen utilizarse son metales nobles Pt, Pd, óxidos metálicos MoO₂, CuO, alúmina ZrO₂, BaO, MgO, TiO₂, zeolitas, carbón activo etc.

1.5 Métodos más utilizados para la preparación de catalizadores

1.5.1 Precipitación

Este método consiste en depositar un hidróxido mediante la precipitación de una sal soluble del metal sobre el soporte que se mantiene en suspensión en la disolución. Esta precipitación se realiza principalmente por modificación del pH de la disolución, ocurriendo sobre la superficie del soporte, por ser la zona de la superficie con pH más elevado. La precipitación debe realizarse en toda la superficie tanto externa como interna, por lo que debe homogeneizarse la disolución mediante una buena agitación, y debe evitarse una precipitación rápida que ocurriera fuera del soporte, para ello el cambio del pH debe ser homogéneo en toda la disolución, por lo que en lugar de añadir álcalis suele emplearse la descomposición de la urea, que proporciona hidroxilos de forma continua y homogénea. El precursor obtenido (soporte con el precipitado) se lava para eliminar el álcali o la urea sobrante y una vez seco, se calcina para obtener el catalizador, la temperatura de calcinación puede proporcionar distintas especies sobre la superficie, por lo que su selección debe ser cuidadosa para minimizar la pérdida de fase activa ^[31].

1.5.2 Impregnación

Es uno de los métodos más utilizados en la industria para la preparación de catalizadores metálicos soportados debido a la sencillez del método. Consiste en añadir el soporte a una disolución, con el contenido de fase activa deseado, y eliminar el disolvente por evaporación. Si el volumen de disolución es igual al volumen de poros del soporte, la disolución es embebida por los poros debido a las fuerzas capilares, posteriormente se seca para eliminar el agua retenida en los poros y la sal precursora se deposita sobre el soporte. Este método se denomina impregnación por humedad incipiente.

La velocidad a la que se realiza el secado proporciona diferentes perfiles de distribución de la fase activa en la partícula del soporte. El precursor una vez seco, se calcina para descomponer la sal y obtener la fase activa. La temperatura de calcinación debe seleccionarse

de forma muy precisa, ya que las fases activas interaccionan en mayor o menor grado con la superficie de los soportes ^[31].

1.5.3 Método Sol-Gel

El método sol-gel se ha utilizado desde hace más de 40 años, como alternativa tecnológica para la producción de vidrios y cerámicos a temperaturas relativamente bajas a comparación de los métodos tradicionales.

El método sol-gel (figura 1.3) es un proceso que se inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de este sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual ^[32]. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada.

Durante la remoción del solvente se puede obtener como producto seco un Xerogel o Aerogel. Los Aerogeles son obtenidos por secado a condiciones supercríticas para evacuar el fluido (el solvente), son procesados por incremento de temperatura y presión arriba del punto crítico. Mientras que los Xerogeles son obtenidos por la evaporación del solvente y agua hacia la atmósfera, mientras el líquido es evaporado, la estructura del gel es colapsada ^[33]. La ventaja del proceso de síntesis del método sol-gel es que se pueden obtener materiales de alta pureza a muy baja temperatura.

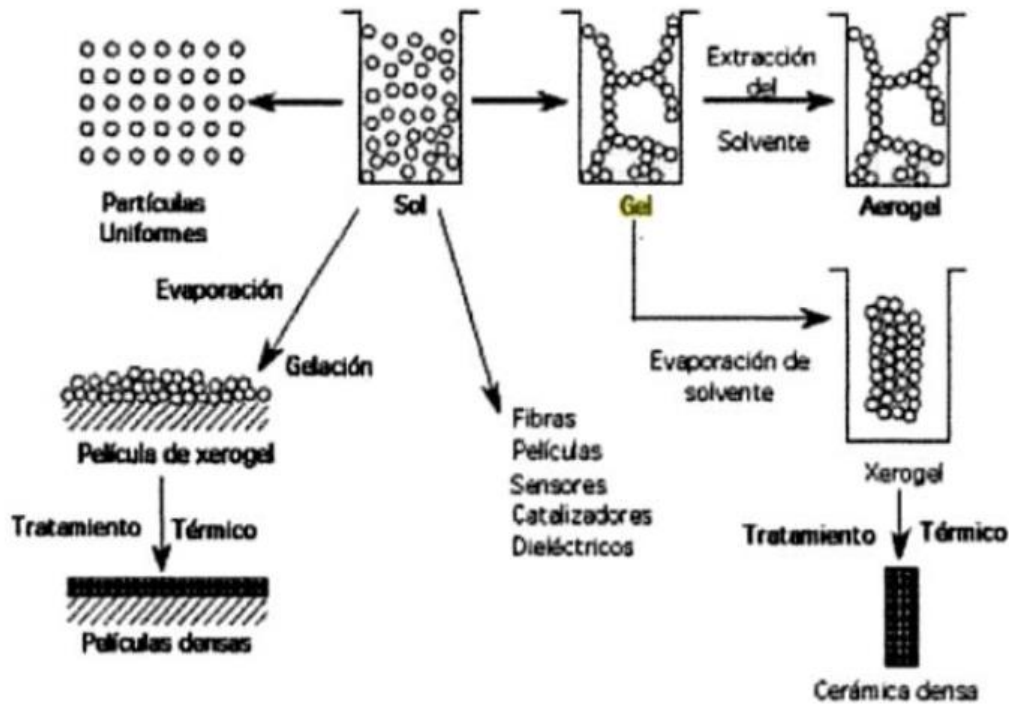


Figura 1.3 Proceso Sol-gel [33]

Los catalizadores heterogéneos en transesterificación son catalizadores sólidos y han tomado una gran importancia debido a que es más fácil separar los restos del catalizador de la mezcla, se pueden reutilizar y se regeneran rápidamente, se obtiene un biodiesel con menos impurezas que solo requiere la evaporación del metanol sobrante y la adsorción de glicerol sin que exista la necesidad de hacer lavados con agua como en el caso de los catalizadores homogéneos, se obtiene glicerol más puro, que hace que la producción de biodiesel sea más rentable [28].

1.6 SBA-15

La palabra SBA deriva de la universidad de procedencia Santa Bárbara University en la Ciudad de California (Santa Bárbara Amorphous No.15 fue sintetizada por los profesores D. Zhao y G. Stucky).

Estos materiales a base de silicio tienen la característica de tener una pared gruesa por tal motivo tienen una gran estabilidad térmica e hidrotérmica, son materiales mesoporosos con una gran área específica y con un arreglo hexagonal de poros cilíndricos y rectos de tamaño uniforme (figura 1.4).

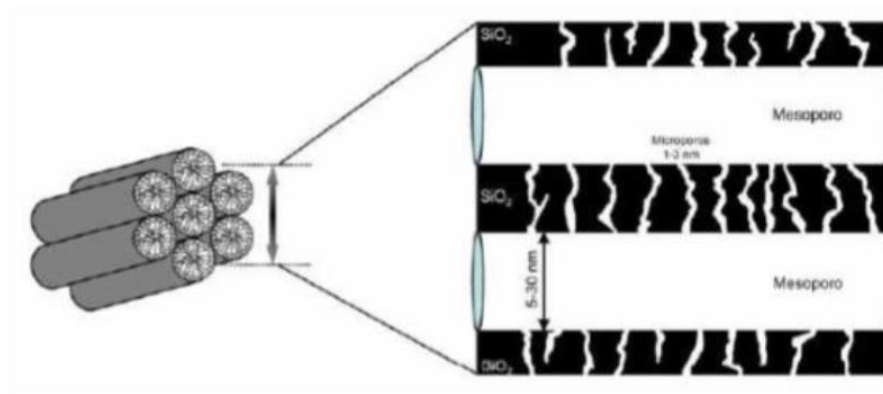


Figura 1.4. Esquema de canales micro y mesoporosos que conforman el SBA-15 ^[30]

Algunas de las principales características del SBA-15 son:

- Grosor de pared de 30 a 70 Å.
- Alcanza tamaños de poro de 300 Å en dos dimensiones.
- Su espesor de pared mejora la estabilidad térmica e hidrotérmica comparado al material MCM-41 y otros relacionados.
- Su área superficial ronda alrededor de los 800-1500 m²/g, mayor que la del soporte γ -Al₂O₃ convencional.
- Facilidad para insertar otro tipo de elementos a la red del material.

1.6.1 Síntesis del SBA-15

En primer lugar, se produce la organización de las moléculas de surfactante para formar micelas. Posteriormente, las micelas se agrupan formando cilindros o rodillos. A continuación, tiene lugar la formación de las diferentes capas de silicatos alrededor de la interfase de la micela. Seguidamente se producen una serie de reacciones de condensación y polimerización de las especies de silicio sobre la interfase de los rodillos, dando lugar a la

formación de una estructura de iones silicato-surfactante hexagonal. En la figura 1.5 se esquematizan las etapas de síntesis de SBA-15 [34].

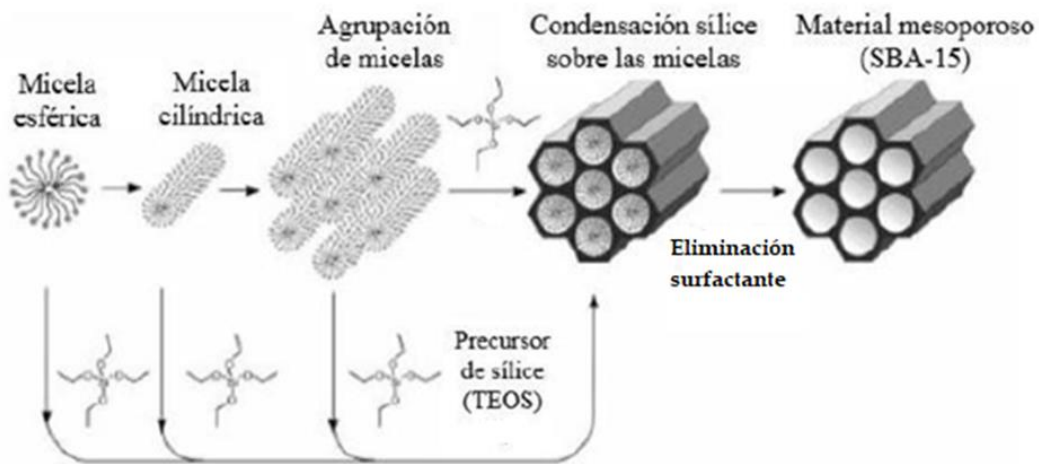


Figura 1.5. Formación del SBA-15 [34]

1.7 Circonia

La circonia (ZrO_2) es un material utilizado en la industria de la cerámica debido a sus propiedades refractarias y resistencia a la corrosión. Esta puede presentar tres fases o estructuras cristalinas típicas (figura 1.6) dependiendo de la temperatura de calcinación del material:

- La fase monoclinica
- La fase tetragonal
- La fase cúbica

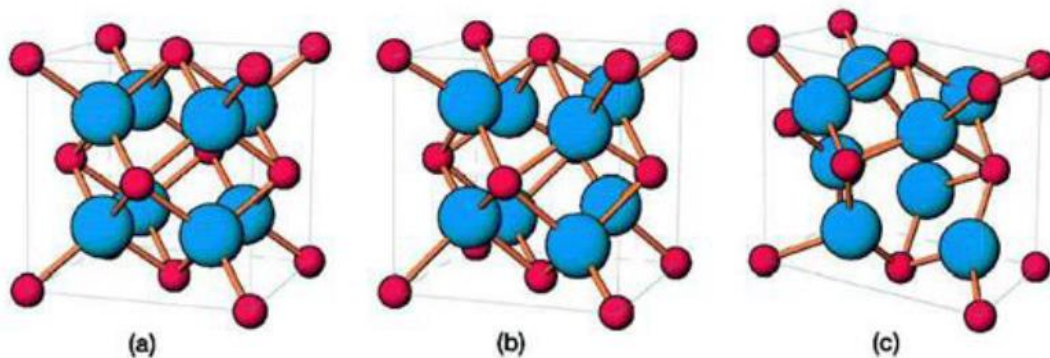


Figura 1.6 Fases cristalinas de la ZrO_2 : cúbica (a), tetragonal (b), y monoclinica(c) [35].

La fase monoclinica es estable termodinámicamente a la temperatura ambiente hasta 1170°C, la tetragonal es estable de 1170°C hasta 2370°C y la cúbica estable hasta su punto de fusión, 2650°C.

El óxido de circonio se ha utilizado como soporte en sistemas catalíticos heterogéneos, ya que es un material atractivo para los procesos que requieren de un medio ácido, debido a que ésta presenta una gran densidad de sitios ácidos fuertes.

Una de las desventajas del óxido de circonio es su baja área específica, la cual puede ser modificada por la presencia de un dopante como el ión fosfato, el cual además de modificar las propiedades texturales de la circonia puede incrementar su acidez convirtiéndola en un sólido súper ácido.

La importancia de la circonia fosfatada radica en su gran versatilidad para ser utilizada como catalizador en diversos tipos de reacción de importancia industrial, por mencionar algunas: isomerización de parafinas ligeras, conversión de metanol a hidrocarburos, alquilación, esterificación, eterificación, condensación, nitración, ciclación, oxidación de metano, etc.

En la síntesis de biodiesel se han estudiado los efectos de metales alcalinos como Li, Na, y K utilizando como soporte circonia, se reportó una alta actividad para la NaZrO_2 y una actividad ligeramente inferior para el catalizador LiZrO_2 , con una temperatura de calcinación de 600-700 °C [29].

1.8 Aluminio

El aluminio es el metal más abundante en la corteza terrestre y es bien sabido que los derivados de este metal presentan buenas propiedades catalíticas, en particular, los compuestos con enlaces Al-O son especies muy atractivas para un gran número de procesos.

Entre los compuestos de Aluminio empleados en catálisis heterogénea, la alúmina (Al_2O_3) es el más ampliamente usado debido a su bajo costo, la estabilidad de su estructura

y principalmente porque puede prepararse con una amplia gama de propiedades texturales. Estos materiales son generalmente preparados por deshidratación de diversos hidróxidos de aluminio, si el hidróxido es un gel, éste se convierte fácilmente a su forma cristalina por calentamiento y/o envejecimiento. Existen diferentes fases cristalinas de las alúminas. Las más importantes en la catálisis heterogénea son la gamma por su estabilidad y la eta por su acidez. La alúmina es anfótera es decir puede actuar como ácido en medio básico o como base en medio ácido. Además, su punto de fusión es ligeramente superior a los 2000°C, característica deseable en un soporte, lo que repercute en una mayor estabilidad térmica.

Los usos principales de la alúmina en la catálisis heterogénea son:

1. Como soporte en catalizadores monometálicos, en los que la alúmina no interviene directamente en el mecanismo del proceso catalítico. La fase catalítica se constituye por metales de transición depositados en gamma alúmina o theta alúmina.

2. Como catalizador activo, ya que la alúmina posee propiedades adsorbentes y es capaz de activar ciertos enlaces tales como: hidrógeno-hidrógeno, carbono-hidrógeno, y carbono-carbono.

3. En catalizadores bifuncionales (co-catalizador) en los cuales los sitios de la fase metálica activa y sitios del soporte se requieren para el mecanismo de reacciones catalíticas [36].

1.9 *Jatropha curcas*

La *Jatropha curcas linnaeus* puede considerarse como el cultivo agro energético del futuro, dentro de sus características radica que la mayoría de sus semillas son tóxicas y por lo que su aceite no es comestible, y su precio no está influenciado por la competencia para su uso alimenticio. Es una planta resistente a las plagas y enfermedades, se adapta prácticamente a cualquier tipo de terreno y es usada para combatir la desertificación y rehabilitar tierras degradadas [37]. Su crecimiento es en suelos pobres y arenosos, resistente a la sequía y la semilla posee un importante contenido de proteínas y de grasa. Estas semillas poseen alto contenido de lípidos y proteínas, y la harina que se obtiene de la extracción del

aceite, puede usarse como alimento para animales ^[38]. En la figura 1.7 se muestra un ejemplo de la planta *Jatropha curcas*.



Figura 1.7 Planta *Jatropha curcas* (piñón mexicano) ^[39]

Extractos obtenidos de la semilla, las hojas, la corteza y el aceite de *Jatropha curcas* han mostrado acción eficaz como purgante natural. Los tallos de *J. curcas* se han utilizado para elaborar cepillos de dientes con el fin de fortalecer las encías, reducir y evitar la presencia de abscesos. La raíz se ha utilizado para el tratamiento de la neumonía, la sífilis y como abortivo, y desinflamatorio local, las semillas son la base de muchos medicamentos que se utilizan para la ascitis, la gota y enfermedades de la piel ^[40].

Las semillas de *Jatropha curcas* tienen un alto contenido de aceite, lo cual ha permitido que estas especies se consideren como cultivos potenciales para la producción de biodiesel ^[41]. Las semillas de *Jatropha curcas* contienen entre 30 y 22 % de proteína y entre 60 a 66% de lípidos ^[40]. La composición mayoritaria de este aceite es de 64 % de triglicéridos, 12 % de compuestos hidrocarbonados y 9 % de ácidos grasos libres, entre los que se encuentran el oleico, linoleico, palmítico y esteárico ^[42]. El aceite tiene una composición similar a la de muchos aceites comestibles, pero no se ha comercializado por sus efectos tóxicos atribuidos a los ésteres de forbol; estos metabolitos han sido encontrados en diferentes partes de la planta.

El aceite extraído de la semilla tiene buena estabilidad a la oxidación en comparación con el aceite de soja, de baja viscosidad en comparación con el aceite de ricino y una baja temperatura de congelación en comparación con el aceite de palma. La conversión del aceite de *Jatropha* a biodiesel mediante el proceso de transesterificación ha sido claramente demostrada por diversos investigadores, con rendimiento superiores al 98% [43].

En la tabla 1.1 se muestra la comparativa entre el biodiesel obtenido de la *Jatropha curcas* y el diésel convencional frente a las normas oficiales de Estados Unidos y la Unión Europea, se observa que el biodiesel cumple con los estándares internacionales europeos y estadounidenses respecto al diésel; además, presenta ventajas sobre el diésel pues disminuye la emisión de una variedad de contaminantes. Las emisiones de CO₂ y SO₂ se reducen en un 80% y 100%, respectivamente comparado con el diésel.

Tabla 1.1 Parámetros biodiesel (jatropha) y diésel convencional. Norma estadounidense (E. U.) y Unión Europea (U. E.).

	Biodiesel (jatropha)	Diésel	Norma E. U.	Norma U. E.
Densidad g/ml (30°C)	0.88	0.85	---	> 0.8
Temperatura de combustión (°C)	192	55	130 min	< 55
Viscosidad cinemática @15°C	4.84	2-8	6.0 máx.	5
Potencial calorífico (MJ/kg)	41	45	---	No definido
No. Cetano	52	47.5	47 min	> 48
Contenido Éster (%)	> 99	0	---	> 99
Contenido Azufre (%)	0	< 0.5	0.0015 máx.	< 0.55
Carbón residual	0.024	< 0.35	0.050 máx.	< 0.1

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

En 1998, Zhao D. y col., ^[44], sintetizaron un material mesoporoso denominado SBA-15 en medio ácido, esto para producir un material de orden hexagonal de dos dimensiones. El resultado fue una estructura con amplios tamaños de poro sintonizables mayores de 300 Å los cuales son obtenidos por el uso de bloques copolímeros anfífilos.

En 2004 S. Chen y col., ^[45] sintetizaron una serie de catalizadores Zr-SBA-15 con diferentes cargas de Zr (0.01-0.1 relación molar Zr/Si) en un medio ácido autogenerado por la incorporación del precursor de Zr (no se adicionaron ácidos minerales en la síntesis). Los resultados mostraron que a valores de relaciones molares bajas (0.02) o altas (0.08) el material perdía orden en su estructura, el mejor resultado se presentó a una relación de 0.05. Por otra parte, se realizó síntesis de un material con relación molar Zr/Si = 0.07, en un medio ácido utilizando diferentes concentraciones de HCl. La concentración 1M de HCl fue la que presentó una estructura hexagonal y poros altamente ordenados, obteniendo resultados favorables en propiedades texturales.

En 2007 P. Rayo y col., ^[46] investigaron el efecto de la adición de Ti (4 % en peso) y P (1 % en peso) en catalizadores NiMo/Al₂O₃ utilizados en el hidrocracking del crudo Maya. Los resultados mostraron que no todos los catalizadores reaccionaron igual a la adición de Ti y P, dependiendo la rama del hidrocrackeo probada, su eficiencia y actividad cambió significativamente. La adición de P al 1 % en peso, mejoró considerablemente la acidez del tipo Brønsted en los materiales sintetizados.

En 2010, Kumar y col., ^[47] probaron la transesterificación de aceite de *Jatropha curcas* usando un catalizador Na/SiO₂ mediante el método de ultrasonido, con la finalidad de realizar un proceso más ecológico y económico. Esta metodología permitió realizar el proceso bajo condiciones atmosféricas normales. El uso del catalizador sólido y del ultrasonido provocó una reducción del tiempo de reacción en comparación con el método convencional (método batch). Las condiciones óptimas en las que se presentaron mejores resultados fueron 15

minutos de reacción, relación molar metanol-aceite de 9:1, 3 % en peso de catalizador en comparación con el aceite, con lo cual se obtuvieron conversiones cercanas al 99 %.

En 2016, S. Jiang y col., ^[48] realizaron una serie de catalizadores Al-SBA-15 con diferentes cargas de Al (2.5, 5, 10, 20, 40 relación molar Si/Al) para su uso en el proceso de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno. El material con la relación molar Si/Al= 10 fue el que presentó mejores resultados, entre ellos incluidos una mejor acidez y una gran densidad de sitios ácidos del tipo Brönsted, lo cual mejoró su actividad catalítica en comparación con aquellos materiales comerciales usados en la hidrodesulfuración.

En 2016 Rodríguez y col., ^[49] sintetizaron SBA-15 modificada con Zr ($Zr/Si = 0.03$) y fósforo ($P/Si = 0.09$). Durante la síntesis del SBA-15 se adicionó la fuente de Zr mientras que la fuente del P se adicionó una vez obtenido el material sin calcina Zr-SBA-15. El material obtenido fue probado en la descomposición de metanol en un rango de temperaturas de 380°C y 390°C. Se encontró que la adición de Zr y P no modificó las propiedades texturales y estructurales de la matriz SBA-15. Por otro lado, esta adición promovió la creación de sitios ácidos de fuerza media, lo cual provocó un mejor desempeño en la reacción de descomposición de metanol.

En 2017, Cruz y col., ^[50], realizaron una serie de catalizadores ZrO_2 , ZrO_2-SO_4 y ZrO_2-Na , sintetizados por el método sol-gel, para la reacción de transesterificación de aceite de *Jatropha curcas*. La reacción se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones: tiempo de reacción de 2 y 4 horas, temperatura de 75 °C, relaciones molares de metanol-aceite de 1:6, 1:9 y 1:12 así como porcentaje de catalizador utilizado de 1%, 2.5 % y 5% en relación al peso del aceite. Se obtuvieron conversiones a biodiesel en el orden del 96 %, siendo el catalizador ZrO_2-Na el que presentó mejores resultados. La relación molar óptima de alcohol-aceite fue la relación 1:9, con un porcentaje de catalizador de 5% a dos horas de reacción para ambos catalizadores.

En 2018, A. Balboa ^[51] desarrolló un estudio sintetizando catalizadores NiMo soportados en SBA-15 modificada con Zr con relaciones molares de $Zr/Si = 0.03$ y $Zr/Si = 0.06$ los cuales se prepararon a través del método hidrotérmico. La impregnación de las fases activas se llevó a cabo por el método de humedad incipiente a un $pH = 7$. La adición de Zr en la matriz del SBA-15 no modificó sus propiedades texturales y estructurales, por otro lado la adición de Zr mejoró la cantidad de sitios ácidos (Brönsted y Lewis) conforme aumentaba la cantidad de Zr en el soporte. El material con relación $Zr/Si = 0.06$ presentó los mejores resultados (propiedades texturales, acidez, impregnación de metales), por lo que se espera presente un buen desempeño en la reacción de hidrodesulfuración.

En 2019, P. Zhang y col., ^[52], estudiaron la actividad catalítica de dos tipos de catalizadores sólidos ácidos dopados con átomos de estaño con ácido sulfónico incorporados al SBA-15, en la reacción de esterificación de ácido oleico a biodiesel. Ambos catalizadores obtuvieron una conversión mayor al 90% en 8 hrs de reacción a $80^{\circ}C$, pero el catalizador Sn-SBA-15-SO₃H tuvo un mejor comportamiento debido a que después de 6 ciclos de reacción, todavía se obtenía una conversión del 85% indicando su buena reusabilidad y posibilidad de aplicaciones industriales.

En 2019, M. Briones ^[53] realizó un estudio preparando catalizadores heterogéneos para la obtención de biodiesel. Los materiales preparados fueron ZrO₂Na, ZrO₂SO₄ y B-SBA-15. Los resultados obtenidos mostraron que el mayor rendimiento en la obtención de biodiesel se dio con el material B-SBA-15 (0.5 %), superando a los materiales de ZrO₂, esto debido a la modificación de la acidez por el dopaje con boro y a las mejores propiedades texturales del SBA-15 en comparación con el ZrO₂.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

En este capítulo se describe los materiales que se utilizaron y los procesos de reacción para la síntesis de catalizadores, así como las técnicas de caracterización que se emplearon para los materiales sintetizados. Esto con el fin de verificar las propiedades del catalizador y seleccionar el mejor catalizador con el cual se obtuvo el biodiesel. La metodología empleada para el desarrollo del presente trabajo de investigación se muestra en la figura 3.1.

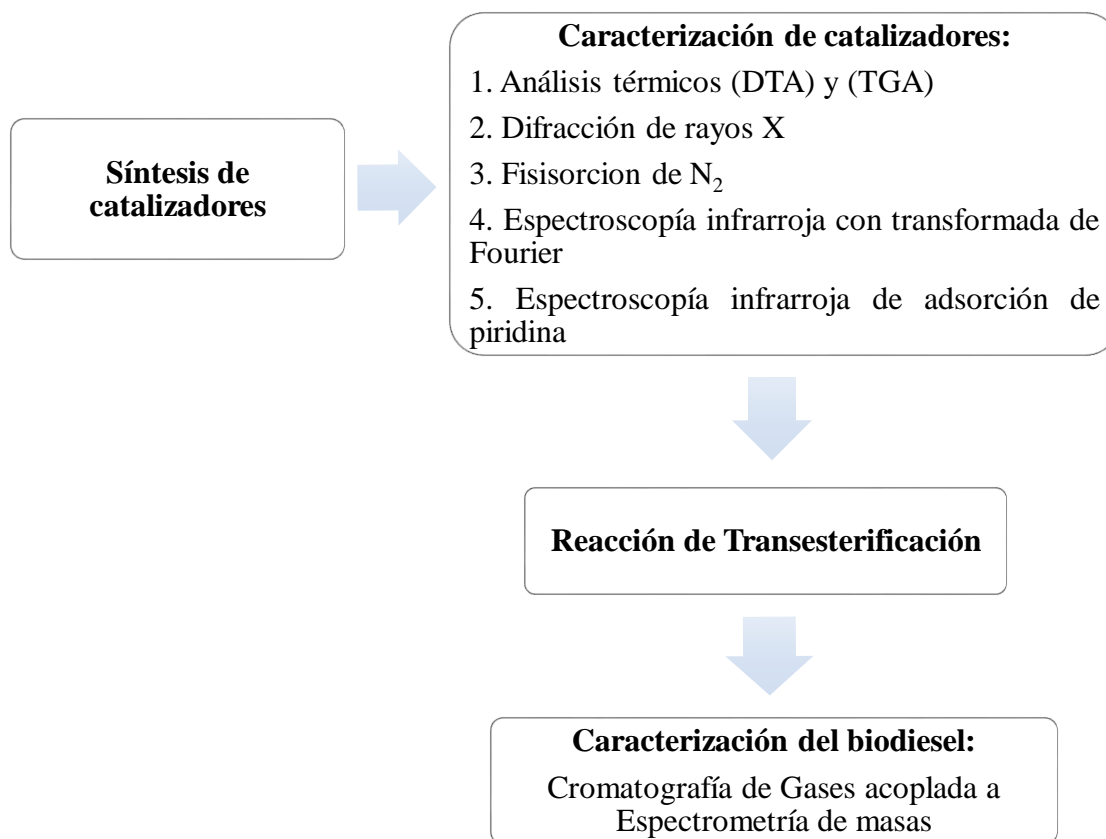


Figura 3.1 Metodología de la investigación

3.1 Síntesis de SBA-15

Los reactivos utilizados para la preparación del soporte SBA-15 puro son los siguientes:

- ✚ Agua desionizada
- ✚ Pluronic 123 [P-123, EO₂₀, Aldrich]
- ✚ Ácido Clorhídrico [HCl 1M, 38% Aldrich]
- ✚ Tetra-etil-orto-silicato [TEOS, C₈H₂₀O₄Si, 98%, Aldrich]
- ✚ Aire extraseco [Marca Praxair]

El soporte SBA-15 fue preparado a partir de la metodología empleada por Zhao y col.^[44]. En la tabla 3.1 se muestran las cantidades usadas para preparar 1 g de soporte SBA-15.

Tabla 3.1 Reactivos utilizados en la síntesis de SBA-15

Reactivo	Cantidad
Agua desionizada	11.5 ml
Pluronic 123	1.5 g
HCl 1M	46.2 ml
TEOS	3.3 ml

El copolímero tribloque P-123 fue utilizado como agente direccionador de estructura, se pesó la cantidad necesaria en una balanza para después disolverse con agua desionizada y ácido clorhídrico 1M. Se somete a agitación constante a 650 rpm por 4 h a una temperatura controlada de 35°C, hasta completar la disolución del surfactante.

Una vez disuelto totalmente el copolímero, se añade por goteo la cantidad necesaria de TEOS (Tetra-etil-orto-silicato) como la fuente de silicio, con ayuda de un embudo de separación, con agitación a temperatura constante de 35°C por 24 h.

Después de transcurrir las 24 h, colocar la mezcla obtenida en un frasco de polipropileno y llevar a añejamiento hidrotérmico la solución obtenida en una estufa, para favorecer la consolidación de la estructura silícea, a una temperatura de 90°C por 24 h.

Posteriormente, se recupera el producto obtenido por filtración a vacío y lavado con agua desionizada hasta llegar al pH neutro. Enseguida, llevar el sólido obtenido a proceso de secado a una temperatura constante de 80°C por 48 h, para eliminar el agua del sólido.

Finalmente, se calcina para remover el surfactante, poner el sólido en un horno cilíndrico con flujo de aire de 0.2 L/min a diferentes temperaturas: a 100°C por 30 min, a 300°C por 1 h y a 550°C por 6 h con 2 rampas de calentamiento, la primera de 1 °C/min hasta los 300°C, y la segunda de 2°C/min hasta los 550°C, para así obtener el soporte SBA-15.

En la figura 3.2 se muestra un diagrama de flujo del procedimiento utilizado para la preparación del soporte SBA-15.

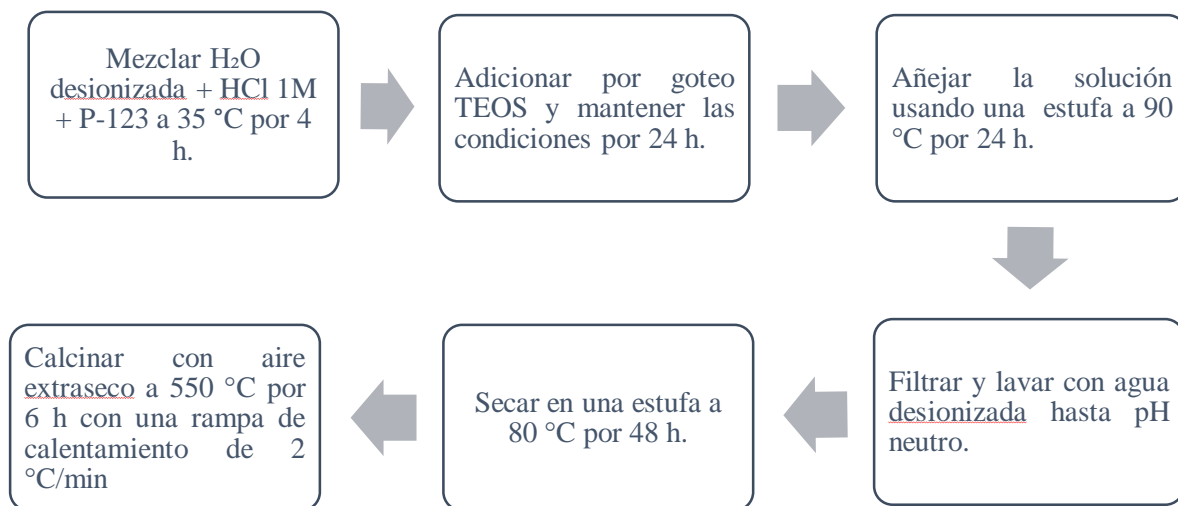


Figura 3.2 Preparación de SBA-15

3.2 Síntesis de soporte SBA-15 modificado con Zr

Los reactivos utilizados para la preparación del soporte de SBA-15 modificado con Zr son los siguientes:

- ✚ Agua desionizada
- ✚ Pluronic 123 [P-123, EO₂₀, Aldrich]
- ✚ Ácido Clorhídrico [HCl 1M, 38% Aldrich]
- ✚ Tetra-etil-orto-silicato [TEOS, C₈H₂₀O₄Si, 98%, Aldrich]
- ✚ Propóxido de Zirconia IV [(ZrC₁₂H₂₈O₄), 70% p/p 1-propanol, Aldrich]
- ✚ Aire extraseco [Marca Praxair]

La síntesis del soporte Zr-SBA-15 es propuesta por el método de acuerdo con Chen y col.^[45], siguiendo el procedimiento del SBA-15 vía sol-gel propuesto por Zhao y col.^[44]. En la tabla 3.2 se muestran las cantidades utilizadas para preparar 1 g de soporte SBA-15 modificado con Zr (7% mol).

Tabla 3.2 Reactivos utilizados en la síntesis de SBA-15 modificada con Zr

Reactivo	Cantidad
Agua desionizada	11.5 ml
Pluronic 123	1.5 g
HCl 1M	46.2 ml
TEOS	3.3 ml
Propóxido de Zirconia IV	0.28 ml (Si/Zr =0.07)

El copolímero tribloque P-123 fue utilizado como agente direccionador de estructura, se pesó la cantidad necesaria en una balanza para después disolverse con agua desionizada y ácido clorhídrico 1M. Se somete a agitación constante a 650 rpm por 4 h a una temperatura controlada de 35°C, hasta completar la disolución del surfactante.

Una vez disuelto totalmente el copolímero, se añade por goteo la cantidad necesaria de TEOS (Tetra-etil-orto-silicato) como la fuente de silicio, simultáneamente se agrega el propóxido de Zirconia IV, como fuente de Zirconia, con ayuda de un embudo de separación. Una vez agregados los reactivos, se mantiene la mezcla en agitación y a temperatura constante de 35°C por 24 h.

Después de transcurrir las 24 h, colocar la mezcla obtenida en un frasco de polipropileno y llevar a añejamiento hidrotérmico la solución obtenida en una estufa, para favorecer la consolidación de la estructura silícea, a una temperatura de 90°C por 24 h.

Posteriormente, se recupera el producto obtenido por filtración a vacío y lavado con agua desionizada hasta llegar al pH neutro. Enseguida, llevar el sólido obtenido a proceso de secado a una temperatura constante de 80°C por 48 h, para eliminar el agua del sólido.

Finalmente, se calcina para remover el surfactante, poner el sólido en un horno cilíndrico con flujo de aire de 0.2 L/min a diferentes temperaturas: a 100°C por 30 min, a 300°C por 1 h y a 550°C por 6 h con 2 rampas de calentamiento, la primera de 1 °C/min hasta los 300°C, y la segunda de 2°C/min hasta los 550°C, para así obtener el soporte Zr-SBA-15.

En la figura 3.3 se muestra un diagrama de flujo del procedimiento utilizado para la preparación del soporte Zr-SBA-15.

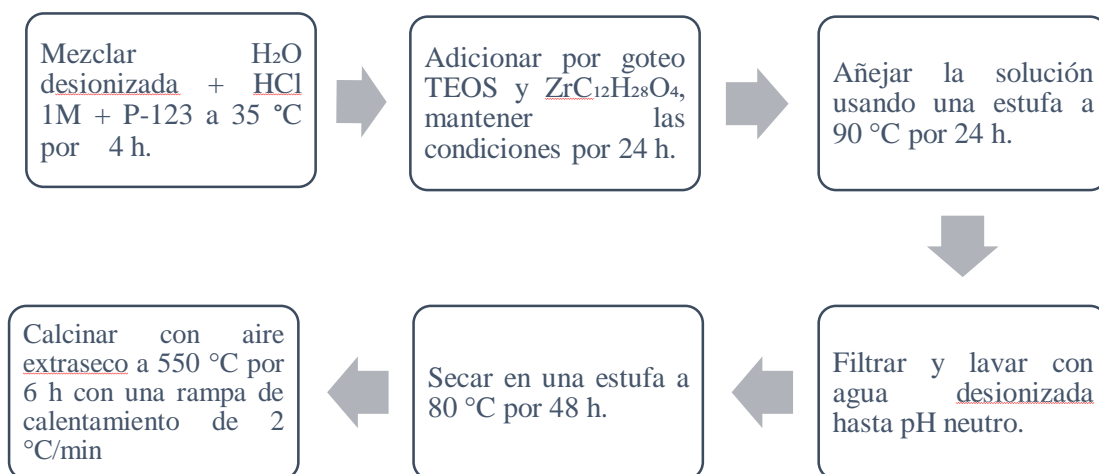


Figura 3.3 Preparación de SBA-15 modificada con Zr

3.3 Síntesis de soporte SBA-15 modificado con Al

Los reactivos utilizados para la preparación del soporte de SBA-15 modificado con Zr son los siguientes:

- ✚ Agua desionizada
- ✚ Pluronic 123 [P-123, EO₂₀, Aldrich]
- ✚ Ácido Clorhídrico [HCl 1M, 38%, Aldrich]
- ✚ Tetra-etil-orto-silicato [TEOS, C₈H₂₀O₄Si, 98%, Aldrich]
- ✚ Tri-Sec-Butóxido de Aluminio [(C₂H₅CH(CH₃)O₃Al) , 97%, Aldrich]
- ✚ Aire extraseco [Marca Praxair]

La síntesis del soporte Al-SBA-15 es propuesta por el método de acuerdo con Jiang y col.,^[48] siguiendo el procedimiento del SBA-15 vía sol-gel propuesto por Zhao y col.,^[44]. En la tabla 3.3 se muestran las cantidades utilizadas para preparar 1 g de soporte SBA-15 modificado con Al (10% mol).

Tabla 3.3 Reactivos utilizados en la síntesis de SBA-15 modificada con Al

Reactivo	Cantidad
Agua desionizada	11.5 ml
Pluronic 123	1.5 g
HCl 1M	46.2 ml
TEOS	3.3 ml
Tri-Sec-Butóxido de Aluminio	0.08 ml (Si/Al =0.1)

El copolímero tribloque P-123 fue utilizado como agente direccionador de estructura, se pesó la cantidad necesaria en una balanza para después disolverse con agua desionizada y ácido clorhídrico 1M. Se somete a agitación constante a 650 rpm por 4 h a una temperatura controlada de 35°C, hasta completar la disolución del surfactante.

Una vez disuelto totalmente el copolímero, se añade por goteo la cantidad necesaria de TEOS (Tetra-etil-orto-silicato) como la fuente de silicio, simultáneamente se agrega el Tri-Sec-Butóxido de Aluminio, como fuente de Aluminio, con ayuda de un embudo de separación. Una vez agregados los reactivos, se mantiene la mezcla en agitación y a temperatura constante de 35°C por 24 h.

Después de transcurrir las 24 h, colocar la mezcla obtenida en un frasco de polipropileno y llevar a añejamiento hidrotérmico la solución obtenida en una estufa, para favorecer la consolidación de la estructura silícea, a una temperatura de 90°C por 24 h.

Posteriormente, se recupera el producto obtenido por filtración a vacío y lavado con agua desionizada hasta llegar al pH neutro. Enseguida, llevar el sólido obtenido a proceso de secado a una temperatura constante de 80°C por 48 h, para eliminar el agua del sólido.

Finalmente, se calcina para remover el surfactante, poner el sólido en un horno cilíndrico con flujo de aire de 0.2 L/min a diferentes temperaturas: a 100°C por 30 min, a 300°C por 1 h y a 550°C por 6 h con 2 rampas de calentamiento, la primera de 1 °C/min hasta los 300°C, y la segunda de 2°C/min hasta los 550°C, para así obtener el soporte Al-SBA-15.

En la figura 3.4 se muestra un diagrama de flujo del procedimiento utilizado para la preparación del soporte Al-SBA-15.

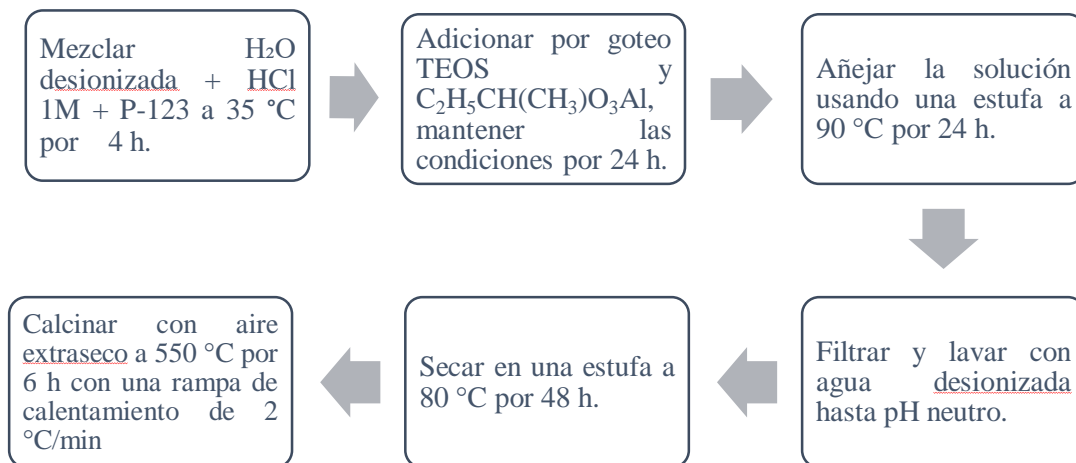


Figura 3.4 Preparación de SBA-15 modificada con Al

3.4 Impregnación de P en los soportes SBA-15 modificados con Zr y Al

Los reactivos utilizados para la impregnación de los soportes SBA-15, Zr-SBA-15 y Al-SBA-15 son los siguientes:

- ✚ Fوسفato Diamónico [(NH₄)₂HPO₄, 99%, Aldrich Chemical]
- ✚ Etanol [CH₃-CH₂-OH]

La impregnación del P (fósforo) en el soporte fue realizada de acuerdo con Martínez y col. [54], empleando un porcentaje en peso de 1 % P añadiendo la cantidad necesaria de Fوسفato Diamónico (NH₄)₂HPO₄ como fuente de fósforo en conjunto con el peso requerido de soporte siguiendo el procedimiento de impregnación por humedad incipiente.

En la tabla 3.4 se muestran las cantidades utilizadas para la impregnación de P en los soportes SBA-15, Zr-SBA-15 y Al-SBA-15.

Tabla 3.4. Reactivos utilizados en la impregnación de P en los soportes sintetizados.

Reactivo	Cantidad
Fosfato Diamónico	0.1314 g
SBA-15	3 g
Zr- SBA-15	3 g
Al- SBA-15	3 g
Etanol	60 ml

Se pesó la cantidad requerida de un soporte a impregnar, junto con etanol en exceso y fosfato diamónico, y se agregó en un matraz balón, el cual fue llevado a agitación en un rotavapor marca IKA modelo RV 10, a una velocidad de 150 rpm y una presión de vacío, a temperatura ambiente por 30 min.

La solución se dejó en reposo por 24 h a temperatura ambiente, posteriormente se llevó a proceso de secado en una estufa por 24 h a 80°C, y finalmente se procedió a calcinar a 450 °C por 6 h con una rampa de calcinación de 2°C /min con un flujo de 0.2 L/min de aire extra seco.

En la figura 3.5 se muestra el procedimiento de impregnación de P por humedad incipiente en los soportes sintetizados.

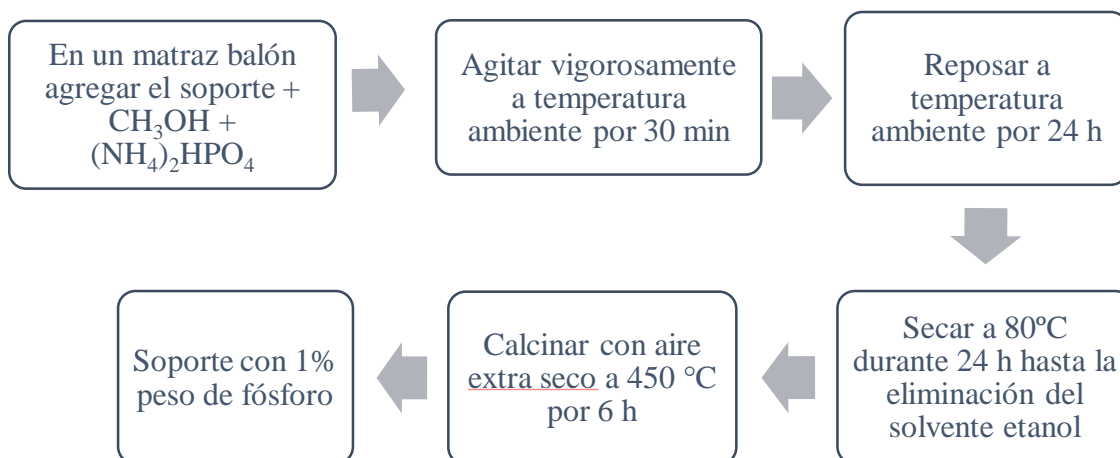


Figura 3.5 Impregnación de P por humedad incipiente

En este proyecto se pretende evaluar el efecto de la adición de P en 1 % en peso en catalizadores SBA-15, SBA-15-Zr y SBA-15-Al, con la finalidad de mejorar considerablemente la acidez del tipo Brönsted en los materiales sintetizados, ya que ésta acidez se requiere presente en el catalizador para la reacción de transesterificación, y así obtener un mejor rendimiento del éster metílico. En el anexo A se muestran los cálculos utilizados para la impregnación de la fase activa.

En la tabla 3.5 se muestra la descripción de los soportes sintetizados y la nomenclatura que se empleó para su identificación.

Tabla 3.5 Nomenclatura y descripción de los soportes.

Nomenclatura	Soporte	Descripción
1S	SBA-15	Soporte SBA-15 puro
ZS	Zr-SBA-15 (Zr/Si =0.07)	Soporte Zr-SBA-15 con 7% mol de Zr
AS	Al-SBA-15 (Al/Si =0.1)	Soporte Al-SBA-15 con 10% mol de Al

En la tabla 3.6 se muestra la descripción de los catalizadores preparados y la nomenclatura que se empleó para su identificación.

Tabla 3.6 Nomenclatura y descripción de los catalizadores.

Nomenclatura	Catalizador	Descripción
PS	P/SBA-15	SBA-15 impregnado con P
PZS	P/Zr-SBA-15 (Zr/Si =0.07)	Zr-SBA-15 (Zr/Si =0.07) impregnado con P
PAS	P/Al-SBA-15 (Al/Si =0.1)	Al-SBA-15 (Al/Si=0.1) impregnado con P

3.5 Reacción de Transesterificación

Para la reacción de transesterificación, se utilizó metanol como materia prima y aceite de *Jatropha Curcas*, obtenido por prensado a partir de la semilla de Veracruz y que fue extraído por la compañía Jatrobioenergy and Oilseeds SPR de RL.

El aceite de *Jatropha Curcas* es un aceite no tóxico y cumple con la norma mexicana NMX-F-590-SCFI-2009 ACEITES Y GRASAS VEGETALES O ANIMALES ^[55]. Sus especificaciones fueron proporcionadas por la misma compañía, que se encuentra en Cuautla Morelos, México, las cuales se muestran en la tabla 3.7.

Tabla 3.7 Propiedades químicas del aceite de *Jatropha Curcas* de Veracruz.

Especificaciones	Valores Reportados		Aceite de Veracruz
	Mínimo	Máximo	
AGL %	---	8.0	0.4
Húmedad y materia volátil %	---	0.5	0.4
Color	---	Típico	Típico
Impurezas Insolubles %	---	0.1	0.1
Materia Insaponificable %	---	0.9	0.7
Índice de refracción a 20°C nD	---	1.471	1.464
Índice de yodo cgI ₂ /g	95	110	98
Índice de saponificación mg KOH/g	185	210	188
Densidad relativa /agua 20°C	---	0.916	0.860
Aceite mineral	---	Negativo	Negativo

En la tabla 3.8 se muestra la composición del aceite de *Jatropha Curcas*, en la cual el ácido que se encuentra en mayor cantidad es el ácido oleico, seguido por el ácido linoleico y el ácido palmítico, estos ácidos representan el 95 % de la composición del aceite.

Tabla 3.8 Composición de ácidos grasos de aceite de *Jatropha* (%)

Ácidos Grasos	Mínimo	Máximo	Aceite de Veracruz
Ácido mirístico C14:0	0	1.4	0.4
Ácido palmítico C16:0	3	17	12.3
Ácido 9 cis palmitoléico 9 cis C16:1	0.7	0.9	0.5
Ácido margárico C17:0	0.1	0.1	0.1
Ácido esteárico C18:0	1	10	5
Ácido oleico cis 9 cis, C18:1	34	64	47
Ácido linoleico 9 cis, 12 cis C18:2	18	45	36
Ácido linolénico 9 cis, 12 cis, 15 cis C18:3	--	0.2	0.1
Ácido araquídico C20:0	--	0.2	0.1
Ácido 9 cis- C20:1	--	0.1	0.1
Ácido behénico C22:0	0.4	0.7	0.5
Ácido lignocérico C24:0	--	0.1	0.1
Ácido 15 cis C24:1	--	0.1	0.1

Para la reacción de transesterificación del aceite de *Jatropha* se consideró una relación molar metanol/aceite de 9:1 ^[56,] ya que en esta relación se obtuvo buen rendimiento en un tiempo corto con un porcentaje peso/peso con respecto al aceite de *Jatropha* de 5% ^[57].

En un proceso de transesterificación, los factores involucrados más comunes son la relación molar alcohol: aceite, cantidad de catalizador, tiempo y temperatura de reacción ^[58,59]. Para este trabajo de investigación, los factores que se consideraron y que influyen en el proceso de transesterificación son tipo de catalizador, cantidad de catalizador, relación molar alcohol: aceite, temperatura y tiempo de reacción.

El procedimiento que se siguió en el desarrollo de la reacción de transesterificación para la síntesis de biodiesel, fue basado en el trabajo de Briones M., 2019 ^[53].

La actividad catalítica fue realizada en un matraz de 3 bocas con temperatura y agitación controlada. Las condiciones de operación fueron de 60°C, agitación de 800 rpm y presión atmosférica.

Antes de llevar a cabo la reacción, el aceite de *Jatropha Curcas* se vertió al matraz de 3 bocas y se calentó a una temperatura de 90°C por 1 h para evitar la presencia de humedad en el aceite.

Pasado ese tiempo de calentamiento del aceite a 90°C, se disminuye la temperatura a 60°C, y una vez alcanzada la temperatura de reacción, al aceite de *Jatropha Curcas* contenido en el matraz, se le agregó la cantidad de metanol, en relación molar alcohol: aceite de 9:1, y se añadió el porcentaje de catalizador. Se conectó el refrigerante de reflujo y la temperatura se mantuvo a 60°C por 2 h y agitación constante de 800 rpm.

Dejar transcurrir el tiempo de reacción y una vez terminada, el biodiesel y el subproducto de reacción que es la glicerina, junto con los restos de catalizador, se vertieron en un embudo de separación, y se dejó en reposo 24 h. La glicerina y el catalizador quedan en la parte inferior del embudo y el biodiesel en la parte superior, posteriormente se separa el biodiesel, y la glicerina con catalizador se separa mediante el proceso de centrifugación.

Éste proceso de centrifugación se realizó por 20 min a 6000 rpm para separar la glicerina y el remanente de catalizador. Al agregarle metanol en exceso, el biodiesel contiene restos de metanol, por lo cual se calienta a 68°C para obtener el biodiesel puro.

En la figura 3.6 se muestra el procedimiento para llevar a cabo la reacción de transesterificación.

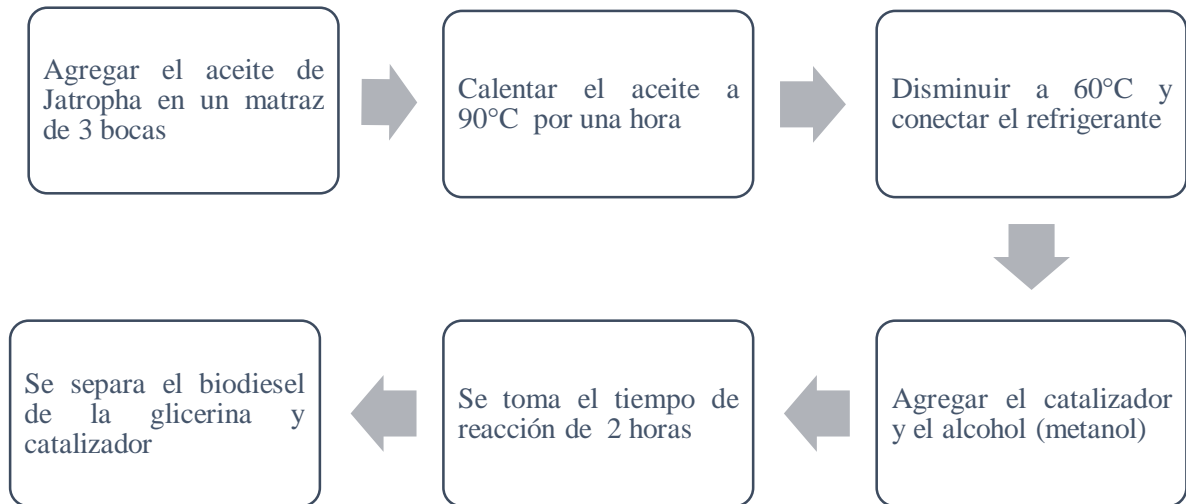


Figura 3.6 Diagrama del proceso para la reacción de transesterificación

La reacción de transesterificación se llevó a cabo con 6 diferentes tipos de catalizadores y con un porcentaje de catalizador del 5 % respecto al aceite de *Jatropha Curcas*. La tabla 3.9 muestra los factores que se utilizaron para poder llevar a cabo la síntesis de biodiesel.

Tabla 3.9 Factores en el proceso de transesterificación

No. Corridas	Catalizador	Relación molar aceite-alcohol	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (h)	% catalizador
1	1S	1:9	60	2	5
2	PS	1:9	60	2	5
3	ZS	1:9	60	2	5
4	PZS	1:9	60	2	5
5	AS	1:9	60	2	5
6	PAS	1:9	60	2	5

3.6 Técnicas de caracterización

La caracterización de un material, entre soportes y catalizadores, tiene como finalidad obtener información de las propiedades texturales, físicas y químicas de los materiales.

En la figura 3.7 se muestran las diferentes técnicas de caracterización en la que se evaluaron los materiales obtenidos.

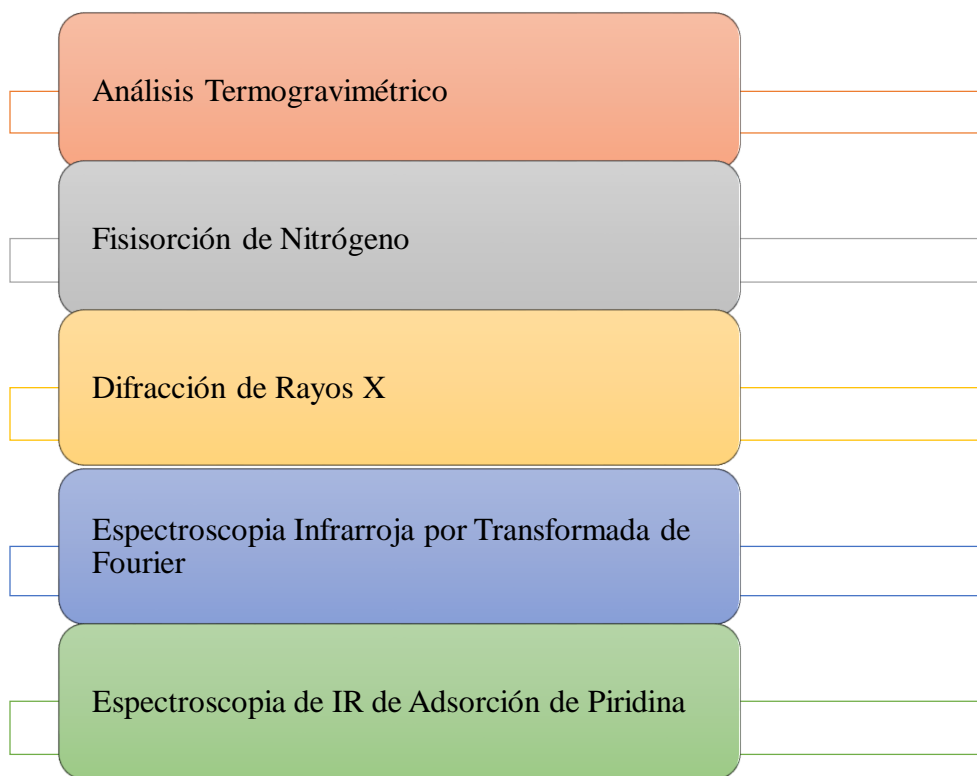
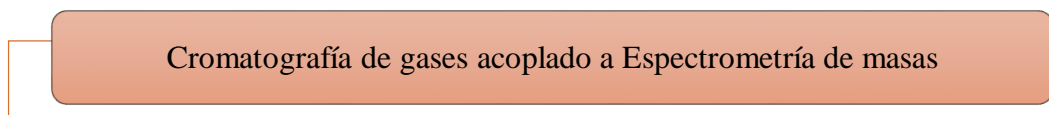


Figura 3.7 Técnicas de caracterización realizadas en los catalizadores.

Una vez obtenido el biodiesel, se caracterizará por la siguiente técnica:



3.6.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría es parte de un conjunto de análisis térmicos que han sido desarrollados para identificar y medir los cambios físicos y químicos, que sufren los materiales cuando son expuestos a variaciones controladas de temperatura.

El Análisis Térmico Diferencial (DTA) es un método apropiado para el estudio de la evolución con la temperatura de diferentes fases cristalinas, así como para el seguimiento de la ruptura y formación de enlaces en el material que se sintetiza.

El Análisis Termogravimétrico (TGA) consiste en registrar continuamente la variación de la masa del material en estudio conforme se varía la temperatura a una tasa térmica constante (cambio de temperatura lineal). Este tipo de procedimiento termogravimétrico se conoce como análisis dinámico.

La combinación de estas técnicas brinda valiosa información para el diseño del ciclo de calcinación adecuado del material en función de los objetivos deseados^[60].

Los soportes fueron estudiados mediante estos análisis simultáneamente sobre una misma muestra, en un Analizador Térmico Simultáneo (SDT) marca TA Instrument modelo Q600, utilizando atmósfera de nitrógeno, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un intervalo de temperatura de 30 °C hasta 600 °C, se utilizó alúmina como muestra de referencia.

El procedimiento del análisis fue el siguiente: la muestra sin calcinar (10 mg) se coloca en una microcharola de aluminio y se introduce en un horno sobre un soporte de cuarzo horizontal, se mantiene en la posición cero, el peso de la muestra se registra a medida que aumenta la temperatura mediante la corriente que circula a través de la bobina donde cualquier cambio de peso de la muestra causa una desviación del soporte, la cual es percibida y registrada.

3.6.2 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X se produce al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. Se basa en la dispersión del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

La difracción de rayos x en una muestra policristalina permite conocer la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X.

Esta técnica se empleó para identificar las fases presentes, estructura cristalina, la existencia de especies químicas y tamaño promedio de partículas, presentes en los soportes sintetizados.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal. Los patrones de difracción de rayos X dan información acerca de la distancia interplanar a través de la ecuación de Bragg (Ecuación 3.1) ^[61].

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Donde:

d = Distancia interplanar (Å)

θ = Es el ángulo entre los planos y la difracción del haz de rayos X

λ = Es la longitud de onda de los rayos x (Å)

n = Es el orden de reflexión de Bragg

Para este análisis, se colocó el material a analizar dentro de una celda de manera bien compactada, después la celda se introdujo en el portamuestra del instrumento, el equipo utilizado fue el Difractómetro D505 marca Siemens, las condiciones fueron las siguientes: ángulo bajo (barrido $0.5 < 2\theta < 10$, con un paso de 0.01° y con un tiempo de conteo por paso de 2 segundos), ángulo amplio (barrido $10 < 2\theta < 80$, con un paso de 0.02° y con un tiempo de conteo por paso de 1 segundo).

Espesor de pared (δ)

Este parámetro es importante ya que ayuda a comprobar la incorporación de los metales en el interior de los poros de los materiales, así como también determinar si estos metales se introdujeron adecuadamente en la síntesis. El espesor de pared (δ) se calculó con base en estudios reportados por Ciesla y col. ^[62], los cuales están basados en el arreglo hexagonal (d_{100}) y el diámetro de poro (D_p) del material SBA-15 con las ecuaciones 3.2 – 3.4, la explicación del espesor de pared en el soporte se explica en la figura 3.8.

$$\delta = a_0 - D_p \quad (\text{Ec. 3.2})$$

$$a_0 = 2 d_{100} / \sqrt{3} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

$$d_{100} = \lambda / 2 \text{ sen } \theta \quad (\text{Ec.3.4})$$

Dónde:

d_{100} = Distancia interplanar

λ = Longitud de onda de rayos X (Å)

θ = Ángulo de difracción

a_0 = Parámetro de celda (arreglo hexagonal), (Å)

D_p = Diámetro de poro del soporte, (Å)

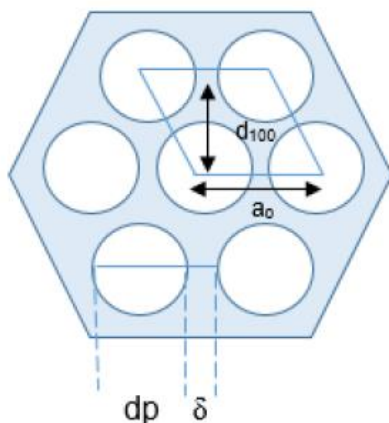


Figura 3.8 Arreglo hexagonal (d_{100}) y diámetro de poro del material SBA-15 para cálculo de espesor de pared ^[62]

3.6.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

El principio de esta espectroscopia se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada molécula, según las características de sus enlaces absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas por lo que podrá ser identificada.

La técnica consiste en analizar la radiación infrarroja que es absorbida al atravesar un compuesto dado, de tal manera que el espectro infrarrojo registra la radiación transmitida frente a la frecuencia de la radiación incidente.

El espectro infrarrojo ayuda a identificar un compuesto o a conocer la estructura de un compuesto nuevo al informar de los grupos que se encuentran en una molécula, o que no están en ella. Un grupo de átomos determinado da origen a bandas de absorción características; es decir, un grupo específico absorbe luz de frecuencias determinadas, que son prácticamente las mismas de un compuesto a otro. Las muestras se pueden analizar tanto en fase gaseosa como en fase sólida o líquida.

De una Espectroscopia de Infrarrojo se obtienen datos de:

- Análisis cualitativo.
- Análisis cuantitativo.
- Cinética de reacción.
- Control de proceso.

En general, la muestra se soporta entre dos placas de un material transparente a la radiación infrarroja que posteriormente se sitúan directamente en la trayectoria del haz de luz.

Esta técnica se aplicó para identificar los enlaces átomo-átomo, grupos funcionales y estructuras moleculares presentes en los catalizadores sintetizados, es decir, permite identificar la presencia de las bandas características del material SBA-15, de los enlaces Zr-Si, Al-Si, y P incorporado a los soportes catalíticos.

El equipo a utilizar para esta prueba es un espectrómetro de transformada de Fourier marca Perkin-Elmer modelo Spectrum 100, se coloca una pequeña cantidad en polvo fino en el portamuestra del infrarrojo y se analizará con un intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . Las muestras serán secadas para eliminar humedad y después soportadas en pastillas de KBr.

3.6.4 Fisisorción de Nitrógeno

La superficie específica y el volumen de poros son propiedades de gran importancia en relación con la actividad del catalizador. La determinación se basa en la adsorción de gases de tamaño de molécula conocido. El método desarrollado por Brauner Emet y Teller, se basa en la Técnica de Langmuir.

La fisisorción consiste en poner un material sólido en contacto con un gas (Nitrógeno) e ir incrementando paulatinamente la presión en el sistema, de una forma controlada, hasta llegar a la presión de saturación del gas en cuestión. A medida que va aumentando la presión,

las moléculas de nitrógeno van quedando adsorbidas a la superficie de las partículas sólidas hasta completar una capa monomolecular que las tapiza por completo. Si la presión sigue aumentando, se produce por un lado la adsorción en multicapas y por otro lado el llenado de los poros de menor tamaño, donde tiene lugar la condensación capilar del gas que se transforma en líquido. Con el volumen adsorbido de nitrógeno y la presión relativa se determina una isoterma de adsorción y esta nos ayuda a determinar el área superficial, distribución de tamaño de poro y volumen de poros.

La fisisorción de nitrógeno determina las propiedades texturales del material, y el tipo de histéresis. En el apéndice B se muestran los diferentes tipos de isotermas de adsorción e histéresis que se pueden presentar en esta técnica.

En el presente proyecto de investigación, las propiedades texturales, tales como el área específica, el volumen de poro y el diámetro promedio de poro, de los soportes y catalizadores fueron determinados mediante la fisisorción de N_2 (BET) utilizando un Analizador de adsorción física marca Quantachrome modelo iQ. Las áreas específicas se determinaron por el método propuesto por Brunauer-Emmet-Teller (BET), mientras que los poros y los diámetros de poro promedio se obtuvieron mediante el método NFT, el cual la IUPAC recomienda por su calidad estadística ^[63]. Las muestras se desgasificaron a 300°C antes de la adsorción de N_2 a la temperatura del nitrógeno líquido (-195°C).

El procedimiento del análisis es el siguiente: se pesan alrededor de 60 mg de la muestra a analizar, ésta es colocada en la estación de desgasificación durante 4 horas a una temperatura de 300°C. Después de esto se coloca la muestra en la estación de análisis en donde la muestra es sumergida en un recipiente lleno de nitrógeno líquido, una vez sumergida en el nitrógeno el análisis comienza y el programa va generando una isoterma con los datos obtenidos. El análisis dura aproximadamente de 3 a 5 horas dependiendo del área específica que la muestra pudiera tener.

3.6.5 Espectroscopia de Infrarrojo de Adsorción de Piridina

La espectroscopia infrarroja es una técnica que se basa en las vibraciones de los átomos de una molécula. Comúnmente un espectro IR se obtiene por el paso de la radiación a través de una muestra y determinando la fracción de radiación incidente que es adsorbida en un valor de energía particular. La energía en el cual un pico aparece en un espectro, corresponde a la frecuencia de vibración de una parte de la molécula.

La naturaleza y fuerza de los sitios ácidos de los catalizadores se determinó mediante espectroscopía IR utilizando piridina como molécula sonda. Esta técnica tiene la ventaja de que puede realizarse bajo las mismas condiciones experimentales que las de las reacciones catalíticas y, sobre todo, que permite distinguir entre sitios ácidos de Brønsted y Lewis.

Ácido de Brønsted: Es cualquier especie que contenga hidrogeno capaz de liberar un protón. Los grupos hidroxilo superficiales, pueden actuar como sitios Brønsted ácidos o básicos, dependiendo de la fuerza de enlace del metal con el oxígeno.

Ácido de Lewis: Es cualquier especie que posea un grupo electrónico incompleto que pueda aceptar un par de electrones para formar un enlace dativo o coordinado (cationes coordinados insaturados) ^[64].

La piridina puede coordinarse con sitios apróticos, puede ser protonada a la forma de ion piridinio PyH⁺ en grupos OH ácidos y puede coordinarse con enlaces-H con grupos menos ácidos. Los espectros infrarrojos de los compuestos coordinados de piridina son claramente distintos de aquellos de PyH⁺ y piridina de enlaces-H.

Para los enlaces-H de piridina, a 1540-1550 y alrededor de 1640 cm⁻¹ para PyH⁺, y a 1440-1450 y 1600-1635 cm⁻¹ para compuestos coordinados ^[65].

En la tabla 3.10 se muestran las bandas características a la adsorción de piridina por centros ácidos, la cual servirá para identificar el tipo de sitio ácido que presenten los materiales analizados.

Tabla 3.10 Bandas características de la adsorción de piridina ^[66]

Sitios ácidos	Tipo de unión	Bandas características (cm ⁻¹)
Lewis	Piridina coordinada	1450-1470, 1448-1503, 1580, 1585
Brönsted	Ion piridinio	1485-1500, 1540, 1610, 1620, 1640
Fisisorbida	Enlace hidrogeno-piridina	1440- 1450, 1485-1490, 1580-1600

Estos análisis se llevaron a cabo en un espectrómetro de infrarrojo marca Thermo Fisher modelo Nicolet 170-SX. El procedimiento del análisis es el siguiente: se prepararon pastillas utilizando alrededor de 150 mg del material, posteriormente la muestra se lleva a un pretratamiento a 400 °C en vacío por 2 horas, después se realiza la adsorción de la piridina a temperatura ambiente, se elimina el posible exceso de piridina y se comienza el análisis a diferentes temperaturas (25, 100, 200, 300 y 400 °C).

3.6.6 Cromatografía de gases acoplado a Espectrometría de masas

La cromatografía de gases es una técnica analítica que permite la separación física de los componentes de una mezcla orgánica e inorgánica térmicamente estable y volátil, por medio de la interacción de dos fases: una fase móvil y la otra estacionaria.

La espectrometría de masas utiliza el movimiento de iones en campos eléctricos y magnéticos para clasificarlos de acuerdo con su relación masa-carga. Por medio de esta técnica, las sustancias se identifican separando los iones gaseosos en campos eléctricos y magnéticos. Brinda información cualitativa u cuantitativa acerca de la composición atómica y molecular de materiales inorgánicos y orgánicos.

En el cromatógrafo se utiliza un gas acarreador (fase móvil) que bajo presión mueve una muestra de vapor del puerto de inyección a través de una fase estacionaria (columna) donde se efectúa la separación, la cual puede medirse con un graficador. Cuantifica cada compuesto presente en la mezcla y aunque no es una técnica cualitativa puede realizarlo conociendo los tiempos de retención presentes en la mezcla.

Esta técnica se utilizó para la determinación de los ácidos carboxílicos presentes en la muestra del aceite de *Jatropha* y para detectar los ácidos neutralizados en las muestras de biodiesel obtenido a partir de los catalizadores sintetizados.

Los análisis de cromatografía de gases mostrarán las especies resultantes de la reacción de transesterificación, en este caso los metil ésteres de los ácidos carboxílicos resultado del alcohol usado, en este caso, metanol.

Para la determinación de los ácidos carboxílicos presentes en la muestra del aceite de *Jatropha*, así como la identificación de los ácidos neutralizados en las muestras de biodiesel, las muestras se analizaron en un Cromatógrafo de gases acoplado a un espectrofotómetro de masas del laboratorio Quantum, empresa dedicada a laboratorio de pruebas e investigación, radicada en la ciudad de Tampico, las condiciones para el análisis se muestran en la tabla 3.11.

Tabla 3.11 Condiciones para el CGEM

Condiciones CG	
Columna	Elite-5
T inyector	250°C
Gas de arrastre	He UAP
Condiciones de flujo de gas de arrastre	
F1	0.8 mL/min(10 psi)
R1	0.1 mL/min
F2	1.6 mL/min (20 psi)
Fractura	5:1
Condiciones del horno	
T1	150°C
R1	14°C/min
T2	220°C
R2	3°C/min
T3	280°C
Condiciones EM	
Escaneo	MS Full Scan
Ionización	EI+
Intervalo m/z	35-350
Tiempo de escaneo	0.65 s
Retraso entre escaneos	0.85 s
T línea de referencia	280°C
T fuente	280°C

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

En la tabla 4.1 se muestran todos los soportes y catalizadores sintetizados en este trabajo de investigación.

Tabla 4.1 Materiales realizados en el trabajo de investigación.

Material	Clave
SBA-15	1S
Zr-SBA-15 (Zr/Si =0.07)	ZS
Al-SBA-15 (Al/Si =0.10)	AS
P/SBA-15	PS
P/Zr-SBA-15 (Zr/Si =0.07)	PZS
P/Al-SBA-15 (Al/Si =0.10)	PAS

En esta sección, se presentan los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización realizadas a los materiales sintetizados. Como primera parte, se muestran todos los resultados de los soportes y catalizadores, posteriormente se muestran los resultados de la técnica de caracterización aplicada al biodiesel.

4.1 Análisis Térmicos (TGA)

Los análisis térmicos se realizaron sobre los soportes sintetizados aún sin calcinar, con la intención de observar el comportamiento que tendrían durante la calcinación y así poder verificar que la temperatura utilizada durante el proceso de calcinación no provoque daños en la estructura de los materiales.

Los resultados del análisis DTA-TGA del soporte SBA-15 sin calcinar (1SX) se muestran en la figura 4.1, en la cual, dos zonas de pérdida de peso son identificadas, la primera comprendida entre temperatura ambiente y los 100°C, atribuida a la desorción de agua

superficial, la segunda zona está comprendida entre los 200°C hasta los 500°C, de la cual de 200°C hasta los 350°C está relacionada con la descomposición del copolímero tribloque P-123, resultado consistente con la literatura ^[34,45] y la transformación del hidróxido en óxido metálico. La zona de 350°C a 500°C se puede atribuir a alguna posible etapa de eliminación de agua estructural. Se puede observar una pérdida total de peso del 54% al elevar la temperatura hasta 600°C.

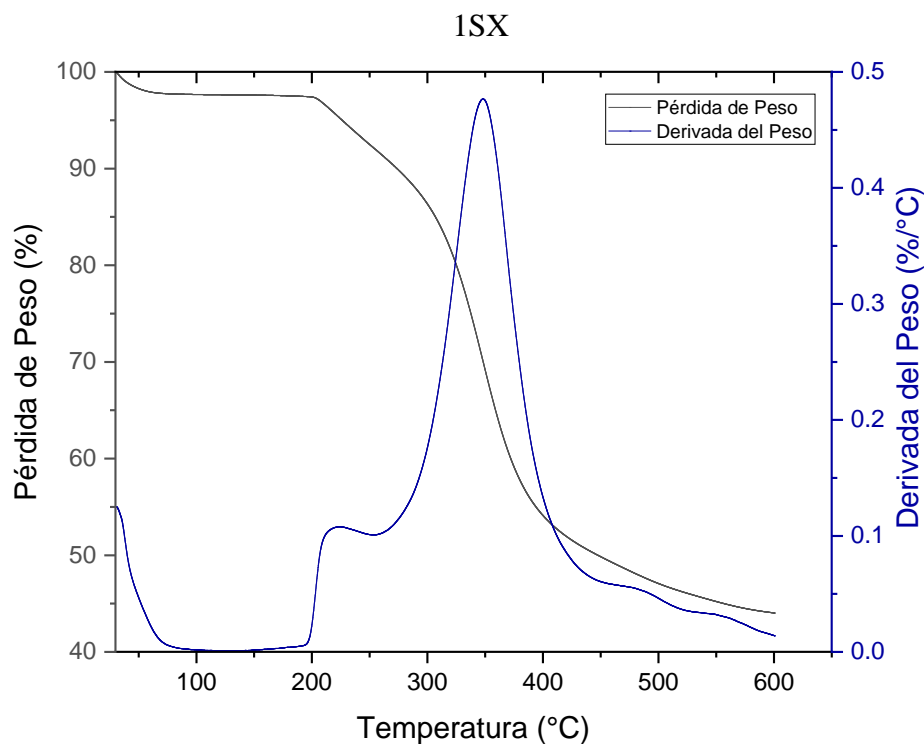


Figura 4.1 Termograma del soporte 1SX

En la figura 4.2 se muestra el termograma del soporte ZS sin calcinar (ZSX). Éste termograma es muy análogo al del soporte 1S, la diferencia se encuentra en el inicio de la segunda zona de pérdida de peso. Cuando se agrega una pequeña cantidad de Zr en la matriz del soporte, la temperatura de descomposición del copolímero utilizado se lleva a cabo a temperaturas un poco más altas, ya que existe una mayor interacción entre el copolímero y las especies de Zr, que las que existen entre el copolímero y las especies de Si.

Es por esto que en la figura 4.2 la segunda zona de pérdida de peso está comprendida entre los 250°C a 350°C, la cual está relacionada con la descomposición del copolímero tribloque P-123 ^[34,45] y la transformación del hidróxido en óxido metálico. La zona de 350°C a 500°C se puede atribuir a una posible etapa de eliminación de agua estructural. Se puede observar una pérdida total de peso del 50% al elevar la temperatura hasta 600°C.

Este resultado es congruente ya que el soporte ZS tiene una pequeña cantidad de Zr en la matriz del SBA-15 y, por lo tanto, requiere de temperaturas más altas para poder descomponer el copolímero, debido a las interacciones que se presentan entre las especies.

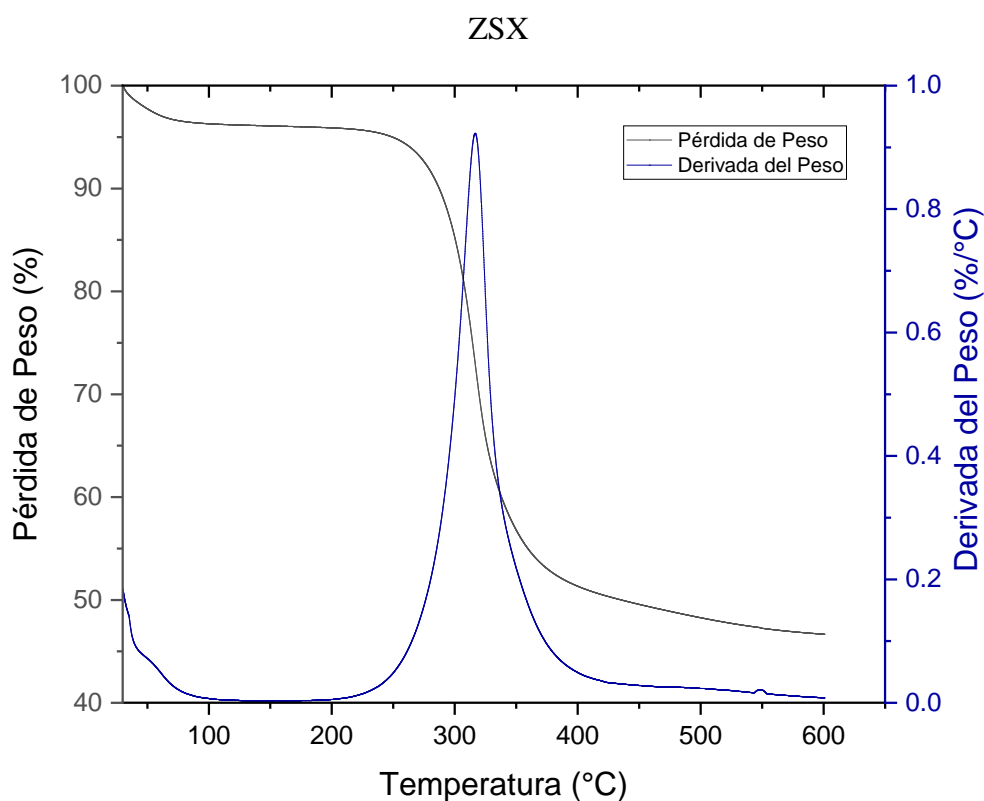


Figura 4.2 Termograma del soporte ZSX

En la figura 4.3 se muestra el termograma del soporte AS sin calcinar (ASX). Éste termograma también es bastante análogo al del soporte 1S. Dos zonas de pérdida de peso son

identificadas, la primera comprendida entre temperatura ambiente a los 100°C, atribuida a la desorción de agua superficial.

La diferencia se encuentra en el inicio de la segunda zona de pérdida de peso que está comprendida entre los 170°C a 350°C, la cual está relacionada con la descomposición del copolímero tribloque P-123^[34,45] y la transformación del hidróxido en óxido metálico. La zona de 350°C a 500°C se puede atribuir a una posible etapa de eliminación de agua estructural. Se puede observar una pérdida total de peso del 55% al elevar la temperatura hasta 600°C.

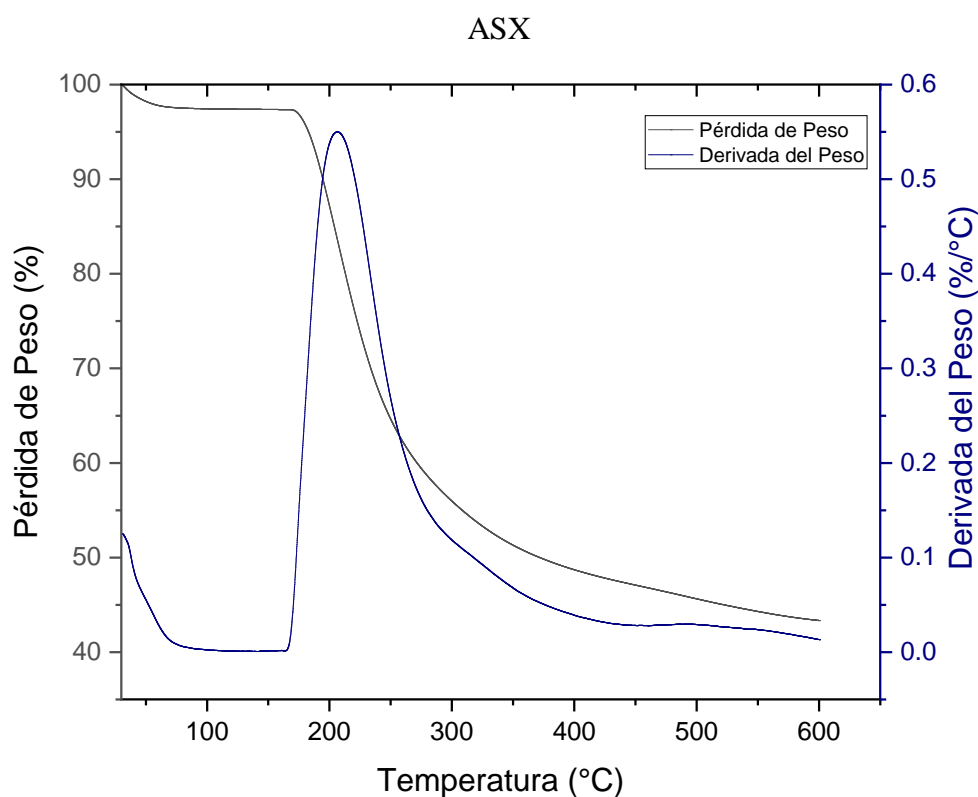


Figura 4.3 Termograma del soporte ASX

4.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La simetría y estructura de los poros del soporte fueron analizados por Difracción de Rayos X a ángulo bajo $0 < 2\theta < 10$ (SAXS, por sus siglas en inglés de Small Angle X-Ray Scattering) y ángulo amplio $20 < 2\theta < 80$ (WAXS, por sus siglas en inglés de Wide Angle X-Ray Scattering). En la figura 4.4 se puede observar el difractograma a ángulo bajo del soporte 1S donde se aprecian tres picos característicos del SBA-15 reportada por Zhao y col^[34]. El primer pico en la escala de 2θ se encuentra en 0.9° , este pico representa el plano (1 0 0) que es característico de las estructuras mesoporosas hexagonales de alta simetría. El segundo pico se puede observar a 1.58° , el cual corresponde al plano (1 1 0) que indica el ordenamiento de poros 2-D, y el tercer pico se localiza a 1.85° correspondiente al plano (2 0 0) que muestra la periodicidad del ordenamiento de los poros. Estos tres picos son asociados a una simetría $p6mm$ de una estructura hexagonal con poros ordenados.

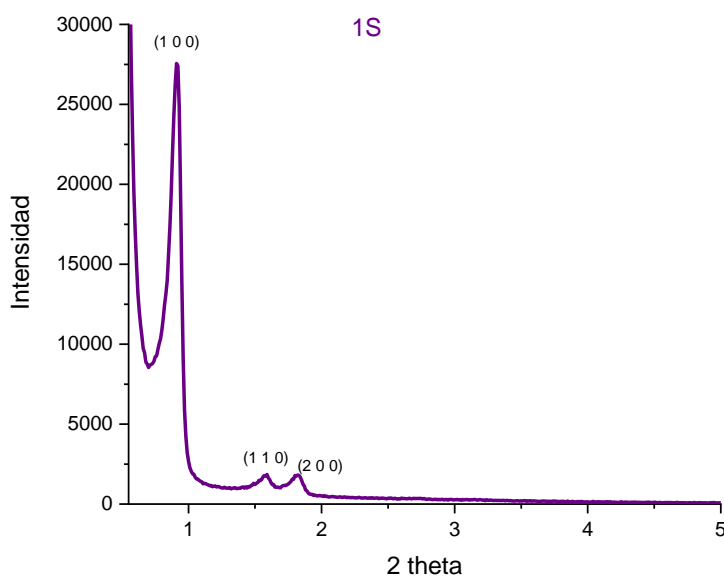


Figura 4.4 Difractograma a ángulo bajo del soporte 1S

En la figura 4.5 se muestra el difractograma a ángulo amplio del soporte 1S, en el cual se observa un pico amplio iniciando en 15° y terminando en 35° en la escala 2θ , esta señal es correspondiente a las paredes de sílice amorfo, característica de materiales mesoporosos^[67].

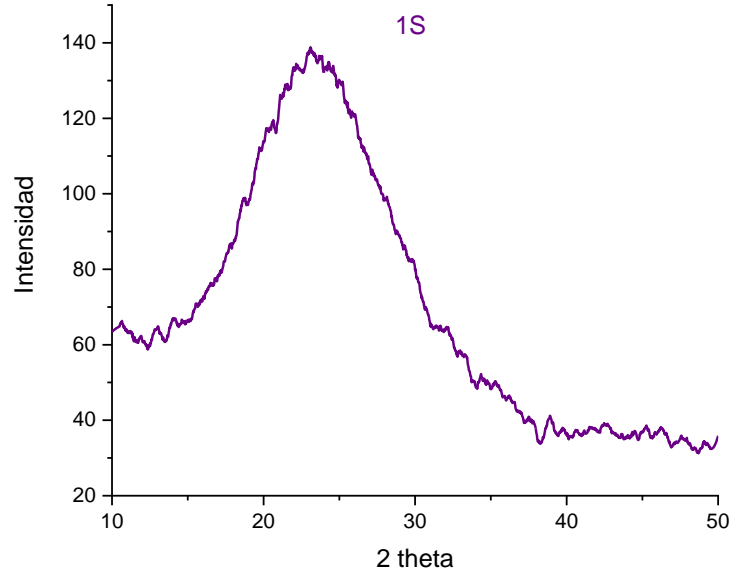


Figura 4.5 Diffractograma a ángulo amplio del soporte 1S

El diffractograma a ángulo bajo del soporte ZS se muestra en la figura 4.6, en la cual se observan los tres picos característicos de materiales mesoporosos de sílice, el primero encontrado en 0.9° en la escala 2θ , correspondiente al plano (1 0 0), el segundo pico se encuentra a 1.52° y es correspondiente al plano (1 1 0) y el tercer pico se localiza a 1.78° , lo cual es correspondiente al plano (2 0 0) ^[34].

En la figura 4.7 se muestra el diffractograma a ángulo amplio del soporte ZS, en el cual, análogamente como en el soporte 1S, también se aprecia un pico característico de materiales mesoporosos de sílice, entre 15° y terminando en 35° en la escala de 2θ , señal característica de sílice amorfo de materiales mesoporosos ^[67]. No se identificaron picos atribuidos a óxidos de circonio, lo cual implica que el Zr añadido se encuentra bien dispersado, formando parte de la matriz del SBA-15.

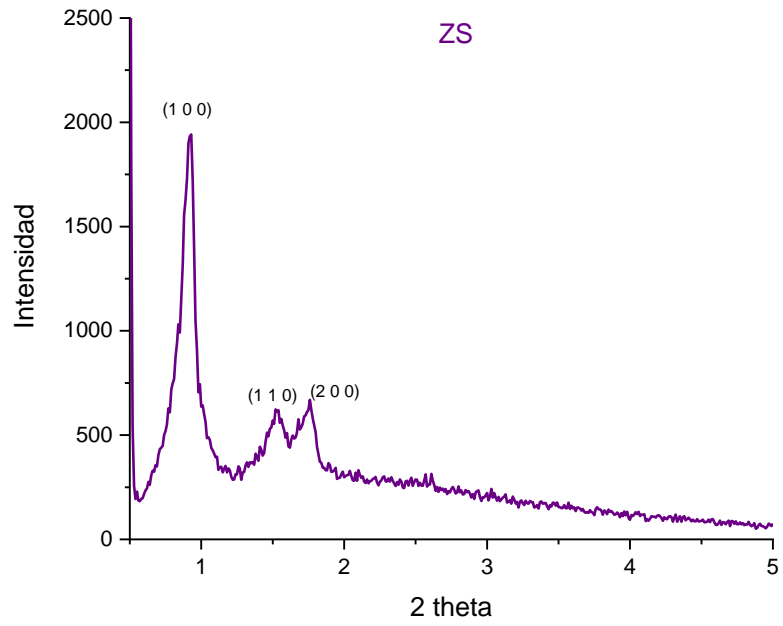


Figura 4.6 Difractograma a ángulo bajo del soporte ZS

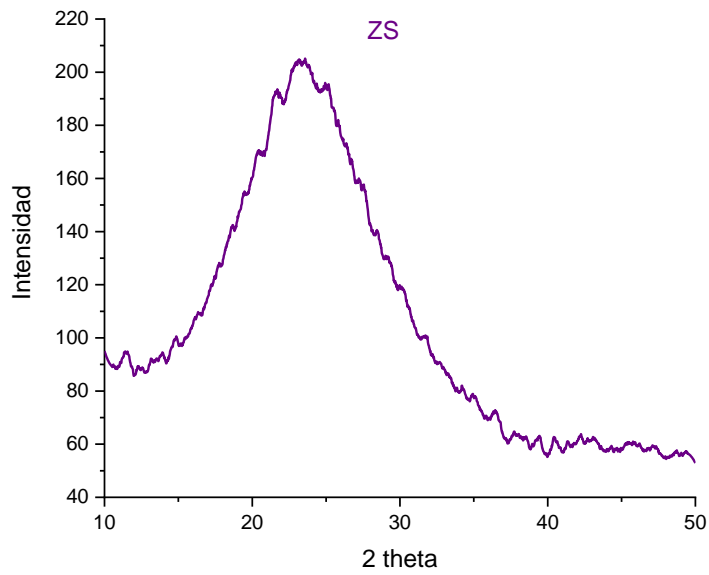


Figura 4.7 Difractograma a ángulo amplio del soporte ZS

El difractograma a ángulo bajo del soporte AS se muestra en la figura 4.8, en el cual, se observan tres picos característicos, el primero encontrado en 1.03° en la escala 2θ , correspondiente al plano (1 0 0) correspondiente al pico característico de materiales mesoporosos de sílice de alta simetría, el segundo pico se encuentra a 1.21° y es correspondiente al plano (1 1 0) que se asocia al ordenamiento de poros bidimensionales, y el tercer pico se localiza a 1.55° , lo cual es correspondiente al plano (2 0 0) que indica la periodicidad del ordenamiento de los poros^[34].

En la figura 4.9 se muestra el difractograma a ángulo amplio del soporte AS, en el cual, análogamente como en el soporte 1S, también se aprecia un pico característico de materiales mesoporosos de sílice, entre 15° y terminando en 35° en la escala de 2θ , señal característica de sílice amorfo de materiales mesoporosos^[67].

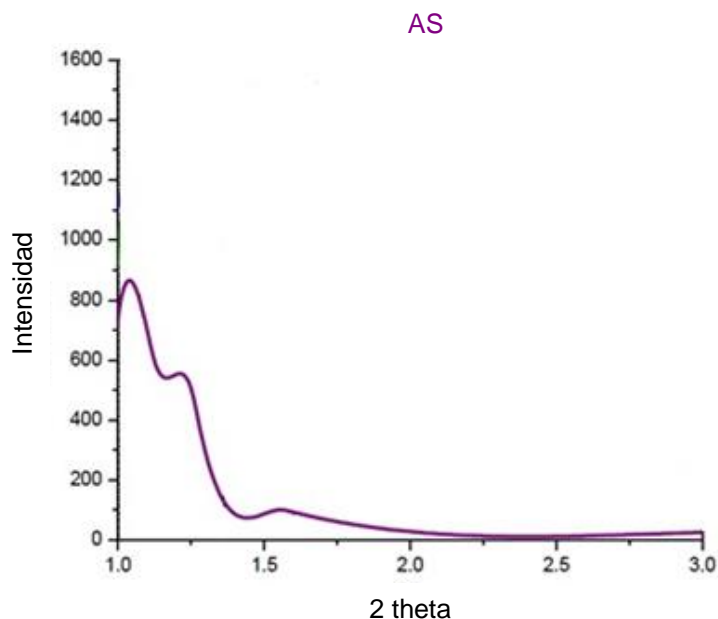


Figura 4.8 Difractograma a ángulo bajo del soporte AS

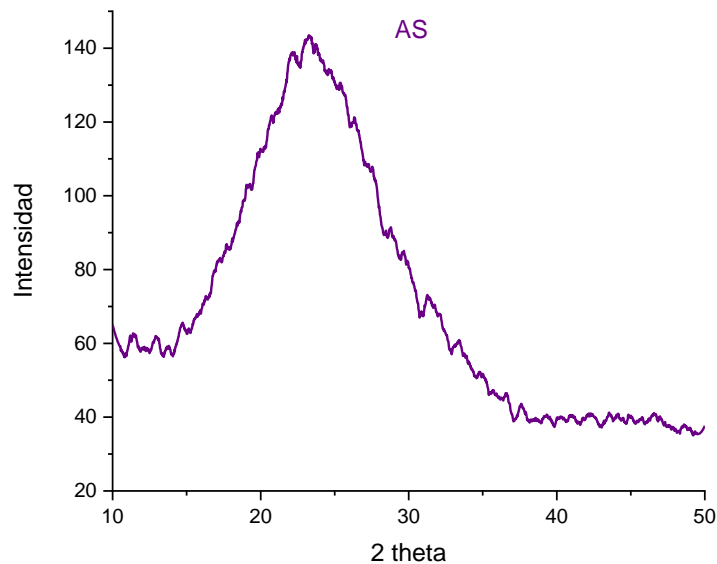


Figura 4.9 Diffractograma a ángulo amplio del soporte AS

El efecto de la incorporación del aluminio se ve indicado en la disminución de los picos, además que se ilustra un desplazamiento hacia la izquierda en el eje 2θ de los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), mostrando que mientras mayor sea la cantidad de aluminio dentro de la matriz SBA-15, el corrimiento será mayor ^[44].

Los resultados de éste análisis nos indican que los tres soportes sintetizados presentaron las señales características del arreglo estructural ordenado del SBA-15.

En la tabla 4.2 se muestran los datos de las distancias interplanares para los tres picos característicos obtenidos de cada uno de los soportes analizados. Se puede observar que los resultados obtenidos en los tres soportes son muy similares, con variaciones muy mínimas, por lo cual se considera que la cantidad de Zr y Al añadido no modifica significativamente el arreglo ordenado característico del SBA-15.

Tabla 4.2 Distancias interplanares de los soportes

Soporte	Plano	Distancia interplanar “d” (Å)
1S	(1 0 0)	98
	(1 1 0)	56
	(2 0 0)	48
ZS	(1 0 0)	98
	(1 1 0)	58
	(2 0 0)	50
AS	(1 0 0)	96
	(1 1 0)	63
	(2 0 0)	52

4.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los grupos funcionales de los soportes y catalizadores se realizaron mediante ésta técnica de caracterización, para conocer si el material orgánico fue removido de la estructura orgánica durante el proceso de calcinación y para identificar las especies adsorbidas y cuáles fueron quimisorbidas. El grado de hidratación del material es un factor importante al examinar la región vibracional de tensión OH del espectro por lo que los soportes y catalizadores fueron tratados térmicamente por 48 h a 120 °C para eliminar la humedad que pudiera haber adquirido antes de analizar en FTIR.

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos para soportes sin calcinar y calcinados, esto con el objetivo de evaluar la materia orgánica que pueda existir entre los diferentes materiales.

En la figura 4.10 se muestran los espectros obtenidos del soporte SBA-15 sin calcinar (1SX) y calcinado (1S), el soporte SBA-15 sin calcinar mostró vibraciones moleculares de los iones OH en 3490 cm⁻¹, 2989 cm⁻¹, 1750 cm⁻¹ y en 1312 cm⁻¹, que corresponden a las

tensiones de los grupos Si-OH. También se puede observar que a 1061 cm^{-1} aparece la banda característica del estiramiento típico y vibraciones de flexión Si-O-Si^[68]. Se observaron tres bandas a 978 cm^{-1} , 753 cm^{-1} y 524 cm^{-1} , que corresponden a las tensiones de los grupos Si-OH.

El soporte SBA-15 calcinado presenta una banda de absorción de grupos Si-OH alrededor de los 3450 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones moleculares de tensión. Se observa una pequeña banda a 1640 cm^{-1} que se atribuye a las vibraciones de flexión de las tensiones espectrales OH del agua fisisorbida en el material^[68]. Aparece la principal banda intensa a 1060 cm^{-1} característica del estiramiento típico y vibraciones de flexión Si-O-Si^[68]. Se observan tres bandas a 980 , 790 y 600 cm^{-1} que se ajustan a las características del óxido de silicio correspondiente a las vibraciones de tensión simétrica de enlaces Si-O. Estas últimas cuatro bandas indican la formación de una red de sílice condensada en el material.

En la figura 4.11 se muestra el espectro del soporte Zr-SBA-15 sin calcinar (ZSX) y calcinado(ZS), el soporte Zr-SBA-15 sin calcinar mostró vibraciones moleculares de los iones OH en 3385 cm^{-1} , 3000 cm^{-1} , 2767 cm^{-1} , que corresponden a las tensiones de los grupos Si-OH. Se pueden observar una banda asimétrica de 1760 cm^{-1} a 1286 cm^{-1} correspondientes al grupo Si-Zr-OH. También se puede observar que a 1061 cm^{-1} aparece la banda característica del estiramiento típico y vibraciones de flexión Si-O-Si^[68]. Se observaron dos bandas a 758 cm^{-1} , 564 cm^{-1} , que corresponden a las tensiones de los grupos Si-OH.

En el espectro obtenido del soporte Zr-SBA-15 calcinado, a 3450 cm^{-1} se observa la banda de absorción correspondiente de grupos Si-OH. Aparece una pequeña banda a 1640 cm^{-1} atribuida a las vibraciones de flexión de las tensiones espectrales OH del agua posiblemente fisisorbida. Las bandas características del enlace Si-O-Si y del enlace Si-O-Zr se encuentran en 1062 cm^{-1} y en 976 cm^{-1} , respectivamente. Por último, se observa una banda a 800 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de tensión simétrica de enlaces Si-O^[69]. La aparición de estas bandas indica la presencia de Zr y que el SBA-15 no sufrió cambios significativos en su matriz.

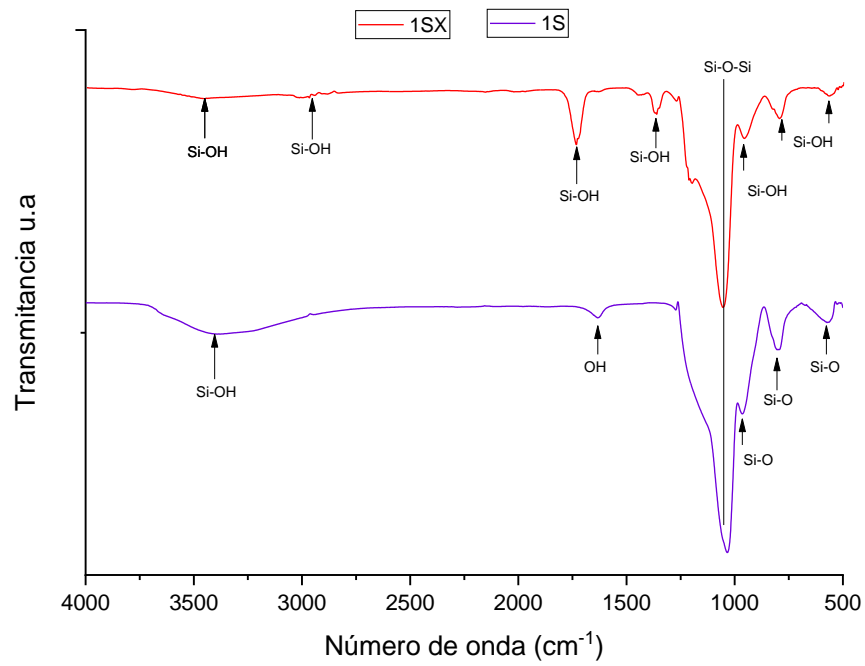


Figura 4.10 Espectro FTIR del soporte SBA-15 sin calcinar (1SX) y calcinado (1S)

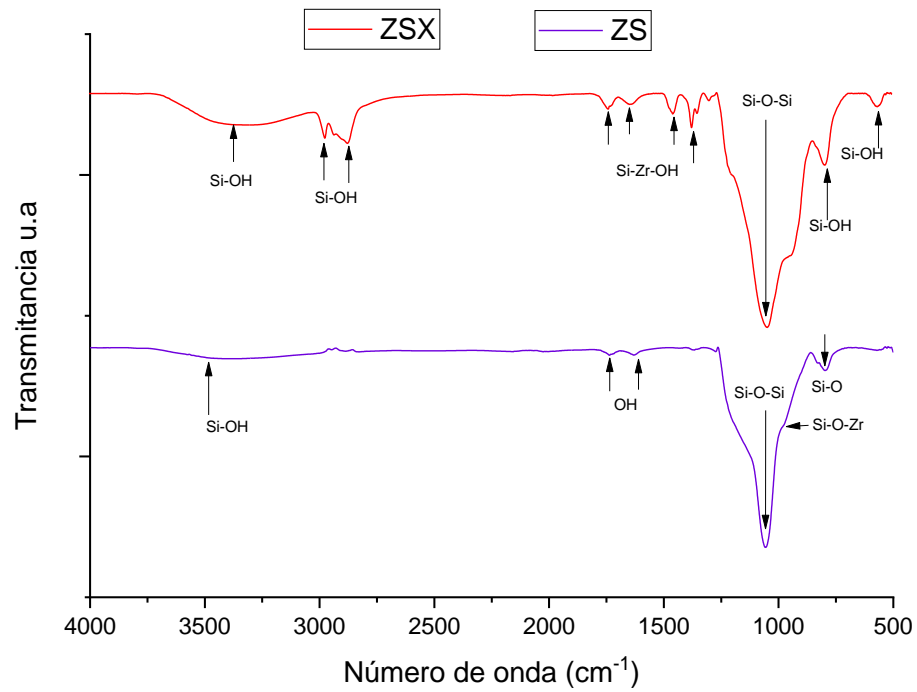


Figura 4.11 Espectro FTIR del soporte Zr-SBA-15 sin calcinar (ZSX) y calcinado (ZS)

En la figura 4.12 se presenta el espectro obtenido del soporte Al-SBA-15 sin calcinar (ASX) y calcinado (AS), el soporte Al-SBA-15 sin calcinar mostró agua residual debido a que aparecen las bandas en la región de 3491 cm^{-1} , 2988 cm^{-1} y una banda de flexión en 1370 cm^{-1} . Se observaron cuatro bandas de absorción a 1750 cm^{-1} , 989 cm^{-1} , 750 cm^{-1} y 525 cm^{-1} correspondiente al grupo Si-Al-OH, también se aprecia la banda intensa situada a 1059 cm^{-1} que está asociada al estiramiento del enlace Si-O-Si.

El soporte Al-SBA-15 calcinado muestra las bandas de estiramiento correspondientes a los grupos Si-OH en 3450 cm^{-1} , 2980 cm^{-1} , y de flexión simétrica en 1750 cm^{-1} , en la región de 1359 cm^{-1} , 805 cm^{-1} , 654 cm^{-1} corresponden a flexiones simétricas de Si-O-Al. También se observa que a 1063 cm^{-1} aparece la banda característica del estiramiento típico y vibraciones de flexión Si-O-Si^[68]. La aparición de éstas bandas indica la presencia de Al y que el SBA-15 no sufrió cambios significativos en su matriz.

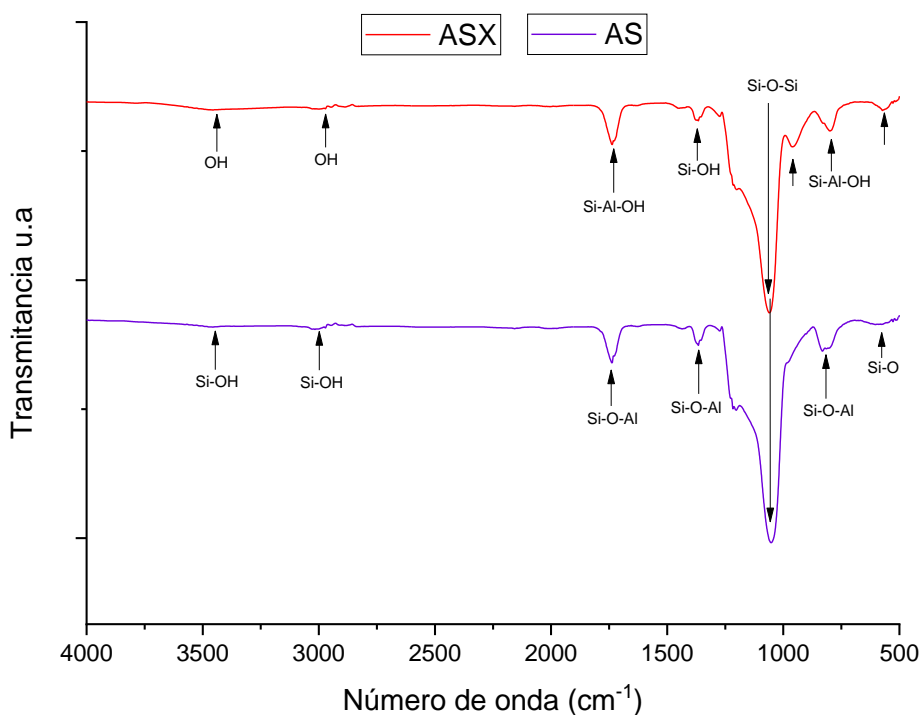


Figura 4.12 Espectro FTIR del soporte Al-SBA-15 sin calcinar (ASX) y calcinado (AS)

En la figura 4.13 se ilustra el espectro obtenido de los soportes P/SBA-15 calcinado (PS), P/Zr-SBA-15 calcinado (PZS) y P/Al-SBA-15 calcinado (PAS). El soporte P/SBA-15 (PS) muestra vibraciones moleculares correspondientes a los grupos silanol (Si-OH) en 3425 cm^{-1} , 2989 cm^{-1} y en 1750 cm^{-1} . Se observa una banda de absorción a 1385 cm^{-1} que se puede atribuir al modo de estiramiento del enlace P=O, según lo reportado por Gao y col, ^[70], también se observa que a 1095 cm^{-1} aparece la banda característica del estiramiento típico y vibraciones de flexión Si-O-Si ^[68]. A 960 cm^{-1} puede observar un pico de absorción debido a las vibraciones de deformación, que puede estar relacionado al grupo fosfato, correspondiente al enlace O-P, según lo reportado por Achary y col. ^[71]. Por último, se observa una banda a 767 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de tensión simétrica de enlaces Si-O ^[69].

El soporte P/Zr-SBA-15 (PZS) muestra vibraciones moleculares correspondientes al grupo hidroxilo P-OH ligados al fósforo ^[72], y de grupos silanol Si-OH en 3776 cm^{-1} , 3422 cm^{-1} y 2954 cm^{-1} . También se puede observar una banda de absorción a 1650 cm^{-1} que corresponde al enlace P-O ^[71]. Aparece la banda intensa de absorción a la señal característica del estiramiento Si-O-Si. ^[68]. A 975 cm^{-1} se indica la presencia de una banda que puede ser debida a las flexiones simétricas correspondientes al enlace Si-O-Zr. Se observa una banda a 800 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de tensión simétrica de enlaces Si-O ^[69]. Por último, se aprecia la banda de absorción característica al modo de vibración del enlace O-P-O según lo reportado por Wu y col, ^[73].

El soporte P/Al-SBA-15 (PAS) presenta vibraciones moleculares correspondientes al grupo hidroxilo ligados al fósforo P-OH ^[72], y de grupos silanol Si-OH en 3752 cm^{-1} , 3489 cm^{-1} y 3016 cm^{-1} . En la región de 1751 cm^{-1} , corresponde a flexiones simétricas de enlaces Si-O-Al. Se aprecian dos bandas a 1385 cm^{-1} , 1374 cm^{-1} que se pueden atribuir al modo de estiramiento de los enlaces P=O, según lo reportado por Gao y col, ^[70]. También se puede observar a 1059 cm^{-1} la banda correspondiente a la señal típica del modo de estiramiento Si-O-Si ^[68]. A 1652 cm^{-1} y 983 cm^{-1} se puede observar un pico de absorción debido a las vibraciones de deformación, correspondiente al enlace O-P ^[71]. Se aprecia una banda a 748 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de tensión simétrica de enlaces Si-O ^[69]. Por último,

a 536 cm^{-1} se indica la banda de absorción atribuida a la vibración de flexión de la red de fósforo y estiramiento simétrico del enlace O-P-O, según lo reportado por Xu y col, [74].

Esto indicaría la formación del SBA-15, y que se presentan las principales señales características a los enlaces Si-O-Si, Si-O-Zr, Si-O-Al, Si-O. Así mismo, nos sugiere la presencia de grupos de fósforo en los catalizadores sintetizados, ya que aparecen las bandas de absorción ligadas a enlaces P=O, O-P, P-OH y O-P-O, según lo reportado anteriormente.

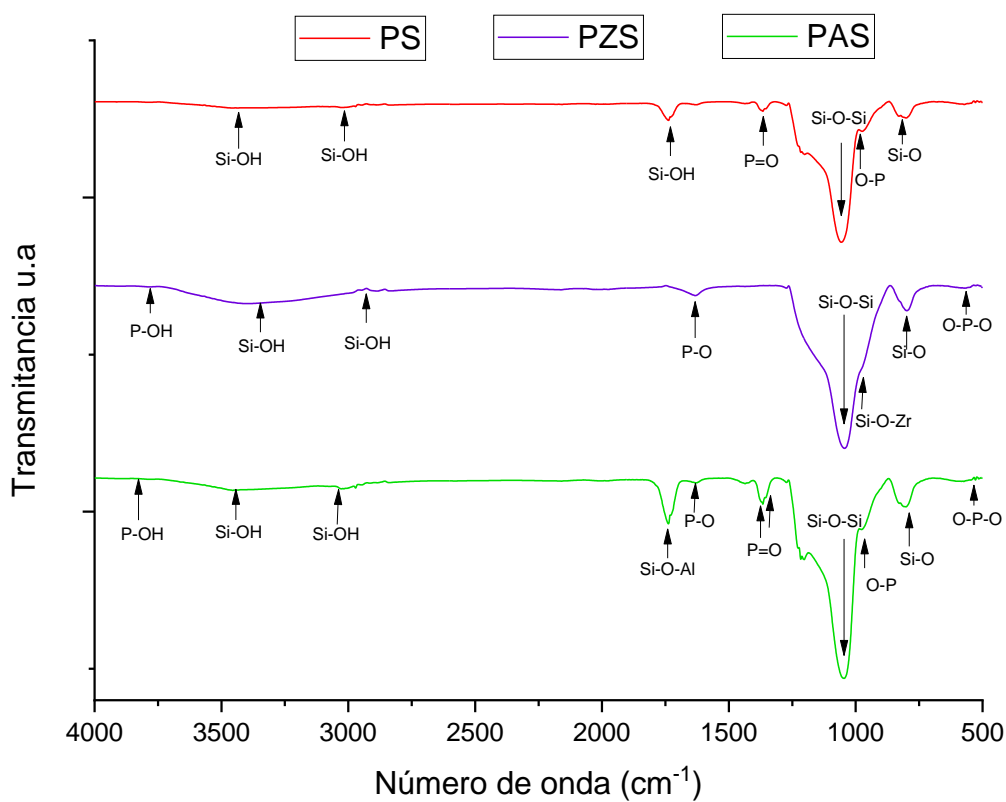


Figura 4.13 Espectro FTIR de los soportes impregnados con fósforo

4.4 Fisisorción de Nitrógeno

Las propiedades texturales de los soportes fueron analizadas por la técnica de fisisorción de N_2 . En la figura 4.14 se observa la isoterma de adsorción del soporte 1S, el cual muestra una isoterma de adsorción del tipo IV, característica de los materiales mesoporosos de sílice, con una histéresis del tipo H1, la cual indica que el soporte tiene poros de forma y tamaño uniforme ^[75].

En la figura 4.15 se ilustra la distribución del diámetro de poro del soporte 1S, en la cual se puede observar una distribución monomodal con un promedio de diámetro de poro de 49 Å, que, a partir de la clasificación de la IUPAC, corresponde a un material mesoporoso, ya que el diámetro obtenido está dentro del rango de 20 a 500 Å ^[76].

En la figura 4.16 se presenta la isoterma de adsorción del soporte ZS, el cual muestra una isoterma de adsorción del tipo IV, característica de los materiales mesoporosos de sílice, con una histéresis del tipo H1, la cual indica que el soporte tiene poros de forma y tamaño uniforme ^[75].

La distribución del diámetro de poro del soporte ZS se ilustra en la figura 4.17, en la cual se puede observar una distribución monomodal con un promedio de diámetro de poro de 49 Å, que, a partir de la clasificación de la IUPAC, corresponde a un material mesoporoso, ya que el diámetro obtenido está dentro del rango de 20 a 500 Å ^[76].

Para el soporte AS, la isoterma de adsorción que se presenta es del tipo IV, el cual se muestra en la figura 4.18, y es característica de los materiales mesoporosos de sílice, con una histéresis del tipo H1, la cual indica que el soporte tiene poros de forma y tamaño uniforme ^[75].

En la figura 4.19 se muestra la distribución del diámetro de poro del soporte AS, en la cual se observa una distribución monomodal con un promedio de diámetro de poro de 38 Å,

que, a partir de la clasificación de la IUPAC, corresponde a un material mesoporoso ya que el diámetro obtenido está dentro del rango de 20 a 500 Å [44].

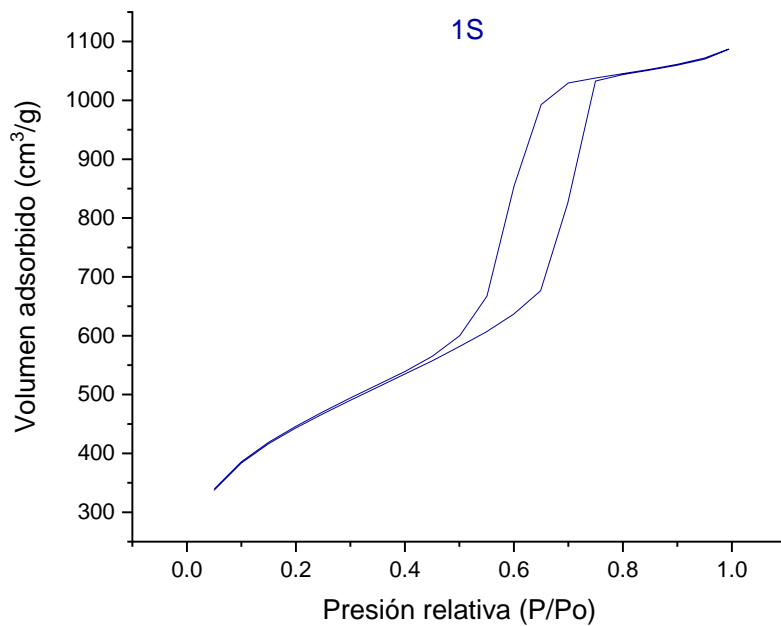


Figura 4.14 Isotherma de adsorción del soporte 1S

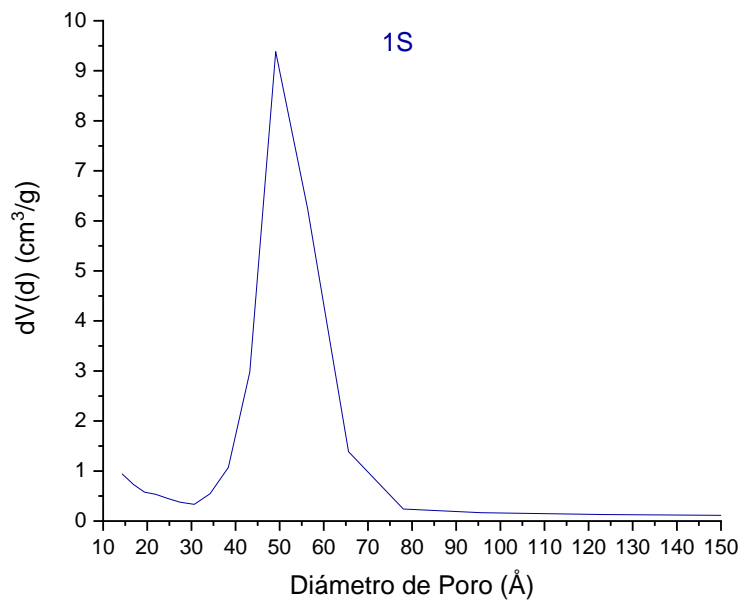


Figura 4.15 Distribución del diámetro de poro del soporte 1S

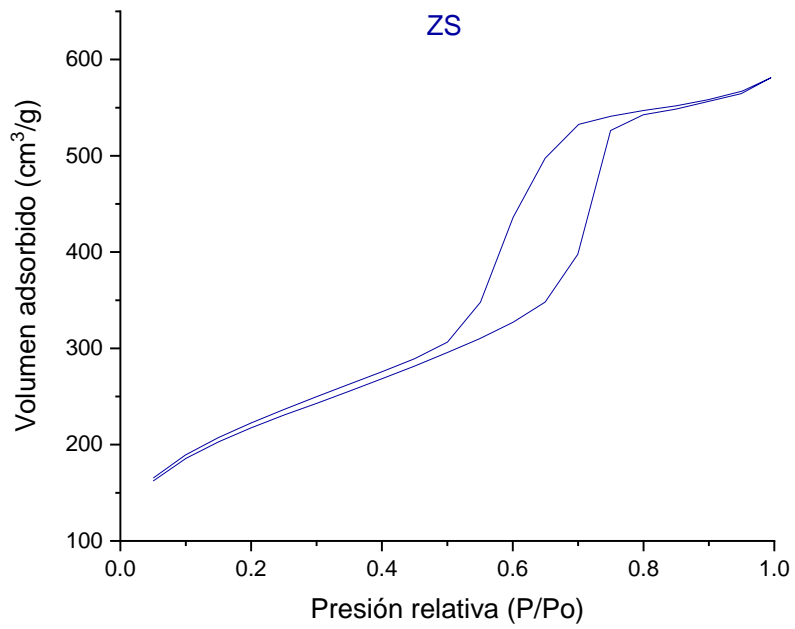


Figura 4.16 Isotherma de adsorción del soporte ZS

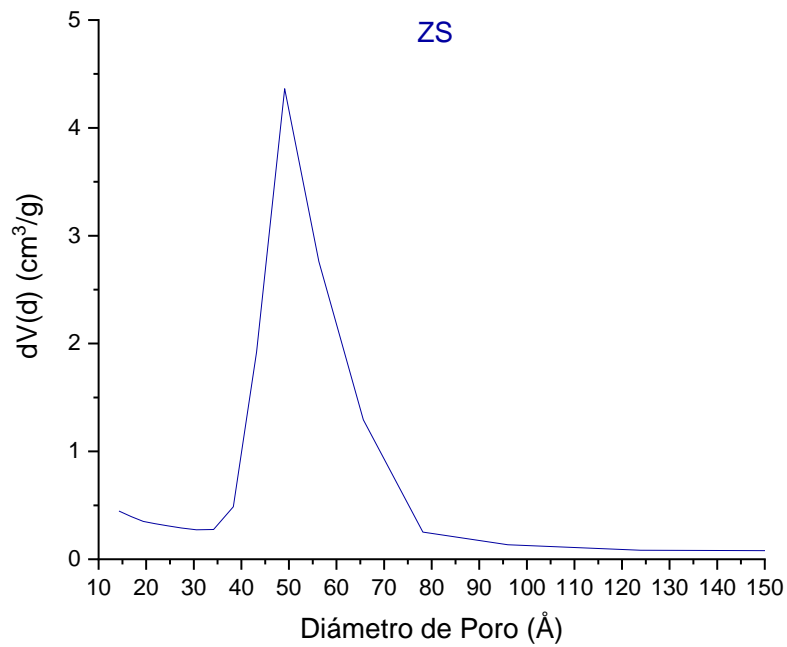


Figura 4.17 Distribución del diámetro de poro del soporte ZS

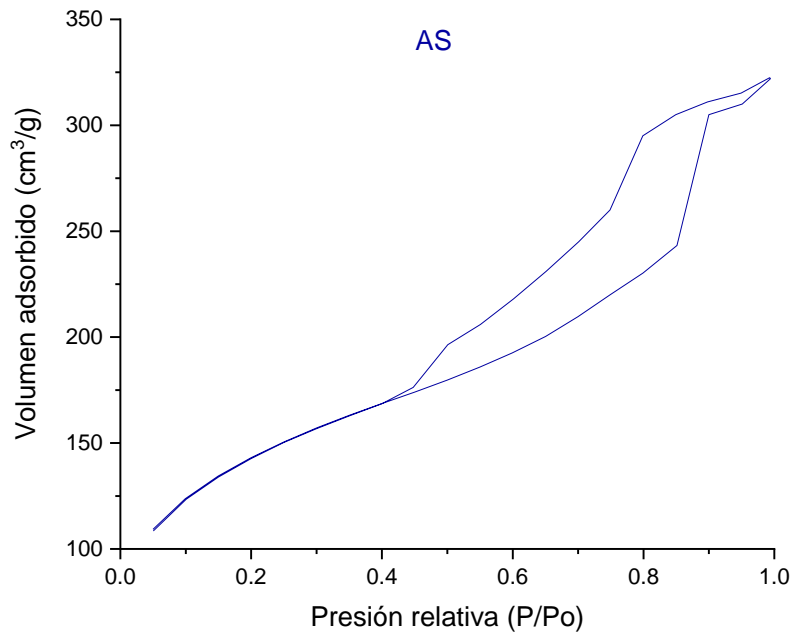


Figura 4.18 Isotherma de adsorción del soporte AS

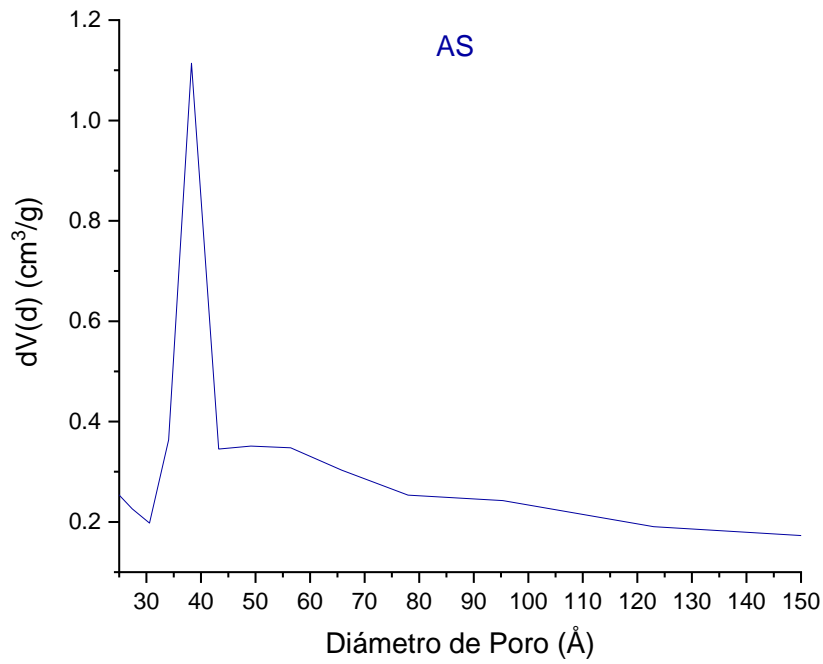


Figura 4.19 Distribución del diámetro de poro del soporte AS

La adición de zirconia y aluminio no presentó algún cambio significativo en la estructura mesoporosa del soporte SBA-15.

En la tabla 4.3 se presentan las propiedades texturales de los soportes. Las altas áreas específicas de los tres soportes concuerdan a lo que se esperaba obtener por el método de preparación que involucra un tratamiento hidrotérmico ^[44]. Se puede apreciar que la adición de Zr y Al en el soporte de SBA-15 modifica significativamente el área de los materiales en comparación con el SBA-15 puro, lo cual se puede atribuir a la inserción de éstos heteroátomos en la matriz del SBA-15. Los datos de volumen de poro sustentan lo anterior mencionado, ya que se observa la disminución de volumen de poro, lo cual es congruente con la disminución del área del material. Los materiales presentan diámetro de poro que de acuerdo a la clasificación de la IUPAC son materiales mesoporosos.

Tabla 4.3 Propiedades texturales de los soportes preparados

Soporte	As (m ² /g cat)	Vp (cm ³ /g)	Dp (Å)
1S	1521	1.68	49
ZS	774	0.9	49
AS	502	0.5	38

As = Área específica

Vp = Volumen de poro

Dp = Diámetro de poro

Espesor de pared

El espesor de pared se calculó con las ecuaciones 3.2, 3.3 y 3.4, mencionadas en la sección 3.6.2, el conocer este valor es importante para identificar la estructura interna de los poros del soporte. Para esto, se utilizó el diámetro de poro (Dp) obtenido en el análisis de fisisorción de nitrógeno y la distancia interplanar d_{100} correspondiente al plano (1 0 0) del difractograma de rayos X, y así poder calcular el parámetro de celda (a_0) y el espesor de pared (δ).

En la tabla 4.4 se muestran los resultados de espesor de pared utilizando los datos mencionados. Tomando como referencia el espesor de pared del soporte 1S, se puede apreciar que el espesor de pared aumenta en el soporte modificado con Al, el soporte AS tiene un aumento del 14 % en el espesor de pared, respecto al del soporte SBA-15, esto se puede deber a que la adición del aluminio en relación molar Si/Al de 10 influye más significativamente en la matriz del SBA-15.

Tabla 4.4 Espesor de pared

Soporte	d_{100} (Å)	D_p (Å)	a_0 (Å)	δ (Å)
1S	98	49	113	64
ZS	98	49	113	64
AS	96	38	111	73

d_{100} = distancia interplanar

D_p = Diámetro de poro

a_0 = Parámetro de celda

δ = Espesor de pared

4.5 Espectroscopia Infrarroja de Adsorción de Piridina

Los espectros FTIR de adsorción de piridina fueron analizados en la región asignada a las vibraciones del anillo aromático de la piridina, la cual es, en el rango de 1700 a 1400 cm^{-1} . El soporte 1S fue analizado desde temperatura ambiente hasta 300 °C (30 °C, 100 °C, 200 °C y 300 °C), los soportes ZS y AS fueron analizados desde temperatura ambiente hasta 400 °C (30 °, 100 °C, 200 °C, 300 °C y 400 °C).

La figura 4.20 presenta el espectro obtenido del soporte 1S, el cual indica bandas de adsorción fuertes a débiles conforme se incrementa la temperatura de análisis, se observan cuatro bandas, la primera a 1445 cm^{-1} correspondiente a los enlaces de la piridina coordinada en un sitio Lewis de carácter fuerte (L), que a partir de 300 °C desaparece. Aparecen bandas de absorción variable a escasas situadas en 1483 cm^{-1} a 1494 cm^{-1} relacionadas al

estiramiento del enlace C-C debido a la combinación de sitios ácidos tipo Brönsted-Lewis (B+L) ^[77, 78]. La tercera banda aparece a 1580 cm⁻¹ corresponde también a sitios ácidos de Lewis de carácter débil que aparece a temperatura ambiente y que al aumentar la temperatura a 200 °C desaparece. La última banda aparece a 1595 cm⁻¹ y es atribuida a un enlace tipo hidrógeno-piridina (H+P), la señal es intensa, pero desaparece a 300 °C.

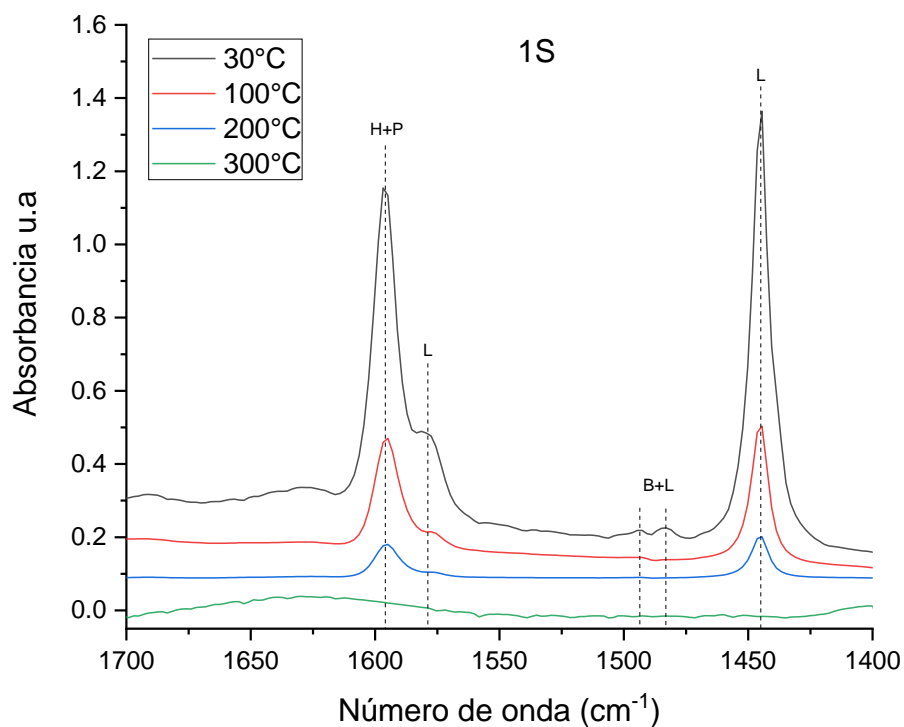


Figura 4.20 Espectro IR de adsorción de piridina del soporte 1S

El espectro del soporte ZS se muestra en la figura 4.21, el cual presenta siete bandas identificables. La primera banda de absorción fuerte a moderada a 1445 cm⁻¹ atribuida al estiramiento del enlace O-H de los sitios ácidos tipo Lewis (L)^[79], los cuales logran permanecer hasta 400 °C. La segunda banda a 1490 cm⁻¹ es característica de sitios del tipo Brönsted-Lewis (B+L) ^[77, 78], y la señal se conserva hasta 400 °C. La tercera banda a 1545 cm⁻¹ asociada al estiramiento del enlace O-H de los sitios ácidos tipo Brönsted-Lowry (B), es una señal débil que desaparece a 300 °C. La cuarta banda a 1577 cm⁻¹ corresponde a sitios ácidos del tipo Lewis (L), las cuales se mantienen hasta 400 °C. La quinta banda a 1595

cm^{-1} es característica del enlace hidrogeno-piridina, y la sexta banda aparece en 1606 cm^{-1} , es correspondiente a sitios ácidos tipo Lewis, una señal moderada pero que logra mantenerse hasta $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Por último, aparece una banda a 1639 cm^{-1} la cual se atribuye a sitios ácidos del tipo Brönsted, siendo una señal débil que se mantiene hasta $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

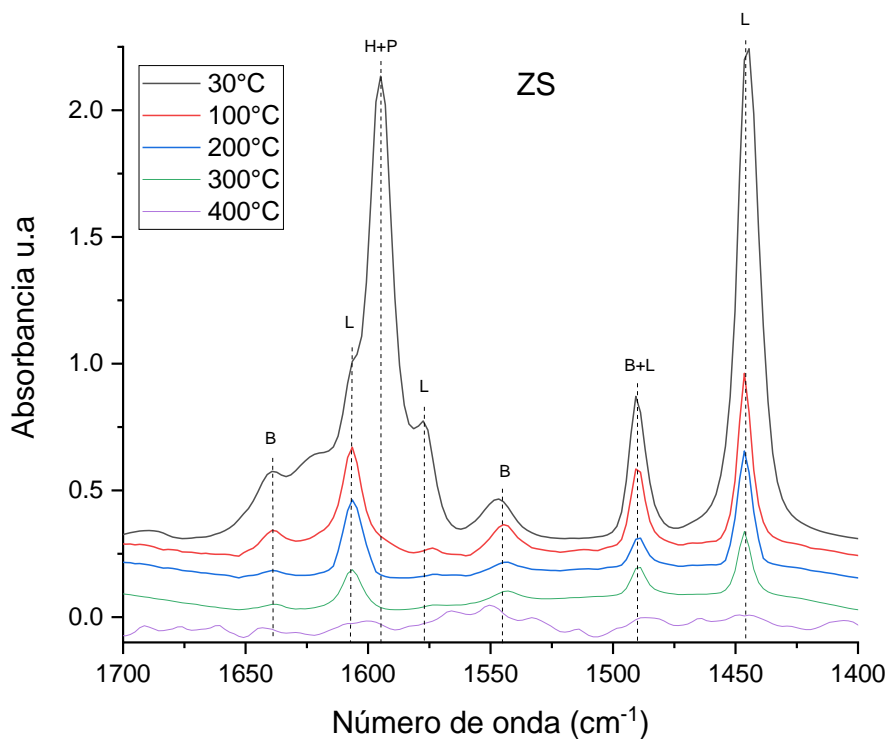


Figura 4.21 Espectro IR de adsorción de piridina del soporte ZS

En la figura 4.22 se ilustra el espectro obtenido del soporte AS, en el cual se observan ocho bandas identificables. La primera a 1440 cm^{-1} atribuida al enlace Hidrógeno-Piridina (H+P), la señal es intensa, pero desaparece a $200 \text{ }^\circ\text{C}$. La segunda banda aparece a 1450 cm^{-1} la cual corresponde a sitios ácidos del tipo Lewis (L) ^[79], y que se mantienen hasta $400 \text{ }^\circ\text{C}$. La tercera banda se encuentra en 1490 cm^{-1} es característica de sitios del tipo Brönsted-Lewis (B+L) ^[77, 78], y la señal se conserva hasta $400 \text{ }^\circ\text{C}$. La cuarta banda aparece en 1547 cm^{-1} es asociada al estiramiento del enlace O-H de los sitios ácidos tipo Brönsted-Lowry (B), es una señal moderada que desaparece a $200 \text{ }^\circ\text{C}$. A 1577 cm^{-1} aparece una quinta banda, que corresponde a los sitios ácidos del tipo Lewis (L), es una señal débil que desaparece a los

100°C. La sexta banda a 1597 cm^{-1} es atribuida al enlace Hidrógeno-Piridina (H+P), la señal es intensa, pero desaparece a 200 °C. La séptima banda aparece en 1621 cm^{-1} la cual corresponde a sitios ácidos del tipo Lewis (L), y que se mantienen hasta 400 °C. Por último, se puede observar una banda a 1640 cm^{-1} la cual se atribuye a sitios ácidos del tipo Brönsted-Lowry (B), siendo una señal intensa que desaparece hasta los 400 °C.

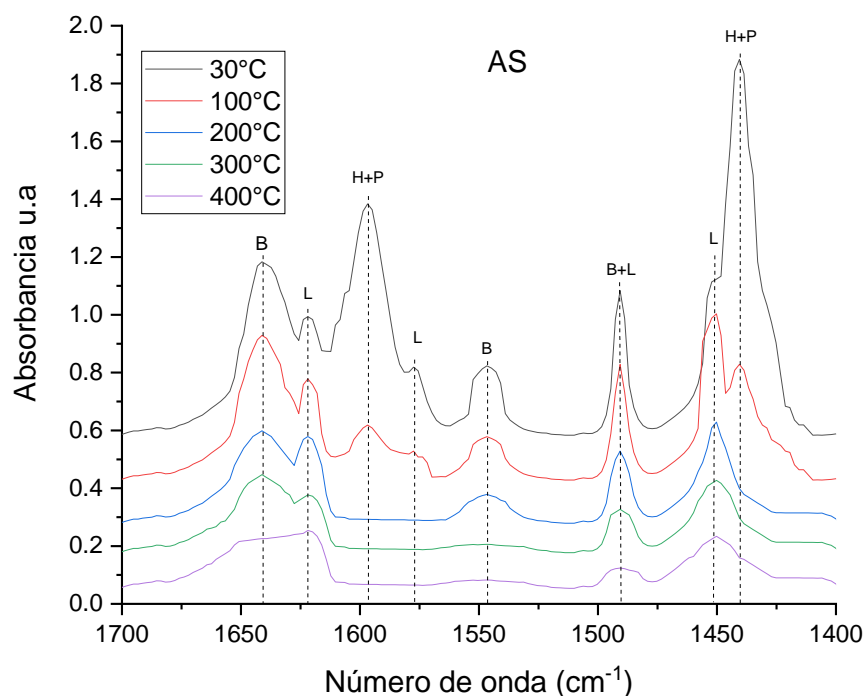


Figura 4.22 Espectro IR de adsorción de piridina del soporte AS

En la tabla 4.5 se presenta el valor de la acidez de los soportes analizados. La adición de Zr en la matriz del SBA-15, contribuye a la acidez del material, logrando la aparición de sitios ácidos tipo Brönsted y una mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis, así como la permanencia de estos a temperaturas más altas comparados con el soporte SBA-15. En cambio, la adición de Al en la matriz del SBA-15, también contribuye a la acidez del material, pero éste presenta menor cantidad de sitios ácidos tipo de Brönsted y Lewis, en comparación

con el material ZS, esto se debe a que el aluminio muestra un carácter de acidez media y la zirconia presenta una gran densidad de sitios ácidos fuertes.

El soporte con mejor resultado es el ZS, ya que obtuvo la mayor acidez total, además, se puede observar que es el soporte que presenta mayor número de sitios ácidos de tipo Brönsted, siendo ésta fuerza ácida la que se requiere para llevar a cabo la reacción de transesterificación y debe ser significativa para incrementar el rendimiento de la obtención de biodiesel.

Tabla 4.5 Resultados de acidez de los soportes sintetizados

T (°C)	1S			ZS			AS		
	Acidez Lewis (μmol pyr/gr)	Acidez Brönsted (μmol pyr/gr)	Acidez Total (μmol pyr/gr)	Acidez Lewis (μmol pyr/gr)	Acidez Brönsted (μmol pyr/gr)	Acidez Total (μmol pyr/gr)	Acidez Lewis (μmol pyr/gr)	Acidez Brönsted (μmol pyr/gr)	Acidez Total (μmol pyr/gr)
30	163	1	164	2080	175	2255	450	84	534
100	50	0	50	544	154	698	165	58	223
200	15	0	15	343	61	404	46	24	70
300	1	0	1	253	51	304	35	11	46
400	0	0	0	44	38	82	21	4	25

4.6 Cromatografía de gases acoplado a Espectrometría de masas

El biodiesel obtenido de la reacción de transesterificación empleando los catalizadores PS, PZS y PAS fue analizado de forma cualitativa y cuantitativa empleando un Cromatógrafo de gases acoplado a Espectrometría de masas del laboratorio Quantum. Las condiciones del flujo de gas de arrastre fueron 1.6 mL/min y una temperatura del inyector de 250 °C, esta técnica permitió separar los componentes del biodiesel para su posterior identificación y cuantificación.

En la tabla 4.6 se presentan los principales ésteres metílicos que se encuentran en el biodiesel del aceite de *Jatropha Curcas*.

Tabla 4.6 Principales ésteres presentes en el biodiesel de aceite de Jatrofa

Nombre IUPAC	Fórmula	Nombre común
Ácido 9-Octadecenoico, metil éster	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{CH}_3$	Ácido Oléico
Ácido 9,12- Octadecadienoico, metil éster	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{CH}_3$	Ácido Linoléico
Ácido Hexadecanoico, metil éster	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{CH}_3$	Ácido Palmítico

Los ácidos carboxílicos presentes en la muestra de biodiesel obtenido de la reacción de transesterificación utilizando el catalizador PS (P/SBA-15), se ilustran en la tabla 4.7:

Tabla 4.7 Ácidos carboxílicos en biodiesel PS

Ácidos carboxílicos	Porcentaje (%)
Tetradecanoato de Metilo	0.087
Ácido Hexadecanoico, metil éster	6.161
Ácido 9-Hexadecanoico, metil éster	0.236
Ácido Hexadecanoico, etil éster	0.098
Ácido Octadecanoico, metil éster	4.115
Ácido 9-Octadecenoico, metil éster	19.351
Ácido 9,12- Octadecadienoico, metil éster	14.615
Ácido Linoleico, etil éster	0.205
Ácido n-Hexadecanoico	8.491
Ácido 9-cis Hexadecanoico	0.336
Ácido Octadecanoico	4.795
Ácido cis-vaccénico	23.943
Ácido 9,12- Octadecanoico	17.568
Total	100

Se puede observar en la tabla 4.7 el resultado de cromatografía de gases acoplado a masas de ésta muestra de biodiesel de aceite de *Jatropha Curcas* utilizando 5% de catalizador de PS (P/Zr-SBA-15) que se encuentran los tres principales ésteres metílicos, predominando el ácido oléico, ya que se obtuvo un mayor porcentaje.

También, los ácidos carboxílicos presentes en la muestra de biodiesel obtenido de la reacción de transesterificación utilizando el catalizador PZS (P/Zr-SBA-15), se observan en la tabla 4.8:

Tabla 4.8 Ácidos carboxílicos en biodiesel PZS

Ácidos carboxílicos	Porcentaje (%)
Tetradecanoato de Metilo	0.119
Ácido Hexadecanoico, metil éster	7.364
Ácido 9-Hexadecenoico, metil éster	0.317
Ácido Hexadecanoico, etil éster	0.101
Ácido Heptadecanoico, metil éster	0.057
Ácido Octadecanoico, metil éster	4.539
Ácido 9-Octadecenoico, metil éster	22.671
Ácido 9,12- Octadecadienoico, metil éster	16.973
Ácido Eicosanoico, metil éster	0.187
Ácido Tetradecanoico	0.124
Ácido n-Hexadecanoico	7.459
Ácido 11- Hexadecanoico	0.2777
Ácido Octadecanoico	3.891
Ácido cis-vaccénico	21.165
Ácido 9,12- Octadecadienoico	14.756
Total	100

En la tabla 4.8 el resultado del análisis de cromatografía de gases acoplado a masas del biodiesel obtenido con el catalizador PZS (P/ Zr-SBA-15) en éste se puede observar que tiende a formar más componentes, también predominando el ácido oléico, seguido del ácido linoleico y ácido palmítico.

En la última tabla, se enlistan los ácidos carboxílicos presentes en la muestra de biodiesel obtenido de la reacción de transesterificación utilizando el catalizador PAS (P/Al-SBA-15), los cuales se proporcionan en la tabla 4.9:

Tabla 4.9 Ácidos carboxílicos en biodiesel PAS

Ácidos carboxílicos	Porcentaje (%)
Ácido Mirístico, metil éster	0.105
Ácido Hexadecanoico, metil éster	6.344
Ácido 9- Nonanoico, metil éster	0.043
Ácido 9-Hexadecanoico, metil éster	0.262
Ácido Octadecanoico, metil éster	4.21
Ácido 9- Octadecenoico, metil éster	19.914
Ácido 9,12- Octadecadienoico, metil éster	14.897
Ácido Linoleico, etil éster	0.367
Ácido 9,12,15- Octadecatrienoico, metil éster	0.157
Ácido Eicosanoico, metil éster	0.393
Ácido Tetradecanoico	0.283
Ácido n-Hexadecanoico	8.057
Ácido 11-Hexadecanoico	1.383
Ácido Octadecanoico	4.317
Ácido 9,12- Octadecanoico	17.572
Ácido cis-vaccénico	21.696
Total	100

En la figura 4.23 se puede notar que entre los ésteres metílicos de la muestra de biodiesel PS, PZS y PAS el que más predomina es el ácido oléico, ya que obtuvo el mayor porcentaje.

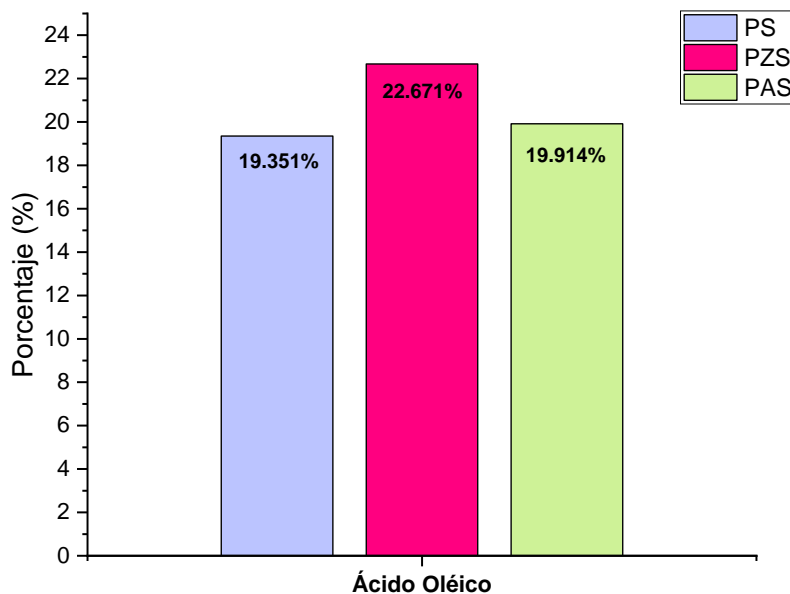


Figura 4.23 Ácido oléico en biodiesel PS, PZS, PAS

Rendimiento de Biodiesel

El rendimiento de biodiesel se obtuvo del volumen de aceite agregado para la reacción, respecto al volumen obtenido de la fase liviana (superior), luego de la reacción de transesterificación y se muestra en la tabla 4.10.

Tabla 4.10 Rendimiento de biodiesel

Rendimiento de Biodiesel	
Catalizadores	%
PS	40
PZS	50.6
PAS	45.3

Se puede observar que el catalizador PZS (P/Zr-SBA-15) tuvo un mayor rendimiento de biodiesel, siguiendo el catalizador de PAS (P/Al-SBA-15) y finalmente el catalizador PS (P/SBA-15). En el apéndice C se anexan los cromatogramas del ácido oléico de la muestra de biodiesel PS, PZS y PAS que fueron proporcionados en base al número de CAS para la confirmación de los compuestos químicos identificados.

CONCLUSIONES

La síntesis de los soportes SBA-15 modificados con 7% mol de Zr ($Zr/Si= 0.07$) y 10% mol de Al ($Al/Si=0.10$) fue lograda exitosamente. Así como la impregnación de 1% de P (fósforo) utilizando fosfato diamónico como fuente de fósforo, para así obtener los catalizadores P/SBA-15, P/Zr-SBA-15 y P/Al-SBA-15.

Se obtuvo biodiesel llevando a cabo la reacción de transesterificación a una temperatura de 60 °C, utilizando metanol, aceite de *Jatropha Curcas*, con una relación molar de alcohol-aceite de 9:1, respectivamente, y los catalizadores mencionados anteriormente.

Los análisis térmicos (TGA) muestran que la temperatura de calcinación utilizada en los materiales (550 °C) es adecuada, ya que no se genera un daño por pérdida de peso en la estructura de los materiales. La adición de Zr y Al genera una mayor estabilidad térmica en los materiales en comparación con el material de referencia SBA-15 puro.

En los análisis de difracción de rayos X a ángulo bajo, todos los materiales presentaron las tres señales características del SBA-15, planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), los cuales son característicos de una simetría $p6mm$ de una estructura hexagonal con poros ordenados.

Los difractogramas a ángulo amplio de todos los materiales mostraron una señal alrededor de 25 ° en la escala 2θ , resultado característico de materiales mesoporosos de sílice.

Los análisis FTIR de todos los materiales indican la formación del SBA-15, al aparecer las bandas características de los enlaces Si-O, Si-O-Si, Si-O-Zr, Si-OH, Si-O-Al.

Los materiales en los que se añadió Zr y Al, presentaron la señal típica del enlace Si-O-Zr y Si-O-Al, las cuales sugieren que el Zr y Al se encuentran formando parte de la matriz del soporte SBA-15.

Los resultados obtenidos en el Análisis IR de los catalizadores indican la presencia de grupos fosfato (P=O, O-P, P-OH, O-P-O) en la superficie de la sílice mesoporosa (SBA-15) a bandas correspondientes en 3776 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} , 1385 cm^{-1} , 960 cm^{-1} , 613 cm^{-1} .

Las isothermas de adsorción de todos los materiales son del tipo IV, características de materiales mesoporosos, con una histéresis tipo H1, lo cual es representativo de poros de forma y tamaño uniforme.

La adición de Zr y Al provoca una pérdida de área específica en los soportes del 49.12% y 67%, respectivamente.

El espesor de pared aumenta un 14% en el soporte modificado con Al, respecto al del soporte SBA-15, debido a que la adición del aluminio en relación molar Al/Si = 0.10 influye más significativamente en el espesor de pared en la matriz del SBA-15, comparado con la relación molar Zr/Si = 0.07.

La adición de Zr y Al en la matriz del SBA-15 genera un aumento en la cantidad de sitios ácidos, (Brönsted y Lewis), en comparación con el material de referencia 1S en el que mayormente aparecen sitios ácidos del tipo Lewis y la acidez Brönsted se considera insignificante. La adición y el aumento del Zr en el SBA-15 contribuyen con la acidez Brönsted a temperaturas más elevadas ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$) manteniendo los sitios ácidos hasta $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La adición de Zr en la matriz del SBA-15 da una acidez más significativa, pero se espera que el catalizador PZS (Zr-SBA-15 impregnado con P) tenga un aumento en sus sitios ácidos tipo Brönsted, comparado con el soporte ZS.

En Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de masas, el catalizador PZS (P/Zr-SBA-15) tuvo un mayor rendimiento de biodiesel usando el 5% de catalizador, siguiendo el catalizador PAS (P/Al-SBA-15) y finalmente el catalizador PS (P/SBA-15). El catalizador PZS es favorable para llevar a cabo el proceso para la obtención de biodiesel.

El catalizador PZS (relación Zr/Si = 0.07) presenta los resultados más significativos en las técnicas realizadas, por lo que su desempeño en la reacción de transesterificación es prometedor.

Referencias bibliográficas

- [1] Olabi, A.G., Russo, D., Dassisti, M., Lawlor, V. (2012). State of the art of biofuels from pure plant oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (6), 4056–4070. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.024>
- [2] Comisión Nacional de Hidrocarburos. (4 de agosto de 2020). *Proceso de Reservas de Hidrocarburos de México al 1 de enero de 2020*. [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/570070/II.1 Presentacion Reservas al 1-ene-2020.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/570070/II.1_Presentacion_Reservas_al_1-ene-2020.pdf)
- [3] Dorado, M. P., Ballesteros, E., Mittelbach, M., López, F. (2004). Kinetic Parameters Affecting the Alkali-Catalyzed Transesterification Process of Used Olive Oil. *Energy Fuels* 18, 1457-1462. <https://doi.org/10.1021/ef034088o>
- [4] Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático. (2014). *Cambio climático 2014 Impactos, adaptación y vulnerabilidad*. https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/WGIIAR5-IntegrationBrochure_es-1.pdf
- [5] Becerra, M., Centeno, A., Giraldo, S. A. (2010). Búsqueda de Catalizadores Sólidos Básicos para la Producción de Biodiesel. *Información tecnológica*, 21(4), 57-66. <https://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642010000400008>
- [6] Rodríguez, R. G. (2003). *Síntesis y Caracterización de Óxidos Mixtos de Sílice-Circonio sintetizados por el método Sol-Gel*. [Tesis de maestría, Universidad Autónoma Metropolitana]. <http://tesiuami.izt.uam.mx/uam/aspuam/presentatesis.php?recno=10465&docs=UAMI10465.PDF>
- [7] Karaj, S., Huaitalla, R. M., Müller, J. (2008). Physical, mechanical and chemical properties of *Jatropha curcas* L. seeds and kernels. *Conference on International Agricultural Research for Development*. <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.559.2399&rep=rep1&type=pdf>
- [8] Pic quart, M., López, T., Gómez, R., Torres, E., Moreno, A., Garcia, J. (2004) Dehydration and crystallization process in sol-gel zirconia - Thermal and spectroscopic study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 76 (2004), 755-761. <https://doi.org/10.1023/B:JTAN.0000032260.31955.6e>
- [9] Harford, T., Crighton, B. (4 de diciembre 2016). *¿Quién mató al inventor del motor diesel y por qué?* BBC NEWS MUNDO. <https://www.bbc.com/mundo/noticias-38146312>
- [10] Robles-Medina, A., González-Moreno, P. A., Esteban-Cerdán, L., Molina- Grima, E. (2009). Biocatalysis: Towards ever greener biodiesel production. *Biotechnology Advances*, 27 (4), 398-408. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.10.008>

- [11] Fernández-Linares, L. C., Montiel-Montoya, J., Millán-Oropeza, A., Badillo-Corona, J. (2012). Producción de combustibles a partir de microalgas. *Ra. Ximbai*, 8 (3), 101-115. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=46125177011>
- [12] Hawash, S., El Diwani, G., Abdel Kader, E. (2011). Optimization of Biodiesel Production from Jatropha Oil By Heterogeneous Base Catalysed Transesterification. *International Journal of Engineering Science and Technology*, 3 (6), 5242-5251. https://www.researchgate.net/profile/G-Diwani/publication/267295625_Optimization_of_Biodiesel_Production_from_Jatropha_Oil_By_Heterogeneous_Base_Catalysed_Transesterification/links/555254cd08ae6943a86d71fa/Optimization-of-Biodiesel-Production-from-Jatropha-Oil-By-Heterogeneous-Base-Catalysed-Transesterification.pdf
- [13] Castro, P., Coello, J., Castillo, L. (2007). *Opciones para la producción y uso del Biodiesel en Perú*. Soluciones prácticas – ITDG. <https://core.ac.uk/download/pdf/48030234.pdf>
- [14] Balat, M., Balat, H. (2010). Progress in biodiesel processing. *Applied Energy*, 87 (6) 1815-1835. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.01.012>
- [15] Abdullah, A. Z., Razali, N., Mootabadi, H., Salamantina, B. (2007). Critical Technical areas for the future improvement in biodiesel technologies. *Environmental Research Letters*, 2 (6), 1-6. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/2/3/034001>
- [16] Zapata, C., Martínez, I., Castiblanco, E., Uribe, C. (2007). Producción de biodiesel a partir de aceite crudo de palma: 1. Diseño y simulación de dos procesos continuos. *Dyna*, 74 (151), 71-82. <http://www.scielo.org.co/pdf/dyna/v74n151/a08v74n151.pdf>
- [17] Rattanaphraa, D., Harvey, A. P., Thanapimmetha, A., Srinophakun, P. (2012). Simultaneous transesterification and esterification for biodiesel production with and without a sulphated zirconia catalyst. *Fuel*, 97, 467-475. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.01.031>
- [18] Suwannakarn, K., Lotero, E., Goodwin J. G. (2007). Solid Brønsted acid catalysis in the gas-phase esterification of acetic acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (22), 7050-7056. <https://doi.org/10.1021/ie070536u>
- [19] Dossin, T. F., Reyniers, M-F., Marin, G. B. (2006). Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 62 (1-2), 35-45. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.04.005>
- [20] Castellar, G., Angulo, E. R., Cardozo, B. M. (2014). Transesterificación de aceites vegetales empleando catalizadores heterogéneos. *Prospectiva*, 12 (2), 90-104. <https://doi.org/10.15665/rp.v12i2.293>
- [21] Endalew, A., Kiros, Y., Zanzi, R. (2011). Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *Biomass and Bioenergy*, 35 (9), 3787-3809. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.06.011>

- [22] Rojas, A. F; Girón, E; Torres, H. G. (2009). Variables de operación en el proceso de transesterificación de aceites vegetales: una revisión - catálisis química. *Ingeniería e Investigación*, 29 (3), 17-22. https://www.researchgate.net/publication/262431884_Operations_variables_in_the_transesterification_process_of_vegetable_oil_A_review_-_Chemical_catalysis
- [23] Lampinen, M. J., Kiros, Y., Spets, J-P., Anttila, T. (2010). Research on bioorganic fuels as power sources. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (22), 12635-12641. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.119>
- [24] Arteaga, H., Siche, R., Pagador, S., Cáceres, H. (2010). Efecto de la temperatura y tiempo de transesterificación en el rendimiento y poder calórico de biodiesel a partir de grasa refinada de pollo. *Scientia Agropecuaria*, 1 (1), 37 – 45. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=357633694004>
- [25] Ríos, L. A., Franco, A., Zuleta, E. (2009). Producción de biodiesel de aceite de palma con catalizadores básicos heterogéneos comparados con los homogéneos convencionales. *Energética*, 42, 45-52. <https://www.redalyc.org/pdf/1470/147012854005.pdf>
- [26] Ríos, R. A. (2016). *Evaluación de un catalizador heterogéneo basado en dióxido de titanio y potasio para la producción de biodiesel de palma*. [Tesis de maestría, Universidad Libre de Colombia. <https://repository.unilibre.edu.co/bitstream/handle/10901/10445/TRABAJO%20FINAL%20ORRIOS%20-%20EVALUACION%20DE%20CATALIZADOR%20HETEROGENEO.pdf?sequence=1>
- [27] Montoya, L. K., Osorio, O., Cerón, A. F. (2013). Cambios fisicoquímicos postcosecha que afectan la calidad de racimos de palma *Elaeis oleifera* (Kunth) Cortés x *Elaeis guineensis* Jacq. *Revista de Ciencias Agrícolas*, 30 (2) 84 – 93. <https://revistas.udenar.edu.co/index.php/rfacia/article/view/1677/2068>
- [28] Demirbas A. (2009). Political, economic and environmental impacts of biofuels. *Applied Energy*, 86 (1), 108-117. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.04.036>
- [29] Rodríguez, A., Ramos, L. B. (2011). Catalisis heterogenea: Preparación de catalizadores solidos (Parte I). *Tecnología Química*, 32 (2), 226-323. http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-61852011000200009
- [30] Miquel, J., Hernández, M., Herce, J. L. (1983). *Bases para la preparación y empleo de catalizadores sólidos*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [31] Claramunt, R., Esteban, S. (2017). *Catálisis en química orgánica*. Universidad Nacional de Educación a Distancia. https://www.academia.edu/43147567/CAT%C3%81LISIS_EN_QU%C3%8DMICA_ORG%C3%81NICA
- [32] González J. R., González, J. A. (1999). *Cinética Química aplicada*. Editorial Síntesis.

- [33] Brinker, C. J., Scherer, G. W. (1990). Sol-Gel Science. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-22386-5>
- [34] Zhao, D., Peidong, Y., Qisheng, H., Bradley F. C., Galen D. S. (1998). Topological construction of mesoporous materials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 3, 111-121. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(98\)80073-9](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(98)80073-9)
- [35] Hannink, R. H. J., Kelly, P. M., Muddle, B. C. (200). Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 3 (83), 461-487. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>
- [36] Solís, C. (2011). *Influencia del método de preparación del catalizador de alúmina (Al₂O₃) dopada con Fe en la combustión catalítica del tricloroetileno (TCE)* [Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León]. <http://eprints.uanl.mx/2841/>
- [37] Ávila, E., García, J. A., Valtierra, E. (2018). Competitividad de la producción de *Jatropha curcas* en la región de La Frailesca, Chiapas, México. *Madera y Bosques*, 24 (2). <https://doi.org/10.21829/myb.2018.2421608>
- [38] Ávila, E., García, J. A., Valtierra, E., García, R., Hoyos, G. (2018). Producción de biodiesel derivado de la *jatropha*: un estudio de competitividad en el estado de Chiapas, México. *Revista fitotecnia mexicana*, 41 (4). <https://doi.org/10.35196/rfm.2018.4.461-468>
- [39] López, G. (15 febrero de 2019). *Jatropha curcas* L., un cultivo con potencial bioenergético. *El Sol de México*. <https://www.elsoldemexico.com.mx/analisis/jatropha-curcas-l.-un-cultivo-con-potencial-bioenergetico-3062605.html>
- [40] Aderibigbe, A., Johnson, C., Makkar, H., Becker, K, Foidl, N. (1997). Chemical composition and effect of heat on organic matter and nitrogen degradability and some antinutritional components of *Jatropha* meal. *Animal Feed Science and Technology*, 67 (2-3), 223-243. [https://doi.org/10.1016/S0377-8401\(96\)01136-4](https://doi.org/10.1016/S0377-8401(96)01136-4)
- [41] Pabón, L. C., Hernández, P. (2012). Importancia química de *Jatropha curcas* y sus aplicaciones biológicas, farmacológicas e industriales. *Revista Cubana de Plantas Medicinales*, 17 (2), 194-209. http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1028-47962012000200008
- [42] Oliveira, J., Leite, P., Souza, L., Mello, V., Silva, E., Rubim, J., Meneghetti, S., Suarez, P. (2009). Characteristics and composition of *Jatropha gossypifolia* and *Jatropha curcas* L. oils and application for biodiesel production. *Biomass Bioenergy*, 33 (3), 449-453. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.08.006>
- [43] Martínez, J. (2007). El piñón mexicano: Una alternativa bioenergética para México. *Revista Digital Universitaria*, 8 (12), 1-10. http://www.revista.unam.mx/vol.8/num12/art88/dic_art88.pdf

- [44] Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G., Chmelka, B. F., Strucky, G. D. (1998). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279 (5350), 548-552. <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>
- [45] Chen, S-Y., Jang, L-Y., Cheng, S. (2004). Synthesis of Zr-Incorporated SBA-15 Mesoporous Materials in a Self-generated Acidic Environment. *Chemistry of Materials*, 16 (21), 4174-4180. <https://doi.org/10.1021/cm049247b>
- [46] Rayo, P., Ramírez, J., Ancheyta, J., Rana, M. S. (2007). Hydrodesulfurization, Hydrodenitrogenation, Hydrodemetallization, and Hydrodeasphaltenization of Maya Crude over NiMo/Al₂O₃ Modified with Ti and P. *Petroleum Science and Technology*, 25 (1-2) 215–229. <https://doi.org/10.1080/10916460601054685>
- [47] Kumar, D., Kumar, G., Poonam, Singh, C. P. (2010). Ultrasonic-assisted transesterification of Jatropha curcus oil using solid catalyst, Na/SiO₂. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17 (5), 839–844. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.03.001>
- [48] Jiang, S., Zhou, Y., Ding, S., Wei, Q., Zhou, W., Shan, Y. (2016). Effect of direct synthesis Al–SBA-15 supports on, morphology and catalytic activity of the NiMoS phase in HDS of DBT. *RSC Advances*, 6, 106680–106689. <https://doi.org/10.1039/C6RA22083E>
- [49] Cruz, K., García, R., Ramos, C. E., Paraguay, F., Silva, R., Handy, B. E., Robles, S. (2016). Zirconium and phosphorous modified SBA-15: texture, enhanced acidity and methanol dehydration activity. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 120 (1), 371–384. <https://doi.org/10.1007/s11144-016-1108-4>
- [50] Cruz, L., Silva, R., Melo, J., García, R., Navarrete, J., Lugo, E. (2017). Síntesis y caracterización de materiales catalíticos ZrO₂-SO₄ y ZrO₂-Na para el proceso de transesterificación. *Revista de Sistemas Experimentales*, 4 (10), 17-24. https://www.ecorfan.org/bolivia/researchjournals/Sistemas_Experimentales/vol4num10/Revista_de_Sistemas_Experimentales_V4_N10_3.pdf
- [51] Balboa, A. (2018). *Síntesis y caracterización de catalizadores NiMo/Zr-SBA-15: Efecto de la relación Zr/Si sobre las propiedades del SBA-15*. [Tesis de maestría, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero]. <http://200.188.131.162:8080/jspui/handle/123456789/366>
- [52] Zhang, P., Wu, H., Fan, M., Sun, W., Jiang, P., Dong, Y. (2019). Direct and postsynthesis of tin-incorporated SBA-15 functionalized with sulfonic acid for efficient biodiesel production. *Fuel*, 235, 426-432. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.029>
- [53] Briones, M. F. (2019). *Preparación de Catalizadores Ácidos y/o Básicos Heterogéneos para la producción de Biodiésel a partir de aceite de Jatropha curcas*. [Tesis de maestría, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero]. <http://repositorio.tecnm.mx:8080/jspui/handle/123456789/24>

- [54] Silva, R., Hernández, F., Martínez, K., Castillo, A., Melo, J., Olivas, A., Ancheyta, J., Rana, M. (2008). Synthesis, characterization and catalytic properties of NiMo/Al₂O₃-MCM-41 catalyst for dibenzothiophene hydrodesulfurization. *Catalysis Today*, 130 (2-4), 309–319. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.10.001>
- [55] Secretaria de Economía. (s.f.). *Norma Mexicana NMX-F-590-SCFI-2009. Aceites y grasas vegetales o animales- Aceite de Jatrofa-Especificaciones*. https://caisatech.net/uploads/XXI_2_MXD_C10_NMX-F-590-SCFI-2009_R0_7DIC2009.pdf
- [56] Corro, G., Tellez, N., Bañuelos, F., Mendoza, M. E. (2012). Biodiesel from *Jatropha curcas* oil using Zn for esterification step and solar radiation as energy source. *Fuel*, 97, 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.029>
- [57] Martins, C., Teixeira, S., Ledo, L., Schuchardt, U. (2008). Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. *Bioresource Technology*, 99 (14), 6608–6613. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.09.092>
- [58] De Lima, N., Garnica, J. A.G., Batistella, C. B., Wolf, M. R., Filho, R. M.(2011). Use of experimental design to investigate biodiesel production by multiple-stage Ultra-Shear reactor. *Bioresource Technology*, 102 (3), 2672-2677. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.136>
- [59] Mbah, G. O., Onyiah, M. I., Edeani, N. J., Njoku, C. C. (2014). Effects of Process Parameters on Biodiesel Production from Refined Soy Oil. *The Pacific Journal of Science and Technology*, 15 (1), 76-84. http://www.akamaiuniversity.us/PJST15_1_76.pdf
- [60] Rodríguez, E., Villegas, E. (2012). Caracterización de polímeros aplicando el método Termogravimétrico. *Métodos y Materiales*, 2 (1), 25-32. <https://doi.org/10.15517/MYM.V2I1.13470>
- [61] Clausen, B., Topsøe, H., Frahm, R. (1998). Application of combined X-Ray diffraction and absorption techniques for in situ catalyst characterization. *Advances in Catalysis*, 42, 315-344. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60630-6](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60630-6)
- [62] Ciesla, U., Schüth, F. (1999). Ordered mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 27, (3), 131-149. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00249-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00249-2)
- [63] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A., Olivier, J., Rodríguez, F., Rouquerol, J., Sing, K. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87 (9-10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- [64] Auroux, A. (2013). *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis*. Springer Series in Materials Science, 154. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-11954-5>

- [65] Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J. (1997). *Handbook of heterogeneous catalysis*. Wiley-VCH. Vol 2.
- [66] Kristic, V. (2005). *Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en hidrogenación de Crotonaldehido*. [Tesis de doctorado, Universidad de Cantabria]. <https://www.tesisenred.net/handle/10803/10685;jsessionid=7C703819E6F5BDD39255D3BEF6432C1C#page=1>
- [67] Cheng, S., Chen, S. Y., Lee, J. F. (2010). Pinacol-type Rearrangement Catalyst: Zr-SBA-15. *Journal of Catalysis*, 270(1), 196-205. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.12.020>
- [68] Luna, J. A., García, G., Díaz, T., Carrillo, J., Vázquez, D. E., Juárez, H., Rosend, E., Coyopol, A. (2010). FTIR, AFM and PL properties of thin SiO_x films deposited by HFCVD. *Materials Science and Engineering: B*, 174(1-3), 88-92. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.05.005>
- [69] Wang, X., Wang, P., Dong, Z., Dong, Z., Ma, Z., Jiang, J., Li, R., y Ma, J. (2010). Highly Sensitive Fluorescence Probe Based on Functional SBA-15 for Selective Detection of Hg²⁺. *Nanoscale Research Letters*, 5, 1468-1473. <https://doi.org/10.1007/s11671-010-9663-5>
- [70] Gao, Q., Xie, J. F., Shao, Y. T., Chen, C., Han, B., Xia, K. S., Zhou, C. G. (2017). Ultrafast and high-capacity adsorption of Gd (III) onto inorganic phosphorous acid modified mesoporous SBA-15. *Chemical Engineering Journal*, 313, 197–206. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.068>
- [71] Achary, L. S. K., Kumar, A., Rout, L., Kunapuli, S. V. S., Dhaka, R. S., Dash, P. (2018). Phosphate functionalized graphene oxide with enhanced catalytic activity for Biginelli type reaction under microwave condition. *Chemical Engineering Journal*, 331, 300–310. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.109>
- [72] Badari, C. A., Lónyi, F., Drotár, E., Kaszonyi, A., & Valyon, J. (2015). A study of the hydrodenitrogenation of propylamine over supported nickel phosphide catalysts using amorphous and nanostructured silica supports. *Applied Catalysis B: Environmental*, 164, 48–60. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.001>
- [73] Wu, B., Tong, Z., Yuan, X. (2011). Synthesis, characterization and catalytic application of mesoporous molecular sieves SBA-15 functionalized with phosphoric acid. *Journal of Porous Materials*, 19(5), 641–647. <https://doi.org/10.1007/s10934-011-9515-4>
- [74] Xu, S., Pan, D., Wu, Y., Fan, J., Wu, N., Gao, L., Xiao, G. (2019). Catalytic conversion of xylose and xylan into furfural over Cr³⁺/P-SBA-15 catalyst derived from spent adsorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(29), 13013-13020. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01821>
- [75] Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today* 41(1-3), 207-219. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00050-9)

[76] Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57(11), 603-619. <https://doi.org/10.1351/pac198254112201>

[77] Calderón, C. (2005). *La Síntesis y Caracterización de Catalizadores NiMo, NiW soportados en TiMCM-41: Estudio Catalítico en Hidrotratamiento* (Tesis de Doctorado). Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.

[78] Liang, C., Wei, M. C., Tseng, H., Shu, E. (2013). Synthesis and characterization of the acidic properties and pore texture of Al-SBA-15 supports for the canola oil transesterification. *Chemical Engineering Journal*, 223, 785-794. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.065>

[79] Silva, R., Cruz, E. L., Lugo, F. E., Navarrete, J., García, R., Olivas, A., Melo, J. A., Cruz, L., Zamora, G., Castillo, A. (2015). Studies of sulphated mixed oxides ($ZrO_2-SO_4-La_2O_3$) in the isomerization of n-hexane. *Catalysis Today*, 250, 197-208. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.10.013>

APÉNDICE A

Cálculos de impregnación

Los cálculos para la impregnación de los catalizadores con la sal de fosfato diamónico $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ al 1 % en peso son los siguientes:

Peso molecular

$$P = 30.9738 \text{ g/mol}$$

Impregnación de P al 1 %

$$P = \frac{g_P}{g_P + g_{\text{soporte}}} \quad (\text{Ec. A1})$$

$$0.01 = \frac{g_P}{g_P + g_{\text{soporte}}} \quad (\text{Ec. A2})$$

$$g_P = \frac{g_{\text{soporte}}}{99} \quad (\text{Ec. A3})$$

$$g_{(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4} = g_P \left(\frac{PM_{(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4}}{PM_P} \right) \quad (\text{Ec. A4})$$

APÉNDICE B

Fisorción de Nitrógeno

La adsorción de nitrógeno a temperatura de ebullición (-196 °C) representa la técnica más ampliamente utilizada para determinar el área específica y caracterizar su textura porosa. El punto de partida es la determinación de la isoterma de adsorción, que es el volumen de nitrógeno adsorbido en contra de su presión relativa.

Teoría BET

Esta teoría es una interpretación de los datos que constituyen una isoterma de adsorción, basada en un modelo propuesto por Brunauer, Emmet y Teller. Las hipótesis fundamentales de la teoría BET son:

Existe un equilibrio de condensación- evaporación de multicapas moleculares en la superficie en todo intervalo de presión relativa. La adsorción sobre las moléculas mismas, es decir, de la segunda capa en adelante, hace intervenir los mismos parámetros para la licuefacción del gas.

Descrito de otra manera supone que la adsorción es física de muchas capas y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas, son iguales a las fuerzas responsables de la condensación de vapores. Basándose en estas condiciones se obtiene, a través de una derivación cinética o estadística, la ecuación para la isoterma de BET, la cual se presenta en la ecuación B1:

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{Ec. B1})$$

Donde:

V_a = Es el volumen del gas adsorbido a la P en condiciones STP

V_m = Es el volumen a STP que se necesita de gas para cubrir la superficie con una monocapa completa

C = Es una constante que depende de la temperatura

Po = Presión de saturación del adsorbato

Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son muy útiles para la caracterización de sólidos. Esta, es uno de los puntos de partida del método BET. En condiciones de equilibrio termodinámico habrá un número de moléculas de gas adsorbidas sobre la superficie del sólido. El número de moléculas se puede convertir a un volumen adsorbido V_a a condiciones normales de temperatura y presión mediante la ley de gases ideales, mostrada en la ecuación B2:

$$PV_a = nRT \dots\dots \text{(Ec. B2)}$$

Donde T y P corresponden a la temperatura ambiente y la presión atmosférica a nivel del mar, respectivamente. Manteniendo fija la temperatura es posible variar la presión del equilibrio P y para cada valor específico de la presión se tendrá un nuevo valor de V_a .

Existen diversas formas de presentar una isoterma de adsorción, una de las más comunes consiste en graficar V_a contra P/P_o que se conoce como presión relativa del gas, donde:

P = Presión de equilibrio

Po = Presión de saturación del gas

V_a = Volumen adsorbido a condiciones normales de temperatura y presión

Las isotermas de adsorción generalmente siguen una de las seis formas conocidas, las primeras cinco fueron clasificadas por Brunauer, Deming y Teller, la sexta es una adición reciente. La figura B1 muestra los distintos tipos de isotermas que se pueden obtener dependiendo la naturaleza del gas utilizado y del substrato sólido.

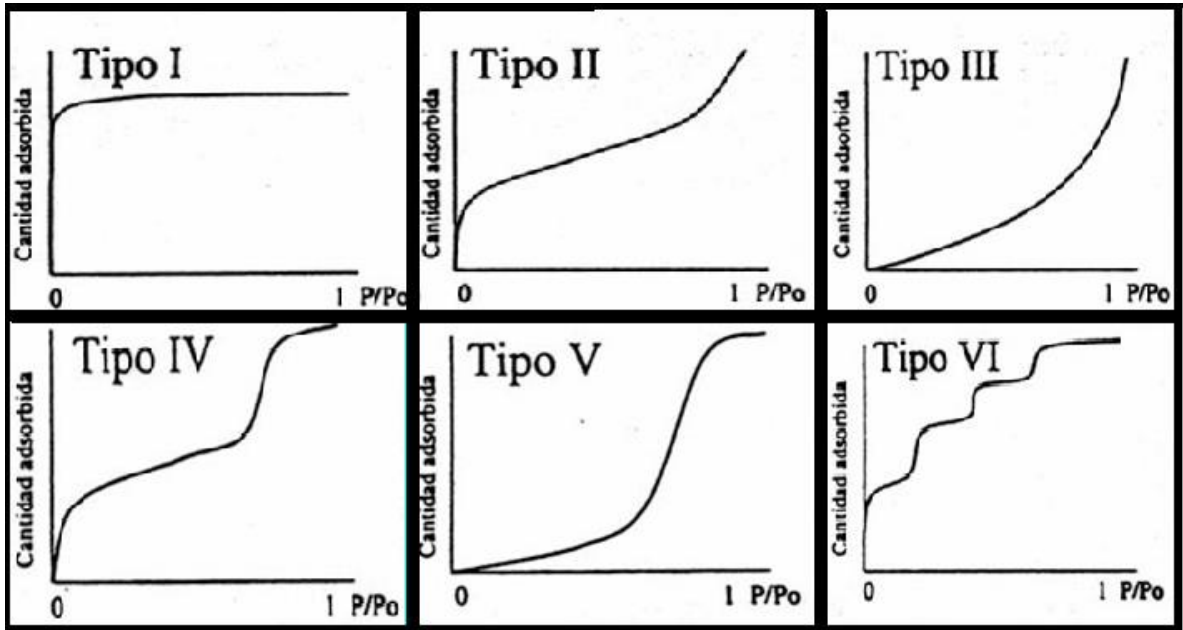


Figura B1. Tipos de Isothermas de adsorción.

Isotherma tipo I. Es característica de los sólidos microporosos. Se reconoce por una rápida subida inicial, en la zona de bajas presiones, debida al llenado de microporos, y una larga plataforma pseudohorizontal en la zona central de la isoterma, que refleja la ausencia de adsorción en multicapas sobre la superficie del sólido.

Isotherma tipo II. Es característica de sólidos macroporosos o no porosos. La pendiente ascendente de prácticamente la totalidad de la isoterma es debida a la adsorción en monocapa-multicapa sobre la superficie estable, externa del sólido, sin presencia de microporos ni mesoporos.

Isotherma tipo III. Es característica de procesos de adsorción en sólidos no porosos en los que la interacción adsorbente-adsorbato es débil en sólidos porosos, por lo que no se forma el codo de las isothermas tipo II ni se puede definir el punto B. Es un tipo muy poco frecuente.

Isotherma tipo IV. Se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis. Su parte inicial es semejante a la de la isoterma tipo II, pero a presiones medias comienza la

condensación capilar en sólidos mesoporosos. Se caracterizan por presentar un ciclo de histéresis debido a las propiedades de su red porosa. A partir de la rama de desorción de estas isothermas se puede determinar la distribución de tamaños de los poros.

Isoterma tipo V. La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el sólido en este caso es mesoporoso. Son poco comunes y las de más difícil interpretación.

Isoterma tipo VI. Es poco frecuente, sólidos ultramicroporosos. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no tan porosa muy uniforme. Es característico de la adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies altamente uniformes.

Histéresis

La desorción del adsorbato se alcanzó después de la saturación, siendo lo opuesto a la adsorción, pero la forma de evaporación de los mesoporos, usualmente toma lugar a presiones más bajas que la condensación del capilar dando una histéresis. Esto es debido a la forma de poro. El ciclo de histéresis es debido fundamentalmente a la condensación en capilares de forma irregular, rigida matemáticamente por la ecuación de Kelvin.

Tipos de Histéresis

La histéresis que aparece en el rango de multicapa de las isothermas de fisorción se asocia normalmente con la condensación capilar en la estructura de mesoporos. Se han definido cuatro tipos de ciclos de histéresis (figura B2).

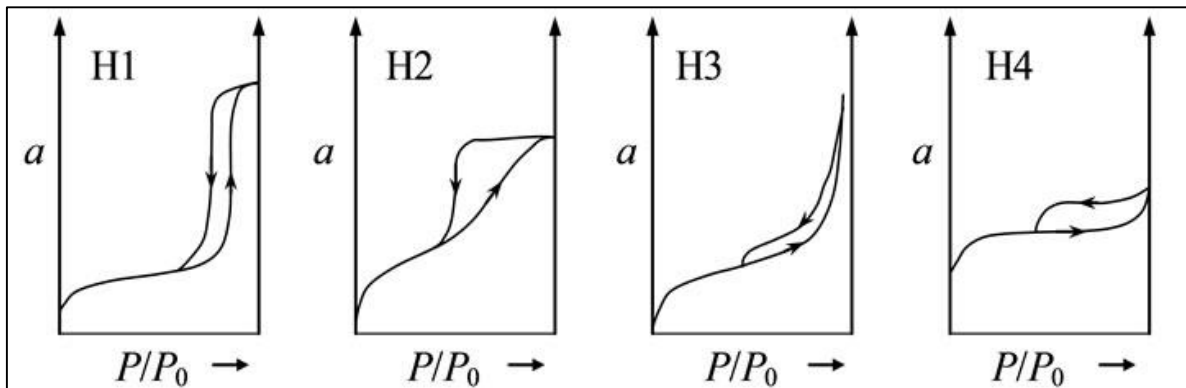


Figura B2. Tipos de ciclos de histéresis.

Tipo H1. Este ciclo de histéresis se caracteriza por tener una curva de adsorción y una curva de desorción prácticamente vertical y paralela. Se observa habitualmente en materiales mesoporosos con una distribución de tamaños de poro muy estrecha y en aglomerados de partículas esféricas de tamaño uniforme.

Tipo H2. Este tipo de histéresis, mucho más ancha que el caso anterior, se caracteriza por presentar una curva de desorción mucho más vertical que la curva de adsorción. Ocurre en materiales con una distribución de tamaños de poro y morfología no muy bien definida como el gel de silicio. En cualquier caso, este ciclo de histéresis corresponde a una distribución de tamaños de poro más amplia que la que se deduce del ciclo de histéresis de tipo H1.

Tipo H3. Este tipo de ciclo, a diferencia de los tipos H1 y H2, se caracteriza por no presentar una plataforma de adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación. Es característico de materiales compuestos por partículas laminares como las arcillas, y poros flexibles con morfología de tipo rendija

Tipo H4. Ciclo característico de sólidos que contienen poros en forma de rendija muy estrechos, como los carbones activados. Como en el tipo anterior, este ciclo no presenta una adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación.

APÉNDICE C

Hit 1 : 9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-
C₁₉H₃₆O₂; MF: 953; RMF: 953; Prob 14.6%; CAS: 1937-62-8; Lib: replib; ID: 4492.

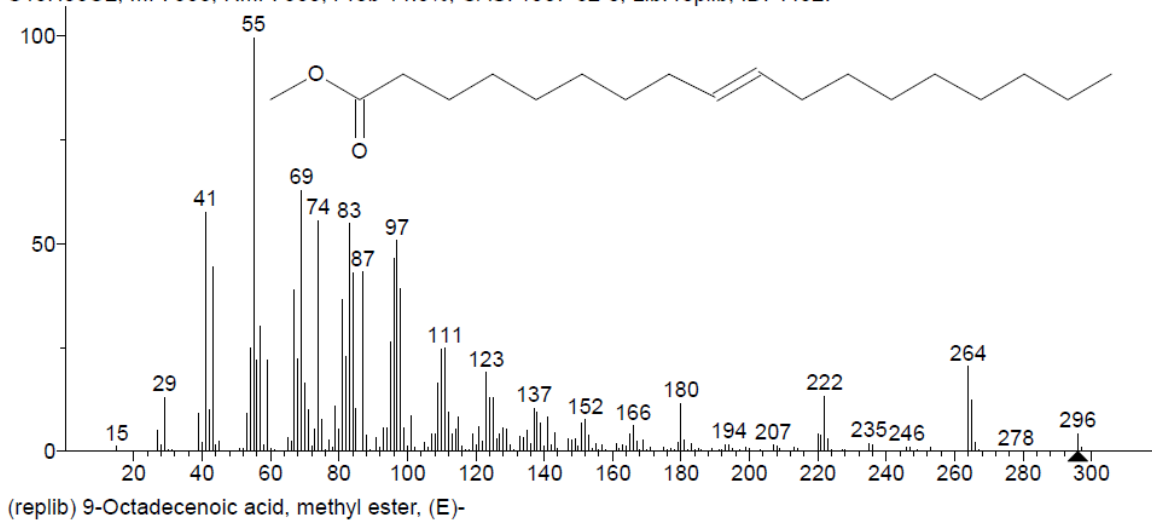


Figura C1. Cromatograma del ácido oléico en muestra de biodiesel PS

Hit 1 : 9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-
C₁₉H₃₆O₂; MF: 954; RMF: 955; Prob 15.0%; CAS: 1937-62-8; Lib: replib; ID: 4492.

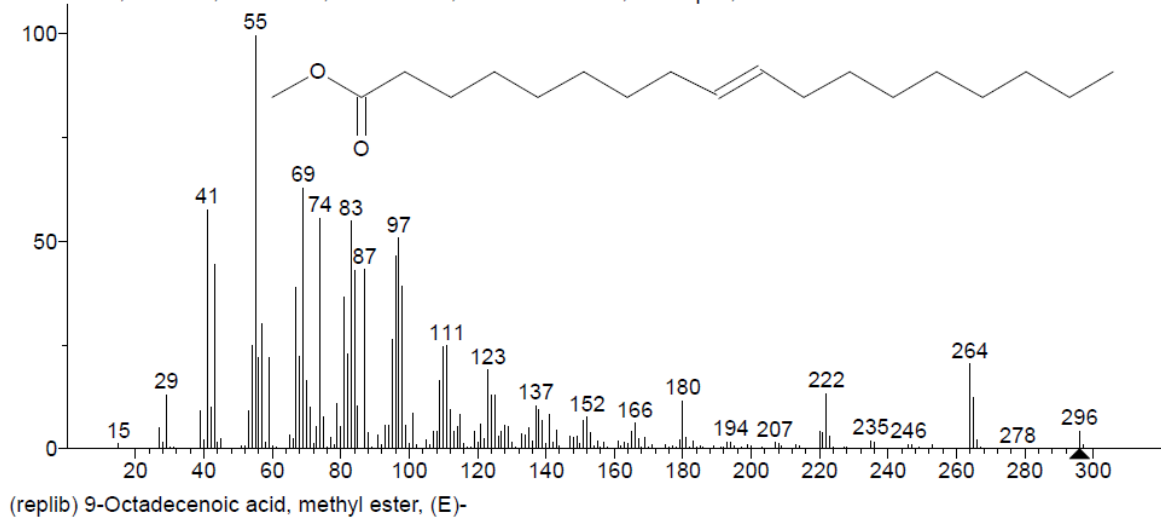


Figura C2. Cromatograma del ácido oléico en muestra de biodiesel PZS

Hit 1 : 9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-
C₁₉H₃₆O₂; MF: 956; RMF: 957; Prob 14.8%; CAS: 1937-62-8; Lib: replib; ID: 4492.

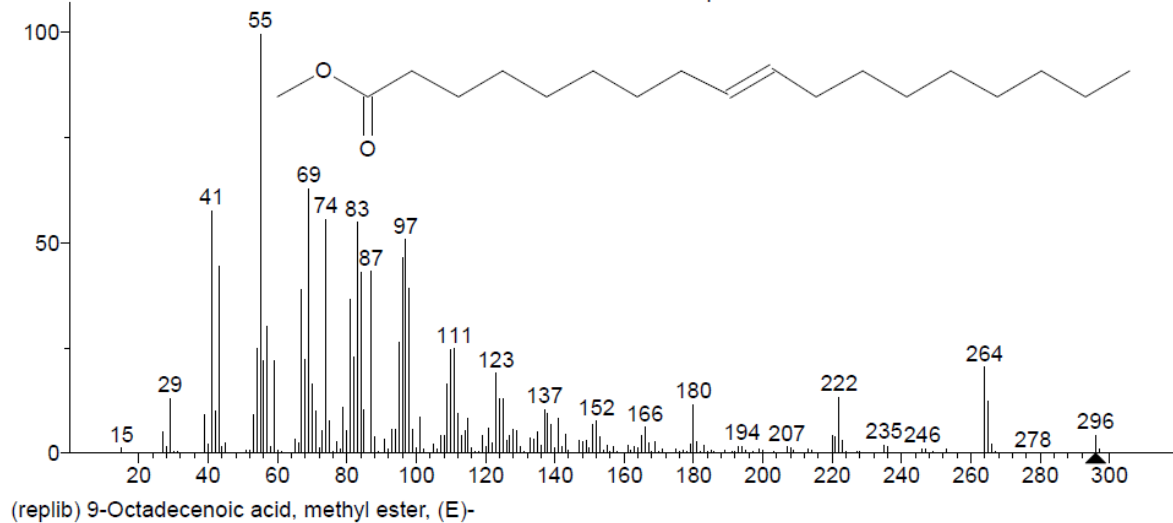


Figura C3. Cromatograma del ácido oléico en muestra de biodiesel PAS